

02;03;07;12

Лидар комбинационного рассеяния для зондирования молекул серосодержащих углеводородов в атмосфере

© С.В. Меркурьев, В.Е. Привалов, В.Г. Шеманин

Балтийский государственный технический университет
им. Д.Ф. Устинова, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 25 июня 1999 г.

Обнаружено, что зондирование предельно допустимых концентраций опасных веществ сероводорода, меркаптана, этилмеркаптана возможно лишь на недопустимо малых расстояниях.

Мониторинг серосодержащих углеводородов в атмосфере представляет большую проблему в связи с очень низкими значениями предельно допустимых концентраций (ПДК) — до 10^{-5} mg/m³ [1] и их высокой токсичностью. Поэтому целью настоящей работы является численное решение лидарного уравнения колебательного КР молекул сероводорода, меркаптана и этилмеркаптана в направлении 180° в условиях дневного зондирования для выбора длины волны лазерного излучения и получения максимальной мощности комбинационного рассеяния (КР) на фотоприемнике лидара.

Как и ранее [2–5], в качестве возможных вариантов рассмотрено использование лазера на парах меди на длинах волн 578.2, 510.6, 289.1, 255.3 nm и суммарной частоты 271.2 nm с пиковыми мощностями до 100 kW [6], эксимерного XeCl₂ [7] на длине волны 308 nm и гармоник Nd-YAG-лазера с длинами волн 532, 355 и 266 nm с такими же значениями пиковых мощностей [7].

Частоты собственных валентных SH колебаний ν исследуемых молекул взяты для H₂S из [7,8], CH₃SH и C₂H₅SH из [9], а для валентного CH колебания двух последних молекул — из [9] и приведены в таблице. По этим значениям были рассчитаны длины волн полос КР исследуемых

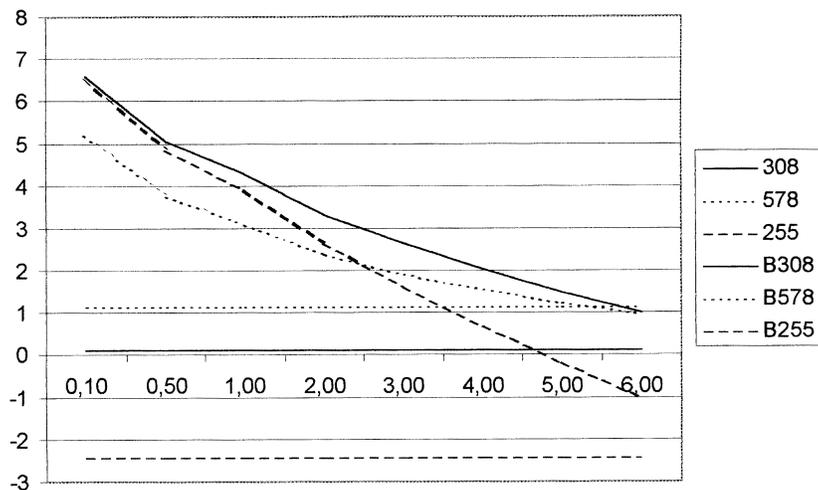


Рис. 1. Зависимость логарифма мощности КР для молекулы этилмеркаптана с концентрацией 10^{19} см^{-3} от расстояния зондирования для выбранных длин волн. Для сравнения приведен уровень минимально детектируемой лидаром мощности P_b для нашей экспериментальной ситуации.

молекул λ для выбранных длин волн лазеров λ_0 [3], и их значения также приведены в таблице.

Дифференциальные сечения колебательного КР исследуемых молекул ($d\sigma/d\Omega$) для длин волн выбранных лазеров были определены, как и в [3], по экспериментально измеренным значениям сечений для длины волны излучения азотного лазера $\lambda_0 = 337.1 \text{ nm}$ из [7] и представлены в таблице. Значение для этилмеркаптана было оценено по известным сечениям для метана и бутана из [7].

Лидарное уравнение для КР рассмотрим в виде [2] с теми же значениями параметров из [4,5]. Численные расчеты мощности КР были выполнены для значений концентрации исследуемых молекул 10^{19} см^{-3} и расстояний зондирования $R = 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$ и 6.0 km .

Как и в [4,5], для условий дневного зондирования были получены значения фоновой мощности на фотоприемнике $P_b(\lambda, R)$ и минимально детектируемой лидаром мощности P_m по значениям спектральной яр-

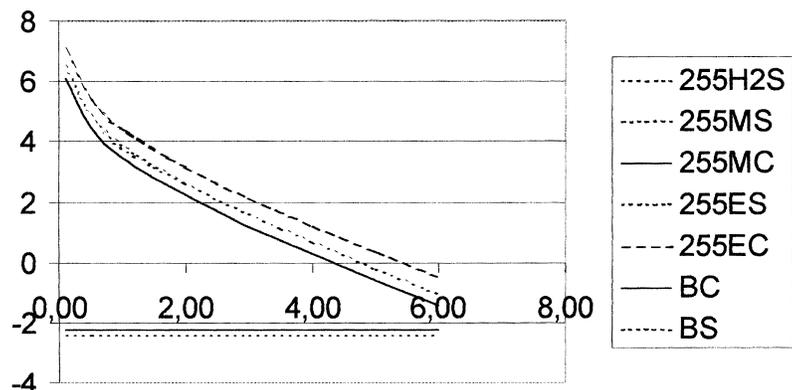


Рис. 2. Зависимость логарифма мощности КР для молекул сероводорода, меркаптана и этилмеркаптана с концентрацией 10^{19} см^{-3} для длины волн 255 nm от расстояния зондирования. Для сравнения приведен уровень минимально детектируемой лидаром мощности P_b для нашей экспериментальной ситуации на этой длине волны.

кости солнечного излучения для длин волн КР исследуемых молекул $S_b(\lambda)$, приведенным в таблице.

Результаты расчетов для молекулы этилмеркаптана (полосы SH, длины волн 255, 308 и 578 nm) приведены на рис. 1. На этом же рисунке представлены рассчитанные уровни минимально детектируемой лидаром мощности P_b для нашей экспериментальной ситуации, рассчитанной для каждой из этих длин волн [4,5]. Превышение мощности над фоновой получено для длин волн 255 и 578 nm для всего диапазона расстояний и концентрации 10^{19} см^{-3} , а для длины волны 308 nm — только до 5 km.

На рис. 2 приведены результаты расчетов для обеих полос всех исследуемых молекул с концентрацией 10^{19} см^{-3} для длины волны 255 nm и расстояний зондирования до 6 km. Для сравнения приведены уровни фона для обеих полос на этой длине волны. Рассчитанные значения мощности для этилмеркаптана больше, чем для SH полосы сероводорода, меркаптана и этилмеркаптана, которые практически совпадали, но превышают мощности для SH полосы меркаптана. Такое распределение отражает соотношение между дифференциальными сечениями этих молекул. Причем линию фона во всем диапазоне расстояний не пересекает ни одна кривая.

Значения частот собственных валентных SH и CH колебаний исследуемых молекул, длин волн лазеров, длин волн полос КР и дифференциальных сечений КР исследуемых молекул

Молекула	H ₂ S		CH ₃ SH				C ₂ H ₅ SH			
$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	2611		2572		2931		2570		2930	
λ_0, nm	λ, nm	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \cdot 10^{30}$	λ, nm	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \cdot 10^{30}$	λ, nm	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \cdot 10^{30}$	λ, nm	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \cdot 10^{30}$	λ, nm	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \cdot 10^{30}$
266	285.9	49.0	285.5	49.0	288.5	19.3	285.5	49.0	288.5	177.0
355	391.3	15.4	390.7	15.4	396.2	6.1	390.6	15.4	396.2	55.8
532	617.8	3.1	616.3	3.1	630.3	1.2	616.3	3.1	630.2	11.1
308	334.9	27.2	334.5	27.3	338.6	10.8	334.5	27.2	338.6	98.5
578	680.7	2.2	678.9	2.2	695.9	0.9	678.8	2.2	695.8	7.9
510	588.3	3.6	587.0	3.6	599.6	1.4	586.9	3.6	599.6	13.1
289	312.6	35.1	312.2	35.2	315.7	13.9	312.2	35.1	315.7	127.0
271	291.6	45.4	291.3	45.5	294.4	18.0	291.3	45.4	294.4	164.3
255	273.2	58.0	272.9	58.0	275.6	22.9	272.9	58.0	275.6	209.6
	337.1	19.0								

Письма в ЖТФ, 2000, том 26, вып. 1

Используя значения ПДК из [1], равные для сероводорода 0.008 mg/m^3 — $1.42 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, меркаптана $9 \cdot 10^{-6} \text{ mg/m}^3$ — $1.13 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ и этилмеркаптана $3.0 \cdot 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ — $2.9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$, были оценены максимальные расстояния, на которых возможно зондирование этих молекул на уровне ПДК. Анализ этих данных свидетельствует, что обнаружение ПДК сероводорода возможно на длине волны 266 и 271 nm на расстоянии до 200 m, 289 nm — до 150 m, 255 nm — до 100 m и 308 nm — до 50 m. Зондирование ПДК меркаптана возможно лишь по SH полосе на длинах волн 266 и 271 nm и только до 10 m, а на 255 nm — до 5 m. Для этилмеркаптана на тех же длинах волн максимальные расстояния 30 и 10 m соответственно, а для СН полосы на длине волны 271 nm — до 40 m, 266 nm — до 20 m, а 255 nm — 10 m соответственно.

Таким образом, оптимальным является использование в такой лидарной системе излучения медного лазера с длиной волны 271.2 nm и четвертой гармоники Nd-YAG-лазера 266 nm, которые позволяют получить максимальные расстояния зондирования для концентраций на уровне ПДК исследуемых молекул в атмосфере в условиях дневного зондирования.

Список литературы

- [1] *Перечень* и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух. С.-Петербург: НИИ Охраны атмосферного воздуха, 1992. 130 с.
- [2] Привалов В.Е., Шеманин В.Г. // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. № 4. С. 700–702.
- [3] Privalov V.E., Shemanin V.G. // Proceedings of SPIE. 1998. V. 3345. P. 6–10.
- [4] Лактошкин Г.В., Привалов В.Е., Шеманин В.Г. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 4. С. 32–35.
- [5] Привалов В.Е., Шеманин В.Г. // Опт. и спектр. 1998. Т. 85. № 1. С. 161–165.
- [6] Вицинский С.А., Дивин В.Д., Келлер А.В., Ловчий И.Л., Светлых А.А. // Оптический журнал. 1996. № 5. С. 83–88.
- [7] Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
- [8] Murphy W.F., Holzer W., Bernstein H.J. // Appl. Spectroscopy. 1969. V. 23. N 3. P. 211–218.
- [9] Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.