

دراسة بعض مكونات الغلاف الجوي للأرض باستخدام المطيافية الليزرية

د. نظير علي ديوب¹

د. جمال صبح سعيد²

سوسن طاهر ميا³

(تاريخ الإيداع 7 / 4 / 2019. قُبِلَ للنشر في 26 / 6 / 2019)

□ ملخص □

يهدف هذا البحث إلى قياس تراكيز بعض المكونات الغازية المتواجدة في الغلاف الجوي (CO_2 , NH_3 , O_3 , CH_4) تحت عدة قيم مختلفة للضغط (1atm, 72.5mbar, 100mbar, 50mbar, 10mbar) باستخدام منظومة (TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy). تمّ الاعتماد في البحث على بنية المعطيات (HITRAN (High Resolution TRANsmission molecular absorption data base) لتحديد شدة الخطوط الطيفية وتحديد الغاز الموجود من خلال معرفة العدد الموجي الذي حدث عنده الامتصاص وتمّ حساب تركيز الغاز في العينة المأخوذة بالاعتماد على طول المسار الضوئي داخل الخلية المتعددة الانعكاسات وقيمة الضغط المطبق وشدة الخط الطيفي. وتعتبر هذه المنظومة ليدار (LIDAR (Light Detection And Ringing) موضعي لكشف وقياس تراكيز الغازات في المكان.

الكلمات المفتاحية: دراسة تلوث بيئي-غلاف جوي-مطيافية ليزرية-ليدار.

¹أستاذ مساعد-دكتور في قسم الفيزياء- جامعة تشرين

²أستاذ دكتور في الفيزياء-المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا-دمشق

³طالبة ماجستير-قسم الفيزياء-جامعة تشرين

Study of Earth atmosphere components by Laser Spectroscopy

Dr. Nazer Dayob¹

Dr. Jamal Said²

Sawsan Taher mayya³

(Received 7 / 4 / 2019. Accepted 26 / 6 / 2019)

□ ABSTRACT □

The aim of this work is to measure concentration of some atmosphere components (CO₂, NH₃, O₃, CH₄) by using TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) under different pressure (1 atm, 100 mbar, 72.5 mbar, 50 mbar, 10 mbar). This work had done by using HITRAN (**H**Igh **R**esolution **T**RANsmisson molecular absorption data base) database to define the density of spectral line and define the present gas by knowing the wavenumber where absorption was happened, then concentration of each gas in the sample

has been calculated by using optic path length inside the multi reflections cell, deferent pressure and intensity of spectral line.

This system was considered as LIDAR (Light Detection And Ringing) in- situe for gas detection and concentration measuring.

Key words: Study of environmental pollute- Atmosphere-Laser spectroscopy-Lidar

¹ Associate Professor Dr. at department of Physics - Faculty of Science - Tishreen Univ

² Professor at HIAST, Damascus

³ Master student at department of physics - Tishreen Univ

مقدمة:

يُعتبر استكشاف الغلاف الجوي المحيط من أهم شروط تحديد جودة الحالة البيئية، لأهميته في وضع خريطة بيئية في المكان المراد دراسته، واستشعار بعض العناصر الموجودة في الغلاف الجوي وإعطاء تنبيهات وتحذيرات في حال وجود مواد ضارة.

يوجد العديد من التقنيات التي تساهم في قياس كثافة مختلف المكونات الغازية والمعلقات الموجودة في الغلاف الجوي، حيث يمكن توصيف العينات الغازية واستنتاج تركيبها وتراكيز مكوناتها بدراسة فيزيائية لتفاعل الشعاع الليزري مع جزيئات هذه العينات، وتدعى المنهجية المستخدمة في هذه الدراسة المطيافية الليزرية.

تتكون منظومات التحليل الطيفي عموماً من ثلاثة منظومات تعمل بشكل متكامل مع بعضها البعض، الأولى منظومة الإرسال وتتضمن المنبع الليزري الذي يصدر أشعته إلى العينة المراد توصيفها، والثانية منظومة الاستقبال التي تتضمن الحساس والمضخم الذي يُرسل الإشارة المُستقبلية إلى منظومة معالجة مُكونة من راسم إشارة وحاسب.

تطورت أجهزة التحليل الطيفي بشكل كبير بالتزامن مع تطور المنابع الليزرية، واستخدمت بشكل كبير في دراسة وتحديد مكونات الغلاف الجوي وحساب تراكيزها. تم استخدام الأجهزة التي تعمل بتقنية المطيافية الليزرية لحساب تراكيز ضعيفة لبعض الغازات-الأثر (trace gases) المتواجدة في الغلاف الجوي نظراً لما تسببه من أضرار كبيرة على البيئة وصحة الكائنات الحية على الأرض، إضافة إلى كونها السبب الأساسي في تشكل ظاهرة الأمطار الحمضية التي تُلحق الأذى الكبير بالغطاء النباتي للأرض.

يُقصد بالمطيافية الليزرية استخدام أشعة الليزر لإجراء عمليات التحليل الكمي والكيفي للعينات لمعرفة تركيبها وتراكيز مكوناتها بالاعتماد على بنى المعطيات الطيفية المتوفرة واستخدمت منظومات التحليل الطيفي في الكثير من الدراسات الخاصة بدراسة مكونات العينات الغازية.

في عام 1994 استخدم ديود ليزري قابل للتوليف على المجال 1 cm^{-1} [2800→3200] لقياس تركيز CH_4 [1]. أيضاً في عام 1998 استخدم الديود الليزري القابل للتوليف على المجال 1 cm^{-1} [6329→6711] لحساب تركيز N_2H_4 و $\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3$ في إحدى العينات [2]. وتمّ قياس تركيز كل من NH_3 و CO_2 باستخدام ديود قابل للتوليف على المجال 1 cm^{-1} [5000→6666] عام 2001 [3]. وفي عام 2006 استخدم الديود الليزري القابل للتوليف على المجال 1 cm^{-1} [2222→3125] لحساب تركيز كل من HCL , H_2CO , N_2O , CO_2 في أحد العينات الغازية [4] وفي عام 2012 استخدم الديود الليزري القابل للتوليف لحساب تركيز غاز O_3 [5] وفي عام 2016

استخدم ديود ليزري قابل للتوليف في المجال تحت الأحمر المتوسط لحساب تراكيز CH_4 و C_2H_6 [6] وفي عام 2017 استخدم ديود ليزري قابل للتوليف لحساب تركيز CO عند العدد الموجي 21.32 cm^{-1} [7] واستخدم ديود ليزري قابل للتوليف عام 2018 لحساب تراكيز C_3H_8 و C_4H_{10} [8] وأيضاً في العام 2018 استخدم ديود ليزري قابل للتوليف لحساب تركيز غاز CH_4 عند العدد الموجي 6028.82 cm^{-1} [9].

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية البحث في تحديده لبعض الغازات-الأثر الضارة بصحة الكائنات الحية عموماً والبشر خصوصاً والمتواجدة في الغلاف الجوي للأرض في منطقة استرداد جيلة-باناياس وتوصيفه بشكل مفصل لكيفية حساب تراكيز هذه الغازات باستخدام تقنية المطيافية الليزرية.

يهدف البحث إلى التعرف على تقنية الكشف الطيفي وتحديد أجزائها الميكانيكية والبصرية وتوضيح آلية عمل TDLAS ودراسة بعض الغازات-الأثر المتواجدة في الغلاف الجوي للأرض باستخدام المطيافية الليزرية وحساب تراكيز هذه الغازات.

طرائق البحث ومواده:

آلية عمل برنامج HITRAN:

يتلخص دور البرنامج في العمل بتحديد الغاز المُسبب لحدوث الامتصاص عند قيمة معينة للعدد الموجي ضمن المجال الطيفي الذي تتم الدراسة عليه وتحديد أيضاً لشدة الخط الطيفي الظاهر ويتم العمل عليه وفق الخطوات التالية:

- 1- تحديد المجال الطيفي الذي تتم الدراسة
- 2- تحديد الغاز المراد كشف خطوطه الطيفية في المجال الطيفي المدروس
- 3- تحديد درجة الحرارة التي يتم العمل عندها
- 4- يُظهر البرنامج مستند نصي يتعلق بالغاز المدروس يتضمن عدد من المعطيات الطيفية منها العدد الموجي الذي حدث عنده الامتصاص والشدة الطيفية للخط الطيفي الظاهر.

طريقة حساب تراكيز الغازات باستخدام HITRAN:

تعطى علاقة بيير لامبرت بالمعادلة (1) [10]

$$I(\bar{\nu}) = I_0(\bar{\nu})e^{-\alpha(\bar{\nu})\ell} \quad (1)$$

حيث أن ℓ (cm) طول المسار الضوئي ضمن الخلية و $I(\bar{\nu})$ الاستطاعة التي يتلقاها الكاشف بوجود العينة و $I_0(\bar{\nu})$ الاستطاعة التي يتلقاها الكاشف دون وجود العينة و $\alpha(\bar{\nu})$ امتصاصية العينة للشعاع الذي له العدد الموجي $(\bar{\nu} \text{ cm}^{-1})$.

ومن العلاقة (1) وبأخذ اللوغاريتم النيبيري الطرفين نحصل على العلاقة (2):

$$-\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} = \alpha(\bar{\nu}) \cdot \ell \quad (2)$$

يُرسَم الخط البياني لتغيرات $(-\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})})$ بدلالة العدد الموجي للحصول على منحنى تدل أماكن وجود القمم فيه على حدوث امتصاص من قبل أحد غازات العينة عند العدد الموجي الموافق. ويُمكن معرفة الغاز الذي سبب حدوث الامتصاص باستخدام المعطيات الطيفية لبرنامج الـ HITRAN الذي يُحدّد الغاز الذي يُسبب حدوث الامتصاص وشدة خطوط الامتصاص وفق العدد الموجي الموافق.

تُعطى الامتصاصية بدلالة الضغط المُطبق والنسبة المولية للغاز في العينة والمقطع العرضي للامتصاص وطول المسار الضوئي للشعاع الليزري داخل الخلية بالعلاقة (2):

$$\alpha(\bar{\nu}) = P_{total} \cdot C_{rel.i} \cdot S_i \cdot \Phi(\bar{\nu}) \quad (3)$$

حيث أن $C_{rel.i}$ النسبة المولية للغاز i في العينة، و S_i (atm⁻¹.cm⁻²) شدة الخط الطيفي للغاز i في العينة والذي سبب حدوث الامتصاص يتم الحصول عليها باستخدام برنامج الـ HITRAN و $\Phi(\bar{\nu})$ تابع شكل خط الامتصاص ووحدته (cm) و P_{total} (atm) الضغط المطبق على الغاز.

بتعويض العلاقة (3) بالعلاقة (2) نحصل على العلاقة (4):

$$-\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} = P_{total} \cdot C_{rel.i} \cdot S_i \cdot \Phi(\bar{\nu}) \cdot \ell \quad (4)$$

بمكاملة طرفي العلاقة (4) بين قيمتي $\bar{\nu}_1$ و $\bar{\nu}_2$ نحصل على العلاقة (5):

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} -\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} \cdot d\bar{\nu} = \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} P_{total} \cdot C_{rel.i} \cdot S_i \cdot \Phi(\bar{\nu}) \cdot \ell \cdot d\bar{\nu} \quad (5)$$

بما أن الضغط والنسبة المولية للغاز في العينة وطول المسار الضوئي ضمن الخلية هي مقادير مستقلة عن $\bar{\nu}$ ، لذلك يمكن إخراجها خارج التكامل كما يلي:

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} -\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} \cdot d\bar{\nu} = P_{total} \cdot C_{rel.i} \cdot S_i \cdot \ell \cdot \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \Phi(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (6)$$

ولكن تابع شكل خط الامتصاص هو تابع مُنظَّم أي أن [11]:

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \Phi(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1 \quad (7)$$

وبتعويض العلاقة (7) في العلاقة (6) نحصل على العلاقة (8):

$$\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} -\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} \cdot d\bar{\nu} = P_{total} \cdot C_{rel.i} \cdot S_i \cdot \ell \quad (8)$$

لإيجاد $\int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} -\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})} \cdot d\bar{\nu}$ نحسب تكامل القمم عند كل قيمة من قيم الضغط باستخدام برنامج Origin القادر على رسم الخطوط البيانية وإجراء عمليات التكامل على هذه الخطوط وهو البرنامج الأكثر استخداماً لرسم الخطوط الطيفية. تُحسب النسبة المولية للغاز في العينة بالعلاقة (9)

$$C_{rel.i} = \frac{n_i}{n} \quad (9)$$

حيث أن n_i (mol) عدد مولات الغاز i في العينة و n (mol) عدد مولات العينة.

يُحسب عدد مولات العينة اعتماداً على قانون الغازات المثالي بالعلاقة (10)

$$PV = nRT \quad (10)$$

حيث أن P (atm) الضغط المطبق و V (liter) حجم العينة وهو يساوي حجم الخلية التي تحوي العينة

$R = 0.082 \text{ liter} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ثابت الغازات العام و T (K) درجة الحرارة المطلقة للغاز

أثناء الحساب يتم تحويل الضغط من mbar إلى atm باستخدام العلاقة

$$1\text{mbar} = \frac{1}{1.013 \times 10^3} \text{ atm}$$

وتعطى شدة الخط الطيفي S_i (atm⁻¹.cm⁻²) بالعلاقة (11)

$$S_i = \frac{S^* \cdot N_i}{P_{total}} \quad (11)$$

حيث أن S^* (molecule⁻¹.cm⁺¹) شدة الخط الطيفي في بنية المعطيات الطيفية HITRAN و

N_i (molecule/cm³) تركيز الغاز i في العينة

يُعطى تركيز الغاز i في العينة بالعلاقة (12)

$$N_i = \frac{M_i}{V} \quad (12)$$

حيث أن M_i (molecule) عدد جزيئات الغاز i في العينة و V (Cm^3) حجم العينة و هو يساوي حجم الخلية التي تحوي الغاز وهي بشكل أسطوانة طولها $60Cm$ و نصف قطر قاعدتها $2Cm$ و بالتالي $V = 240\pi C^3$.

بتعويض العلاقة (12) في العلاقة (11) نحصل على العلاقة (13)

$$S_i = \frac{S^*.M_i}{P_{total}.V} \quad (13)$$

بتعويض العلاقات (9) و (13) في العلاقة (8) نحصل على العلاقة (14)

$$\int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} -\ln \frac{I(\bar{v})}{I_0(\bar{v})} . d\bar{v} = P_{total} . \frac{n_i}{n} . \frac{S^*.M_i}{P_{total}.V} . \ell \quad (14)$$

ولكن يُعطى عدد المولات بالعلاقين (15) و (16)

$$n_i = \frac{M_i}{A} \quad (15)$$

$$n = \frac{M}{A} \quad (16)$$

حيث أن A عدد أفوغادرو و M (molecule) عدد جزيئات العينة المحقونة.

و بتعويض العلاقاتين (15) و (16) في العلاقة (14) نحصل على العلاقة (17)

$$\int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} -\ln \frac{I(\bar{v})}{I_0(\bar{v})} . d\bar{v} = P_{total} . \frac{M_i}{M} . \frac{S^*.M_i}{P_{total}.V} . \ell \quad (17)$$

وباختزال العلاقة (17) نحصل على العلاقة (18)

$$\int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} -\ln \frac{I(\bar{v})}{I_0(\bar{v})} . d\bar{v} = \frac{M_i^2}{M} . \frac{S^*}{V} . \ell \quad (18)$$

ونحصل من العلاقة (18) على العلاقة (19) لحساب M_i

$$M_i = \sqrt{\frac{M.V . \int_{\bar{v}_1}^{\bar{v}_2} -\ln \frac{I(\bar{v})}{I_0(\bar{v})} . d\bar{v}}{S^* . \ell}} \quad (19)$$

ويُحسب تركيز الغاز i في العينة بالعلاقة (12).

الجزء العملي:

الأدوات والأجهزة المستخدمة:

1-المنبع الليزري القابل للتوليف وهو ديود ليزري من مادة أملاح الرصاص من النوع:

(LEAD CHALCOGENIDE-Diode model IR-1020 No.407-HV-1-172).

ينحصر مجال توليف الديود المُستخدم في المجال cm^{-1} [992→1055] باستخدام تيار حقن قابل للتوليف على المجال

mA [820→980] ويُعطي الديود استطاعة عظمى قيمتها $0.4mW$ ويحتاج الديود الليزري الى تبريد دائم بالآزوت

السائل أثناء فترة تشغيله ويجب ألا تتجاوز درجة حرارة الديود أثناء عمله القيمة الحدية العظمى $94K$ وتبلغ قيمة

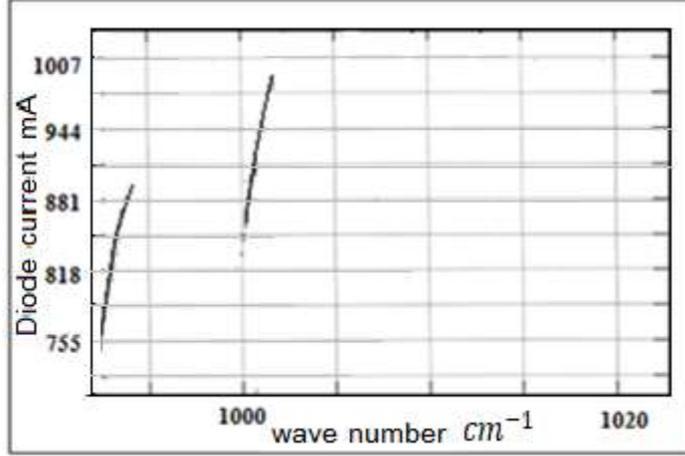
العرض الطيفي لخط الإصدار $9.3 \times 10^{-4} cm^{-1}$.

تُصدر ديودات أملاح الرصاص في المجال تحت الأحمر المتوسط cm^{-1} [333.3→3333.3] لذلك هي مهمة

جداً في الدراسات الطيفية [12]، وتُصنَّع المادة نصف الناقلة من $PbSe$ ، ويُستخدم عنصر الكاديوم كعنصر شائب في

وصلة P-N ويتراوح طول حجرة المجاوب الليزري ضمن المجال μm [300→500] ويُصدر الديود حزمته الضوئية

عند تطبيق جهد الانزياح المباشر الخاص به. ويتواجد المنبع داخل مسعر حراري ويُسكب الأزوت السائل داخل المسعر قبل البدء بالتشغيل لتحقيق درجة الحرارة المناسبة لعمل الديود وهي 88K. يبين الشكل (1) أنماط عمل ديود أملاح الرصاص عند الدرجة 88K وتم الحصول عليه من الوثائق الورقية الخاصة بمنظومة العمل.



شكل(1): أنماط عمل ديود أملاح الرصاص عند درجة حرارة 88K.

2-دارة قيادة الديود الليزري: تتم قيادة هذا المنبع باستخدام دارة قيادة من ذات الشركة المصنعة وهي من طراز (LASER COMPONENTS model L5830) ويتم توليف الديود الليزري في التجربة عبر ضبط درجة الحرارة على قيمة معينة وتعديل تيار الحقن. إن هذه العملية تتطلب دقة عالية لأن مجال تغير تيار الحقن هو مجال صغير جداً وأي اضطراب في تيار الحقن يقابله اضطراب في طول موجة الإصدار وطاقة الإصدار. يتم التحكم بتيار الحقن باستخدام دارة تحكم من شركة (Laser Component). يُبين الشكل (2) شكل دارة قيادة الديود الليزري والتي تحوي حساس حراري موصول بالمنبع وتظهر درجة الحرارة على شاشة دارة القيادة.



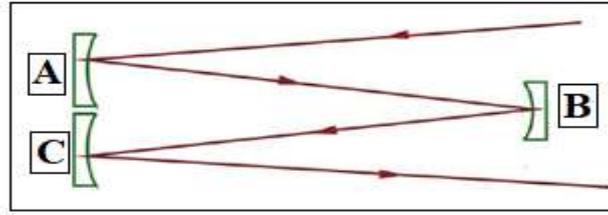
شكل (2): دارة قيادة الديود الليزري.

تتضمن وحدة التحكم معالج ودارات قيادة عالية الدقة ويمكن وصل هذه الوحدة مع الحاسب للتمكن من أتمته العمل بشكل كامل. تُتيح هذه الوحدة استخدام (65536) قيمة لـ طول الموجة، ويوضح هذا الكم من القيم الدقة العالية في ضبط التيار ودرجة الحرارة. يُمكن التحكم بتيار الحقن ضمن مجال [0→1]A بدقة خطوية مقدارها (15μA) ويمكن التحكم بدرجة الحرارة بدقة خطوية مقدارها (0.005K).

3-حساس ضوئي من النوع (MCT model photoconductive J15D12) استجابته العظمى 500V/W من شركة (TELEDYNE JUDSON TECHNOLOGIES).

4-مضخم LIA (Lock In Amplifier) من شركة (AMATEK2727). يكشف المضخم المستخدم إشارات مطالها صغير من رتبة nanoVolt بوجود ضجيج مطاله أكبر بآلاف المرات، وذلك باستخدام تقانة كشف تُسمى Phase sensitive detection أو اختصاراً PSD. يمكن باستخدام هذه التقنية لاستخلاص إشارات لها تردد معين بدقة عالية وحذف الإشارات الأخرى [13].

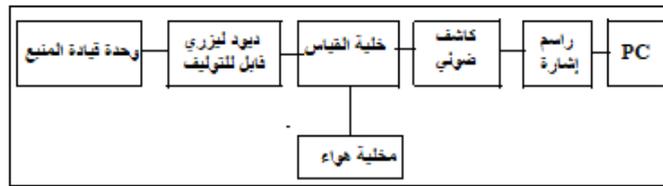
5- خلية القياس : عبارة عن خلية متعددة المسارات طولها (60 cm) تحتوي على ثلاث مرايا كروية لها قطر التقعر ذاته (60 cm)، يتم تثبيت المرآتين A و C على بعد يساوي نصف قطر التقعر للمرآة B. تُطلى المرايا بطبقة من الذهب للحصول على عاكسية عالية لمجال عريض من الطيف. تُعطي هذه الحجرة للمرور الواحد مسار بصري يساوي أربع أضعاف طول الخلية، ولذلك فإن طول المسار الفعلي الأصغري الذي يمكن العمل عليه هو (240cm) من أجل مرور واحد، ولكن نظرياً يمكن الوصول إلى مسار ضوئي طوله (100m) ويبين الشكل (3) شكل الخلية. إن زيادة عدد الانعكاسات يؤدي إلى زيادة امتصاص الإشارة الضوئية في الخلية بسبب ازدياد طول المسار البصري وبالمقابل فإنه يسبب تخامد الإشارة الضوئية الواصلة إلى الحساس من جهة أخرى لذلك يجب مراعاة هذين الشرطين عند اختيار القيمة المثلى لطول المسار الضوئي ضمن الخلية المتعددة الانعكاسات.



شكل(3): مخطط الحجرة المتعددة المسارات من نوع White.

6- راسم إشارة: مزود بوحدة تخزين لتحصيل النتائج.

7- مخلية هواء: توصل مع الخلية متعددة المسارات ويُخفّض الضغط باستخدامها أثناء العمل، تُزوّد مخلية الهواء بمؤشر يُعطي قيمة الضغط داخل الخلية في كل لحظة. ويبين الشكل (4) مخطط مُبسط للمنظومة المستخدمة في العمل.



شكل (4): مخطط المنظومة المستخدمة في العمل التجريبي.

يُبين الشكل (5) المنظومة المستخدمة في العمل أثناء سكب الأزوت السائل في المسعر الذي يحوي الديود الليزري وكما ذكرنا سابقاً أن دور الأزوت السائل هو تحقيق درجة الحرارة المناسبة لعمل الديود الليزري.



الشكل (5): المنظومة المستخدمة في العمل التجريبي.

طرق القياس:

- أنجز هذا العمل في الشهر السادس من عام 2018م في قسم الفيزياء في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا في دمشق.

- تم في هذا العمل أخذ العينات الغازية من استراد جبلة_بانياس.

- فُرِغَت الحجرة المُخصصة لحقن الغاز بشكل كامل، ثم ضُبطَ جهد الدخل على (12V) وسُكِب الأزوت السائل داخل المسعر الذي يحوي المُستقبل وأيضاً داخل المسعر الذي يحوي المُرسِل الليزري. عند وصول درجة الحرارة إلى 88K تم تغيير تيار الحقن يدوياً باستخدام دائرة قيادة الديود ليمسح المجال [820→846] mA ومسح العدد الموجي الصادر المجال الطيفي [992→993] cm^{-1} .

ملاحظة: إن ضبط تيار الحقن لا يتم بشكل عشوائي، وإنما باستخدام الوثائق الخاصة بالمنظومة لأن كل قيمة لتيار الحقن توافق قيمة مُحددة للعدد الموجي الصادر [14].

_ تظهر إشارة الكاشف على راسم الإشارة، ويتم تحصيلها مع ملف Excel باستخدام بطاقة تحصيل رقمية توصل براسم الإشارة قبل البدء بالقياس. والقيم المُحصَّلة هي لإشارة الكاشف دون وجود عينة ماصة وهي متغيرة بتغيير العدد الموجي وتدل على الاستطاعة التي يتلقاها الكاشف I_0 .

_ يتم حقن العينة تدريجياً بالتزامن مع مراقبة مؤشر الضغط، ويُتابع الحقن حتى يصل الضغط إلى 1 atm ثم يتم تشغيل المنبع الليزري من جديد، ويُؤلف على المجال السابق ($992 \rightarrow 993 \text{ cm}^{-1}$). تظهر إشارة الكاشف على راسم الإشارة، ويتم تحصيلها مع ملف Excel باستخدام بطاقة تحصيل رقمية توصل براسم الإشارة قبل البدء بالقياس. القيم المُحصَّلة هي قيم الاستطاعة التي يتلقاها الكاشف بوجود العينة الماصة I .

_ حُسبت قيمة $(-\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})})$ عند كل قيمة من قيم العدد الموجي اعتماداً على العلاقة (1) بدقة خطوية 0.0001 cm^{-1} .

_ يُرسم منحنى تغيرات $(-\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})})$ بدلالة العدد الموجي.

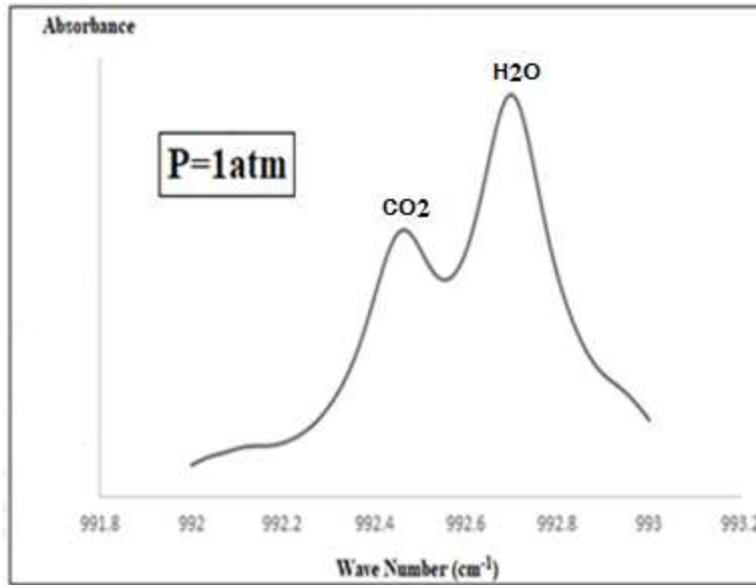
_ تُكرّر الخطوات السابقة تحت أربع ضغوط إضافية (100 mbar, 72.5mbar, 50 mbar, 10mbar)

_ تم استخدام بنية المعطيات الطيفية HITRAN لتحديد الغازات الذي سبب حدوث الامتصاص بناءً على موقع قمة الامتصاص حيث تبيّن أنها تعود للغازات التالية ($CO_2, O_3, CH_4, H_2O, NH_3$)، وحُسبت الشدة الطيفية لخطوط

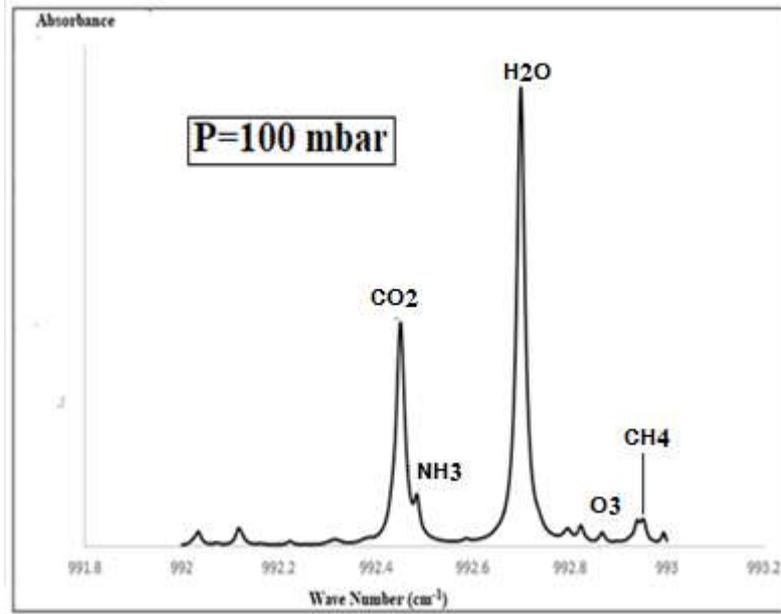
الامتصاص أيضا باستخدام بنية المعطيات الطيفية HITRAN علما أن هذه البنية مُعتمدة عالميا في الدراسات الطيفية ويُشرف على تطويرها بشكل مستمر مركز أبحاث (Harvard-Smithsonian).
 _ تم استخدام برنامج Origin لحساب تكاملات قمم خطوط الامتصاصية، كما تم حساب تراكيز الغازات الأربعة التالية ($\text{CO}_2, \text{O}_3, \text{CH}_4, \text{NH}_3$) تحت أربعة ضغوط مختلفة لتحقيق دقة القياسات.

النتائج والمناقشة:

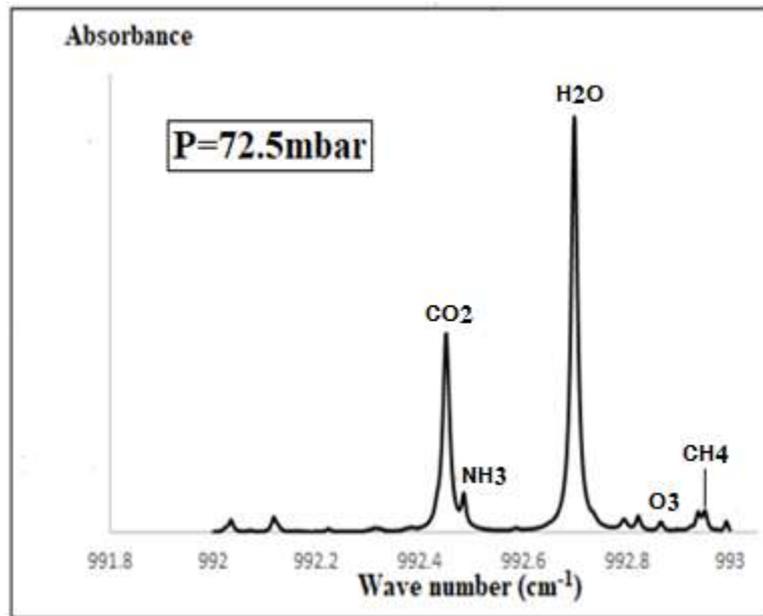
تُبين الأشكال التالية منحنيات تغيرات $(-\ln \frac{I(\bar{\nu})}{I_0(\bar{\nu})})$ للعينات المدروسة تحت الضغوط الخمسة حيث نلاحظ وجود عدة قمم تدل على حدوث امتصاص عند العدد الموجي الموافق للقمة.
 تعود القمة الأكثر وضوحاً لبخار الماء كون المنطقة التي أُخِذت منها العينات ساحلية قريبة من البحر ولم يتم حساب تركيزه في البحث كونه ليس من الغازات -الأثر الضارة.
 نلاحظ من الشكل (6) عدم وضوح جميع القمم لأن قيمة الضغط كبيرة مما يُسبب التعريض الكبير للخطوط الطيفية ويُدعى هذا التعريض بـ التعريض التصادمي وظهرت قمتي CO_2 و H_2O لأن تراكيزهما مرتفعة جداً مقارنة مع تراكيز باقي الغازات في العينة.



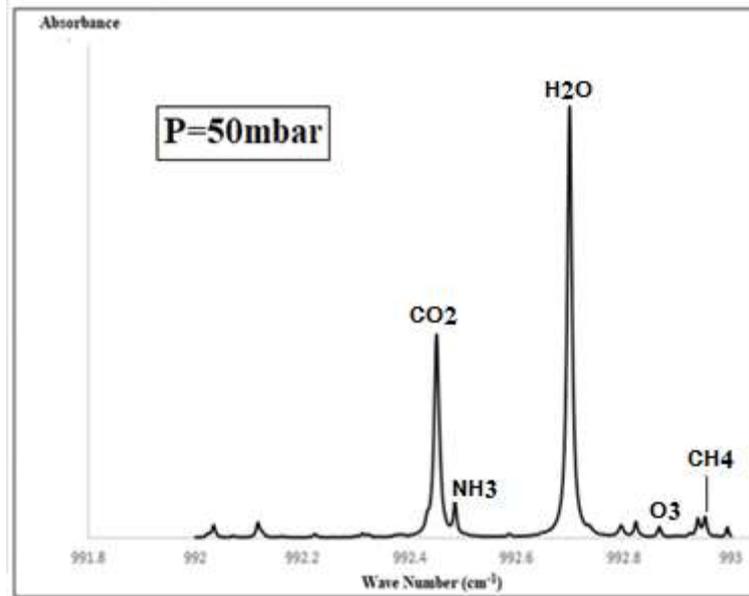
الشكل (6): منحنى امتصاصية العينة بدلالة العدد الموجي تحت الضغط 1 atm.



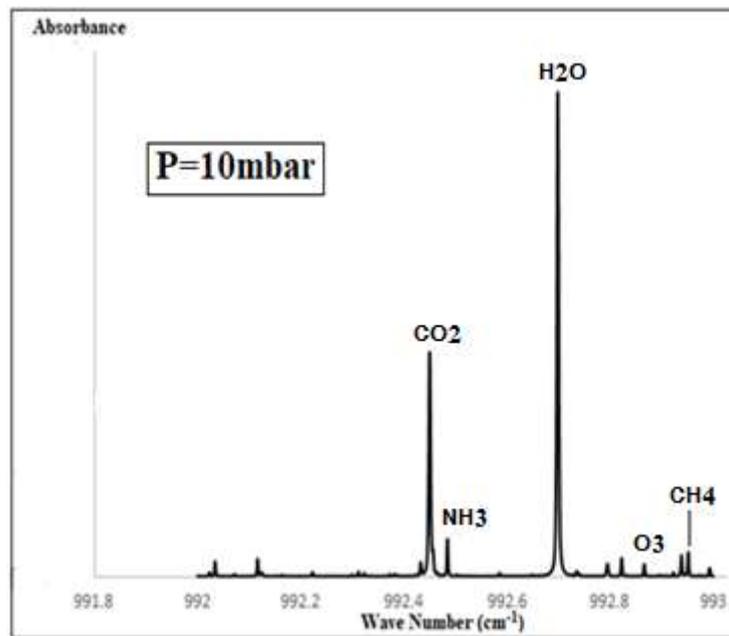
الشكل (7): منحنى امتصاصية العينة بدلالة العدد الموجي تحت الضغط 100 mbar.



الشكل (8): منحنى امتصاصية العينة بدلالة العدد الموجي تحت الضغط 72.5 mbar.



الشكل (9): منحنى امتصاصية العينة بدلالة العدد الموجي تحت الضغط 50mbar.



الشكل (10): منحنى امتصاصية العينة بدلالة العدد الموجي تحت الضغط 10mbar.

بعد الحصول على المنحنيات السابقة، تم تحديد العدد الموجي لبعض القمم وتبين باستخدام برنامج HITRAN أنها تعود للغازات التالية (H₂O, CO₂, O₃, CH₄, NH₃) وتم توضيح موقع كل قمة على الأشكال. ثم تم تحديد شدة الخط الطيفي S* لكل خط امتصاص من خطوط الغازات الأربعة اعتماداً على بنية المعطيات الطيفية HITRAN. ويوضح الجدول (1) بعض المعلومات التي تم الحصول عليها من الملفات النصية لبرنامج HITRAN لكل غاز من الغازات المدروسة.

جدول (1) بعض المعلومات التي تم الحصول عليها من الملفات النصية المولدة باستخدام برنامج HITRAN .

العدد الموجي (cm^{-1})	الغاز	شدة الخط الطيفي ($molecules^{-1}.Cm^{+2}$)
992.8622	O ₃	9.12×10^{-25}
992.4502	CO ₂	8.408×10^{-25}
992.4848	NH ₃	3.392×10^{-19}
992.9496	CH ₄	1.116×10^{-27}

تم حساب عدد مولات العينة عند كل قيمة للضغط باستخدام العلاقة (10) ثم تم استخدام العلاقة (16) لحساب عدد جزيئات العينة ويبين الجدول (2) النتائج التي تم الحصول عليها

جدول (2): عدد مولات وعدد جزيئات العينة.

	100mbar	72.5mbar	50mbar	10mbar
n(mol)	3.046×10^{-3}	2.208×10^{-3}	1.522×10^{-3}	0.305×10^{-3}
M(molecule)	20.836×10^{20}	13.297×10^{20}	9.166×10^{20}	1.838×10^{20}

حُسبت مساحات القمم باستخدام برنامج Origin وحصلنا على النتائج المبينة بالجدول (3) لكل غاز من الغازات الأربعة

جدول (3): حسابات القيمة الخاصة بامتصاصية الغازات الأربعة تحت أربع ضغوط مختلفة.

	100mbar	72.5mbar	50mbar	10mbar
Area(O ₃)	0.952×10^{-28}	1.399×10^{-28}	2.284×10^{-28}	10.569×10^{-28}
Area(CO ₂)	6.381×10^{-21}	1.048×10^{-21}	1.567×10^{-21}	7.737×10^{-21}
Area(NH ₃)	2.852×10^{-25}	4.249×10^{-25}	8.207×10^{-25}	33.972×10^{-25}
Area(CH ₄)	1.794×10^{-28}	2.779×10^{-28}	4.048×10^{-28}	20.666×10^{-28}

تم حساب عدد جزيئات كل غاز من غازات العينة باستخدام العلاقة (19) ورُتبت النتائج بالجدول (4)

جدول (4): عدد جزيئات كل من الغازات الأربعة تحت أربع ضغوط مختلفة.

	100mbar	72.5mbar	50mbar	10mbar
M(O ₃)	8.266×10^8	8.005×10^8	8.492×10^8	8.180×10^8
M(CO ₂)	7.048×10^{12}	7.216×10^{12}	7.326×10^{12}	7.289×10^{12}
M(NH ₃)	7.419×10^7	7.234×10^7	8.347×10^7	7.605×10^7
M(CH ₄)	3.244×10^{10}	3.225×10^{10}	3.232×10^{10}	3.270×10^{10}

حُسب تركيز كل غاز من الغازات الأربعة تحت قيم الضغط الأربعة باستخدام العلاقة (12) ورُتبت النتائج بالجدول (5) جدول (5): قيم تراكيز الغازات عند كل قيمة من قيم الضغط المطبق.

	P= 100 (mbar)	P= 72.5 (mbar)	P= 50 (mbar)	P= 10 (mbar)	\bar{n} (molecule/cm ³)	\bar{n} (ppm)
O ₃ n(molecule/cm ³)	1.096×10 ⁶	1.617×10 ⁶	1.126×10 ⁶	1.884×10 ⁶	1.431×10 ⁶	0.058
CO ₂ n(molecule/cm ³)	9.348×10 ⁹	9.571×10 ⁹	9.716×10 ⁹	9.667×10 ⁹	9.576×10 ⁹	389
NH ₃ n(molecule/cm ³)	9.840×10 ⁴	9.594×10 ⁴	11.071×10 ⁴	10.086×10 ⁴	10.148×10 ⁴	0.004
CH ₄ n(molecule/cm ³)	4.302×10 ⁷	4.277×10 ⁷	4.287×10 ⁷	4.337×10 ⁷	4.301×10 ⁷	1.75

ملاحظة: تم تحويل التراكيز الوسطى إلى وحدة (Part Per Million) باستخدام العلاقة

$$1ppm = 2.46 \times 10^7 \text{ molecule/cm}^3$$

ارتياب القياس: تم حساب الارتياح في قياس تركيز كل غاز من الغازات الأربعة ورُتبت النتائج بالجدول (6)

جدول (6): حساب الارتياح.

	$ \bar{n} - n_1 $ (molecule/cm ³) P=100 mbar	$ \bar{n} - n_2 $ (molecule/cm ³) P=72.5 mbar	$ \bar{n} - n_3 $ (molecule/cm ³) P=50 mbar	$ \bar{n} - n_4 $ (molecule/cm ³) P=10 mbar	$K = \frac{\sum \bar{n} - n_i }{i} / \bar{n}$
O ₃ (molecule/cm ³)	0.335×10 ⁶	0.186×10 ⁶	0.305×10 ⁶	0.454×10 ⁶	0.2
CO ₂ (molecule/cm ³)	0.228×10 ⁹	0.005×10 ⁹	0.140×10 ⁹	0.091×10 ⁹	0.012
NH ₃ (molecule/cm ³)	0.308×10 ⁴	0.554×10 ⁴	0.923×10 ⁴	0.062×10 ⁴	0.045
CH ₄ (molecule/cm ³)	0.001×10 ⁷	0.024×10 ⁷	0.014×10 ⁷	0.036×10 ⁷	0.004

حُسب الارتياح بقياس تركيز كل غاز باستخدام العلاقتين (20) و (21) ورُتبت النتائج بالجدول (7)

$$\Delta n = K \times \bar{n} \quad (20)$$

$$n = \bar{n} \pm \Delta n \quad (21)$$

جدول (7): قيم تراكيز الغازات الأربعة بعد حساب الارتياح في القياس.

الغاز	n (ppm)	Δn (ppm)
O ₃	$(58 \pm 10) \times 10^{-3}$	0.01
CO ₂	(385 ± 5)	5
NH ₃	$(400 \pm 5) \times 10^{-5}$	0.00005
CH ₄	$(175 \pm 8) \times 10^{-2}$	0.08

يُعتبر البحث عملاً تجريبياً وتحليلياً، فهو يعتمد كلياً على النتائج التجريبية المقاسة باستخدام منظومة الليدار الموضوعية، التي تعطي نسخة الكترونية من النتائج الأولية في ملف Excel بدقة خطوية 0.0001 cm^{-1} .

تم العمل التجريبي تحت خمس ضغوط مختلفة (1atm-100mbar-72.5mbar-50mbar-10mbar)، ويُمكن من خلال مقارنة منحنيات الامتصاصية تحت الضغوط الخمس السابقة ملاحظة تناقص عرض الخط الطيفي بنقصان الضغط، وذلك بسبب نقصان التعريض الناتج عن الضغط. أثناء الحساب، ولم يُستخدم منحنى الامتصاصية تحت الضغط 1atm بسبب التعريض الكبير الناتج عن الضغط وعدم وضوح جميع قمم الغازات في منحنى الامتصاصية تحت هذا الضغط الشكل (6). تم الاكتفاء بحساب التراكيز عند قيم الضغط التالية (100mbar-72.5mbar-50mbar-10mbar)، ثم حُسبت القيمة الوسطى لهذه التراكيز بوحدة (molecule/cm³). من الجدول (7) يُمكن ملاحظة أنَّ الإرتياب المُرتكب أثناء قياس تركيز كل غاز من الغازات الأربعة صغير نسبياً وهذا يعود إلى دقة أجهزة القياس المُستخدمة.

جدول (8): مقارنة النتائج مع الحدود العالمية لتراكيز هذه الغازات في الغلاف الجوي [15][16][17].

الغاز	التركيز في استراد جبلة بانياس (ppm)	التراكيز العالمية (ppm)
O ₃	0.058	0.04-0.06
CO ₂	389	355
CH ₄	1.75	1.7
NH ₃	0.004	0.0025-0.003

الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج من الجدول (8) أن تركيز غاز الأوزون 0.058ppm مرتفع قليلاً في منطقة الاستراد وقد تم تفسير ذلك بأن التفاعلات الكيميائية الضوئية المعقدة لأكاسيد النروجين وأول اوكسيد الكربون والعديد من المركبات العضوية المتطايرة الناتجة عن الأنشطة البشرية ومصفاة النفط والمحطة الحرارية [18] نستنتج أن تركيز غاز ثاني اوكسيد الكربون في منطقة الاستراد 389ppm ضمن الحدود العالمية المرتفعة وفسر ذلك بكون منطقة الاستراد معرضة بشكل دائم ومستمر لغاز ثاني اوكسيد الكربون الناتج عن مصفاة بانياس والمحطة الحرارية.

نستنتج أيضاً تركيز غاز النشادر في منطقة الاستراد 0.004ppm أعلى من النسبة العالمية لهذا الغاز وتم دراسة أسباب هذه الزيادة وتم تفسيرها بأن منطقة الاستراد وما حولها هي منطقة زراعية ينتج عنها عدة مخلفات حيوية تُسبب إصدار غاز النشادر [19]، إضافة إلى قرب منطقة الاستراد من مصفاة النفط والمحطة الحرارية التي ينتج عنها أكاسيد الآزوت التي تتفاعل مع هواء الغلاف الجوي [20، 21] مُعطية غاز النشادر كما نستنتج أن تركيز غاز الميثان في منطقة الاستراد 1.75ppm ضمن الحدود العالمية له التي ارتفعت بشكل كبير عما كانت عليه قبل الثورة الصناعية، حيث كان تركيزه (Part Per Billion) 700 ppb وأصبح حالياً ضمن المجال [1.7→1.8]ppm وتم تفسير ذلك بسبب تنوع مصادره في المنطقة المدروسة من مخلفات زراعية ومكببات قمامة ومصفاة النفط [22] ونقترح التوصيات التالية:

إجراء القياسات الخاصة بالعينات الغازية فور أخذها من أماكنها لضمان عدم تفاعل هذه الغازات مع بعضها نتيجة وجودها في حيز مغلق وضمان عدم تكاثف بخار الماء على السطح الداخلي لأكياس العينات. توفير أسطوانات لعينات غازية معيارية معلومة التراكيز للتأكد من ضبط المنظومة كل فترة. مراقبة تراكيز الغازات في جميع المناطق، وبشكل مستمر لمعرفة حالة الغلاف الجوي المحيط. السعي للحصول على منابع ليزيرية تغطي المجال الطيفي، وذلك للتمكن من معرفة تركيز أكبر عدد من مكونات الغلاف الجوي.

المراجع:

1. Bergamaschi, P., M. Schupp, and G.W. Harris, *High-precision direct measurements of 13 CH 4/12 CH 4 and 12 CH 3 D/12 CH 4 ratios in atmospheric methane sources by means of a long-path tunable diode laser absorption spectrometer*. Applied Optics, 1994. **33** : (33)p. 7704-7716.
2. Webber, M., et al., *Diode-laser absorption measurements of hydrazine and monomethylhydrazine*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1999. **62**(4): p. 511-522.
3. Webber, M.E., *Diode laser measurements of NH3 and CO2 for combustion and bioreactor applications*. Degree of doctor, stanford university Jan, 2001.
4. Schilt, S., F.K. Tittel, and K.P. Petrov, *Diode laser spectroscopic monitoring of trace gases*. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation, 2006.
5. Aoyagi, Y., et al., *High-sensitivity ozone sensing using 280 nm deep ultraviolet light-emitting diode for detection of natural hazard ozone*. Journal of Environmental Protection, 2012. **3**(08): p. 695.
6. Dong, L., et al., *Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing*. Optics express, 2016. **24**(6): p. A528-A535.
7. Ghorbani, R. and F.M. Schmidt, *ICL-based TDLAS sensor for real-time breath gas analysis of carbon monoxide isotopes*. Optics express, 2017. **25**(11): p. 12743-12752.
8. Wang, Y., et al., *TDLAS Detection of Propane/Butane Gas Mixture by Using Reference Gas Absorption Cells and Partial Least Square Approach*. IEEE Sensors Journal, 2018. **18**(20): p. 8587-8596.
9. Deng, J., et al. *Study on Online Detection Method of Methane Gas in Coal Mine Based on TDLAS Technology*. in *Proceedings of the 11th International Mine Ventilation Congress*. 2019. Springer.
10. van den Akker, D., I.G. Kroesen, and I.M. Haverlag, *The Design of a Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy Setup for Measuring Salt Additives in Metal-Halide Lamps in Micro-Gravity*. 2003.
11. Di Roccoa, H. and A. Cruzadoc, *The Voigt Profile as a Sum of a Gaussian and a Lorentzian Functions, when the Weight Coefficient Depends Only on the Widths Ratio*.
12. Werle, P., et al., *Near-and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis*. Optics and lasers in engineering, 2002. **37**(2-3): p. 101-114.
13. Rodríguez-Navarro, D., et al., *Mathematical model and calibration procedure of a psd sensor used in local positioning systems*. Sensors, 2016. **16**(9): p. 1484.

14. Köhler, B., et al. *Wavelength stabilized high-power diode laser modules*. in *High-Power Diode Laser Technology and Applications VII*. 2009. International Society for Optics and Photonics.
15. Gong, L., et al., *Role of atmospheric ammonia in particulate matter formation in Houston during summertime*. Atmospheric environment, 2013. **77**: p. 893-900.
16. Chung, Y., *Ground-level ozone and regional transport of air pollutants*. Journal of Applied Meteorology, 1977. **16**(11): p. 1127-1136.
17. Trogler, W.C., *The environmental chemistry of trace atmospheric gases*. 1995, ACS Publications.
18. Tang, W., et al., *Study of ozone "weekend effect" in Shanghai*. Science in China Series D: Earth Sciences, 2008. **51**(9): p. 1354-1360.
19. Gay, S.W. and K.F. Knowlton, *Ammonia emissions and animal agriculture*. 2005.
20. Lyon, R.K. and J.E. Hardy, *Discovery and development of the thermal DeNOx process*. Industrial & engineering chemistry fundamentals, 1986 :(1)25 .p. 19-24.
21. Kijlstra, W.S., et al., *Deactivation by SO₂ of MnOx/Al₂O₃ catalysts used for the selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **16**(4): p. 327-337.
22. Thomas, B., *Remote sensing of atmospheric trace gases by optical correlation spectroscopy and lidar*. 2013, Université Claude Bernard-Lyon I.