УДК 621.396.

П.П. Гейко, С.С. Смирнов

# Анализ содержания оксидов галогенов в атмосфере методом дифференциальной оптической спектроскопии в УФ-области спектра

Метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии является эффективным средством для трассовых измерений концентраций атмосферных и примесных газов. В газоанализаторах на его основе традиционно в качестве источника излучения используется ксеноновая лампа высокого давления, требующая высоковольтного питания, что делает такого рода газоанализаторы громоздкими и энергозависимыми. Благодаря последним достижениям в области создания ультрафиолетовых светодиодов и технологии оптических волокон удалось создать макет портативного энергонезависимого газоанализатора. Газоанализатор включает в себя два ультрафиолетовых светодиода, излучающих в ближней УФ-области спектра, систему световодов, приемо-передающий телескоп, спектрометр и систему обработки. В статье приводятся описание методики и результаты измерений оксидов хлора и брома с помощью газоанализатора на основе ультрафиолетовых LED-диодов. Ключевые слова: дифференциальная оптическая спектроскопия, сечение поглощения, ультрафиолетовые светодиоды, оксид хлора, оксид брома.

doi: 10.21293/1818-0442-2017-20-4-33-38

Интерес к дистанционному контролю содержания оксидов галогенов в воздухе обусловлен многочисленными приложениями, в частности, быстро развивающейся в последние годы химией энергоемких соединений. Энергоемкие вещества могут отдавать энергию практически мгновенно, например в камере сгорания реактивного двигателя, или с регулируемой скоростью, например в химических источниках тока. Эти соединения играют важную роль в вулканологии и экологии. Основными газами, выбрасываемыми из вулканического жерла, являются водяной пар, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и галогениды водорода, оксиды хлора и брома. Состав выбрасываемых из вулканического жерла газов содержит информацию о магме, ее давлении и температуре.

Среди разработок аппаратуры дистанционного газоанализа лидирующее положение занимают оптические методы контроля. Одним из наиболее перспективных оптических методов является метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС) [1].

Перечислим основные достоинства ДОАСметода. Во-первых, он позволяет проводить измерения концентраций большого числа газов в режиме реального масштаба времени без предварительных и пост-процессов. Здесь под пост-процессами понимаются предварительные операции с исследуемыми пробами. Во-вторых, ДОАС-газоанализаторы способны измерять средние концентрации на атмосферной трасе протяженностью до нескольких километров и в принципе позволяют создать трехмерную карту загрязнения. Наконец, метод ДОАС разделяет преимущества большинства других спектроскопических методов, включая высокую чувствительность вплоть до нескольких ppt (триллионных долей). Кроме того, существует потенциальная возможность измерять распределенные значения концентрации и даже строить 2D- и 3D-карты загрязнений, однако это потребует нескольких контротражателей, установленных в требуемых участках, автоматизированной системы сканирования приемопередающего устройства.

Цель настоящей работы – изучение возможностей практической реализация метода ДОАС для определения концентрации некоторых оксидов галогенов с помощью разработанного трассового газоанализатора на основе УФ-светодиодов.

Описание методики. Рассмотрим методические особенности измерений концентрации газов широкополосным источником излучения. С развитием вычислительной техники традиционный метод дифференциального поглощения существенно видоизменился, для идентификации и определения концентраций газовых загрязнителей вместо двух линий «в» и «вне» полосы поглощения стала возможной работа с большим количеством оцифрованных спектральных компонент. Обработка полученного спектра состоит в удалении спектра поглощения трассы и сравнении остаточного спектра с индивидуальными спектрами поглощения интересующих газов на основе процедур статистических испытаний. Подобная методика позволяет идентифицировать одновременно уже десятки и более веществ, повысить аппаратное быстродействие, обеспечить высокую точность результатов.

Математически интенсивность принятого излучения на заданной длине волны описывается уравнением [1]

$$I(\lambda) = A(\lambda) I_0(\lambda) \times \exp\left\{-L\left(\sum_{j=1}^{J} \sigma_j(\lambda)C_j + \sigma_{\text{Mie}}(\lambda)C_{\text{Mie}} + \sigma_{\text{Ray}}(\lambda)C_{\text{Ray}}\right)\right\}, \quad (1)$$

где  $A(\lambda)$  – коэффициент пропускания оптической системы;  $I_0(\lambda)$  – исходная интенсивность;  $\sigma_j(\lambda)$  – сечение селективного поглощения газами  $\sigma_{\text{Mie}}(\lambda)$ ;  $\sigma_{\text{Ray}}(\lambda)$  – сечения рассеяния Ми и Рэлея соответст-

венно;  $C_j$  – концентрация *j*-го газа; J – число измеряемых газов;  $C_{\text{Mie}}$ ,  $C_{\text{Ray}}$  – концентрации аэрозольных и молекулярных рассеивателей. Введем коэффициенты ослабления за счет рассеяния Ми  $\varepsilon_{\text{Mie}}(\lambda) = \sigma_{\text{Mie}}(\lambda) C_{\text{Mie}}$  и Рэлея  $\varepsilon_{\text{Ray}}(\lambda) = \sigma_{\text{Ray}}(\lambda) C_{\text{Ray}}$  соответственно.

Эффективность рассеяния Рэлея и Ми изменяется плавно с длиной волны, их спектральные зависимости можно представить в виде полинома малого порядка. Поперечное сечение поглощения газами может быть разделено на высокочастотную (дифференциальную) и низкочастотную части

$$\sigma_{i}(\lambda) = \sigma'_{i}(\lambda) + \sigma_{i0}(\lambda), \qquad (2)$$

где  $\sigma_{j0}(\lambda), \sigma'_j(\lambda)$  – низкочастотная и высокочастотная части соответственно.

Подставим выражение (2) в формулу (1), получим

$$I(\lambda) = A(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot \exp\{-L\sum_{j=1} \sigma'_j(\lambda)C_j\} \times \exp\{-L(\sum_{j=1}^J \sigma_{j0}(\lambda)C_j + \varepsilon_{\text{Ray}}(\lambda) + \varepsilon_{\text{Mie}}(\lambda))\}.$$
 (3)

Введем интенсивность

$$I_0'(\lambda) = A(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \exp\{-L(\sum_{j=1}^J \sigma_{j0}(\lambda)C_j + \varepsilon_{\text{Ray}}(\lambda) + \varepsilon_{\text{Mie}}(\lambda))\},\$$

имеющую смысл интенсивности в отсутствие селективного поглощения.

Перепишем выражение для  $I'_0(\lambda)$ , представив низкочастотную (медленно меняющуюся) часть в виде полинома *l*-го порядка.

$$I_0'(\lambda) = I_0(\lambda) \sum_p^l b_p \lambda^p .$$
(4)

Тогда, выражение (1) перепишется в виде

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\{-L\sum_{j=1}^J \sigma'_j(\lambda)C_j + \sum_p^l b_p \lambda^p\}.$$
 (5)

Прологарифмируем уравнение (5) и получим выражение для оптической толщи  $D(\lambda)$  (6), зависящее от дифференциальных сечений поглощения, концентраций измеряемых газов, длины атмосферной трассы и полинома:

$$D(\lambda) = \ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = -L \cdot \sum_{j=1}^{J} \sigma'_j(\lambda) C_j + \sum_{p=1}^{J} b_p \lambda^p . \quad (6)$$

Уравнение (6) можно представить в дискретном виде:

$$D(\lambda_k) = \ln(I(\lambda_k)/I_0(\lambda_k)) = -L \cdot \sum_{j=1}^J \sigma'_j(\lambda_k) C_j + \sum_p^l b_p \lambda^p .$$
(7)

Здесь k = 1, n; n - число дискретных отсчетов сигнала (определяется числом пикселей используемого детектора). По сути (7) представляет собой систему линейных уравнений, которую можно переписать в матричном виде и использовать тот или иной численный метод, обеспечивающий лучшую устойчивость.

## Экспериментальная установка

ДОАС-газоанализаторы обычно состоят из источника света, спектрального прибора, приемопередающего рефлектора и ретрорефлектора (моностатическая схема) [2]. Ранее в наших исследованиях использовался газоанализатор, в котором источником излучения выступала мощная ксеноновая лампа высокого давления [3, 4]. Недостатками дуговых ксеноновых ламп являются существенное снижение их характеристик после 200 ч работы и флуктуации мощности разряда, для снижения которых требуется введение обратной отрицательной связи между источником питания лампы и ее излучением. Кроме того, для поджига дугового разряда требуется высокое напряжение (десятки кВ), которое вызывает сильные электромагнитные помехи.

Успехи в разработке источников излучения на базе гетероструктур послужили созданию мощных светодиодов в широком диапазоне спектра, которые являются перспективной альтернативой газоразрядным лампам при использовании в составе газоанализаторов [5, 6]. На рис. 1. приведена принципиальная схема разработанного газоанализатора.



Рис. 1. Принципиальная схема ДОАС-газоанализатора

Световой пучок излучения светодиодов формируется с помощью сферического зеркала и направляется на открытую атмосферную трассу длиной от десятков до сотен метров, отражается уголковым кварцевым отражателем и поступает в приемный канал телескопа. Размер и вес установки удалось значительно уменьшить, заменив кассегреновскую схему на коаксиальную конструкцию с оптоволоконной связью. Источник излучения связан с рефлектором многожильным оптико-волоконным световодом (OBC), один конец которого помещен в фокальную плоскость сферического зеркала, выполняющего роль как передающего, так и принимающего устройства. Оптико-волоконный световод состоит из шести волокон диаметром 100 мкм для передачи и центрального диаметром 200 мкм для приема излучения. Это позволяет связать два светодиода в оптический канал, предварительно разделив волокна для передачи на две группы. Предусмотрена возможность подключения третьего источника для расширения спектра излучения или для увеличения

отношения сигнала к шуму. Использование такой схемы оптоволоконной связи исключает необходимость в каких-либо вторичных зеркалах и позволяет отделить источник излучения от рефлектора, что делает возможным облегчить конструкцию телескопа в целом. Такая конструкция в последние годы стала чрезвычайно популярна при создании автономных газоанализаторов [7–9]. В работе [7] подобный газоанализатор использовался для измерения реальных вулканических выбросов вулкана Ла-Фосса в Италии.

По световоду излучение попадает на входную щель монохроматора. В плоском поле изображения устанавливается линейка фотодиодов, сигнал с которой оцифровывается и поступает в компьютер для дальнейшей обработки. В качестве детектора использовался линейный датчик изображения Toshiba TCD 1205, имеющий 2048 пикселей с размером пикселя 0,014×0,2 мм<sup>2</sup>. Длина светочувствительной зоны детектора составляет 28,6 мм, при этом регистрируемый спектральный диапазон 190-500 нм определяется используемой дифракционной решеткой. Детектор обладает свойством, исключающим перетекание зарядов из засвеченных пикселей в соседние пиксели. Минимальное время накопления 4,2 мс, максимальное время накопления 4 с, максимальным временем накопления считается время, при котором темновой сигнал достигает 10% динамического диапазона.

Спектроскопические данные. Спектральные характеристики исследуемых газов являются одними из ключевых компонентов программного обеспечения метода ДОАС. Прямое использование имеющихся баз спектральных данных невозможно по следующим причинам. Конструктивные особенности конкретного дистанционного оптического анализатора накладывают отпечаток на регистрируемый спектр из-за индивидуальной аппаратной функции прибора, что приводит к изменению вида полос и линий поглощения, формы которых могут отличаться от представленных в исходной базе спектральных данных. Также не всегда условия получения (температура, давление и т.д.) спектральных данных, в частности сечений поглощения, совпадают с реальными полевыми условиями. Адаптация данных спектральных параметров атмосферных газов проводилась путем свертки спектров высокого разрешения с аппаратной функции нашего прибора.

В качестве источника излучения апробировались УФ-светодиоды, излучающие в области 365 и 395 нм, с мощностью излучения 20 и 30 мВт соответственно [http://www.hamamatsu.su/]. Относительно малый интервал излучения длин волн светодиодов ограничивает измерения до трех газов: диоксида азота (NO<sub>2</sub>), монооксида брома (BrO) и диоксида хлора (ClO<sub>2</sub>) (рис. 2).

На рис. 2 представлены спектральные характеристики доступных нам светодиодов. Ввиду большой угловой расходимости излучения светодиодов было решено использовать двойную коллимацию выходного излучения. Ультрафиолетовые светодиоды устанавливались в мини-коллиматор прожекторного типа. Коллиматор использовался в качестве предварительного коллимационного устройства. Дальнейшая коллимация излучения осуществлялась основным зеркалом с диаметром 0,2 м и фокусным расстоянием 1 м.



Рис. 2. Относительное спектральное распределение интенсивностей УФ-светодиодов

Дифференциальные сечения исследуемых газов поглощения газов представлены на рис. 3. Расчет сечений поглощения газов, попадающих в область излучения используемых диодов, проводился с использованием аппаратной функции прибора на основе спектроскопической информации базы HITRAN [https://www.cfa.harvard.edu/hitran/].





Видно, что интересующие нас соединения имеют выраженные спектральные особенности в области излучения используемых светодиодов и, следовательно, могут быть зарегистрированы при концентрациях, превышающих некий порог, который следует определить.

Минимально детектируемые концентрации. Для оценки возможностей газоанализатора проводились оценки минимально детектируемых концентраций (МДК) в режиме реального времени.

Ключевой характеристикой, определяющей чувствительность метода ДОАС, является минимально детектируемая толща  $D_0(\lambda)$ , определяемая статистикой фотоэлектронов (дробовой шум)  $S_1$ , тепловым и фотонным шумами, включая прочие шумы  $S_2$ :

$$D_0(\lambda) = \sqrt{S_1^2 + S_2^2},$$
 (8)

где  $S_1 = N^{-1/2}$ , а N – число фотонов, типичные значения для твердотельных фотоприемников  $S_2 = B \approx 10^{-4}$ . Число фотонов легко оценить:

$$N = \frac{P \cdot t_m \cdot \eta \cdot \lambda}{hc},\tag{9}$$

здесь P – мощность излучения;  $t_m$  – время накопления;  $\eta$  – квантовая эффективность;  $\lambda$  – длина волны; h – постоянная Планка; c – скорость света. Полагая  $\lambda$  = 370 нм;  $\eta$  = 0,5;  $t_m$  = 150 с и варьируя P в пределах от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-2</sup> Вт, можно увидеть, что дробовой шум не является определяющим.

С учетом этого получаем оценку минимальной детектируемой толщи:

$$D_0(\lambda) = \sqrt{N^{-1} + B^2} = \sqrt{\frac{hc}{P \cdot t_m \cdot \eta \cdot \lambda} + B^2} \approx 5 \cdot 10^{-4} .$$
(10)

Проведем оценки МДК с учетом уравнения (7). Рассчитанная МДК для трассы длиной 500 м составляет 0,09 мкг/м<sup>3</sup> для ClO<sub>2</sub> (диоксид хлора); 0,07 для BrO (оксид брома); 5,4 для NO<sub>2</sub> (диоксид азота) соответственно. Также проведен расчет МДК и для некоторых других соединений. Так, для C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O (фенол) МДК составила 0,7; для C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (триметилбензол) – 20; для C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O (триметилфенол) – 30; для C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O (толуилальдегид) – 4; для C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O (диметилфенол) – 7; для C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O (крезол) – 4; для C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (ксилол) – 20 соответственно.

Экспериментальные результаты. Проведена серия измерений концентраций газов монооксида брома (BrO), диоксида хлора (ClO<sub>2</sub>) и азота (NO<sub>2</sub>) в южной части г. Томска. Протяженность трассы составила 500 м (250 м до ретрорефлекора).

Узкополосные спектральные структуры, полученные из измеренной оптической толщи, сравнивались с узкополосными структурами сечений поглощения искомых газов, взятыми из базы данных HITRAN и подвергнутыми процедуре сверки с аппаратной функцией спектрометра.

Процедура подгонки состояла из комбинации нелинейного метода Левенберга–Марквардта и стандартного линейного метода наименьших квадратов [10, 11].

$$\sum_{k=1}^{n} \left| D(\lambda_k) - \sum_{j=1}^{J} a_j \sigma_{jk} - \sum_{p=1}^{1} b_p \lambda^p \right|^2 \to \min, \quad (11)$$

где  $\alpha_j = C_j L$ .

При расчетах использовались алгоритм и программа определения концентраций многокомпонентных газовых смесей [12]. Для повышения точности подгонки проводился сдвиг зарегистрированного спектра в пределах ±0,3 нм с шагом спектрального разрешения спектрометра, что позволило компенсировать изменения, связанные с картированием длины волны – пиксели спектрометра, вызванные флуктуациями температуры окружающей среды.

Оценка зарегистрированных спектров поглощения по остаточным структурам и рассчитанная гипотетическая оптическая толща, обусловленная поглощением трех газов (монооксида брома, диоксида хлора и азота), представлена на рис. 4.



Суть его состоит в том, что из реальной дифференциальной оптической толщи, полученной с трассы (сплошная кривая на верхнем рис. 4, с выраженными пиками на 368,6 и 377,5 нм варьированием концентрации ClO<sub>2</sub>, методом наименьших квадратов подбирается дифференциальная оптическая толща, обусловленная поглощением ClO<sub>2</sub> (пунктирная кривая на верхнем рис. 4).

Спектры поглощения других более 40 газов предварительно анализируются на предмет поглощения в этих областях. Затем из исходной оптической толщи убирается оптическая толща, обусловленная поглощением ClO<sub>2</sub>, получается сплошная линия на среднем рис. 4. Процедура последовательно повторяется для NO<sub>2</sub> и BrO. В рассматриваемой спектральной области наибольший вклад в поглощение вносят три газа: ClO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, BrO, но имеется поглощение H<sub>2</sub>CO (формальдегид), и HNO<sub>2</sub> (сечения поглощения порядка  $10^{-22}$  см<sup>2</sup>) и димеров молекулы кислорода O<sub>4</sub> ( $10^{-46}$  см<sup>2</sup>). Возможно, неучет этого поглощения и рассеянного солнечного света приводит к значительным остаткам. Мы рассчитывали погрешности не на всем спектральном интервале 365–378 нм, приведенном на рис. 4, а на несколько меньших интервалах. К примеру, для BrO интервал выбирался от 366,96 до 377,75 нм.

Рассчитанные значения концентраций при использовании светодиода с максимумом 371 нм составляют: диоксид хлора 7,7 $\pm$ 1,5 мкг/м<sup>3</sup> (3,85 $\pm$ 0,75 ppb); оксид брома 23,5 $\pm$ 2 мкг/м<sup>3</sup> (36,4 $\pm$ 3,2 ppb); диоксид азота 14,8 $\pm$ 1,8 мкг/м<sup>3</sup> (7,4 $\pm$ 0,9 ppb).

Следует отметить, что местоположение измерительной трассы характеризуется как фоновое для указанных газов. Полученные значения концентраций для диоксида азота (NO<sub>2</sub>) хорошо согласуются с данными, полученными со станции «Фоновой» (60 км западнее г. Томска), где проводятся почасовые измерения диоксида азота. Мы сравнили полученные данные для монооксида брома, диоксида хлора и азота с результатами измерений газоанализатором на основе дуговой ксеноновой лампы высокого давления (Osram XBO 150 W). Оказалось, что значения концентраций неплохо согласуются между собой (различия не более 20%), но при этом ошибки измерений газоанализатором на основе ксеноновой лампы больше в среднем в 1,5 раза. Это обусловлено, прежде всего, различием спектральных характеристик источников излучения. Увеличить отношение сигнал/шум можно использованием двух или более светодиодов с одинаковыми спектральными характеристиками, объединенных в один оптический канал. Точность измерений можно повысить путем увеличения трассы за счет возрастания оптической толщи измеряемых газов.

### Заключение

В статье приводятся описание методики и результаты расчетов минимально детектируемых концентраций оксидов хлора и брома с помощью газоанализатора на основе ультрафиолетовых светодиодов. Создан и протестирован макет портативного энергонезависимого дистанционного трассового газоанализатора. Проведенные расчеты и эксперименты показали возможность дистанционного детектирования оксидов хлора и брома с высокой чувствительностью при использовании коммерчески доступных светодиодов УФ-диапазона спектра. Направление дальнейших работ должно быть связано с метрологической аттестацией газоанализатора.

#### Литература

1. Platt U. Differential optical absorbtion spectroscopy / U. Platt, J. Stutz. – Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 2008. – 593 p.

2. Lee J.S. Development of a Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) System for the Detection of Atmospheric Trace Gas Species: NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> / J.S. Lee, B.J. Kuk, Y.J. Kim // J. of the Korean Phys. Soc. -2002. - Vol. 41, No. 5. - P. 693–698.

3. Гейко П.П. Многокомпонентный дистанционный газоанализ атмосферы в УФ-области спектра / П.П. Гейко, С.С. Смирнов, И.В. Самохвалов // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58, № 8/3. – С. 218–221.

4. Geiko P.P. Detection of concentration small gas components of atmosphere by DOAS method / P.P. Geiko, S.S. Smirnov, I.V. Samokhvalov // Optical Memory and Neural Networks (Information Optics). – 2015. – Vol. 24, No. 2. – P. 152–158.

5. Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements / C. Kern, S. Trick, B. Rippel, U. Platt // Applied Opt. – 2006. – Vol. 45, No. 9. – P. 2077–2068.

6. Катаев М.Ю. Анализ содержания метана атмосферы с помощью инфракрасных LED-диодов // Доклады ТУСУРа. – 2015. – Т. 38, № 4. – С. 155–160.

7. Vita F. Development of a portable active long-path differential optical absorption spectroscopy system for volcanic gas measurements / F. Vita, C. Kern, S. Inguaggiato // J. Sens. Syst. – 2014. – Vol. 3, No. 1. – P. 355–367.

8. An instrument for measurements of BrO with LEDbased Cavity-Enhanced Differential Optical Absorption Spectroscopy / D.J. Hoch, J. Buxmann, H. Sihler et al. // Atmos. Meas. Tech. – 2014. – No. 7. – P. 199–214.

9. A novel dual-LED based long-path DOAS instrument for the measurement of aromatic hydrocarbons / J. Stutz, S. Hurlock, S. Colosimo et al. // Atmospheric Environment. – 2016. – Vol. 147, No. 1. – P. 121–132.

10. Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // J. Soc. Indust. Appl. Math. – 1963. – Vol. 11, No. 2. – P. 431–441.

11. Stutz J. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods / J. Stutz, U. Platt // Appl. Optics. – 1996. – Vol. 35. – P. 6041–6053.

12. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016611377. Программа определения концентраций многокомпонентных газовых смесей в приземной атмосфере по их селективному поглощению излучения в УФ-области спектра / С.С. Смирнов, И.Д. Брюханов, Е.В. Ни. – Заявка №2015662194. Дата поступления 14 декабря 2014 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 01 февраля 2016 г.

#### Гейко Павел Пантелеевич

Д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, профессор каф. оптико-электронных систем и дистанционного зондирования (ОЭСиДЗ) Национального исследовательского Томского государственного университета Тел.: 8-905-991-9762, (382-2) 41-38-87 Эл. почта: ppg@imces.ru

### Смирнов Сергей Сергеевич

Аспирант каф. ОЭСиДЗ Тел.: 8-952-895-17-30, (382-2) 41-39-84 Эл. почта: sssmirnov@sibmail.com Geiko P.P., Smirnov S.S. Atmosphere halogen oxides concentration retrieving by differential optical spectroscopy in the UV region of the spectrum

The method of differential optical absorption spectroscopy is an effective tool for open-path measurements of atmospheric gases and impurities. The gas analyzers based on this method traditionally include a high pressure xenon lamp as the radiation source, that require high voltage, which makes gas analyzers bulky and power-inefficient. Recent developments in fiber-coupling telescope technology and the availability of ultraviolet light emitting diodes have now allowed us to construct a portable, long path gas analyzer. The gas analyzer comprises two UV-LEDs emitting in the near UV-region of the spectrum, system of optical fibers, receiving-transmitting telescope, spectrometer and treatment system. The article presents a description of the methodology and results of the measurement of chlorine and bromine oxides with gas analyzer based on UV-LEDs.

**Keywords:** differential optical spectroscopy, absorption crosssection ultraviolet LEDs, chlorine dioxide, bromine oxide.