

Методика измерения концентрации двуокиси углерода в атмосферном воздухе с помощью инфракрасной фурье-спектроскопии

Фуфурин Игорь Леонидович

igfil@mail.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, АО «Центр прикладной физики МГТУ им. Н.Э. Баумана»

Винтайкин Иван Борисович

Vintaikin_IVan@mail.ru

АО «Центр прикладной физики МГТУ им. Н.Э. Баумана», МГТУ им. Н.Э. Баумана

Голяк Игорь Семенович

golyakis@bmstu.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана

Голяк Илья Семенович

iliyagol@mail.ru

АО «Центр прикладной физики МГТУ им. Н.Э. Баумана»

Морозов Андрей Николаевич

amor@bmstu.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана

Детектирование парниковых газов представляет собой важную задачу для мониторинга углеродного баланса, а также для исследования деятельности карбоновых полигонов. Инфракрасная фурье-спектроскопия позволяет беспробоотборно измерять интегральные концентрации веществ в газовой фазе на расстоянии до 1 километра. Приведено описание конструкции, внешнего вида и принципа работы инфракрасного фурье-спектрометра для задач экомониторинга. Спектрометр оснащен внутренним глобаром с температурой 950 °С, внешним уголковым отражателем диаметром 127 мм и референтным фотодетектором. Приведены результаты сопоставительных экспериментов измерения концентрации двуокиси углерода с показаниями локального датчика для трассы протяженностью 1 м. Описанная методика может быть применена в дальнейшем для трассового мониторинга карбоновых полигонов и выбросов промышленных предприятий.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, парниковые газы, экологический мониторинг, карбоновые полигоны

Введение

Антропогенное и техногенное влияние приводит к изменению климата [1] и является одним из ключевых факторов, влияющих на экономку и уровень жизни населения. Углекислый газ (CO₂) представляет собой важный антропогенный парниковый газ, который влияет на изменение климата и глобальное потепление [2]. Атмосферный CO₂ в основном выбрасывается в результате сжигания ископаемого топлива и частично в результате изменений в землепользовании [3]. Городские районы, которые составляют всего около 2 % площади поверхности Земли, но на долю которых приходится более 70 % глобальных выбросов CO₂, являются концентрированными источниками сжигания ископаемого топлива [4]. Вводят термин «потенциал глобального потепления» [5], для преобразования количеств других газов в эквиваленты диоксида углерода.

Для решения глобальной климатической повестки разработана сеть карбоновых полигонов. В феврале 2021 года Министерство науки и высшего образования Российской Федерации запустило пилотный проект по созданию на территории регионов России карбоновых полигонов для разработки и испытаний технологий контроля углеродного баланса и уже к октябрю 2022 г. в России площадь карбоновых полигонов составила значение порядка 39 157,3 га [6]. В настоящее время активно развиваются технологии, основанные на фурье-спектроскопии для мониторинга CO₂, CH₄ и других парниковых газов [7]. Так, измерения, проводимые по открытой трассе, позволяют провести пространственное усреднение концентраций газов посредством измерения оптического спектра поглощения вдоль трассы между источником и фурье-спектрометром [8, 9] и таким образом рассчитывать концентрацию компонентов.

В работе [10] показано, что использование ближнего инфракрасного (ИК) диапазона совместно фурье-спектрометром применяется для выполнения высокоточных измерений (менее 0,2 %) содержания CO₂, CH₄, и других парниковых газов.

Инфракрасная спектроскопия является хорошо зарекомендовавшим себя методом анализа многокомпонентных газовых смесей [9, 12], что нашло широкое применение в задачах мониторинга атмосферы [8, 11, 12], в том числе в задаче измерения концентрации диоксида углерода трассовым методом на расстоянии до 600 м [13]. В последнее время ИК-фурье-спектрометры наземного базирования проходят валидацию для размещения на орбитальной углеродной обсерватории ОСО-2,3.

Экспериментальная установка

В табл. 1 приведены основные технические характеристики применяемого в работе ИК-фурье-спектрометра.

Таблица 1

Основные технические характеристики ИК-фурье-спектрометра

№ п/п	Наименование	Единица	Значение
1	Рабочий спектральный диапазон	мкм	3–11
2	Спектральное разрешение	см ⁻¹	2
3	Температура ИК излучателя	°С	950
4	Обнаружительная способность ФПУ на $\lambda = 9$ мкм	10 ⁹ см ² /Гц/Вт	3,5–4,0
5	Угловый отражатель. Покрытие защищенное золото. Диаметр	мм	127

На рис. 1 приведена оптическая схема описанного в эксперименте ИК фурье-спектрометра.

Инфракрасное излучение от источника 1 попадает в интерферометр Майкельсона 2, после чего делится на светоделителе 3, где одна часть излучения попадает на референтный фотоприемник 4, а вторая часть на коллимирующий объектив 6. Модулированное в интерферометре излучение проходит через исследуемое вещество 7 и после отражения от углового отражателя 8 попадает на сигнальный фотоприемник 5. Сигналы с фотоприемников 4 и 5 передаются на компьютер, где преобразуются в инфракрасные спектры и подлежат дальнейшему анализу.

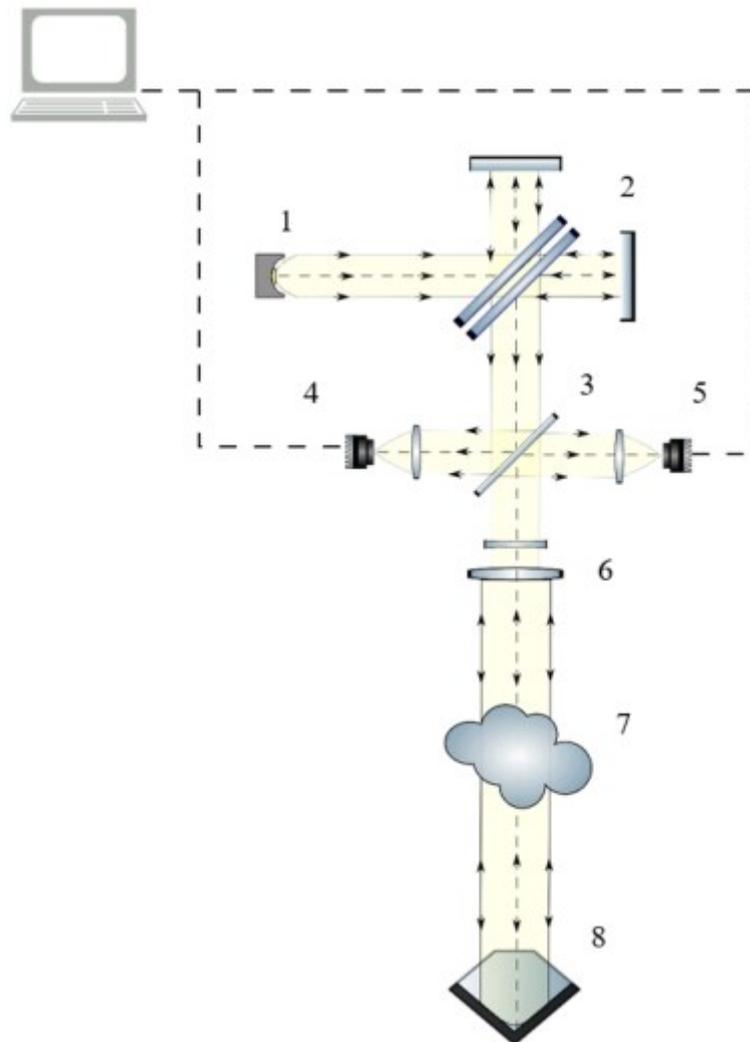


Рис. 1. Оптическая схема трассового ИК фурье-спектрометра с угольным отражателем

На рис. 2 приведен внешний вид экспериментальной установки. Установка состоит из ИК фурье-спектрометра 1 и угольного отражателя 2 установленных на треноге. ИК-фурье-спектрометр питается от источников вторичного питания 3. Результаты измерений передаются и обрабатываются на ноутбуке 4. На трассе контроля установлен локальный датчик углекислого газа 5.



Рис. 2. Внешний вид экспериментальной установки

Результаты и обсуждение

Измерения концентрации углекислого проводились в закрытом помещении объемом порядка 150 м^3 , в котором постоянно находились три взрослых мужчины. Человек выдыхает за час в среднем $20...25 \text{ л CO}_2$, что является основным источником динамики концентрации исследуемого вещества. Хронология проводимых мероприятий для измерения концентрации диоксида углерода в помещении приведена в табл. 2. Измерения начались с при закрытых окнах и двери в помещении. Референтные значения концентраций CO_2 регистрировались на локальном датчике Air Quality Detector D9, Z-Y, Китай. Датчик помещался на трассе между ИК=фурье-спектрометром и уголковым отражателем. Диапазон обнаружения CO_2 составляет значения $400...4000 \text{ ppm}$, чувствительность обнаружения CO_2 составляет значение 1 ppm , что соответствует значению $1,82 \text{ мг/м}^3$.

Таблица 2

Описание эксперимента по измерению концентрации CO_2

№ п/п	Проводимое мероприятие
1	Открыли окно
2	Закрыли окно и дверь
3	Открыли дверь
4	Открыли окно и дверь
5	Закрыли окно и дверь
6	Зарытые окна и двери. Состояние затрудненного дыхания человека в помещении
7	Открыли окна и дверь
8	Окна закрыли

На рис. 3 представлены зависимости измерения концентрации диоксида углерода в закрытом помещении в соответствии с хронологией поведения эксперимента.

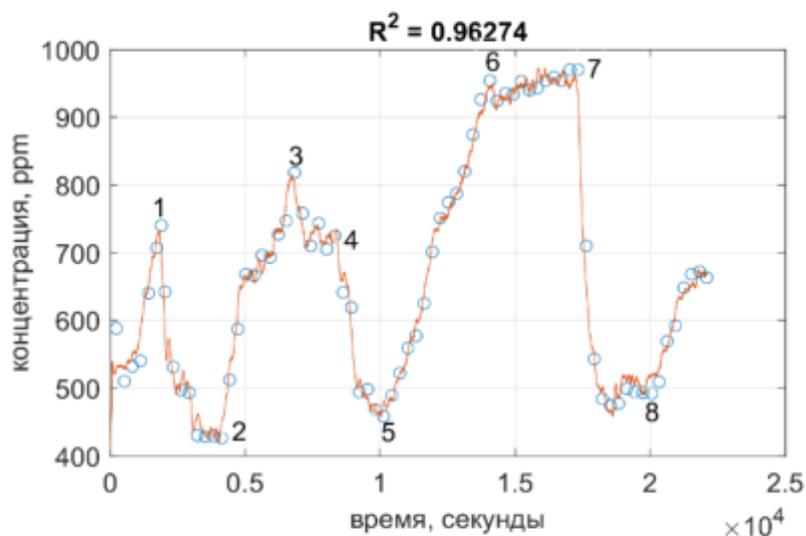


Рис. 3. Расчетные концентрации диоксида углерода по измерениям, полученным на ИК-фурье-спектрометре, в сравнении с показаниями локального датчика. Сплошная линия — результаты измерения по данным ИК-фурье-спектрометра, точки — показания локального датчика

Метод определения концентрации по измерениям ИК-фурье-спектрометра основан на минимизации функционала невязки между эталонным и экспериментальным спектрами CO_2 .

Для приведенных на рис. 3 значений коэффициент детерминации R^2 составляет значение более 0,75, что говорит о хорошей аппроксимации получаемых значений концентраций дистанционным методом (ИК-фурье-спектрометр) и данных локального датчика CO_2 .

Описанный в настоящей работе подход позволяет измерять концентрацию диоксида углерода трассовым беспробоотборным методом.

Стоит отметить, что линии 4,3 мкм имеет наибольшее сечение поглощения и при протяженной трассе линии поглощения будут находиться в насыщении. Анализ линий поглощения диоксида углерода на длине волны 1,61 или 2,06 мкм позволят измерять концентрации диоксида углерода на протяженных трассах до 1 км и более.

Заключение

В работе представлена экспериментальная установка, основанная на ИК-фурье-спектрометре с уголковым отражателем для обнаружения и определения концентраций широкого круга веществ, в том числе и углекислого газа. Результаты измерений в эксперименте продолжительностью более 6 ч показали, что с коэффициентом детерминации не хуже 0,96 результаты определения концентрации с дистанционным оптическим методом соответствуют значениям, получаемым на локальном датчике углекислого газа. Изменение концентрации исследуемого вещества в ходе эксперимента более чем в 2 раза говорит о возможности исследования продолжительных вариаций концентраций углекислого газа во времени. Широкий спектральный диапазон ИК-фурье-спектрометра 3...11 мкм позволяет исследовать широкий круг веществ и проводить измерения концентраций широкого круга парниковых и промышленных газов. Расчеты показывают, что описанный в работе метод может применяться для анализа трасс протяженностью до 1000 м, что позволит проводить измерения концентраций парниковых газов на карбоновых полигонах.

*Программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»
утвержденная постановлением Правительства Российской Федерации
от 13 мая 2021 г. № 729.*

Литература

- [1] Manisalidis I. et al. Environmental and health impacts of air pollution: A review. Front Public Health, 2020, vol. 8. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.00014>
- [2] Ларин И.К. Влияние глобального потепления на скорость разрушения стратосферного озона в каталитических циклах. Химическая физика, 2020, т. 39, № 4, с. 44–50.
- [3] IPCC. Climate Change 2013. Available at: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/> (accessed November 10, 2022).
- [4] World Energy Outlook 2021. OECD, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1787/20725302>
- [5] Hodnebrog Ø. et al. Updated global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and other weak atmospheric absorbers. Rev Geophys, 2020, vol. 58, no. 3. DOI: <https://doi.org/10.1029/2019RG000691>
- [6] Карбоновые полигоны. URL: <https://carbon-polygons.ru> (дата обращения 10.10.2022).

- [7] Liu C. et. al. Observation of Greenhouse gases by ground-based FTIR at Hefei site and comparison with satellite data. 2021 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium IGARSS, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1109/IGARSS47720.2021.9553450>
- [8] Фуфурин И.Л. и др. Температурная зависимость чувствительности инфракрасного фурье-спектрометра. Химическая физика, 2021, т. 40, № 10, с. 68–75.
- [9] Golyak I.S. et al. Numerical methods of spectral analysis of multicomponent gas mixtures and human exhaled breath. Computer Optics, 2022, vol. 46, no. 4, pp. 650–658. DOI: <https://doi.org/10.18287/2412-6179-CO-1058>
- [10] Wunch D. et al. The total carbon column observing network. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2011, vol. 369, no. 1943, pp. 2087–2112. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0240>
- [11] Башкин С.В. и др. Результаты экспериментальных исследований панорамного инфракрасного фурье-спектрометра. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Естественные науки, 2016, № 2 (65), с. 51–64.
- [12] Балашов А.А. и др. Фурье-спектрометр ФСП-03. Приборы и техника эксперимента, 2013, № 3, с. 142.
- [13] Schütze C. et al. Monaco-monitoring approach for geological CO₂ storage sites using a hierarchical observation concept. Geological Storage of CO₂ – Long Term Security Aspects, 2015, pp. 33–57. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-13930-2_2