

Анализ содержания CO₂ и CH₄ в атмосфере с применением инфракрасной фурье-спектроскопии

Голяк Игорь Семенович
МГТУ им. Н.Э. Баумана

golyakis@bmstu.ru

Винтайкин Иван Борисович
МГТУ им. Н.Э. Баумана

Vintaikin_IVan@mail.ru

Фуфурин Игорь Леонидович
МГТУ им. Н.Э. Баумана

igfil@mail.ru

Морозов Андрей Николаевич
МГТУ им. Н.Э. Баумана

amor@bmstu.ru

Анфимов Дмитрий Романович
МГТУ им. Н.Э. Баумана

anfimovdr@student.bmstu.ru

Тимашова Лариса Николаевна
МГТУ им. Н.Э. Баумана

timashova@bmstu.ru

Голяк Илья Семенович
МГТУ им. Н.Э. Баумана

iliyagol@mail.ru

Светличный Сергей Иванович

svetl.1950@gmail.com

Институт химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН

Рассмотрена проблема мониторинга парниковых газов в приземном слое воздуха с использованием метода фурье-спектроскопии. Предложенный метод анализа предусматривает возможность работы как в режиме активном, так и в пассивном. На основе предложенного метода разработан фурье-спектрометр, работающий в ближнем инфракрасном диапазоне 1,0...1,7 мкм, на котором в пассивном режиме зарегистрированы спектральные линии CO₂, CH₄ и опорные линии O₂.

Ключевые слова: *динамический фурье-спектрометр, парниковые газы, карбоновые полигоны, инфракрасный спектр, фурье-спектроскопия*

Одной из самых обсуждаемых проблем в современном мире является глобальное потепление [1–4], которое связано наличием парниковых газов в атмосфере. К основным парниковым газам относят: диоксид углерода (CO₂), метан (CH₄), озон (O₃) и водяной пар. Существенное влияние на глобальное потепление связывают с увеличением CO₂ в атмосфере.

Целью данной работы является разработка средств и методов направленных на мониторинг динамики концентрации (CO₂), метан (CH₄).

Для решения данной задачи разработан макет динамического фурье-спектрометра (ДФС) [5–7], работающего в инфракрасном спектральном диапазоне длин волн от 1,0 до 1,7 мкм (10 000... 5 880 см⁻¹). Выбор данного спектрального диапазона связан с наличием в нем колебательно-вращательных линий поглощения парниковых газов (см. таблицу) [8]. Линии поглощения CO₂ находятся в районе 1,6 мкм, линии CH₄ в области 1,66 мкм, а O₂ – на длине волны 1,27 мкм. Регистрации линии поглощения O₂ необходима для расчета абсолютной концентрации CO₂ и CH₄, так как концентрация кислорода в атмосфере неизменна.

Линии поглощения основных газов атмосферы в видимом — ближнем ИК-диапазоне

Основные газы в атмосфере	Центральная длина волны, мкм
CO ₂	1,4, 1,6, 2,0, 2,7, 4,3
O ₂	0,63, 0,69, 0,76, 1,06, 1,27, 1,58
N ₂ O	2,87, 4,06, 4,5
CH ₄	1,66, 2,2, 3,3
CO	2,34, 4,67

Оптическая схема разработанного макета представлена на рис. 1 [9, 10]. В приемном канале спектрометра, для обеспечения стабильности и надежности его работы, используются тетраэдрические отражатели [9] в качестве зеркал с апертурой 36 мм и отклонением 1 угл. с. Подвижный отражатель установлен на пружинном параллелограмме, который обеспечивает ход 4 мм в одну сторону. Ход подвижного зеркала позволяет регистрировать интерферограммы с количеством отсчетов 32 000, что определяет теоретическое спектральное разрешение 2 см^{-1} .

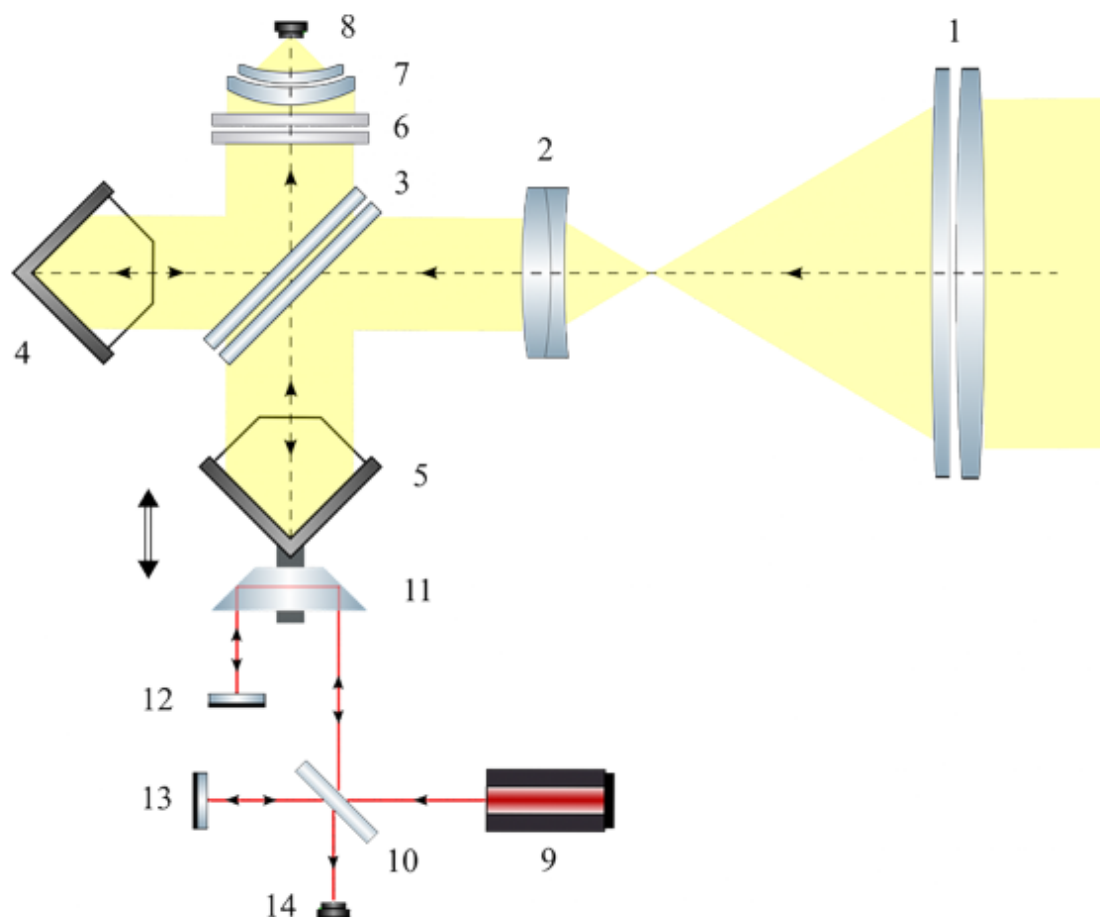


Рис. 1. Оптическая схема ДФС:

1, 2 — входной объектив; 3 — светоделитель; 4, 5 — уголкового отражатели; 6 — длинноволновые фильтры; 7 — фокусирующий объектив; 8 — приемник излучения основного канала; 9 — лазер 632 нм; 10 — светоделитель референтного канала; 11 — диэдр; 12, 13 — плоские зеркала; 14 — приемник референтного канала

В разработанном макете используется светодетектор, выполненный из материала К8 и предназначенный для видимой и инфракрасной областей спектра. Для отсекаания излучения ниже 1 мкм перед приемником установлены длинноволновые фильтры.

Регистрация излучения осуществляется InGaAs-приемником с активной областью 2 мм и обнаружительной способностью $D^* = 1,0 \cdot 10^{14}$ см $\cdot\sqrt{\text{Гц}}/\text{Вт}$.

Для стабилизации скорости движения зеркала и определения моментов считывания интерферограммы используется референтный канал с учетверенной разностью оптического хода. В качестве опорного источника используется He-Ne-лазер с длиной волны 632 нм.

С применением созданного макета проводили эксперименты, направленные на регистрацию линий поглощения CO $_2$. Эксперименты выполняли в городских условиях, недалеко от загруженных дорог. Прибор устанавливали под небольшим углом к горизонту, порядка 20°, по направлению неба. Измерения проводили в пассивном режиме по отраженному солнечному излучению.

Полученный на макете график спектрального коэффициента пропускания атмосферы изображен на рис. 2. По оси ординат отложен спектральный коэффициент пропускания $T(\nu)$, а по оси абсцисс – волновое число ν (см $^{-1}$). Спектр получен при усреднении по 15 интерферограммам с общим временем регистрации 1 мин. В экспериментальном спектре присутствуют линии поглощения кислорода O $_2$ на волновом числе 7880 см $^{-1}$, CO $_2$ на волновых числах 6250 см $^{-1}$ и 6350 см $^{-1}$ и CH $_4$ на 6024 см $^{-1}$. Положение линий поглощения соответствует приводимому в спектральной базе HITRAN [11].

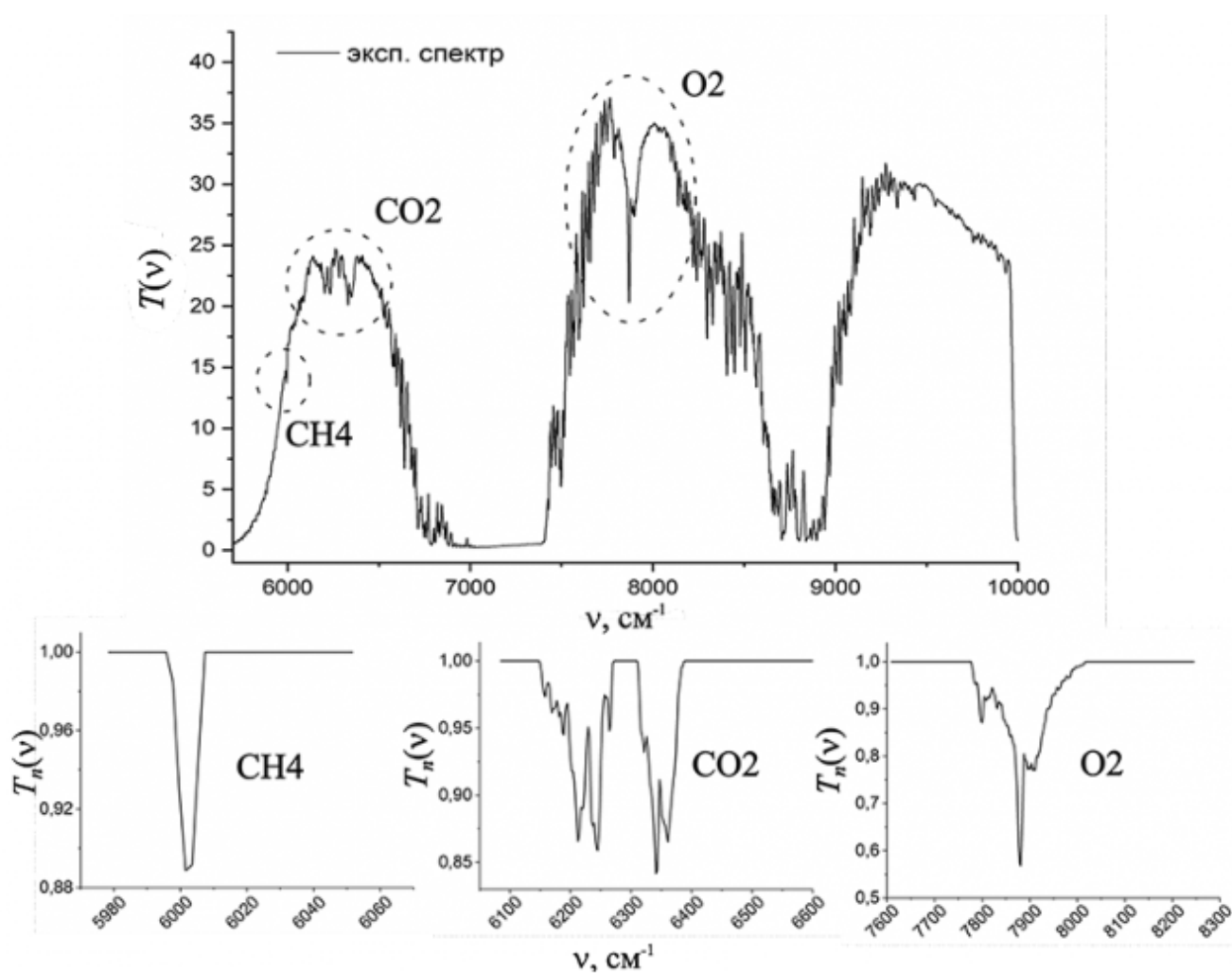


Рис. 2. Спектр поглощения атмосферы

Отношение сигнал/шум в спектре составляет 4110. Для наглядности отдельно показаны линии поглощения газов CO_2 , CH_4 и O_2 . Видно, что наблюдаемые линии поглощения сливаются и колебательно-вращательная структуры не разрешена. Это связано с большим угловым полем входного телескопа равным 4° , что приводит к спектральному разрешению 10 см^{-1} .

С применением разработанного макета осуществляли долговременный мониторинг содержания CO_2 и CH_4 в атмосфере в течение 7 ч. Выполняли расчет как интегральной, так и объемной концентрации. Интегральные значения CO_2 и CH_4 рассчитывали по глубине линий поглощения в регистрируемом спектре. Объемную концентрацию CO_2 и CH_4 рассчитывали по их интегральным концентрациям с учетом нормировки на интенсивность линии поглощения O_2 .

Графики объемных концентраций CO_2 , CH_4 и O_2 показаны на рис. 3.

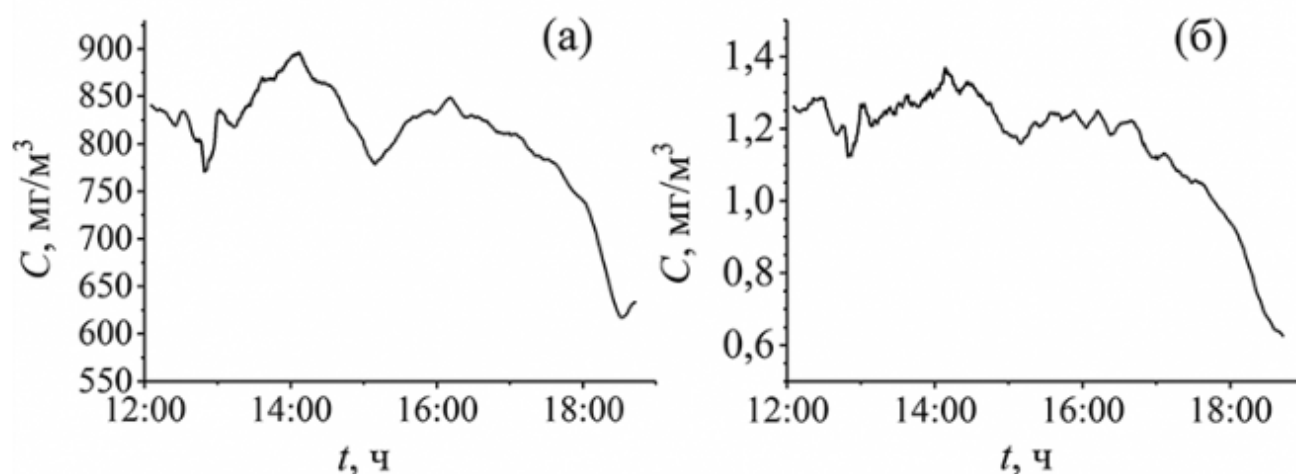


Рис. 3. Значения объемной концентрации CO_2 (а) и CH_4 (б)

Форма графика хорошо повторяет моменты загруженности на дорогах. В вечернее время уменьшение объемной концентрации связано с увеличением оптической трассы и захвата массы воздуха, находящейся за пределами Москвы.

Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», утвержденной 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 Heal*, 2020, vol. 8, no. 14, pp. 1–13.
- [2] Галашев А.Е., Рахманова О.Р. Излучательная способность основных парниковых газов. *Химическая физика*, 2013, т. 32, № 6, с. 88–96.
- [3] Rahimpour M.R., Farsi M., Makarem M.A. (eds). *Advances in Carbon Capture*. Cambridge, Elsevier, 2020, 557 p.
- [4] Solomon S. et al. *Climate change 2007: The physical science basis*. Cambridge, 2007. 996 p.
- [5] Griffith D.W.T., Jamie I.M. Fourier transform infrared spectrometry in atmospheric and trace gas analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0710>

- [6] Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурье-спектрометрии. Москва, Наука, 2014, 456 с.
- [7] Винтайкин И.Б., Голяк И.С., Королев П.А., Морозов А.Н., Табалин С.Е., Тимашова Л.Н. Применение статического ИК-фурье-спектрометра для регистрации химических соединений в открытой атмосфере. Химическая физика, 2021, т. 40, № 5, с. 9.
DOI: <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050137>
- [8] Patadia F. et al. Correcting for trace gas absorption when retrieving aerosol optical depth from satellite observations of reflected shortwave radiation. Atmos Meas Tech, 2018, vol. 11, no. 6, pp. 3205–3219.
- [9] Балашов А.А., Вагин В.А., Голяк Ил.С., Морозов А.Н., Хорохорин А.И. Многоканальный динамический ик-фурье-спектрометр. Журнал прикладной спектроскопии, 2017, т. 84, № 4, с. 643–647.
- [10] Балашов А.А. и др. Регистрация спектров комбинационного рассеяния света с использованием динамического фурье-спектрометра. Журнал прикладной спектроскопии, 2018, т. 85, № 5, с. 822–829.