УДК 551.510.41 Вестник СПбГУ. Сер. 4. Т. 2 (60). 2015. Вып. 1

И. С. Французова, А. В. Поберовский, Ю. М. Тимофеев, Х. Х. Имхасин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ И ПРОБЫ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА*

Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

В работе рассмотрено использование фурье-спектроскопии высокого разрешения для исследования газовых смесей на примере стандартной смеси $CO + N_2$ и пробы атмосферного воздуха. Определение содержания компонентов образцовой смеси и приземных концентраций малых газовых составляющих (МГС) атмосферного воздуха осуществлялось на основе анализа измеренных фурье-спектрометром спектров поглощения. Оценка погрешностей проводилась путём численного моделирования эксперимента. Приведены данные измерений образцовой газовой смеси $CO + N_2$, полученные в результате трёх независимых экспериментов. Осуществлён анализ пробы атмосферного воздуха, взятой в приземном слое. Эти расчёты показали, что погрешности спектроскопических ИК-измерений приземных концентраций CO, CH_4, N_2O, CO_2 и H_2O в различных спектральных интервалах составляют 1–4%. Библиогр. 12 назв. Ил. 2. Табл. 3.

Ключевые слова: фурье-спектрометр высокого спектрального разрешения, образцовая газовая смесь, оценка погрешности, спектр поглощения, спектральная область.

I. S. Frantsuzova, A. V. Poberovsky, Yu. M. Timofeev, H. Kh. Imhasin

USE OF HIGH-RESOLUTION FOURIER SPECTROSCOPY IN RESEARCH OF GAS MIXTURES AND AIR SAMPLES

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

This work illustrates the application of high-resolution Fourier spectroscopy for the research of gas mixtures by the example of a standard mixture of $CO + N_2$ and air sample. The determination of the components of the calibrated gas mixture and ground-level concentrations of atmospheric trace gases (ATG) was based on the analysis of the absorption spectra measured by a Fourier spectrometer. By means of numerical simulation an error estimation of the experiment was carried out. As a result of three independent experiments, the data of the concentration of calibrated gas mixture $CO + N_2$ shown in this paper was obtained. An analysis of the air sample taken on the ground-level was also made. These calculations show that the margin of error of IR spectroscopic measurements of ground-level concentrations of CO, CH_4, N_2O, CO_2 and H_2O is 1–4% in different spectral ranges. Refs 12. Figs 2. Tables 3.

Keywords: high resolution FT-IR spectrometer (IFS 125/HR), calibrated gas mixture, error estimation, absorption spectrum, spectral range.

Введение. Возрастающая роль антропогенного воздействия на земную атмосферу как в региональном, так и глобальном масштабах способствовала развитию различных методов мониторинга её газового состава. В настоящее время существуют разные локальные и дистанционные методы измерения содержания газов и их изотопов [1]. В связи с этим интерес представляет исследование погрешностей различных методов измерений и возможность их взаимокалибровки [1–3].

* Экспериментальные исследования профинансированы за счёт гранта РФФИ 12-05-00598, численные расчёт и анализ результатов выполнены за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-17-00096) СПбГУ. Измерения осуществлялись на научном оборудовании Ресурсного центра СПбГУ «Геомодель».

Создание в СПбГУ наземного спектрального комплекса на базе фурье-спектрометра IFS-125 HR ($\delta\nu = 0{,}002$ см$^{-1}$) [4] позволило провести определение содержания различных парниковых, озоноразрушающих и загрязняющих газов в атмосфере [5–8]. Этот комплекс может быть использован и для определения концентраций газов в газовых смесях, в том числе в пробах атмосферного воздуха.

Методики интерпретации спектральных измерений и их анализ. Определение концентрации газов в газовых смесях осуществлялось на основе анализа ИК-спектров поглощения газовых смесей, измеренных на фурье-спектрометре. Алгоритм определения концентрации газов построен на минимизации среднеквадратичных отклонений между измеренным и рассчитанным спектрами поглощения [9]. Для оценки погрешностей методики проводились численные эксперименты, включающие расчёт спектров поглощения набора/ряда газовых смесей, с использованием современных данных о параметрах тонкой структуры полос поглощения газов из HITRAN-04 [10].

Для моделирования ошибок измерений в рассчитанные спектры поглощения вводились случайные возмущения, соответствующие величинам ожидаемых погрешностей измерений, а также погрешности различных параметров расчёта (вид и полуширина аппаратной функции, спектральное разрешение, коэффициент поглощения, положение нулевой линии в измеренном спектре и т. п.).

Численные эксперименты проводились для газовой смеси ($CO + N_2$) с концентрацией CO, равной 10,5 ppm, давлением в смеси 1 атм, температурой 296 K и длиной оптического пути 9,6 м при современных погрешностях задания исходной информации, уровне случайного шума измерений, составляющем 0,1–1%, и спектральном разрешении в диапазоне 0,006–0,08 см$^{-1}$.

В табл. 1 приведены полученные значения концентраций CO в азоте, при разном уровне шума и виде аппаратной функции. Как следует из приведённых данных, погрешность δq определения концентрации CO в азоте находится в диапазоне: 0,1–1,0%. Суммарный вклад погрешностей, связанных с неточностью определения аппаратной функции, положением нулевой линии и т. д., укладываются в этот же диапазон.

Таблица 1

Значения концентрации CO (q, ppm) в азоте, полученные в результате численного моделирования при разных уровнях шума

Спектральное разрешение, см$^{-1}$	Аппаратная функция	q, ppm	δq, ppm	q, ppm	δq, ppm
		Шум, %			
		1		0,1	
0,006	Sinc	10,526	0,016	10,547	0,007
	Gauss	10,451	0,049	10,399	0,013
0,016	Sinc	10,509	0,019	10,420	0,008
	Gauss	10,409	0,061	10,398	0,015
0,08	Sinc	10,427	0,073	10,411	0,029
	Gauss	10,466	0,054	10,460	0,020

Примечание. q — концентрация газа (в единицах ppm — parts per million), δq — погрешность определения концентрации CO (в единицах ppm).

Анализ погрешностей спектроскопического определения концентраций газов в пробе атмосферного воздуха для CO, CH_4, N_2O, CO_2 и H_2O проводился для спектрального разрешения 0,07 см$^{-1}$ при следующих условиях: атмосферное давление 1 атм, температура 294 K, длина оптического пути 38,4 м; концентрации газов: CH_4 — 1,95 ppm, CO_2 — 378 ppm, CO — 0,55 ppm, N_2O — 0,30 ppm, водяной пар — 12500 ppm.

Для численного моделирования и измерений были выбраны отдельные участки ИК-спектра, в которых основными поглощающими газами являются CH_4 (2905 – 2920,3125 см$^{-1}$), CO (2149,8537 – 2170,1667 см$^{-1}$; 2185 – 2200 см$^{-1}$), CO_2 (2384,6 – 2391,39 см$^{-1}$), N_2O (2185 – 2200 см$^{-1}$; 2207,01 – 2220,9 см$^{-1}$), H_2O (присутствует во всём диапазоне регистрируемого спектра (рис. 1) 2100–3100 см$^{-1}$). Для каждого газа подобрана область с наиболее интенсивными полосами поглощения (по HITRAN 2004).

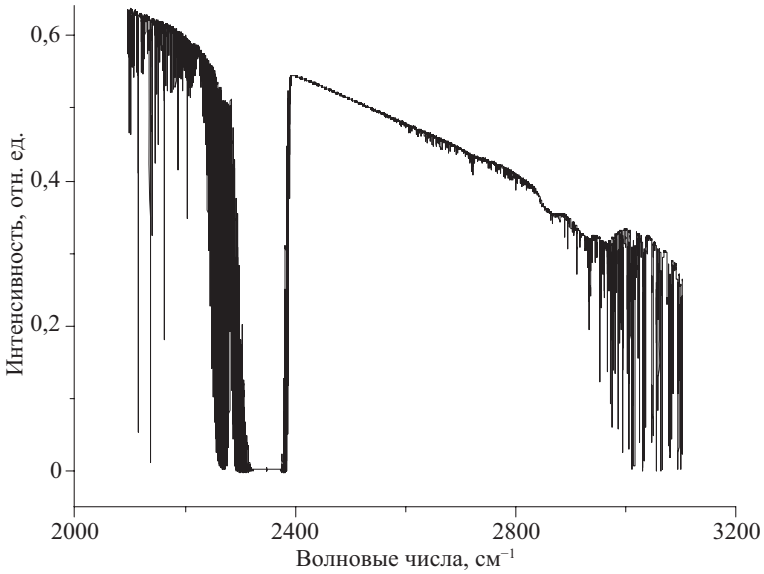

Рис. 1. Спектр поглощения атмосферного воздуха в области 2100–3100 см$^{-1}$, измеренный при спектральном разрешении 0,1 см$^{-1}$

Из табл. 2 следует, что при учёте влияния шума на погрешность максимально достижимая точность определения концентраций газов составляет для: CO — 0,1%, CH_4 — 0,2%, CO_2 — 0,2%, N_2O — 1,0%. Водяной пар в данном случае, определяется как мешающая компонента, и его погрешность составляет от 0,1 до 3,5%.

Таблица 2

Значения концентрации газов в атмосферной пробе, полученные в результате численного моделирования при разных уровнях шума и спектральном разрешении 0,07 см$^{-1}$

Газ	Спектральный интервал, см$^{-1}$	q, ppm	δq, ppm	q, ppm	δq, ppm	q, ppm	δq, ppm
		Шум, %					
		1		0,1		0,05	
CO	2149,8537–2170,1667	0,572	0,022	0,555	0,005	0,556	0,006
H_2O		12569	69	12489	11	12520	20
CH_4	2905–2920,3125	1,923	0,027	1,947	0,003	1,945	0,005
H_2O		12068	432	12030	470	12009	491
CO_2	2384,6–2391,39	382,21	4,21	377,11	0,89	378,66	0,66
H_2O		12457	43	12455	45	12457	43
N_2O	2207,01–2220,9	0,304	0,004	0,304	0,004	0,304	0,004
H_2O		12446	54	12445	55	12446	54

Экспериментальное определение CO в газовой смеси $CO + N_2$. Образец газовой смеси CO в азоте с концентрацией 10,5 ppm был создан во Всероссийском научно-исследовательском институте метрологии имени Д. И. Менделеева массовым методом [11].

Измерения спектров на спектральном комплексе на базе фурье-спектрометра IFS-125 HR проводились при нормальных условиях ($T = 296$ K, $p = 1$ атм.) с длиной кюветы 9,6 м, со спектральным разрешением $\delta\nu$ равным 0,007 см$^{-1}$. Обрабатываемый спектральный интервал: 2188,4–2198,22 см$^{-1}$. Отношение сигнал/шум в спектре ~ 1000. Значение концентрации в смеси, полученное ИК-спектроскопическим методом, составило 10,492 ppm. Оно отличается от «истинного» на 0,008 ppm.

Концентрация CO в данной смеси измерялась и в лаборатории СПбГУ с помощью газоанализатора LGR CO-23r (Los Gatos Research Carbon Monoxide Analyzer, USA) и составила $10{,}654 \pm 0{,}002$ ppm. Большой разброс приведённых данных с данными газоанализатора LGR, возможно, связан с погрешностью его абсолютной градуировки.

Определение концентрации газов в пробе атмосферного воздуха. Измерения ИК-спектров атмосферной пробы, взятой 1 июля 2009 г. в парковой зоне около трёх часов дня, проведены на фурье-спектрометре IFS-125 HR. Спектры получены при нормальных условиях ($T = 296$ K, $p = 1$ атм.) с длиной кюветы 38,4 м, со спектральным разрешением $\delta\nu = 0{,}1$ см$^{-1}$, с аподизацией Norton-Beer medium (NBM).

На рис. 2 сравниваются экспериментальный и рассчитанный спектры поглощения для спектрального интервала 2384,6–2391,4 см$^{-1}$ и разность между ними. Среднеквадратичные отклонения между рассчитанными и измеренными спектрами составили не более 0,3%.

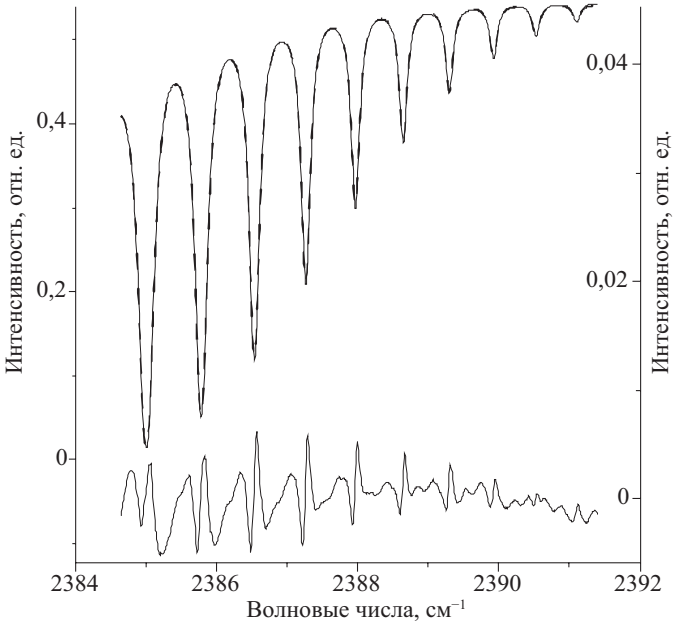

Рис. 2. Экспериментальный и рассчитанный спектры поглощения CO_2 в смеси атмосферного воздуха в интервале 2384,6–2391,4 см$^{-1}$ при спектральном разрешении 0,07 см$^{-1}$:

сплошная линия — экспериментальный, пунктирная линия — рассчитанный спектры в масштабе левой оси ординат; под графиком — разность между рассчитанным и измеренным спектром CO_2 в масштабе правой оси ординат

В табл. 3 приведены основные результаты определения концентрации атмосферных газов в пробе приземного воздуха.

Таблица 3

Значения концентрации газов в пробе приземного воздуха

№	Исследуемый газ	Спектральный интервал, см$^{-1}$	Спектральное разрешение, см$^{-1}$	q, ppm	δq, ppm
1	CO	2149–2170	0,07	0,524	0,002
2	CH_4	2905–2920	0,07	1,978	0,006
3	CO_2	2384,6–2391,4	0,07	379,9	0,8
4	N_2O	2185–2200	0,08	0,305	0,001
5	N_2O	2207,01–2220,9	0,07	0,304	0,001
6	H_2O	2905–2920	0,07	12462	39
7	H_2O	2149–2170	0,07	12522	36
8	H_2O	2384,6–2391,4	0,07	12457	39
9	H_2O	2185–2200	0,08	12343	38
10	H_2O	2207,0–2220,9	0,07	12448	39

При расчёте производилась оптимизация спектрального разрешения $\delta\nu$ до значений 0,07–0,08 см$^{-1}$. Разные спектральные интервалы дают содержания закиси азота, которые различаются между собой на $\approx 3\%$ при случайной погрешности измерений 0,3%. Значения концентрации водяного пара, полученные для пяти различных спектральных интервалов, варьируют в пределах 1,5%. Эти вариации отношений смеси обусловлены различными погрешностями задания параметров тонкой структуры в различных спектральных областях в исходной базе данных HITRAN. При этом оценки случайной компоненты погрешности определения содержания H_2O составляют ≈ 40 ppm (0,3%).

Полученные значения концентрации газов в пробе согласуются со значениями концентраций, характерных для широты Санкт-Петербурга в летний период [12].

Заключение. Исследованы возможности ИК-спектроскопического метода определения концентраций ряда газов в газовых смесях.

На примере определения концентрации CO в газовой смеси продемонстрированы возможности фурье-спектрометра высокого спектрального разрешения.

С помощью фурье-спектрометра высокого разрешения определены концентрации различных газов в пробе атмосферного воздуха. Интерпретация измеренных ИК-спектров поглощения позволила определить концентрацию CO, CH_4, N_2O, CO_2 и H_2O, что хорошо согласуется с литературными данными.

Литература

1. *Кароль И. Л., Розанов В. В., Тимофеев Ю. М.* Газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 240 с.

2. *Кашин Ф. В., Каменоградский Н. Е., Гречко Е. И.* и др. Сравнение различных методик спектроскопических измерений общего содержания метана в атмосфере // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2001. Т. 37, № 3. С. 339–345.

3. *Кондратьев К. Я., Козодеров В. В., Федченко П. П., Топчиев А. Г.* Биосфера: методы и результаты дистанционного зондирования. М.: Наука, 1990. 224 с.

4. *Поберовский А. В.* Наземные измерения ИК-спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением // ОАО. 2010. Т. 23, № 1. С. 56–58.

5. *Поберовский А. В., Макарова М. В., Ракитин А. В.* и др. Изменчивость общих содержаний климатически активных газов по наземным спектроскопическим измерениям с высоким разрешением // Докл. РАН. 2010. Т. 432, № 2. С. 257–259.

6. *Поберовский А. В., Поляков А.В., Тимофеев Ю. М.* Измерения общего содержания фтористого водорода в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга // Изв. РАН. ФАО. 2010. Т. 46, № 2. С. 286–288.

7. *Виролайнен Я. А., Тимофеев Ю. М., Ионов Д. В.* и др. Наземные измерения общего содержания озона ИК-методом // Изв. РАН. ФАО. 2011. Т. 47, № 4. С. 521–532.

8. *Мироненков А. В., Поберовский А. В., Тимофеев Ю. М.* Измерения общего содержания метана спектроскопическим методом вблизи г. Санкт-Петербурга // Изв. РАН. ФАО. 1996. Т. 32, № 4. С. 471–478.

9. Методика интерпретации ИК спектров прозрачности атмосферы. СПбГУ, Кафедра физики атмосферы, лаборатория дистанционного зондирования атмосферы, 1990.

10. The HITRAN Database. URL: http://www.cfa.harvard.edu/hitran/ (дата обращения: 26.05.2013).

11. Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева. URL: http://www.vniim.ru/ (дата обращения: 25.05.2013).

12. 17th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide // World Meteorological Organization. July. 2014. GAW Report № 213. P. 158. URL: http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/documents/Final_GAW_213_web.pdf (дата обращения: 09.09.2014).

Статья поступила в редакцию 2 октября 2014 г.

Контактная информация

Французова Инна Сергеевна — аспирантка; e-mail: innaf007@gmail.com

Поберовский Анатолий Васильевич — кандидат физико-математических наук; e-mail: avpob@troll.phys.spbu.ru

Тимофеев Юрий Михайлович — доктор физико-математических наук, профессор; e-mail: tim@troll.phys.spbu.ru

Имхасин Хамуд Халаф — кандидат физико-математических наук; e-mail: imhasin@gmail.com

Frantsuzova Inna S. — post-graduate student; e-mail: innaf007@gmail.com

Poberovsky Anatoly V. — Candidate of Physics and Mathematics; e-mail: avpob@troll.phys.spbu.ru

Timofeev Yury M. — Doctor of Physics and Mathematics, Professor; e-mail: tim@troll.phys.spbu.ru

Imhasin Hamud Kh. — Candidate of Physics and Mathematics; e-mail: imhasin@gmail.com