

УДК 551.508

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ В АТМОСФЕРЕ

М.М. КУГЕЙКО

Белорусский государственный университет, пр-т Независимости 4, 220030, Минск, Беларусь

Аннотация. Разработан способ определения концентраций парниковых газов на основе измерения спектральных значений коэффициентов поглощения светового излучения. Оценена эффективность и точностные характеристики предлагаемого способа в условиях перекрытия спектральных линий газовой компонент исследуемой среды. Показана возможность создания автоматизированной системы непрерывного мониторинга концентраций водяного пара и углекислого газа в приземном слое атмосферы.

Ключевые слова: парниковые атмосферные газы, парниковый эффект, концентрация паров воды, CO₂, оптические характеристики, регрессионные соотношения.

METHOD FOR DETERMINING GREENHOUSE GAS CONCENTRATIONS IN THE ATMOSPHERE

M.M. KUGEIKO

Belarusian State University, Nezalezhnosti Ave. 4, 220030, Minsk, Belarus

Abstract. A method has been developed for determining the concentrations of greenhouse gases based on measuring the spectral values of the absorption coefficients of light radiation. The efficiency and accuracy characteristics of the proposed method are evaluated under conditions of overlapping spectral lines of the gaseous component of the medium under study. The possibility of creating an automated system for continuous monitoring of water vapor and carbon dioxide concentrations in the surface layer of the atmosphere is shown.

Keywords: atmospheric greenhouse gases, greenhouse effect, water vapor concentration, CO₂, optical characteristics, regression relations.

Введение

Индустриальная деятельность с каждым годом делает все более актуальной проблему охраны окружающей среды, поскольку среди многообразных воздействий человека на природу особое место занимает загрязнение воздушного и водного бассейна. Для достижения прогресса в исследовании окружающей среды необходимо соединение высокого уровня развития науки и техники и понимания важности этой проблемы обществом. Однако только в последние годы стали обращать внимание на ограниченность ресурсов Земли и «хрупкость» баланса экосистемы. Связано это в первую очередь со следующими проблемами, возникшими перед человечеством.

Вблизи земной поверхности в воздухе содержатся различные газы: N₂, O₂, H₂O, CO₂, CH₄, H₂, CO, O₃, N₂O, NO, HNO₃, NH₃, SO₂, H₂S, HCl и т. п. Многие из них можно считать вредными в той или иной мере для людей. При этом некоторые из них влияют на человека непосредственно, например, окись углерода (угарный газ), в то время как механизмы воздействия других оказываются более сложными. Так, хлорфторуглероды (ХФУ), известные под названием фреонов, считались ранее полностью безвредными из-за их химической инертности. Однако последние исследования показали возможность попадания стабильных молекул ХФУ в атмосферу, где под воздействием ультрафиолетовой (УФ) радиации они диссоциируют с образованием свободных атомов хлора, которые участвуют в каталитическом разрушении озона.

Другая долговременная проблема связана с ростом содержания в атмосфере двуокси углерода (CO_2), образующейся в результате сжигания природных видов топлива. Согласно оценкам специалистов, содержание CO_2 в атмосфере в результате деятельности людей увеличилось за последнее столетие на 15%. Важность этой проблемы обусловлена радиационными свойствами газа CO_2 : он прозрачен для излучения видимого диапазона, но относительно непрозрачен для теплового инфракрасного (ИК) излучения, что приводит к так называемому парниковому эффекту. Сущность его в том, что солнечная радиация сравнительно беспрепятственно проходит через атмосферу, в то время как тепловое излучение земной поверхности «захватывается» молекулами CO_2 в атмосфере. Парниковый эффект могут вызывать и другие газы. Например, фреон-11 и фреон-12 при их содержании в атмосфере в количестве нескольких долей от 10^9 (млрд⁻¹) могли бы повысить температуру земной поверхности на 0,9 К. Это обусловлено сильными полосами поглощения данных веществ в спектральном интервале 8–12 мкм, где сосредоточена значительная часть энергии ИК-излучения Земли.

Существует множество методов газового анализа: механические, акустические, тепловые, магнитные, электрохимические, полупроводниковые, масс-спектрометрические, оптические. Все эти методы, как правило, требуют отбора проб. А это, и сложно, и приводит к дополнительным погрешностям определяемых величин. Используются, в основном, для однокомпонентных и бинарных газовых сред [1].

Из оптических методов на практике наибольшее применение получили абсорбционные, базирующиеся на измерении ослабления излучения контролируемой средой. Эти методы, в свою очередь, подразделяются на дисперсионные, требующие спектрального разложения посылаемого излучения и регистрации спектров поглощения, и не дисперсионные, в которых измеряется разность световых потоков, пропущенных через исследуемую среду и нейтральный ослабитель. Недостатком данных методов является сильная зависимость от изменений аппаратных констант приемно-излучающих, регистрирующих блоков измерительной системы, температуры, давления окружающей среды. Требуют использования узкополосных фильтров, высоко монохроматических источников излучения, защиты оптических элементов от загрязнений [1].

С появлением лазеров данные методы получили дополнительные преимущества, поскольку им присущи такие достоинства как высокая концентрационная чувствительность, оперативность, дистанционность, высокое пространственное разрешение. Особо следует выделить среди них метод дифференциального поглощения [2]. Широко используется в средах с возможностью выделения центра и крыла линий поглощения газовых компонент.

Для многокомпонентных сред при перекрытии их спектральных линий используются многоспектральные измерения (устанавливаются комбинации длин волн [2]), требующие решения обратной задачи. При этом задача нахождения концентрации газовых компонент из результатов измерений относится к классу некорректных математических, поскольку решение таких задач может быть неустойчивым по отношению к малым вариациям (погрешностям) измеряемых данных, приводит к большим погрешностям в определении компонентного состава исследуемой газовой смеси.

Задача контроля многокомпонентных газовых сред еще больше усложняется, когда их спектральные линии сильно перекрываются. В этом случае использование выбранных спектральных каналов измерения, соответствующих линиям поглощения исследуемых компонент, требует учета вклада их перекрытия. Ниже рассматривается возможность оперативного определения концентрации парниковых газов в атмосфере с перекрывающимися линиями их поглощения, повышения при этом точности измерений.

Способ определения концентраций парниковых газов в атмосфере

Новый подход к решению обратной задачи оптического зондирования на основе установления регрессионных соотношений между определяемыми параметрами и измеряемыми оптическими характеристиками предложен в [2]. В докладе рассматривается возможности использования данного подхода для определения концентраций водяного пара и

углекислого газа в атмосфере по спектральным измерениям в диапазоне 2650-2850 нм, в котором наиболее сильно перекрываются их линии поглощения. Из оптических методов решения данной задачи наиболее точным является дифференциальный метод, основанный на измерении поглощения на двух длинах волн λ_0 и λ_1 путем последовательного или одновременного пропускания через анализируемую среду зондирующего излучения $I(\lambda_0)$, совпадающего с центром линии поглощения $k(\lambda_0)$ определяемого компонента, и крылом линии поглощения $k(\lambda_1)$. К дестабилизирующим факторам, которые формируют погрешности измерений данного метода, необходимо отнести: нестабильность аппаратных констант приемных и излучающих устройств, вариации содержания сопутствующих компонент в контролируемой аэродисперсной среде и изменения атмосферного давления и температуры.

Регрессионный метод решения обратных задач предполагает, что искомые параметры среды (в частности концентрация газовых компонент) могут быть найдены при помощи некоторой статистической функции от измеряемых оптических характеристик. В настоящей работе в качестве функциональной связи между процентной концентрацией M паров воды и углекислого газа газовых и главными компонентами ζ_i , выделенными из спектральных значений их коэффициентов поглощения $\varepsilon(\lambda_i)$, использовались линейные множественные регрессии

$$M = a + \sum_{i=1}^N b_i \zeta_i, \quad (1)$$

где N – количество главных компонент (ГК), a и b_i – коэффициенты регрессии, вычисляемые на основе выборки с использованием метода наименьших квадратов. Приведённые в работе результаты получены для двух ГК.

Главные компоненты представляют собой линейную комбинацию из коэффициентов поглощения в интервале 2670-2850 нм с шагом 20 нм. Множители c_{ij} при коэффициентах поглощения c_{ij} приведены в таблице 1, где

$$\zeta_i = \sum_{j=1}^{\Delta\lambda/20} c_{ij} \varepsilon(\lambda_j), \quad (2)$$

$\Delta\lambda/20 = 10$. Коэффициенты a и b_i приведены в таблице 2.

Таблица 1. Множители при коэффициентах поглощения для главных компонент ζ_i .

	Длина волны	Множители для 1-ой главной компоненты	Множители для 2-ой главной компоненты		Длина волны	Множители для 1-ой главной компоненты	Множители для 2-ой главной компоненты
j	λ_j , нм	c_{1j}	c_{2j}	j	λ_j , нм	c_{1j}	c_{2j}
1	2670	0,3087	0,3369	6	2770	0,3193	-0,3072
2	2690	0,3659	-0,0546	7	2790	0,3497	0,1902
3	2710	0,3286	-0,2776	8	2810	0,2524	0,4517
4	2730	0,2667	-0,4274	9	2830	0,3535	0,1685
5	2750	0,3263	0,2853	10	2850	0,2689	-0,4234

Таблица 2. Коэффициенты линейной регрессии (1) для H_2O и CO_2

/	Для H_2O	Для CO_2
a	0,0017	0,0169
b_1	0,1444	0,0254
b_2	-0,0953	0,0476

Для решения задачи было проведено: моделирование спектра поглощения паров воды и углекислого газа (для диапазона вариаций их концентрации соответственно $0.2\% \div 1\%$ и $0.5\% \div 2\%$) используя базу данных HITRAN; расчёт статистических выборок - модельной (обучающей, 2500 состояний) и тестовой (500 состояний) - для построения регрессионных соотношений, связывающих процентное содержание газа в смеси и коэффициент поглощения; выделение главных компонент.

Влияние погрешностей оптических измерений на результат восстановления искомым характеристикам оценивалось на тестовой выборке. При наложении на коэффициенты поглощения погрешности 5% расчетные погрешности определения концентрации паров воды и углекислого газа были $\sim 6\%$.

Функциональная схема системы, реализующая предлагаемый способ, представлена на рис.1. Система содержит источник светового излучения в задаваемом спектральном диапазоне ($\lambda_j - \lambda_i$) видимого или ИК диапазона 1, фотоприемное устройство 2, спектрометр 3 и информационно – измерительный блок 4.

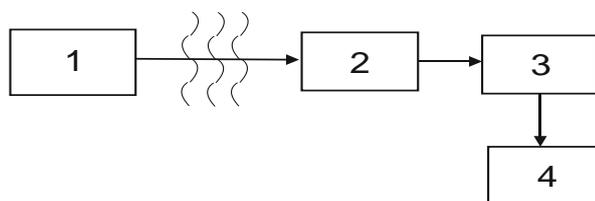


Рис.1. Функциональная схема измерительной системы

Принцип действия системы основан на измерении интенсивности излучения, проходящего через участок исследуемой среды длиной l , на длинах волн λ_n соответствующих значениям $n=1,2,3,\dots, (\lambda_j - \lambda_i) / \Delta\lambda$, где $\Delta\lambda$ – ширина спектрального разрешения или задаваемая ширина спектра, определяющая количество длин волн n , на которых проводится измерения поглощения (в идеальном случае соответствует спектральному разрешению используемого спектрометра 3), $n=1$ – соответствует λ_i , $n=(\lambda_j - \lambda_i) / \Delta\lambda$ соответствует λ_j . Задаваемый спектральный диапазон ($\lambda_j - \lambda_i$) источника излучения 1 должен включать линии поглощения компонентов анализируемой смеси газов. Информационно-измерительный блок 4, выполненный на базе микропроцессора, управляет процессом измерения и обрабатывает измерительную информацию относительно определяемых параметров контролируемой газовой смеси.

Заключение

Таким образом, определение концентраций компонентного состава газовых смесей включает нахождение главных компонент для величин спектрального поглощения и определения концентрации на основе регрессионного соотношения (1), соответствующего температуре и давлению в смеси в момент проведения измерений или же задаваемому диапазону их значений. При этом для интерпретации измерительной информации не требуется выполнения каких-либо условий или использования дополнительной информации о состоянии исследуемой среды, использования калибровочных сравнительных моделей, устанавливаемых заранее эмпирически (экспериментально), применения методов решения некорректных обратных задач. Появляется устойчивость к погрешностям определения величин поглощения (установление связей между концентрацией и измеряемыми параметрами осуществляется с учетом погрешностей измерительной аппаратуры).

Список литературы

1. Фираго В.А., Манах И.С., Вуйцик В. Контроль газового состава сред методами лазерной и светодиодной абсорбционной спектроскопии. Мн.: Акад. Упр. при Президенте Республики Беларусь, 2006. 303 с.
2. Кугейко М.М., Лысенко С.А. Лазерная спектрофелометрия аэродисперсных сред. Минск: БГУ, 2012. 208 с.