

УДК 681.785.5:535.375.56

© Д. В. Петров, И. И. Матросов, А. Р. Зарипов, 2019

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

В работе продемонстрированы возможности определения концентрации диоксида углерода в атмосферном воздухе с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Предельная чувствительность метода, реализованного с помощью разработанного КР-газоанализатора, составила единицы ppm. Показаны пути ее улучшения и перспективы применения КР-газоанализа для одновременного мониторинга концентраций всех парниковых газов.

Кл. сл.: газоанализ, атмосферный воздух, диоксид углерода, спектроскопия комбинационного рассеяния света

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид углерода (CO_2) является важным парниковым газом в атмосфере Земли, который оказывает большое воздействие на теплообмен планеты с окружающим пространством. Несмотря на то что его концентрация в атмосфере имеет суточные и сезонные вариации, его среднегодовая концентрация на протяжении последних двух столетий стабильно растет, что связано как с природными, так и с антропогенными факторами. В связи с этим информация об уровне концентрации CO_2 в атмосферном воздухе имеет большое значение как в области охраны окружающей среды, так и при разработке моделей, используемых в прогнозировании изменений климата.

На сегодняшний день существуют различные методы измерения концентрации CO_2 в атмосферном воздухе. Среди них — электрохимический [1], газовая хроматография [2], масс-спектрометрия [3], фурье-спектроскопия [4], спектроскопия затухания света в резонаторе (CRDS) [5], недисперсионная ИК-спектроскопия (NDIR) [6]. Сенсоры на основе NDIR являются наиболее распространенными ввиду их простоты и относительно низкой стоимости. Однако данный метод требует частых калибровок, что не позволяет использовать данный прибор в автономном режиме [5].

На данный момент ввиду появления высокочувствительных детекторов и мощных малогабаритных лазеров развивается газоанализ, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Суть данного метода заключается

в рассеянии молекулами среды возбуждающего лазерного излучения на частотах, соответствующих их внутреннему строению. Возможности данного метода продемонстрированы в задачах диагностики состава природного газа [7, 8], биогаза [9], выдыхаемого воздуха [10, 11]. Основным достоинством спектроскопии КР является возможность одновременной регистрации всех молекулярных компонентов газовой среды (включая гомоядерные двухатомные молекулы, такие как N_2 , O_2 , H_2 и т.д.), концентрация которых превышает порог чувствительности аппаратуры. Помимо этого, данный метод обладает высокой селективностью, а сигналы КР, в отличие от абсорбционной спектроскопии, линейно зависят от концентрации.

Целью данной работы являлось исследование возможности применения спектроскопии КР для измерения концентрации CO_2 в атмосферном воздухе.

КР-ГАЗОАНАЛИЗАТОР

Для определения содержания CO_2 в атмосферном воздухе был использован КР-газоанализатор, который ранее был использован для определения состава природного газа [7]. Суть его работы заключается в следующем. Излучение от непрерывного лазера с выходной мощностью 2 Вт на длине 532 нм направляется внутрь кюветы, наполненной анализируемой газовой средой. Возникающее в результате их взаимодействия рассеянное излучение под углом 90° к направлению распространения лазерного луча собирается парой линзовых объек-

тивов с относительным отверстием $f / 1.8$ ($f = 50$ мм). Для получения спектра используется малогабаритный спектрометр МКР-2 [12], обеспечивающий одновременную регистрацию спектра в диапазоне $200\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ с разрешением $\sim 6\text{ см}^{-1}$ при щели 40 мкм. В качестве детектора используется ПЗС-матрица Hamamatsu S10141 (2048×256 пикселей), работающая в режиме ПЗС-линейки за счет вертикального биннинга зарядов. В дополнение к этому для увеличения интенсивности сигналов КР анализируемая проба атмосферного воздуха сжималась до давления 25 атм с помощью малогабаритной безмасляной пневматической помпы [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные исследования проводились в ИМКЭС СО РАН (г. Томск) в течение 5 дней в июне. Отбор проб атмосферного воздуха осуществлялся в отдалении от автомобильных дорог на высоте 5 м над поверхностью, на которой не было травы и деревьев. Измерения проводились

два раза в день в 6.00 и в 16.00, поскольку приблизительно в это время концентрация CO_2 в атмосферном воздухе достигала своих минимальных и максимальных значений. Время экспозиции каждого спектра составляло 2000 с (сумма 2000 кадров по 1 с). В это же время концентрация CO_2 измерялась с помощью сертифицированного CRDS-газоанализатора LGR 907-0010 посредством усреднения измерений за 10 мин.

На рис. 1 приведен один из полученных спектров КР атмосферного воздуха. Основную часть спектра занимают фундаментальные колебательные полосы азота (N_2) и кислорода (O_2), имеющие максимумы на 2329 см^{-1} и 1555 см^{-1} соответственно (рис. 2). Важно отметить, что при используемой величине экспозиции сигнал КР Q-ветви азота диапазона используется фотоприемника и поэтому ее интенсивность "обрезана". Спектр КР диоксида углерода (CO_2) представляет собой ферми-дублет с максимумами на 1285 см^{-1} и 1388 см^{-1} , являющийся результатом взаимодействия полосы ν_1 и обертона $2\nu_2$.

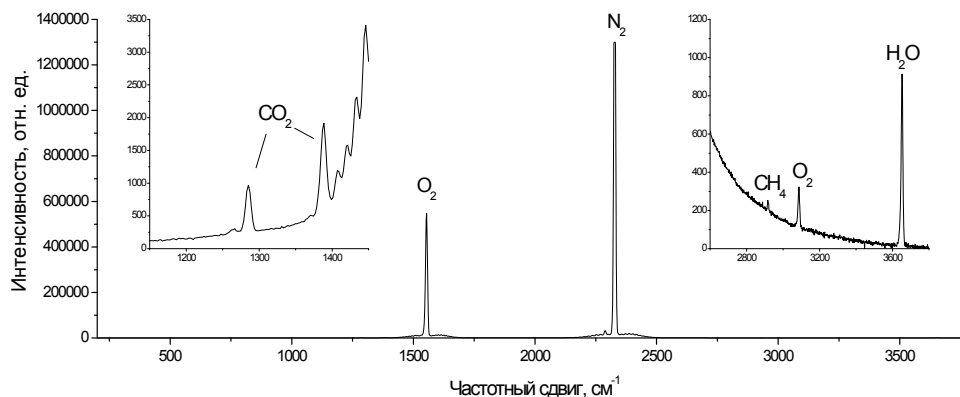


Рис. 1. Спектр КР атмосферного воздуха

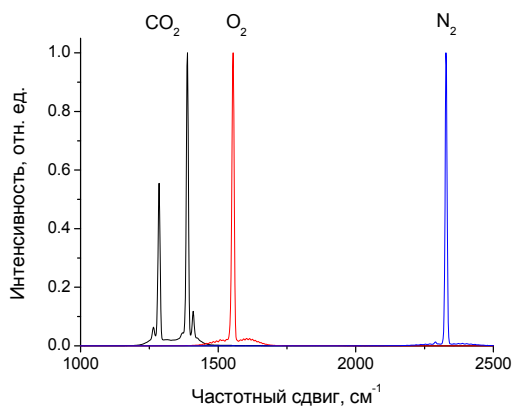


Рис. 2. Спектры КР основных компонентов атмосферного воздуха

В данной работе мы будем идентифицировать данные полосы согласно [14], т.е. полоса с меньшим частотным сдвигом (1285 см^{-1}) — ν_1 , а с большим (1388 см^{-1}) — $2\nu_2$. Также в полученных спектрах явно видны фундаментальные колебательные полосы ν_1 паров воды (H_2O) и метана (CH_4) с максимумами на 3652 см^{-1} и 2917 см^{-1} соответственно.

Для определения концентраций был использован метод разложения зарегистрированных спектров атмосферного воздуха на спектры азота, кислорода и диоксида углерода. Суть данного метода заключается в следующем.

Сигналы КР газовой среды, зарегистрированные k столбцами ПЗС-матрицы газоанализатора могут быть представлены в виде

$$\begin{cases} I^{(1)} = a_1 I_1^{(1)} + a_2 I_2^{(1)} + \dots + a_i I_i^{(1)}, \\ I^{(2)} = a_1 I_1^{(2)} + a_2 I_2^{(2)} + \dots + a_i I_i^{(2)}, \\ \dots \\ I^{(k)} = a_1 I_1^{(k)} + a_2 I_2^{(k)} + \dots + a_i I_i^{(k)}, \end{cases} \quad (1)$$

где a_i — вклад i -го компонента газовой среды в сигнал $I^{(k)}$, а $I_i^{(k)}$ — сигнал КР этого же отдельного компонента в чистом виде, который был зарегистрирован ранее k -м столбцом ПЗС-матрицы. Поскольку количество уравнений k значительно превышает число определяемых компонентов, то данная система уравнений является переопределенной и ее решение проводится методом

наименьших квадратов. Относительные концентрации N_i определяются посредством нормировки полученных значений a_i на 100%, принимая во внимание калибровочные коэффициенты K_i , которые включают конструктивные параметры газоанализатора, мощность лазера и концентрацию молекул в эталонном спектре

$$N_i = \frac{K_i a_i}{\sum_{i=1}^m K_i a_i} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Основным преимуществом данного метода является корректное выделение интенсивности одного компонента на фоне другого, а также возможность использования большого количества аналитических точек спектра.

Для реализации данного метода были получены спектры КР чистого азота, кислорода и диоксида углерода при давлении 25 атм. При этом непосредственно разложение спектра в соответствии с (1) проводилось в диапазоне $1200\text{--}2307\text{ см}^{-1}$. Это обусловлено тем, что был исключен неинформативный участок спектра $< 1200\text{ см}^{-1}$, Q-ветвь N_2 , которая находилась в насыщении, а также полосы паров воды для имитации анализа сухого воздуха.

Полученные результаты приведены на рис. 3. Отметим, что до проведения серии измерений требуемые калибровочные коэффициенты были получены с помощью регистрации спектра КР эталонной газовой смеси с концентрацией CO_2 в атмосферном воздухе, равной 400 ± 1 ppm.

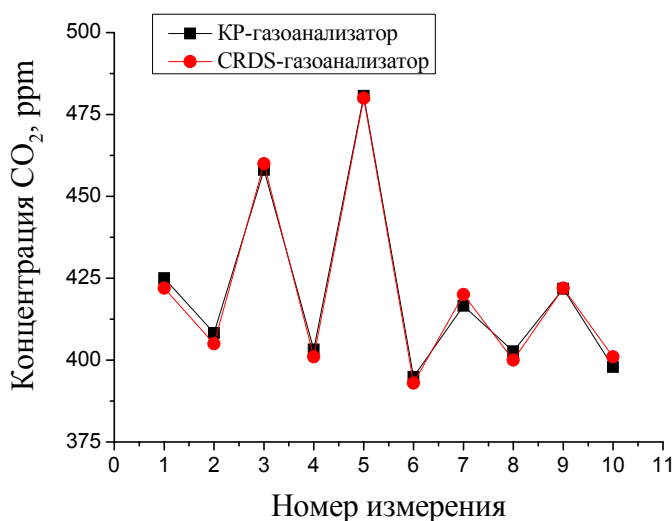


Рис. 3. Динамика изменения концентрации диоксида углерода, определенная двумя газоанализаторами

Оценим величину предельной концентрации, которая может быть определена с помощью разработанного КР-газоанализатора. Очевидно, что данная величина для различных молекул разная и в первую очередь зависит от величины сечения рассеяния. В случае сигналов с очень малой интенсивностью и отсутствия наложения полос других компонентов предельная определяемая концентрация N_{lim}^x для газа x будет зависеть от его сечения σ^x и величины шумового сигнала δ . Таким образом, посредством использования величины интенсивности зарегистрированного сигнала I полосы КР с сечением рассеяния σ , соответствующей компоненту с концентрацией N , N_{lim}^x может быть оценена как

$$N_{\text{lim}}^x \sim \frac{N\delta\sigma}{I\sigma^x}. \quad (7)$$

В нашем случае при регистрации эталонного спектра КР газовой среды с концентрацией CO_2 $N = 400$ ppm, учитывая сечения рассеяния различных полос, было установлено, что при использовании полосы ν_1 для определения концентрации CO_2 , $N_{\text{lim}}^{\text{CO}_2(\nu_1)} \approx 3.5$ ppm, а при использовании более интенсивной полосы $2\nu_2$ $N_{\text{lim}}^{\text{CO}_2(2\nu_2)} \approx 2.2$ ppm. Отметим, что эти значения близки к полученным величинам отклонений концентраций. В свою очередь ввиду большего сечения рассеяния для CH_4 предельно определяемая концентрация $N_{\text{lim}}^{\text{CH}_4(\nu_1)} \approx 0.28$ ppm. Это означает, что вариации концентрации метана в атмосферном воздухе больше данной величины могут быть также зафиксированы с помощью КР-газоанализатора.

Очевидно, что для улучшения метрологических характеристик КР-газоанализатора, а также для расширения его потенциала необходимо увеличение чувствительности. С одной стороны, это может быть реализовано посредством использования детектора, обладающего более низким уровнем шумов. С другой стороны, интенсивность сигналов КР может быть увеличена за счет увеличения интенсивности возбуждающего излучения в рассеивающем объеме. Это может быть обеспечено посредством использования лазера с большей выходной мощностью либо посредством использования специальных многопроходных оптических систем. Пример такой системы был продемонстрирован в работе [15], где было получено 20-кратное увеличение интенсивности сигналов. Очевидно, что данные методы могут быть использованы одновременно, в результате чего их действия окажут мультипликативный эффект. Так, например, при увеличении мощности лазера до 10 Вт и использовании многопроходной оптической сис-

темы, создающей 20-кратное увеличение интенсивности, будет обеспечено ~100-кратное увеличение интенсивности сигналов КР. Это означает, что для многих газовых компонентов, чьи сечения рассеяния сопоставимы с CH_4 или превышают их, предельная чувствительность будет достигать единиц ppb, а погрешность измерения CO_2 будет составлять доли ppm. В свою очередь данная величина чувствительности открывает возможность использования КР-газоанализа в области контроля состава атмосферного воздуха на уровне фоновых концентраций многих загрязняющих компонентов. Помимо этого, в зависимости от требуемых задач такая величина чувствительности позволит либо отказать от предварительного сжатия анализируемой среды, либо существенно уменьшить время одного анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрированы возможности определения вариаций концентрации диоксида углерода в атмосферном воздухе с помощью спектроскопии КР. Отклонения полученных значений от опорных данных не превышали 3 ppm, что соответствует предельно определяемой концентрации диоксида углерода, которую обеспечивает разработанная модификация КР-газоанализатора. При увеличении чувствительности измерений погрешность измерений будет снижена, а также откроется возможность одновременного контроля и других парниковых газов в атмосферном воздухе. Мы полагаем, что в ближайшем будущем за счет своей универсальности КР-газоанализаторы найдут свое применение как в области экологического мониторинга, так и в производственном секторе для оптимизации технологических процессов, связанных с газовыми средами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller P., Ferkel H., Zweigacker K., Naser J., Meyer J.-U., Riehemann W. The application of nanocrystalline BaTiO-composite films as CO_2 -sensing layers // *Sensors Actuators B*. 1999. Vol. 57, no. 1-3. P. 39-46. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00151-3
2. Pascale R., Caivano M., Buchicchio A., Mancini I.M., Bianco G., Caniani D. Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system // *J. of Chromatography A*. 2017. Vol. 1480. P. 62-69. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.11.024
3. Verkouteren R.M., Dorko W.D. High-accuracy gas analysis via isotope dilution mass spectrometry: carbon dioxide in air // *Anal. Chem*. 1989. Vol. 61, no. 21. P. 2416-2422. DOI: 10.1021/ac00196a019

4. *Esler M.B., Griffith D.W.T., Wilson S.R., Steele L.P.* Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. Simultaneous analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air // *Anal. Chem.* 2000. Vol. 72, no. 1. P. 206–215. DOI: 10.1021/ac9905625
5. *Crosson E.R.* A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor // *Appl. Phys. B.* 2007. Vol. 92, no. 3. P. 403–408. DOI: 10.1007/s00340-008-3135-y
6. *Pandey S.K., Kim K.H.* The relative performance of NDIR-based sensors in the near real-time analysis of CO₂ in air // *Sensors.* 2007. Vol. 7, no. 9. P. 1683–1696. DOI: 10.3390/s7091683
7. *Булдаков М.А., Королев Б.В., Матросов И.И., Петров Д.В., Тихомиров А.А.* СКР-газоанализатор состава природного газа // *Ж. прикл. спектроск.* 2013. Т. 80, № 1. С. 128–132.
8. *Sharma R., Poonacha S., Bekal A., Vartak S., Weling A., Tilak V., Mitra C.* Raman analyzer for sensitive natural gas composition analysis // *Opt. Eng.* 2016. Vol. 55, no. 10. P. 104103. DOI: 10.1117/1.OE.55.10.104103
9. *Eichmann S.C., Kiefer J., Benz J., Kempf T., Leipertz A., Seeger T.* Determination of gas composition in a biogas plant using a Raman-based sensor system // *Meas. Sci. Technol.* 2014. Vol. 25, no. 7. P. 075503. DOI: 10.1088/0957-0233/25/7/075503
10. *Hanf S., Keiner R., Yan D., Popp J., Frosch T.* Fiber-enhanced raman multigas spectroscopy: a versatile tool for environmental gas sensing and breath analysis // *Anal. Chem.* 2014. Vol. 86. P. 5278–5285.
11. *Chow K.K., Short M., Lam S., McWilliams A., Zeng H.* A Raman cell based on hollow core photonic crystal fiber for human breath analysis // *Med. Phys.* 2014. Vol. 41, no. 9. P. 092701. DOI: 10.1118/1.4892381
12. *Петров Д.В., Матросов И.И., Сединкин Д.О., Тихомиров А.А.* Эффективный спектральный прибор для спектроскопии комбинационного рассеяния света // *Оптика атмосферы и океана.* 2015. Т. 28, № 08. С. 756–760. DOI: 10.15372/AOO20150813
13. *Петров Д.В., Матросов И.И., Тихомиров А.А.* Высокочувствительный СКР-спектрометр газовых сред // *Ж. прикл. спектроск.* 2015. Т. 82, № 1. С. 124–128.
14. *Howard-Lock H.E., Stoicheff B.P.* Raman intensity measurements of the Fermi Diad $\nu_1, 2\nu_2$ in ¹²CO₂ and ¹³CO₂ // *J. mol. spectrosc.* 1971. Vol. 37, no. 2. P. 321–326. DOI: 10.1016/0022-2852(71)90302-X
15. *Petrov D.V.* Multipass optical system for a Raman gas spectrometer // *Applied Optics.* 2016. Vol. 55, no. 33. P. 9521–9525. DOI: 10.1364/AO.55.009521

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск

Контакты: *Петров Дмитрий Витальевич,*
dpetrov@imces.ru

Материал поступил в редакцию 28.06.2018

THE APPLICATION OF RAMAN SPECTROSCOPY TO CONTROL THE CARBON DIOXIDE CONCENTRATION IN THE ATMOSPHERIC AIR

D. V. Petrov, I. I. Matrosov, A. R. Zaripov

Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Tomsk, Russia

The possibility of determination of carbon dioxide concentration in atmospheric air using Raman spectroscopy has been demonstrated. The sensitivity of the method realized with the help of the developed Raman gas analyzer was on level of ppm units. The ways of its improvement and perspectives of using Raman gas analysis for simultaneous monitoring of concentrations of all greenhouse gases are shown.

Keywords: gas analysis, atmospheric air, carbon dioxide, Raman spectroscopy

REFERENCES

1. Keller P., Ferkel H., Zwiackner K., Naser J., Meyer J.-U., Riehemann W. The application of nanocrystalline BaTiO₃-composite films as CO₂-sensing layers. *Sensors Actuators B*, 1999, vol. 57, no. 1-3, pp. 39–46. DOI: 10.1016/S0925-4005(99)00151-3
2. Pascale R., Caivano M., Buchicchio A., Mancini I.M., Bianco G., Caniani D. Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system. *J. of Chromatography A*, 2017, vol. 1480, pp. 62–69. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.11.024
3. Verkouteren R.M., Dorko W.D. High-accuracy gas analysis via isotope dilution mass spectrometry: carbon dioxide in air. *Anal. Chem.*, 1989, vol. 61, no. 21, pp. 2416–2422. DOI: 10.1021/ac00196a019
4. Esler M.B., Griffith D.W.T., Wilson S.R., Steele L.P. Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. Simultaneous analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air. *Anal. Chem.*, 2000, vol. 72, no. 1, pp. 206–215. DOI: 10.1021/ac9905625
5. Crosson E.R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor. *Appl. Phys. B*, 2007, vol. 92, no. 3, pp. 403–408. DOI: 10.1007/s00340-008-3135-y
6. Pandey S.K., Kim K.H. The relative performance of NDIR-based sensors in the near real-time analysis of CO₂ in air. *Sensors*, 2007, vol. 7, no. 9, pp. 1683–1696. DOI: 10.3390/s7091683
7. Buldakov M.A., Korolev B.V., Matrosov I.I., Petrov D.V., Tihomirov A.A. [ICR gas analyzer of composition of natural gas]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of applied spectroscopy], 2013, vol. 80, no. 1, pp. 128–132. (In Russ.).
8. Sharma R., Poonacha S., Bekal A., Vartak S., Weling A., Tilak V., Mitra C. Raman analyzer for sensitive natural gas composition analysis. *Opt. Eng.*, 2016, vol. 55, no. 10, pp. 104103. DOI: 10.1117/1.OE.55.10.104103
9. Eichmann S.C., Kiefer J., Benz J., Kempf T., Leipertz A., Seeger T. Determination of gas composition in a biogas plant using a Raman-based sensor system. *Meas. Sci. Technol.*, 2014, vol. 25, no. 7, pp. 075503. DOI: 10.1088/0957-0233/25/7/075503
10. Hanf S., Keiner R., Yan D., Popp J., Frosch T. Fiber-enhanced raman multigas spectroscopy: a versatile tool for environmental gas sensing and breath analysis. *Anal. Chem.*, 2014, vol. 86, pp. 5278–5285.
11. Chow K.K., Short M., Lam S., McWilliams A., Zeng H. A Raman cell based on hollow core photonic crystal fiber for human breath analysis. *Med. Phys.*, 2014, vol. 41, no. 9, pp. 092701. DOI: 10.1118/1.4892381
12. Petrov D.V., Matrosov I.I., Sedinkin D.O., Tihomirov A.A. [Effective spectral device for Raman spectroscopy]. *Optika atmosfery i okeana* [Atmospheric and oceanic optics], 2015, vol. 28, no. 08, pp. 756–760. DOI: 10.15372/AOO20150813 (In Russ.).
13. Petrov D.V., Matrosov I.I., Tihomirov A.A. [Highly sensitive ICR spectrometer of gaseous fluids]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of applied spectroscopy], 2015, vol. 82, no. 1, pp. 124–128. (In Russ.).
14. Howard-Lock H.E., Stoicheff B.P. Raman intensity measurements of the Fermi Diad ν_1 , $2\nu_2$ in ¹²CO₂ and ¹³CO₂. *J. mol. spectrosc.*, 1971, vol. 37, no. 2, pp. 321–326. DOI: 10.1016/0022-2852(71)90302-X
15. Petrov D.V. Multipass optical system for a Raman gas spectrometer. *Applied Optics*, 2016, vol. 55, no. 33, pp. 9521–9525. DOI: 10.1364/AO.55.009521

Contacts: *Petrov Dmitriy Vitalievitch*,
dpetrov@imces.ru

Article received by the editorial office 28.06.2018