УДК.551.510

В.А. Капитанов, Ю.Н. Пономарев, В.И. Тырышкин

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТМОСФЕРНОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В АКВАТОРИЯХ СЕВЕРНЫХ МОРЕЙ И АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

Описан серийный газоанализатор ГИАМ-15, усовершенствованный с целью автоматизации процессов измерения, калибровки и обработки данных. Представлены результаты измерения концентрации CO₂ в атмосфере с помощью описываемого газоанализатора в ходе 37-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш».

Исследование концентрации CO_2 в атмосфере приобретает все большее значение в связи с угрозой дальнейшего развития парникового эффекта. Полученные к настоящему моменту времени данные [1] показывают, что временные и пространственные вариации концентрации CO_2 в атмосфере могут быть велики. Автономные измерения фоновых концентраций CO_2 в атмосфере являются актуальной задачей, учитывая то обстоятельство, что структура полей концентраций CO_2 в труднодоступных районах (континенты, горные области, Северный Ледовитый океан) изучена явно недостаточно.

В Международной геосферно-биосферной программе (МГБП) предусмотрено проведение комплексных исследований глобального газообмена между океаном и атмосферой, в т.ч. изучение динамики концентрации CO₂ и обмена CO₂ между биосферой, атмосферой и океаном.

В настоящем сообщении приводятся описание аппаратуры и результаты измерений концентрации CO₂, выполненные на борту НИС «Академик Мстислав Келдыш» в августе–октябре 1995 г.

Основными приборами для регулярных измерений концентрации CO_2 на фоновых станциях являются недисперсионные оптико-акустические газоанализаторы типа URAS, UNOR, LIRA и т.п., к ним же относится и газоанализатор ГИАМ-15, используемый нами. На наш взгляд, приборы этого типа имеют некоторые недостатки, связанные с постоянной необходимостью «настройки нуля» и «калибровки». Это означает, во-первых, обязательное наличие при каждом анализаторе баллонов, по крайней мере, с двумя поверочными газами, «нулевым» газом и смесью CO_2 в N_2 (газовый эталон), а также проведение сложной многоступенчатой процедуры градуировки [2]. Во-вторых, «настройка нуля» и «калибровка» предполагают, согласно техническим описаниям приборов, обязательное вмешательство оператора и ручную подстройку нуля и коэффициента усиления прибора в соответствии с его показаниями и значениями концентраций эталонных газов.

С целью исключения вмешательства оператора и автоматизации процессов измерения, калибровки и обработки данных была изменена электронная схема серийного газоанализатора ГИАМ-15, введены дополнительные АЦП и микроконтроллер, подключена ЭВМ. Разработано программное обеспечение, состоящее из программ калибровки, автоматического измерения концентрации и первичной обработки информации, которое позволяет выполнить:

- измерение и вычисление калибровочных постоянных;

- запуск на заданное время насоса, прокачивающего воздух через газоанализатор;

- прием данных от газоанализатора посредством микроконтроллера;

- вычисление значения концентрации;
- запись полученного значения концентрации и времени измерения в файл;
- повторные измерения через заданный промежуток времени.

В газоанализаторе использован оптико-акустический метод анализа газа, основанный на измерении поглощения энергии в ИК-области спектра [3].

Экспериментальные исследования атмосферного углекислого газа

Прибор построен по дифференциальной оптической схеме. Поток ИК-энергии поступает в два оптических канала – рабочий и сравнительный. Оба потока поочередно прерываются обтюратором. В рабочем канале поток излучения проходит рабочую камеру и поступает в один из лучеприемных цилиндров мерной камеры. В сравнительном канале поток излучения проходит сравнительную камеру и поступает в другой лучеприемный цилиндр мерной камеры. Через рабочую камеру непрерывно проходит анализируемая газовая смесь, а сравнительная камера заполнена не поглощающим ИК-энергию газом – азотом.

Приемником ИК-излучения является конденсаторный микрофон, помещенный в мерную камеру, заполненную смесью CO₂ в N₂, что обеспечивает избирательность анализа. Колебания температуры и давления, возникающие в газе, заполняющем приемник ИК-излучения, при облучении его прерывистым потоком радиации, воспринимаются конденсаторным микрофоном.

В случае, если потоки ИК-излучения, поступающие в лучеприемные цилиндры, равны, т.е. в анализируемом газе не содержится измеряемого компонента, мембрана конденсаторного микрофона, воспринимающего сумму давлений, возникающих в лучеприемных цилиндрах, будет находиться в покое.

Если поток ИК-излучения, поступающий в один из лучеприемных цилиндров, окажется меньшим (за счет поглощения в рабочей камере части излучения, соответствующей спектру поглощения CO₂), то в камере появится переменная составляющая изменения давления газа, величина которой будет зависеть от степени поглощения излучения в рабочей камере.

Колебания конденсаторного микрофона в мерной камере преобразуются в переменное напряжение, которое после предварительного усиления и синхронного детектирования измеряется и передается ЭВМ с помощью микроконтроллера.

Амплитуда *P* возникающих колебаний мембраны конденсаторного микрофона будет зависеть от концентрации CO₂ в анализируемой смеси и может быть записана в виде

$$P = K_{\rm vnp}(\Phi_0 - \Phi) = K_{\rm vnp}\Phi_0(1 - \exp(-A_v \, lc)) = K_{\rm vnp}\Phi_0((A_v l)c - 1/2 \, (A_v l)^2 \, c^2), \quad A_v lc \ll 1, \tag{1}$$

где K_{vnp} – интегральная чувствительность; Φ_0 , Φ – потоки излучения, прошедшие сравнительную и измерительные камеры; c, A_v – концентрация и функция поглощения анализируемого газа; l – длина измерительной камеры.

Измеряемый после предварительного усиления и синхронного детектирования сигнал

$$U = D + K(Ac - 1/2 A^2 c^2),$$
(2)

где D – дрейф нуля оптического и электронного трактов; $K = K_{yc} K_{vnp} \Phi_0$; K_{yc} – линейный коэффициент передачи электронного тракта; $A = A_v l$ и концентрация анализируемого газа

$$c = [KA - \sqrt{(KA)^2 - 2KA^2(U - D)}]/(KA^2).$$
(3)

Необходимые для вычисления *с* значения калибровочных постоянных *D*, *K* и *A* можно получить, регистрируя сигналы U_0 , U_1 , U_2 при использовании эталонных смесей с заданными концентрациями анализируемого газа, а именно, c = 0; $c_1 = 0.5c_{\text{max}}$, $c_2 = 0.9c_{\text{max}}$, и решая систему уравнений (2). Следует отметить, что постоянные *D* и *K* могут меняться во время работы и должны измеряться, по крайней мере, раз в течение 24 ч работы прибора и для их определения в дальнейшем достаточно использования только двух калибровочных смесей (c = 0; $c = (0, 5 - 0.9) c_{\text{max}}$). Что же касается постоянной $A = A_v I$, то она определяется только один раз, так как равна произведению двух неизменяющихся постоянных: функции поглощения анализируемого газа и длины рабочей камеры. (Рассмотренная выше методика может быть применена, вообще говоря, независимо для определения функции поглощения молекул при использовании спектрофотометрической методики с широкополосными источниками).

Измерения фоновых концентраций CO₂ и концентраций CO₂ вблизи природных и антропогенных источников были выполнены в ходе рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш», маршрут движения которого представлен на рис. 1. Измерения концентрации углекислого газа проводились непрерывно, через один час, в течение всего времени экспедиции. Влияние выхлопной трубы судна исключалось тщательным выбором места для забора воздуха и выбраковкой резких выбросов концентрации в измерениях. Забор воздуха производился на уровне 15 м от воды. Результаты измерений представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 изображено изменение концентрации CO₂ вдоль пути следования судна, каждая точка – это среднее за день значе-678 **В.А. Капитанов, Ю.Н. Пономарев, В.И. Тырышкин** ние концентрации CO₂. На рис. 3 представлен усредненный за несколько суток суточный ход концентрации CO₂ в портовых городах: Роттердам, Галифакс, Копенгаген и в Атлантическом океане (41°44'N, 49°57'W). Вблизи природных и антропогенных источников и стоков CO₂ суточный ход характеризуется обычным повышением концентрации в темное время суток и понижением в светлое, что типично и для измерений на суше [4], а также значительной изменчивостью от суток к суткам, в то время как в условиях, приближенных к фоновым станциям, содержание CO₂ в атмосфере остается стабильным.



Рис. 1. Маршрут движения НИС «Академик Мстислав Келдыш» в 37-м рейсе. *1* – Копенгаген; *2* – Галифакс; *3* – «Титаник» (41°44'N, 49°57'W); *4* – Роттердам



Рис. 2. Среднесуточная концентрация СО2 за время экспедиции. а – август; б – сентябрь; в – октябрь



Рис. 3. Суточный ход концентрации CO₂ в портовых городах и Атлантическом океане. *1* – Роттердам; 2 – Галифакс; *3* – Копенгаген; *4* – Атлантический океан (41°44′N, 49°57′W)

В заключение хотелось бы отметить стабильную работу аппаратуры в течение трех месяцев непрерывной работы в атмосферных условиях, несомненные удобства внесенных в конст-

Экспериментальные исследования атмосферного углекислого газа

рукцию прибора изменений и разработанных алгоритмов. Авторы выражают благодарность сотрудникам «Vampola EK» (Чехия), инж. К. Mlnarnic и V. Baigar за полезные обсуждения проблемы калибровки оптико-акустических газоанализаторов.

1. Шашков А.А., Фабер Е.В. //Труды ГГО. 1991. Вып. 533. С. 122–152.

2. Каменоградский Н.Е., Шашков А.А. //Труды Института экспериментальной метеорологии. 1981. Вып. 10. С. 73–90.

3. Газоанализатор ГИАМ-15. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. АПИ 2.840.065.

4. S i g r i s t M. V., Thony A. //Optical methods in Atmospheric Chemistry. 1992. V. 1715. P. 174–184.

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск

Поступила в редакцию 26 декабря 1995 г.

 $V.A.\ Kapitanov,\ Yu.N.\ Ponomarev,\ V.I.\ Tyryshkin.\ Experimental Study of Atmospheric CO2 over Northern Seas and the Atlantic Ocean.$

The serial gas analyser GIAM-15 was improved to avoid an interference of observer into calibration and to atomate the measurements and data processing. Concentration of atmospheric CO_2 was measured using this gas analyser during the 37-th expedition of the research ship «Academician Mstislav Keldysh».