

УДК 543.42

Исследование методов лазерной спектроскопии и разработка высокочувствительных лазерных газоанализаторов

В. П. Андрианов, К. В. Бандуркин, О. М. Брехов, А. Н. Волгин, Г. Н. Игнатьев

ВАСИЛИЙ ПЕТРОВИЧ АНДРИАНОВ — старший научный сотрудник НИИ импульсной техники Министерства по атомной энергии. Область научных интересов: приборостроение, неразрушающий контроль материалов.

КОНСТАНТИН ВЛАДИМИРОВИЧ БАНДУРКИН — инженер НИИ импульсной техники Министерства по атомной энергии. Область научных интересов: приборостроение, системное программирование.

ОЛЕГ МИХАЙЛОВИЧ БРЕХОВ — старший научный сотрудник НИИ импульсной техники Министерства по атомной энергии. Область научных интересов: лазерное приборостроение.

АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ ВОЛГИН — ведущий научный сотрудник НИИ импульсной техники Министерства по атомной энергии. Область научных интересов: приборостроение, приборы контроля несанкционированного доступа.

ГЕОРГИЙ НИКОЛАЕВИЧ ИГНАТЬЕВ — кандидат технических наук, начальник отдела НИИ импульсной техники Министерства по атомной энергии. Область научных интересов: приборостроение.

115304 Москва, Луганская ул., д. 9, НИИ импульсной техники Министерства по атомной энергии, тел. (095)321-43-83, E-mail avp@ript.in.ru

Необходимость в постоянном контроле за содержанием в воздухе большого числа поллютантов на значительных территориях при разумных затратах материальных и трудовых средств ставит задачу оснащения службы экологического контроля газоанализаторами, которые должны удовлетворять следующим требованиям:

- порог обнаружения на уровне предельно допустимых концентраций анализируемых веществ;
- высокая избирательность;
- многокомпонентность анализа по ряду поллютантов;
- высокое быстродействие, обеспечивающее возможность работы прибора в движении и сравнительно быструю его реакцию на превышение заданного уровня концентраций;
- непрерывность измерений в течение нескольких часов, позволяющая получать информацию об экологическом состоянии обширных территорий.

Существующие методы детектирования газов можно условно разделить на несpectроскопические и spectроскопические (оптические). Достоинства и недостатки основных несpectроскопических методов с точки зрения их применения для анализа газовых примесей сложного состава в воздухе рассмотрены в работе [1].

Современные spectроскопические методы, прогресс которых определяется использованием лазеров с их уникальными характеристиками [2], наиболее полно обеспечивают указанные выше требования относительно быстродействия, чувствительности, селективности и

непрерывности анализа. В большинстве случаев для анализа загрязнения воздуха spectроскопическими методами используется средняя инфракрасная (ИК) область спектра, где сосредоточены основные колебательные полосы подавляющего большинства молекул. Видимая и ультрафиолетовая области в этом отношении менее информативны.

Особое место в семействе ИК лазерных газоанализаторов занимают приборы с CO₂-лазерами. Эти лазеры долговечны, надежны и просты в эксплуатации и позволяют детектировать более 100 газов [3—6]. Настоящая статья посвящена разработке газоанализаторов в рамках проекта МНТЦ с использованием двух spectроскопических методов детектирования газов: оптоакустического и прямого абсорбционного.

Оптоакустический метод

В основе оптоакустического метода лежит регистрация звуковой волны, возбуждаемой в газе при поглощении модулированного по амплитуде лазерного излучения в резонансной оптоакустической ячейке. Изменение звукового спектра волны, пропорциональное удельной поглощенной мощности, регистрируется микрофоном.

Для изучения возможности измерения малых концентраций газов этим методом были проведены исследования на лабораторном стенде, включающем следующие основные устройства: 1) волноводный CO₂-лазер для генерации модулированного излучения в диапазоне длин волн 9—11 мкм с узлом перестройки длины волны на базе дифракционной решетки; 2) резо-

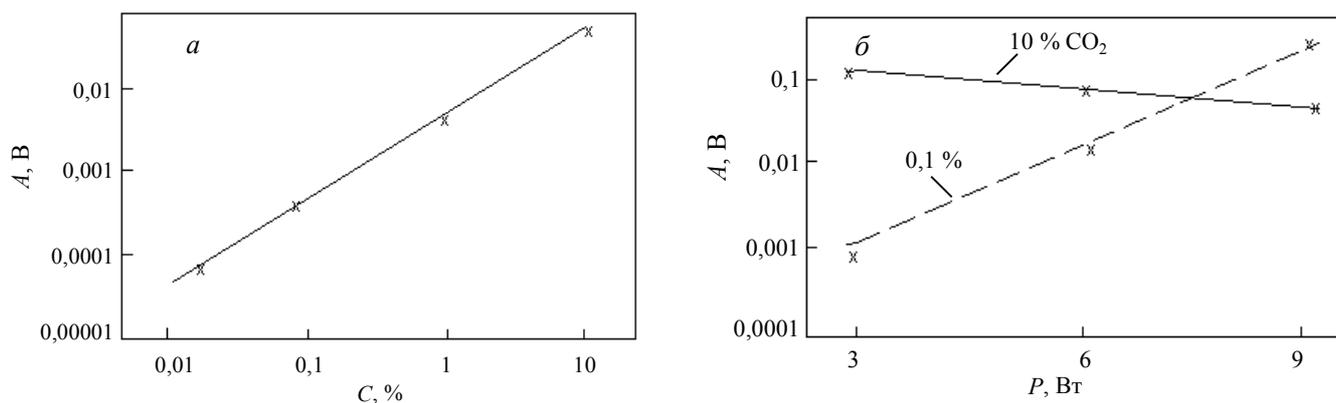


Рис. 1. Зависимость амплитуды выходного сигнала A резонансной оптоакустической ячейки от концентрации углекислого газа (поверочный газ) (а) и от мощности излучения лазера (б)

нансную оптоакустическую ячейку для регистрации лазерного излучения; 3) CO_2 -лазер на основе активного элемента ГЛ-502 с узлом перестройки длины волны на базе дифракционной решетки; 4) панорамный анализатор спектра (ПАС), предназначенный для контроля длины волны излучения.

С помощью ПАС были определены конкретные длины волн перестраиваемого волноводного лазера. Всего зафиксировано 55 линий (в диапазоне длин волн от 9,220 до 10,762 мкм), которые были разделены на четыре группы. С помощью ПАС была также приблизительно оценена мощность излучения лазера на разных линиях. Установлено, что наибольшая мощность приходится на линии в середине каждой из четырех групп: 9,271; 9,569; 10,253 и 10,608 мкм, а наименьшая — по краям, что соответствует основным техническим характеристикам лазера.

Отдельные исследования CO_2 -лазера (активный элемент ГЛ-502) с наполнением, включающим изотоп ^{13}C , позволили выявить дополнительные 16 линий в диапазоне от 10,031 до 11,262 мкм. Кроме этих линий найдены еще семь линий, длины волн которых лежат за пределами шкалы измерений ПАС.

Резонансная оптоакустическая ячейка конструктивно выполнена так, что оптический резонанс, обусловленный поглощением лазерного излучения газом при нормальных условиях, возникает при частоте модуляции излучения примерно 3,4 кГц, а фоновый сигнал, обусловленный поглощением излучения окнами ячейки, максимален при частоте около 3,0 кГц. Такая конструкция резонансной ячейки обеспечивает высокую чувствительность газоанализатора и позволяет подавлять вклад фонового сигнала. В то же время эта ячейка нечувствительна к внешним акустическим шумам.

Исследована линейность сигнала оптоакустической ячейки в зависимости от концентрации углекислого газа в качестве поверочного газа (длина волны излучения волноводного лазера 10,608 мкм, мощность излучения 6,5 Вт) и от мощности воздействующего лазерного излучения при двух концентрациях углекислого газа, 0,1 и 10%, и трех длинах волн излучения лазера: $\lambda_1 = 10,253$ мкм, мощность 3 Вт; $\lambda_2 = 9,271$ мкм, мощность 6 Вт; $\lambda_3 = 9,569$ мкм, мощность 9 Вт (рис. 1). Приведенные на рис. 1б результаты показывают сложную связь длины

волны излучения лазера, мощности излучения, концентрации углекислого газа и выходного сигнала резонансной оптоакустической ячейки.

С целью метрологической проверки метода проводились контрольные измерения концентрации аммиака. Для этого на ячейку подавалось излучение волноводного лазера (длина волны 9,295 мкм при мощности 3 Вт), ячейку заполняли поверочной газовой смесью — 1% CO_2 в азоте и измеряли амплитуду сигнала с выхода ячейки. После продувки ячейки азотом ее заполняли исследуемой смесью азот—аммиак и измеряли амплитуду сигнала. Изменение мощности излучения лазера контролировали с помощью пирозлектрического датчика и осциллографа, которое обычно не превышало 1%.

Концентрацию аммиака определяли по уравнению:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NH}_3} \cdot \alpha_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}_2} \cdot \alpha_{\text{NH}_3}} \quad (1)$$

где V_{NH_3} и V_{CO_2} — амплитуда сигнала, полученного при заполнении ячейки смесью азот—аммиак и углекислым газом, соответственно; α_{NH_3} и α_{CO_2} — коэффициент поглощения аммиака и углекислого газа, соответственно; C_{CO_2} — концентрация углекислого газа.

В соответствии с измеренными значениями V_{NH_3} и V_{CO_2} (α_{NH_3} и α_{CO_2} — табличные данные, C_{CO_2} взята из паспорта на поверочную газовую смесь)

$$C_{\text{NH}_3} = (1 \cdot 10^{-1} \cdot 4,85 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01) / (1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 12,7) = 26,9 \cdot 10^{-6} \text{ (26,9 ppm)}$$

Погрешность измерения концентрации (определяемая погрешностью входящих в выражение (1) величин) составила $\delta = 4,15 \cdot 10^{-6}$. Отсюда $C_{\text{NH}_3} = (27 \pm 4)$ ppm, что соответствует (с погрешностью не хуже 14%) паспортным данным по концентрации поверочной газовой смеси, равной 26 ppm $\pm 7\%$.

Основные результаты измерения малых концентраций различных газов с применением оптоакустического метода приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры обнаружения некоторых газов оптоакустическим лазерным методом		
Анализируемый газ	Диапазон регистрируемых концентраций	Предел обнаружения
CO ₂	1 ppm—10%	0,3 ppm
C ₂ H ₂	0,1 ppb—10 ppm	0,02 ppb
NH ₃	0,05 ppb—5 ppm	0,015 ppb

Прямой абсорбционный метод

Прямой абсорбционный метод лазерной спектроскопии основан на измерении величины поглощённой мощности лазерного излучения при прохождении его через анализируемый газ. Регистрация мощности излучения осуществляется фотометрической схемой.

Поглощение лазерного излучения при прохождении его через газовую среду подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера:

$$P = P_0 \exp[-\alpha \cdot C \cdot L]$$

где P и P_0 — мощность лазерного излучения, регистрируемая фотоприемником в присутствии и в отсутствие анализируемого газа, соответственно; α — коэффициент поглощения; C — концентрация газа; L — длина пути излучения в кювете.

Измеряемая пороговая концентрация газа определяется выражением:

$$C_{\text{пор}} = [1/(\alpha \cdot L) \cdot (\Delta P/P)_{\text{пор}}] \tag{2}$$

где $(\Delta P/P)_{\text{пор}}$ — пороговая чувствительность фотометрической системы; ΔP — поглощенная часть мощности излучения P .

Следовательно, для повышения чувствительности метода, а точнее, для уменьшения пороговой концентрации $C_{\text{пор}}$, имеются три возможности: увеличение коэффициента поглощения α , увеличение оптической длины пути L в анализируемом газе и повышение пороговой чувствительности фотометрической схемы, т.е.

снижение величины $(\Delta P/P)_{\text{пор}}$.

На рис. 2 представлена блок-схема макета разработанного нами лазерного газоанализатора, чувствительным элементом которого является многоходовая кювета.

В качестве источника излучения применен специально разработанный перестраиваемый CO₂-лазер на основе серийного газоразрядного активного элемента ГЛ-502 низкого давления, имеющего внутреннее «глухое» сферическое зеркало и одно окно Брюстера. Активной средой лазера является смесь состава CO₂:N₂:He в соотношении 1:1:4 при общем давлении 22 мм рт.ст. Ток источника питания регулируется в пределах от 5 до 10 мА при выходном напряжении от 4 до 10 кВ.

В газоанализаторе реализован наиболее распространенный для CO₂-лазера способ селекции линий генерируемого излучения с помощью дифракционной решетки (плотность штрихов $N = 150 \text{ мм}^{-1}$, период решетки $d = 1/N = 6,7 \text{ мкм}$). Дифракционная решетка устанавливается по автоколлимационной схеме в первом порядке дифракции (рис. 3). Перестройка по длинам волн осуществляется поворотом решетки с помощью шагового двигателя.

Для усреднения флуктуаций мощности лазерного излучения, связанных с изменением длины резонатора, генерируемое излучение модулируется на частоте ~ 400 Гц по гармоническому закону с амплитудой около 1,2.....1,4 мкм. Для этого дифракционная решетка закреплена на пьезокорректоре, на который подается переменное напряжение с амплитудой около 200 В.

Высокая жесткость конструкции и виброустойчивость двухзеркальной многоходовой кюветы типа Эррио на

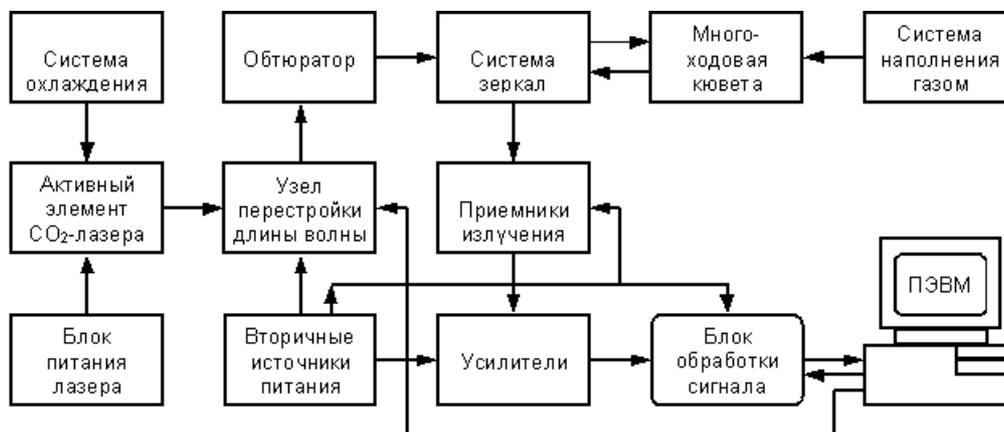


Рис. 2. Блок-схема макета лазерного газоанализатора

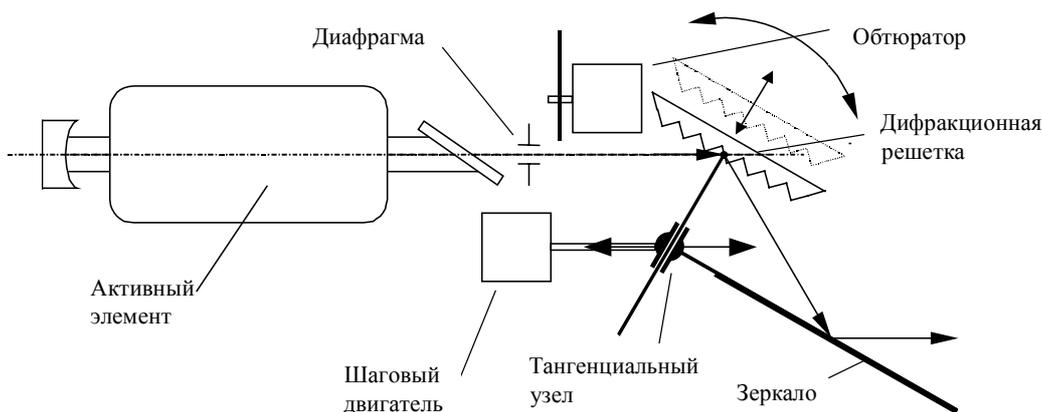


Рис. 3. Схема узла селекции линий генерации лазера с помощью дифракционной решетки

основе открытого оптического резонатора с внеосевым ходом светового пучка определили ее выбор. Кювета представляет собой металлическую трубу, заглушенную с двух сторон алюминиевыми зеркалами, в одном из которых имеется отверстие для ввода и вывода излучения, закрытое окном из оптической керамики ПО-4 (поликристаллического селенида цинка), обладающей хорошей прозрачностью в диапазоне генерации CO₂-лазера. Коэффициент отражения зеркал многоходовой кюветы достигает 98 %, что обеспечивает пропускание для чистой кюветы (без поглощающих газов) на уровне 50 %. Световой диаметр зеркал кюветы составляет 72 мм, при этом расстояние между центрами световых пятен составляет 10 мм и гарантированно исключает проявление интерференции между пятнами диаметром до 3 мм. Габаритная длина кюветы 440 мм, число ходов 38, оптическая длина пути 15,8 м, внутренний объем 1,8 л. Конструкция кюветы разборная.

В качестве фотоприемника используются пироприемники — одни из наиболее термостабильных приемников ИК излучения. Пиромодули типа ПМ и ПП характеризуются высокой пороговой чувствительностью на частоте 20 Гц (до 1,5 нВт/Гц^{1/2}) и большим динамическим диапазоном. К их достоинствам можно отнести также довольно большой размер приемной площадки (диаметр 1,5 или 2,6 мм) и высокую равномерность чувствительности (по данным разработчиков отклонение не более 5 %).

Для исследования чувствительности абсорбционно-го лазерного газоанализатора (схема экспериментальной установки показана на рис. 4) были использованы

три поверочные газовые смеси (ПГС): поверочная газовая смесь № 1 — «нулевой» газ «Азот», марка Б по ТУ 6-21-39-79; поверочная газовая смесь № 2 — государственный стандартный образец состава ПГС-ГСО № 3764-87; поверочная газовая смесь № 3 — государственный стандартный образец состава ПГС-ГСО № 3777-87. Ниже указаны основные их параметры:

	ПГС № 1	ПГС № 2	ПГС № 3
Компонентный состав	N ₂	CO ₂ + N ₂	CO ₂ + N ₂
Номинальное значение объемной доли CO ₂	5·10 ⁻⁶	0,97·10 ⁻²	10,1·10 ⁻²
Погрешность	± 2,5·10 ⁻⁶	± 0,02·10 ⁻²	± 0,2·10 ⁻²

Поверочный «нулевой» газ (ПГС № 1) служил для настройки «нуля» прибора (настройка на линию с длиной волны λ = 9,282 мкм). С использованием двух других ПГС была измерена пороговая чувствительность газоанализатора: для ПГС № 2 ΔP/P = 0,51, для ПГС № 3 ΔP/P = 0,07. В соответствии с этими значениями ΔP/P при L = 1580 см, C₂ = 0,0097, C₃ = 0,101 коэффициент поглощения α составил α = -(1/C · L) · ln(1 - ΔP/P)_{пор} = (4,7 ± 0,2) · 10⁻³, что находится в хорошем согласии с литературными данными.

В табл. 2 представлены результаты тестирования макета газоанализатора по следующим газам: этилен, водяной пар, аммиак и углекислый газ. В качестве поверочных газов использовали этилен (5 ± 0,7) ppm (свидетельство № 20-2000) и аммиак (26 ± 7) ppm (свидетель-

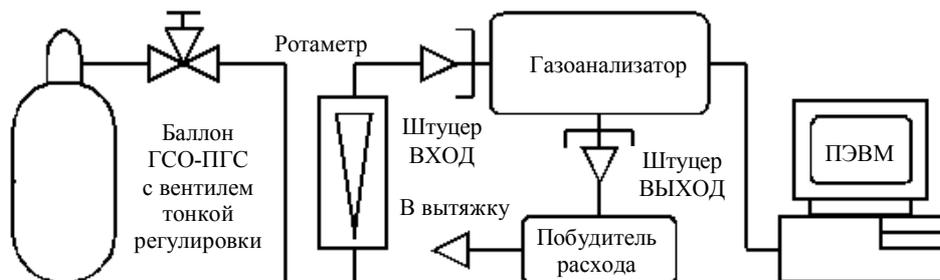


Рис. 4. Схема эксперимента для исследования чувствительности абсорбционного лазерного газоанализатора по тестовым газам

Таблица 2

Результаты тестирования лазерного абсорбционного газоанализатора

Вещество	Поверочный газ — этилен		Поверочный газ — аммиак	
	Концентрация, ррт	Погрешность, ± ррт	Концентрация, ррт	Погрешность, ± ррт
Этилен	7,2	1,6	0	0
Водяной пар	9640	1900	0	0
Аммиак	0,06	0,01	18	4
Углекислый газ	0	0	873	175

Таблица 3

Пределы обнаружения некоторых веществ лазерным абсорбционным газоанализатором

Газ	Предел обнаружения, ррб	Газ	Предел обнаружения, ррб
Акролеин	0,3	Монометилгидразин	0,2
Аммиак	0,015	Озон	0,1
Бензол	0,4	Перхлорэтилен	0,02
<i>трет</i> -Бутанол	0,2	Пропанол	0,4
Винилхлорид	0,1	Стирол	0,4
Гексафторид серы	0,001	Трихлорэтилен	0,1
Гексахлорбутadiен	0,1	Фреон-11	0,2
Гидразин	0,1	Фреон-113	0,07
Диметилгидразин	0,2	Фреон-114	0,07
1,1-Дифторэтилен	0,06	Фреон-12	0,07
Пропан	0,3	Фуран	0,2
Ксилол	1	Этанол	0,2
Метилхлороформ	0,1	Этилацетат	0,07
Метилэтилкетон	0,6	Этилен	0,02
Метанол	0,06		

ство № 16-2000). Полученные результаты показывают возможность проведения метрологически аттестованных измерений.

В ходе выполнения работы была создана база данных по коэффициентам поглощения лазерного излучения на разных длинах волн для различных газов. На основании этих данных с использованием выражения (2) проведены расчеты, демонстрирующие возможности измерения концентраций широкого спектра газообразных веществ (табл. 3).

Заключение

Анализ существующего состояния аналитической техники в России и за рубежом показывает отсутствие на рынке освоенных промышленностью газоанализаторов, аналогичных разработанным в проекте. Реальная коммерческая ценность проведенной по проекту работы может быть определена после оптимизации характеристик газоанализатора с учетом требований со стороны предполагаемых конкретных потребителей.

Авторы выражают благодарность за плодотворные консультации и участие в работах В.М. Артёмову, И.А. Бубличенко и В.Д. Миронову.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 454-97).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sigrist M.W., Bernegger S., Mayer P.L. In: Topics of Current Physics, v. 46, Berlin: Springer Verlag, 1989, p.173—201.
2. Тохтывев Е.Г., Ларченко В.И. Обзоры информации ЦНИИ ТЭИ. Приборостроение, сер. ТС-4, вып. 5, 1981 г.
3. Artemov V.M., Koval A.K. e. a. Proc. SPIE, 1993, v. 2107, p. 420—436.
4. Artemov V.M. Report at ICTP Workshop on Opt. Methods for Envir. Monitor. of the Atmos., Trieste(Italy), 1995.
5. Bublischenko I.A., Lebedev A.V. Meas. Tech., 1989, v. 32, № 4, p. 294—297.
6. Artemov V.M. Laser Physics, 1998, v. 8, № 5, p. 1—4.