

КРИТЕРИИ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗАТОРА ГАЗООБРАЗНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

О.И.ДАВАРАШВИЛИ, М.Н.ЕНУКАШВИЛИ, Н.П.КЕКЕЛИДЗЕ, М.Р.МЕЦХВАРИШВИЛИ

*Тбилисский Государственный Университет
Грузия, 380028, г. Тбилиси, пр. Чавчавадзе, 1*

Е.В. СТЕПАНОВ, А.Н. ХУСНУТДИНОВ

*Институт Общей Физики РАН
Россия, 117, Москва, ул. Вавилова, 38*

В.А. АЛИЕВ

*Институт Физики АН Азербайджана
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

В работе формируются критерии для выбора спектральных участков для детектирования молекул, а также свойств лазеров, особенностей конструкции и методики измерений. В качестве примеров рассматривается моноокись углерода, аммиак, метан и этилен.

Легкость электронного управления частотой генерации полупроводниковых лазеров, или, выражаясь принятой в этой области терминологией "Перестраиваемых диодных лазеров" (ПДЛ), и широкий спектральный диапазон, перекрываемый лазерами этого типа, являются одними из основных факторов развития такого прикладного направления, как высокочувствительный газоанализ с помощью ПДЛ [1-3]. В мониторинге газообразных веществ диодные лазеры занимают "экологическую нишу", связанную с быстрым анализом достаточно простых и легких молекул в различных газовых смесях (в атмосфере, в выдохе человека и т. д.), где другие методы не могут конкурировать по совокупности параметров детектирования, главные из которых - чувствительность, селективность и скорость регистрации.

Высокая концентрационная чувствительность ПДЛ обеспечивается несколькими факторами. Во-первых, за счет высокой спектральной яркости лазерного излучения. Во-вторых, благодаря возможности выбора удобного аналитического спектрального диапазона излучения (в пределах от 0.7 до 40 мкм) с максимальным поглощением его исследуемым веществом. В третьих, возможностью быстрой модуляции частоты генерации лазера электронными методами.

Сочетание монохроматичности лазерного излучения с непрерывной контролируемой перестройкой частоты в достаточно широком спектральном диапазоне дает возможность регистрировать тонкую колебательно-вращательную структуру в спектрах поглощения молекул с разрешением, ограниченным столкновительным уширением линий. Таким образом, достигается высокая селективность газового анализа, важная для исследования газовых смесей.

Большинство задач газоанализа требует одновременной регистрации нескольких газов. Поэтому является весьма актуальным создание многокомпонентных газоанализаторов на основе ПДЛ - интеграция в одном приборе нескольких спектральных каналов, в которых ис-

пользуются отдельные лазеры, настроенные на регистрацию одного-двух газов. Впервые многокомпонентные лазерные газоанализаторы трассового и кюветного вариантов были предложены и разработаны в работах [4-6].

В настоящей работе формируются критерии к выбору спектральных участков для детектирования молекул, к свойствам лазеров, особенностям конструкции и методики измерений. В качестве примеров рассматриваются моноокись углерода (СО), аммиак (NH₃), метан (CH₄) и этилен (C₂H₄).

Как известно, естественная фоновая концентрация СО в атмосфере составляет ~130-150 ppb и обусловливается фотохимическими процессами в атмосфере, метаболизмом растений и животных, а также почвенных бактерий. За счет антропогенных источников, связанных в основном с процессами горения, содержание СО в городской атмосфере или в промышленной зоне может варьироваться от 0.5 до 20 ppm. Значения среднесуточной предельно допустимой концентрации (ПДК) монооксида углерода составляет 3 мг/м³ (2.3 ppm).

Для детектирования СО в этом диапазоне концентраций была выбрана фундаментальная колебательно-вращательная полоса 1-0, расположенная в районе 4.7 мкм. Все линии окиси углерода из Р и R - ветвей этой полосы со значениями квантовых чисел J от 2 до 15 имеют интегральную интенсивность в диапазоне от $\sim 1.6 \times 10^{-19}$ до $\sim 4.4 \times 10^{-19}$ см⁻²моль⁻¹, а коэффициент столкновительного уширения воздухом составляет от 0.056 до 0.088 см⁻¹атм⁻¹. Такие параметры обеспечивают концентрационную чувствительность к СО лучше чем 5 ppb (6.25 мкг/м³) в нормальных атмосферных условиях (T=20°C, P=760 мм.рт.см) при использовании оптического пути длиной до 200 м и реализации отношения сигнала к шуму в тракте регистрации оптического сигнала на уровне 5×10^3 . Основным ограничивающим фактором применения той или иной линии поглощения СО является интерференция, то есть близкое соседство или случайное совпадение с линиями поглощения H₂O и СО₂. Чтобы это избежать, предпочте-

ние отдается линиям R-ветви R(5) - R(10), расположенным в диапазоне волновых чисел от 2164 до 2184 см^{-1} .

Естественные фоновые концентрации NH_3 в атмосфере чрезвычайно малы (менее 100 ppt). Источниками антропогенного NH_3 являются химические предприятия, предприятия добычи и переработки нефти и сельское хозяйство. Требуемые чувствительность и динамический диапазон детектирования аммиака обуславливаются величиной среднесуточной ПДК, составляющей 40 $\text{мкг}/\text{м}^3$.

При выборе спектральной области для детектирования NH_3 было отдано предпочтение фундаментальной колебательно-вращательной полосе ν_2 с центром в районе 10.5 $\mu\text{м}$. В этой полосе находятся линии поглощения с интегральной интенсивностью $\sim 4 \times 10^{-19} \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1}$, которая необходима для реализации требуемой концентрационной чувствительности к аммиаку порядка 1 ppt (0.76 $\text{мкг}/\text{м}^3$). Полоса ν_2 аммиака сильно интерферирует со спектрами нескольких молекул, которые могут содержаться в городской или промышленной атмосфере, поэтому для регистрации аммиака было выбрано несколько мультиплетов из R-ветвей: aR(4), sR(4), sR(6) и sR(7), расположенных вблизи 1033.0 см^{-1} , 1065.0 см^{-1} , 1103.0 см^{-1} и 1122.0 см^{-1} , соответственно. При атмосферном давлении тонкая структура этих мультиплетов скрыта за счет столкновительного уширения линий поглощения. При использовании их для измерения концентрации аммиака при нормальных условиях достигается чувствительность ~ 0.5 ppt ($\sim 0.4 \text{ мкг}/\text{м}^3$) при упомянутых выше параметрах регистрации.

Естественная фоновая концентрация метана CH_4 в атмосфере составляет ~ 1.3 ppt. Уровень ПДК не установлен. Для регистрации естественного уровня и вариации антропогенной составляющей необходимая чувствительность должна быть на уровне 50 ppt, т. е. 0.035 $\text{мг}/\text{м}^3$.

Для детектирования CH_4 в требуемом диапазоне концентрации была выбрана фундаментальная колебательно-вращательная полоса ν_4 с центром вблизи 7.8 $\mu\text{м}$. Были выбраны линии с достаточно большими значениями вращательного момента J, так, чтобы их интенсивности не превышали значения $10^{-21} \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1}$. Такие линии, расположенные в районе волновых чисел $\sim 1220 \text{ см}^{-1}$, еще и наиболее удалены от линий интенсивного поглощения парама воды.

Этилен C_2H_4 является антропогенным загрязнителем атмосферы, и его появление в окружающей среде возможно за счет утечек на предприятиях химической и нефтедобывающей промышленности. Установленная среднесуточная ПДК составляет 3 $\text{мг}/\text{м}^3$. Уровень чувствительности описываемого газоанализатора должен обеспечить минимальную обнаруживаемую концентрацию этилена в атмосфере близкую к 30 $\text{мкг}/\text{м}^3$.

Выбор аналитической спектральной области, оптимальной для регистрации C_2H_4 в атмосфере, осуществлялся на основе модельных расчетов спектра этилена в среднем ИК диапазоне. Для регистрации этилена в атмосфере нами было отдано предпочтение фундаментальной колебательно-вращательной полосе ν_7 с центром в районе 10.5 $\mu\text{м}$. В этой полосе находятся линии поглощения с высокой интегральной интенсивностью $\sim 1.3 \times 10^{-18} \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1}$. Выбор конкретных аналитических линий, как и в случае с аммиаком, требовал особого внимания в связи с сильной интерференцией полосы ν_7 со спектрами поглощения

атмосферных молекул. В спектральном районе вблизи 9.5 $\mu\text{м}$ использование практически любой линии этилена со средней интенсивностью $\sim 2 \times 10^{-20} \text{ см}^{-2} \text{ моль}^{-1}$ позволило реализовать требуемую чувствительность. Таким образом, исходя из особенности аналитической задачи и требуемых параметров детектирования, выбирается спектральный диапазон и рабочая полоса поглощения молекулы. Проводится моделирование спектров поглощения высокого разрешения исследуемой молекулы в предполагаемом спектральном диапазоне и ряда молекул, которые могут интерферировать с искомой молекулой в выбранном спектральном диапазоне (типично для H_2O , CO_2 и ряда других молекул, в зависимости от конкретной аналитической задачи). На основании моделирования выбираются 2-3 аналитических спектральных участка, наиболее оптимальных для решения поставленной задачи.

Для лазеров на основании моделирования спектров поглощения исследуемой молекулы и с учетом технологических особенностей формулируются требования к их спектральным свойствам, мощностным и перестроечным характеристикам.

Для реализации высокочувствительного и селективного детектирования важны: 1) узкая ширина линии генерации диодного лазера, которая должна составлять не более 10^{-4} см^{-1} , чтобы с минимальными искажениями регистрировать амплитуду и форму линий поглощения исследуемой молекулы, 2) протяженная непрерывная и одномодовая перестройка частоты генерации, 3) длительность мод должна составлять 3-5 см^{-1} , что обусловлено необходимостью регистрации особенностей поглощения в крыльях уширенных давлением линий и учета поглощения в близко расположенных линиях интерферирующих газов, 4) мощность излучения в одной моде должна составлять не менее нескольких сот мВт, что при использовании современных охлаждаемых фотодетекторов позволяет увеличить чувствительность детектирования за счет использования многоходовых оптических кювет.

В качестве источников монохроматического перестраиваемого по частоте ИК-излучения использовались диодные лазеры, создаваемые на основе солей свинца (соединения типа А4В6) методами жидко-фазовой [7] и молекулярно-лучевой эпитаксии [8]. Основные их характеристики приведены в таблице.

При фиксированной температуре спектральная область генерации отдельного лазера задается химическим составом соединения, который точно выдерживается при изготовлении образца. Тонкая перестройка частоты лазера и настройка на аналитическую линию поглощения того или иного газа производится за счет плавного изменения температуры лазерного кристалла и изменения параметров токовой накачки. При использовании импульсной токовой накачки такими параметрами являются: амплитуда, длительность, частота повторения и форма токовых импульсов, а также величина постоянной токовой составляющей. За счет разогрева лазера при прохождении каждого из импульсов накачки через полупроводниковый кристалл происходит кусочно-непрерывная перестройка длины волны излучения. Длина отдельных мод генерации перемежающихся зонами "молчания", составляет, как правило, от 0.5 до 3 см^{-1} . Благодаря такому свипированию частоты в течение каждого импульса, огибающая импульса лазерного излучения содержит спектр пропускания исследуемой газовой смеси. Точ-

Таблица. Общие характеристики используемых перестраиваемых диодных лазеров на солях свинца.

Возможный спектральный диапазон	3-20 мкм (3300-500 см ⁻¹)
Типичная ширина линий генерации	10 ⁻⁴ см ⁻¹
Диапазон перестройки частоты отдельного лазера	50-100 см ⁻¹
Диапазон непрерывной перестройки в моде	0.5-3.0 см ⁻¹
Межмодовое расстояние	1-3 см ⁻¹
Пороговые токи	0.5-1 А
Токовая перестройка	< 70 см ⁻¹ /А
Скорость перестройки (в импульсе)	50-10 ⁴ см ⁻¹ /с
Выходная мощность (интегральная)	0.3-2 мВт
Мощность в одной моде	0.1-0.5 мВт
Диапазон рабочих температур	4-200 К

ность воспроизведения спектра генерации лазера и, таким образом, регистрируемого спектра пропускания детектируемой молекулы, определяется точностью поддержания температуры лазерного кристалла и параметров тока накачки.

Для измерения концентрации каждой отдельной молекулы использовался специальный лазер, отобранный по длине волны генерации. За основу описываемого многокомпонентного анализатора была выбрана оптическая схема телескопа Кассегрена. Оптическая ось этого телескопа образовывала главную оптическую ось газоанализатора (рис.1). Азотный заливной криостат, содержащий лазеры и фотоприемники, устанавливался за главным зеркалом телескопа. Излучательный и приемный каналы анализатора были разнесены внутри анализатора по высоте с помощью перископа. Оптическая трасса в открытой атмосфере образовывалась за счет применения углового отражателя.

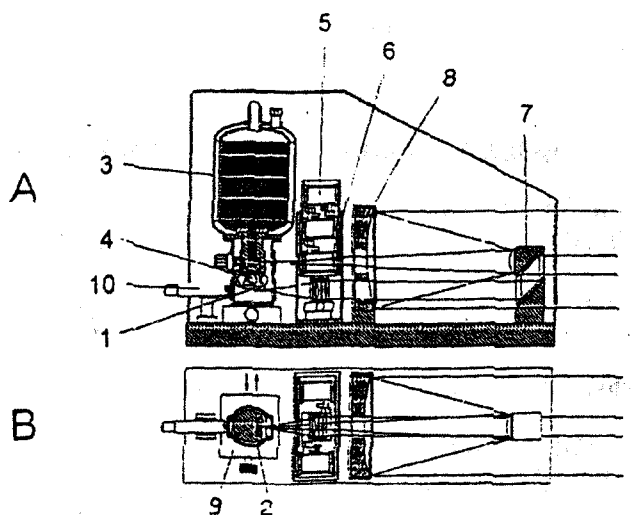


Рис.1. Оптическая схема многокомпонентного газоанализатора на основе ПДЛ. А - вид сбоку; В - вид сверху. 1 - диодные лазеры; 2 - фотоприемники; 3 - криостат с жидким азотом; 4 - система термостабилизации; 5 - турель с реперными кюветами; 6 - коллимирующий объектив; 7 - перископ; 8 - главное зеркало телескопа Кассегрена; 9 - узел переключения между каналами; 10 - визир.

Оптической схемой обеспечивалось прохождение луча через трассу и его возвращение угловым отражателем с апертурой ~ 60 мм. В каналах, использующих из-

лучение с длиной волны от 7 до 10 мкм, использовались фотоприемники на основе CdHgTe с размером фоточувствительной площадки 1×1 мм². Для регистрации излучения в СО-канале использовался фотоприемник на основе соединения InSb с диаметром фоточувствительной площадки d = 2 мм.

Выбор аналитической линии поглощения, наиболее подходящей для регистрации малых концентраций детектируемого вещества, осуществляется за счет варьирования температуры на хладообменнике криостата и тока накачки. Необходимые для каждого из лазеров температуры в криостате устанавливаются при переключении на заданный канал и поддерживаются автоматически с помощью системы термоконтроля с точностью, лучшей, чем ~ 10⁻² К. При выборе аналитической линии тщательно избегают совпадений со слабыми линиями поглощения воды и углекислого газа. Характерные спектры поглощения лазерного излучения, например СО и СО₂ газами, представлены на рис.2.

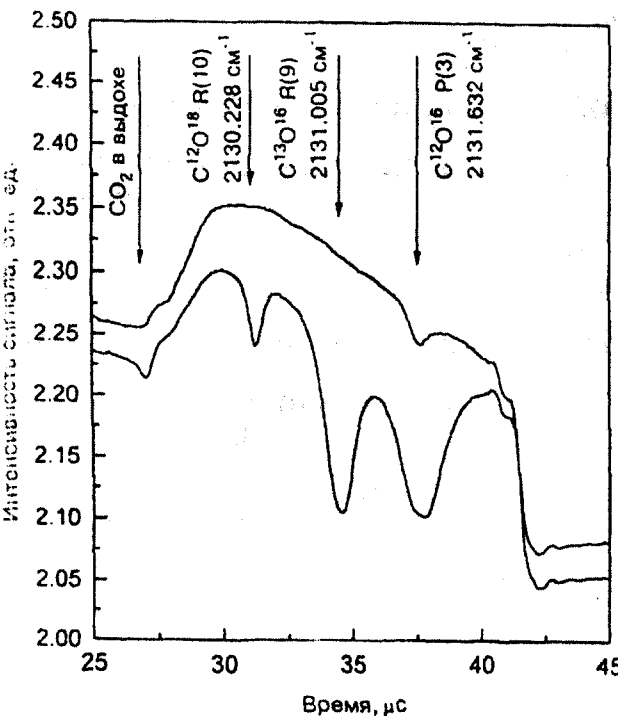


Рис. 2. Характерный вид спектра пропускания СО вблизи 2131 см⁻¹, полученного с помощью перестраиваемого лазера. Приведена полная идентификация регистрируемых линий поглощения СО и СО₂.

Для расчета концентрации искомого газа на основе регистрируемых спектров пропускания применялся закон Буггера. В соответствии с этим законом концентрация газа определяется соотношением:

$$C = \{ \ln(A_0(\nu) / A(\nu)) \} / \{ K(\nu_0) L \}, \quad (1)$$

где $A(\nu)$ - сигнал фотоприемника на частоте излучения ν , пришедший в момент t , при наличии резонансного поглощения газа; $A_0(\nu)$ - огибающая импульса в отсутствии поглощения; $K(\nu)$ - коэффициент поглощения газа на частоте ν , см^{-1} ; L - длина оптической трассы.

Спектр излучения полупроводникового лазера, как правило, состоит из нескольких отдельных линий, соответствующих продольным модам его резонатора и отстоящих друг от друга на несколько см^{-1} . Для газоанализа выбирается лазер, у которого одна из мод превалирует над остальными и совпадает по длине волны с линией поглощения анализируемого газа. В этом случае формула (1) может быть переписана в виде:

$$A(\nu) = (A_0 - dA_0) \exp(-K(\nu) \cdot C \cdot L) + dA_0, \quad (2)$$

- [1] Л.П. Бычкова, О.И. Даварашвили, А.П. Дядькин, М.И. Енукашвили, Н.П. Кекелидзе, Е.В. Степанов и др. Сообщения АН ГССР, 1989, т.136, №3, с.577, 1989.
- [2] Л.П. Бычкова, О.И. Даварашвили, М.И. Енукашвили, Н.П. Кекелидзе, Е.В. Степанов и др. Сообщения АН Грузии, 1991, т.142, №1, с.57.
- [3] L.P. Bychkova, O.I. Davarashvili, M.I. Enukashvili, N.P. Kekelidze et al. Application analysis, TSU, 1992, p.47.
- [4] О.И. Даварашвили. Докторская диссертация. Москва, 1993.

где величина dA_0 есть сумма интенсивностей побочных мод. Величина dA_0 автоматически определяется во время калибровки с помощью встроенной в прибор кюветы с 100 % поглощением. Погрешность определения dA_0 не превышает 5 %. Для используемых в данной версии прибора лазеров величина dA_0 не превышает 20 % от полной мощности излучения, так что данный эффект приведет к погрешности около 1 %.

Концентрационная чувствительность анализатора в каждом канале зависит от ряда параметров, таких, как величина коэффициента поглощения аналитической линии, длина оптического пути в атмосфере, уровень минимально детектируемых изменений оптической плотности, т. е. отношением сигнала к шуму системы регистрации ИК сигнала.

Чувствительность созданных анализаторов составляет $C = 10^{-8} - 10^{-9}$ ($C = P_i / P_{см}$, P_i - давление искомого компонента, $P_{см}$ - давление смеси), быстродействие ~1 мкс, а селективность спектральной шириной линий лазера $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ [4-6].

- [5] О.И. Даварашвили, М.И. Енукашвили, Н.П. Кекелидзе, Е.В. Степанов и др. Сообщения АН Грузии, 1998, т.157, №1, с.46.
- [6] О.И. Даварашвили, Е.В. Степанов, Я.Я. Покуровский и др. Труды II Межд. конференции по диодной лазерной спектроскопии. Москва, 1998.
- [7] О.И. Даварашвили, Н. В. Лемехов, А. И. Надеждинский. Квантовая электроника, 1991, т.18, №10, с.1710.
- [8] О.И. Даварашвили, Ю.Г. Селиванов, А.П. Шотов. Материалы Всесоюзного совещания по МЛЭ, Новосибирск, 1990.

O.İ. Davarashvili, M.N. Enukashvili, N.P. Kekelidze, M.R. Metsxvarişvili, E.V. Stepanov, A.N. Xusnutdinov, V.Ə.Əliyev

QAZ TULLANTILARI ÜÇÜN ÇOXKOMPONENTLİ LAZER ANALİZATORLARININ YARADILMASI ŞƏRTLƏRİ VƏ METODİK HƏLLİ

Məqalədə tullantı qaz molekullarının deteksiyası üçün spektral sahələrin seçilməsinin lazerlərin konstruktiv xüsusiyyətləri və ölçmə üsulları ilə uzlaşdırılması şərtləri müəyyən edilmişdir. Nümunə olaraq dəm qazı, ammiak, metan və etilen seçilmişdir.

O.I.Davarashvili, M.N.Enukishvili, N.P.Kekelidze, M.R.Metschvarishvili, E.V.Stepanov, A.N.Chusnutdinov, V.A.Aliyev

CONDITIONS AND METODICAL DECISIONS BY THE CREATION OF MULTICOMPONENT LASER-ANALIZATORS FOR GAZ-POLLUTANTS

The paper deals with the formation of the conditions and methodic decisions of the spectral region selection for molecule detection, laser properties, features of the measurements. As an example CO, NH₃, CH₄ and C₂H₄ gases were described.