

## СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КАЛИБРОВКИ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ НА БАЗЕ СО<sub>2</sub>-ЛАЗЕРОВ

Агеев Б.Г., Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н.

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

e-mail: ageev@iao.ru, nik@iao.ru, yuron@iao.ru

В работе представлено сравнение результатов калибровки двух оптико-акустических газоанализаторов на базе перестраиваемых СО<sub>2</sub>-лазеров с использованием трех поверочных газовых смесей. Даны рекомендации по использованию смесей.

Оптико-акустический (ОА) метод часто применяется для спектроскопических исследований и газоанализа [1–4]. Вследствие поглощения энергии излучения при прохождении лазерного луча через ОА-ячейку с исследуемой газовой смесью в ячейке возникает увеличение давления, которое регистрируется микрофоном. ОА-сигнал  $A$  – это отношение сигнала микрофона  $U$  к мощности лазерного излучения  $W$ , оно пропорционально концентрации поглощающих молекул и их коэффициенту поглощения:

$$A = \frac{U}{W} = \alpha \cdot k \cdot c,$$

где  $k$  и  $c$  – коэффициент поглощения и концентрация исследуемого газа в ячейке, соответственно, а  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от конструктивных особенностей ОА-ячейки и параметров исследуемой газовой смеси.

При проведении газоанализа для определения концентрации исследуемого газа или в спектроскопических исследованиях для определения абсолютной величины коэффициента поглощения необходима предварительная калибровка, т.е. определение значения калибровочного коэффициента  $\alpha$  с использованием газа с известной концентрацией и коэффициентом поглощения. Как правило, калибровку проводят на нескольких частотах лазерного излучения и полученные значения усредняют. Часто, при использовании СО<sub>2</sub>-лазеров, в качестве эталонного газа используют этилен [3] или проводят измерения с несколькими эталонными газами [4]. Точность калибровки по коэффициенту поглощения составляет  $\pm 5\%$  [1].

В работе представлено сравнение результатов калибровки двух ОА-газоанализаторов на базе перестраиваемых СО<sub>2</sub>-лазеров с использованием трех поверочных газовых смесей. Лазеры излучают в полосах 10 и 9 мкм более чем на 70 линиях  $P$ - и  $R$ -ветвей при выходной мощности генерации до 3 Вт на сильных линиях и до 0.5 Вт на слабых. Оба газоанализатора [5] (маркировка: 1 – ОАД-90, 2 – ИЛРА) собраны по единой принципиальной схеме. Есть конструктивные особенности: ИЛРА-1 является переносным прибором, выпускаемым малой

серией (компания ООО "Специальные технологии", г. Новосибирск), имеет внутррезонаторное расположение резонансного дифференциального ОА детектора проточного типа. ОАД-1 (собственная разработка) представляет собой стендовый вариант ИЛРА-1 с внрезонаторным ОА детектором нерезонансного типа. Для калибровки использовались поверочные газовые смеси (ПГС) 0,5% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>, 5,1% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>, 9,5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в N<sub>2</sub>, изготовитель ООО «ПГС-сервис», г. Заречный.

С использованием газоанализатора 1 в течение одного дня было зарегистрировано 30 сканов спектров поглощения ПГС 0,5% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> и еще несколько спектров той же смеси в разные дни в течение полугода. Для каждого из дней были рассчитаны среднее значение ОА-сигнала и его стандартное отклонение для каждой из линий генерации лазера. В один из дней было зарегистрировано по 1 спектру смесей 5,1% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> и 9,5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в N<sub>2</sub>. В дни измерений непосредственно перед регистрацией спектра ПГС регистрировались спектры поглощения комнатного воздуха. Полученные сканы спектров поглощения смесью 0,5% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> и комнатным воздухом для линий генерации CO<sub>2</sub>-лазера в области 10 мкм представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что поглощение, обусловленное комнатным воздухом, в интервалах 940–950 и 970–980 см<sup>-1</sup> примерно вчетверо меньше поглощения смесью 0,5% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>, и в спектре воздуха присутствует пик поглощения на линии 10R20 (вблизи 976 см<sup>-1</sup>), обусловленный присутствием водяного пара.

В разные дни были также зарегистрированы спектры поглощения смесей 0,5% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> (35 сканов), 5,1% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> (10 сканов) и 9,5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в N<sub>2</sub> (20 сканов) с помощью газоанализатора 2.

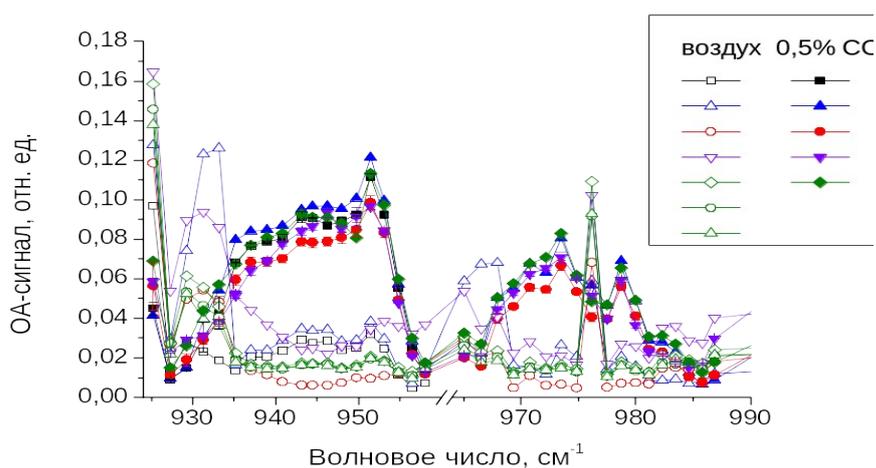


Рисунок 1 – Спектры поглощения поверочной газовой смеси 0,5% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> (сплошные символы) и комнатного воздуха (пустые символы), зарегистрированные газоанализатором 1.

Поскольку из рисунка видно, что различия между спектрами в разные дни явно превосходят стандартное отклонение между реализациями спектра, полученными в течение

одного дня, для расчета коэффициентов  $\alpha$  использовались как средние спектры за день для каждой из смесей, так и средний спектр за все дни наблюдения. Полученные значения  $\alpha$  для линий генерации CO<sub>2</sub>-лазера в области 10 мкм представлены на рис 2, а относительная погрешность  $\delta\alpha$  (отношение стандартного отклонения к среднему значению  $\alpha$ ) – на рис. 3.

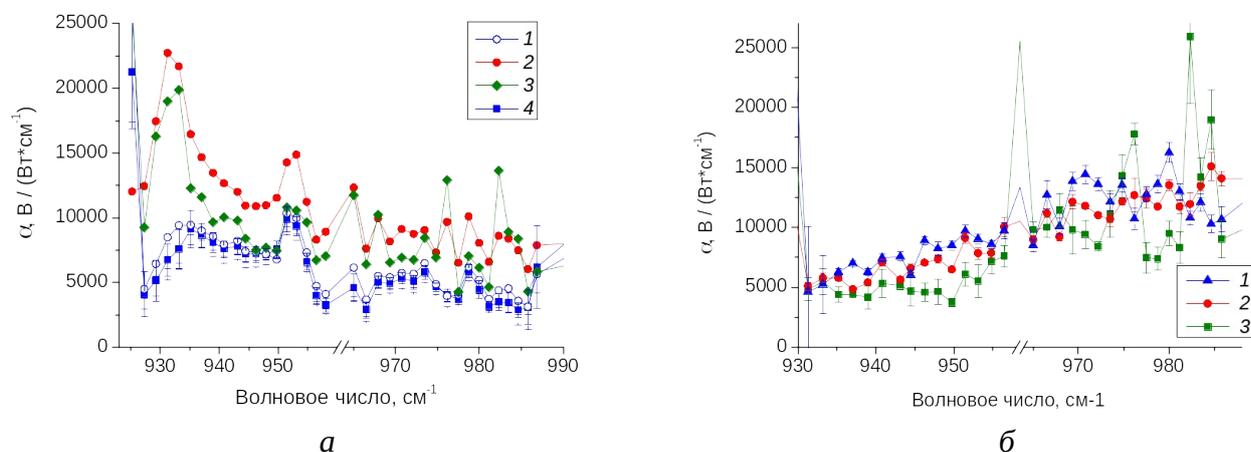


Рисунок 2 – Калибровочные коэффициенты  $\alpha$  газоанализаторов 1 (а) и 2 (б) в области 10 мкм. 1 – поверочная газовая смесь 0,5% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> за весь период, 2 – 5,1% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>, 3 – 9,5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в N<sub>2</sub>, 4 – 0,5% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> по 30 сканам в течение одного дня.

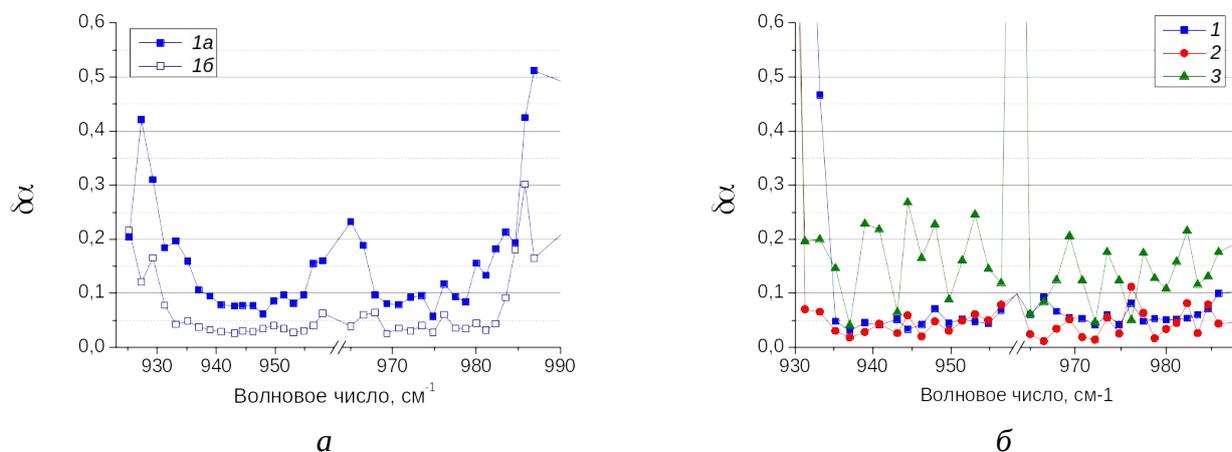


Рисунок 3 – Относительная погрешность значений калибровочных коэффициентов  $\alpha$  газоанализаторов 1 (а) и 2 (б) в области 10 мкм. 1 – поверочная газовая смесь 0,5% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> (1а – за весь период, 1б – в течение одного дня), 2 – 5,1% CO<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>, 3 – 9,5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в N<sub>2</sub>.

Поведение калибровочного коэффициента в зависимости от частоты генерации лазера имеет общие черты для всех использованных поверочных газовых смесей, однако для смеси 9,5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в N<sub>2</sub> в области 10R-ветви наблюдаются резкие пики, отсутствующие в смесях углекислым газом, и погрешность определения коэффициента  $\alpha$  для этой смеси больше.

Из рисунка 3 видно, что в интервалах 937–955 и 967–978 см<sup>-1</sup> при использовании поверочных газовых смесей с углекислым газом погрешность значения  $\alpha$  составляет не более

10%, а при калибровке в день наблюдения – около 5% (исключение составляет линия 10R20, вблизи  $976\text{ см}^{-1}$ , для которой погрешность несколько выше).

Полученные значения коэффициентов  $\alpha$  для газоанализатора 1 в диапазоне  $937\text{--}955\text{ см}^{-1}$  использовались для оценки содержания углекислого газа в комнатном воздухе. При калибровке по ПГС  $0,5\%$   $\text{CO}_2$  в  $\text{N}_2$  для комнатного воздуха было получено среднее значение концентрации  $\text{CO}_2$   $940 \pm 140$  ppm, при калибровке по смеси  $5,1\%$   $\text{CO}_2$  в  $\text{N}_2$   $600 \pm 90$  ppm и при калибровке по смеси  $9,5$  ppm  $\text{C}_2\text{H}_4$  в  $\text{N}_2$   $800 \pm 120$  ppm. Близкие значения концентрации углекислого газа ( $921$ ,  $866$  и  $842$  ppm) можно получить из соотношения ОА-сигналов на линии 10P14 в воздухе и смеси  $9,5$  ppm  $\text{C}_2\text{H}_4$  в  $\text{N}_2$  с учетом соотношения коэффициентов поглощения  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Все полученные значения концентрации углекислого газа в комнатном воздухе находятся в рамках общих представлений [6].

Калибровка с погрешностью  $\pm 5\%$ , для используемых поверочных смесей, оказалась возможна лишь на некоторых линиях 10P- и 10R-ветвей генерации  $\text{CO}_2$ -лазеров.

Не обнаружено существенных преимуществ или недостатков при использовании для калибровки газа с выраженным селективным поглощением в спектре, подобно  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Надо отметить, что в паспортах ПГС обозначался двухкомпонентный состав смеси и указывалось содержание каждой компоненты. Не было информации о наличии сопутствующих газовых компонентов и их содержании. Это требует специального контроля, так как некоторые газы, особенно из органики, вследствие сильного поглощения в ИК-области, могут существенно влиять на результаты калибровки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

1. Козинцев В.И., Белов М.Л., Городничев В.А., Федотов Ю.В. Лазерный оптико-акустический газоанализ многокомпонентных газовых смесей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2003. 352 с.

2. Harren F.J.M., Cotti G., Oomens J., Hekker S.L. Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring

3. Meyer P.L., Sigrist M.W. Atmospheric pollution monitoring using  $\text{CO}_2$ -laser photoacoustic spectroscopy and other techniques // Rev. Sci. Instrum. 1990. V. 61, P. 1779–1807 <https://doi.org/10.1063/1.1141097>.

4. Mitrayana D., Nikita J.G., Wasono M.A.J., Satriawan M.  $\text{CO}_2$  laser photoacoustic spectrometer for measuring ethylene, acetone, and ammonia in the breath of patients with renal disease // Sensing and Bio-Sensing Research. 2020. V. 30. 100387, doi: 10.1010/j.sbsr.2020.100387.

5. Ageev B.G., Nikiforova O.Yu., Ponomarev Yu.N., Sapozhnikova V.A.  $\text{CO}_2$  Laser Photoacoustic Gas Analyzers for the Measurements in Plant Biology and Medicine // Chapter 6. In: S. Yurish, Editor. Advances in Measurements and Instrumentation: Review, Book Series, Vol. 2. Published by IFSA Publishing, S. L., 2021, pp.143-167. ISBN: 978-84-09-29267-7, e-ISBN: 978-84-09-29266-0, BN-20210415-XX, BIC: TBM, BISAC: TEC022000.

6. <https://climatecontrolsolutions.ru/publication/32205-monitoring-co2-i-kachestvo-vozdukha-v-pomeshchenii.html>  
(Дата обращения 09.04.2025).