

Разработки ИОА СО РАН оптико-акустических детекторов для лазерной спектроскопии и газоанализа

Б.Г. Агеев, В.А. Капитанов, Ю.Н. Пономарев

Институт оптики атмосферы СО РАН

634055, Томск, Россия, пл. Академика Зюева, 1, ageev@iao.ru, venedikt@iao.ru, yupon@iao.ru

Оптико-акустический метод широко применяется для исследования спектров линейного и нелинейного поглощения лазерного излучения молекулярными газами и лазерного газоанализа. В настоящем докладе представлены результаты разработок оптико-акустических детекторов (ОАД) ведущихся в Институте оптики атмосферы ИОА СО РАН, начиная с 1972 г., для различных типов лазерных спектрометров и газоанализаторов в том числе: ОАД с непрерывной прокачкой газа, ОАД с резонатором Гельмгольца и кольцевым резонатором, ОАД с пространственно-временным разрешением. Дан обзор технических характеристик разработанных высокочувствительных ОАД и полученных с их помощью результатов исследований в области лазерной спектроскопии и лазерного газоанализа с перестраиваемыми по частоте диодными и CO₂-лазерами.

Ключевые слова: лазер, оптико-акустический детектор, спектр поглощения, газоанализ; laser, photo-acoustic detector, absorption spectrum, gas analysis.

Введение

ОА метод в настоящее время очень широко используется для регистрации спектров поглощения молекулярных газов, измерения констант релаксации и скоростей химических реакций, анализа многокомпонентных газовых сред, эмиссии и адсорбции газов природными и антропогенными нанопористыми структурами и биосистемами [1–5]. Программа развития методов лазерной ОА спектроскопии и газоанализа реализуется в ИОА СО РАН с 1970 г. За это время была разработана линейка ОАД для использования с различными типами перестраиваемых по частоте лазеров и широкого спектра приложений. Полученные до 1995 г. результаты по этому направлению отражены в обзоре [5]. В докладе рассмотрены основные результаты развития техники ОА исследований с диодными и CO₂-лазерами и некоторые результаты этих исследований.

ОА детекторы для лазерной спектроскопии и газоанализа

При регистрации спектров поглощения газов величина минимально обнаруживаемых коэффициентов поглощения $\kappa(\nu)_{\min}$ прямо пропорциональна среднеквадратичному напряжению шумов на входе предусилителя $\sqrt{U_{\text{ш}}^2}$ и обратно пропорциональна чувствительности ОАД R и мощности, излучения лазера W [2]

$$\kappa(\nu)_{\min} = (\sigma_{\nu} n)_{\min} = \sqrt{U_{\text{ш}}^2} / (RW) \quad (1)$$

где σ_{ν} , n – сечение поглощения и концентрация поглощающих молекул. Пороговая чувствительность по концентрации $n_{\min} = \kappa(\nu)_{\min} / \sigma_{\nu}$ уменьшается с увеличением R и мощности излучения лазера W , а также с уменьшением уровня шумов $\sqrt{U_{\text{ш}}^2}$.

Вопросы, связанные с увеличением чувствительности нерезонансного ячейки и микрофона, подробно обсуждены в монографии [6]. Для подавления внешнего акустического шума (что требуется, например, при прокачке газа через ОА-ячейку), широко используется явление акустического резонанса (конструкции резонансных ОА-ячеек показаны в [6]). Переход от нерезонансного ОАД к резонансному позволяет:

- 1) повысить отношение сигнал-фон;
- 2) повысить или сохранить на неизменном уровне его чувствительность;
- 3) реализовать непрерывный поток газа через камеру ОАД, не увеличивая уровня внешних шумов;
- 4) минимизировать абсорбцию исследуемых молекул газа на стенках камеры ОАД;
- 5) определять релаксационные и термодинамические характеристики исследуемого молекулярного газа.

Резонансные ОАД имеют значительно более сложную геометрию, связанную с возбуждением продольных, поперечных мод или Резонанса Гельмгольца (РГ) [6]. Резонанс Гельмгольца обладает замечательной особенностью: на резонансной частоте акустические колебания в разных объемах находятся в противофазе. Поместив в обе камеры резонатора микрофоны и регистрируя разность сигналов мы на 1–2 порядка уменьшаем синфазный внешний акустический шум, а также шум, вызванный прокачкой детектируемого газа через резонатор. Кроме того, при использовании зеркального обтюратора удваивается мощность излучения [7, 8].

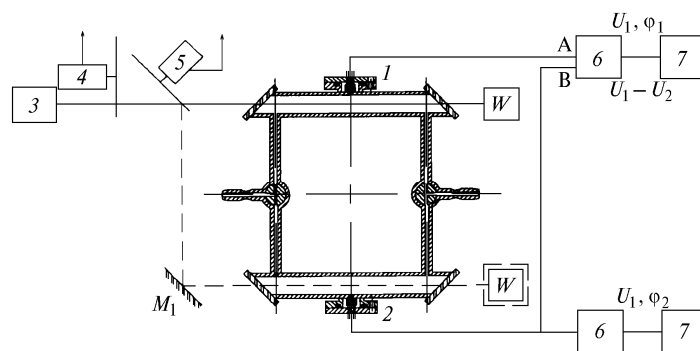


Рис. 1. Типовая схема опико-акустического спектрометра с дифференциальным резонатором Гельмгольца: 1, 2 — микрофоны, W — измерители мощности лазерного излучения, M₁ — поворотное зеркало, 3 — лазер, 4 — механический модулятор, 5 — зеркальный модулятор, 6 — селективные усилители, 7 — компьютер

Опико-акустический спектрометр с Резонатором Гельмгольца

Впервые опико-акустический спектрометр с резонатором Гельмгольца и DFB 1.65 мкм лазером был использован для измерения спектральных параметров (коэффициентов уширения и сдвига) неразрешенного триплета R3 полосы 2ν₃ метана [9]. Значения коэффициентов приведены в таблице.

Коэффициенты уширения γ и сдвига триплета R3

Уширяющий газ	γ (cm ⁻¹ atm ⁻¹)	δ (cm ⁻¹ atm ⁻¹)
Air	0,062 ± 0,003	-0,0110 ± 0,0010
He	0,042 ± 0,004	+0,0023 ± 0,0002
Ne	0,033 ± 0,002	-0,0005 ± 0,0002
Ar	0,052 ± 0,001	-0,0113 ± 0,0011
Kr	0,056 ± 0,003	-0,0151 ± 0,0006
Xe	0,070 ± 0,005	-0,0204 ± 0,0012

Кольцевой Резонатор

Расчет технических характеристик дифференциального резонатора Гельмгольца (ДРГ) методом электроакустической аналогии позволил провести оптимизацию конструкции ДРГ, увеличить его чувствительность и существенно уменьшить размеры. Схема оптимизированной ячейки (кольцевого резонатора КР) и его чувствительность представлены на рис. 2.

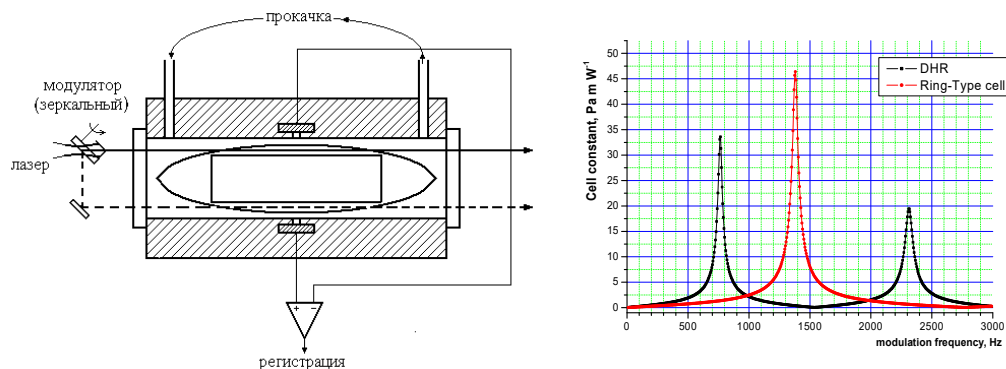


Рис. 2. Схема КР и его чувствительность

Опико-акустический спектрометр с КР

Впервые новая оптимизированная модель ДРГ в виде кольцевого резонатора была применена в составе высокочувствительного двухканального опико-акустического спектрометра с диодным лазером ближнего ИК диапазона для исследования спектров поглощения метана в диапазоне 6080–6180 см⁻¹ [10]. Полупроводниковый лазер ТЕС-100 с внешним резонатором генерирует непрерывное одночастотное излучение в диапазоне 6040–6300 см⁻¹ и дает спектральное разрешение лучше 10 МГц, а аппаратное и программное обеспечение спектрометра обеспечивает регистрацию спектра с отношением S/N более 100, и позволяет измерять слабые коэффициенты поглощения, равные 1,4 × 10⁻⁷ см⁻¹ Гц^{-1/2}.

Лазерные газоанализаторы с внешним ОАД

Области применения: эмиссия и адсорбция молекулярных газов биосистемами, контроль концентраций молекулярных соединений в атмосфере, включая токсичные, поиск утечек газов. Детектируемые молекулы: CO_2 , H_2O , C_2H_4 , NH_3 , O_3 , SF_6 , N_2O и др. на ppm-ppb уровне.

Для ОА газоанализа в диагностике биосистем разработаны несколько модификаций газоанализаторов на базе перестраиваемых CO_2 -лазеров, где использованы схема и процедура измерений стандартные для ОА измерений поглощения газовой средой [6].

ОА газоанализ был использован, например, для исследования кинетики газообмена растений при стрессовых воздействиях окружающей среды. Из большого многообразия типов естественных и антропогенных стрессовых воздействий нами было рассмотрено действие пониженного атмосферного давления (гипобарии) и повышенных концентраций ряда загрязняющих газов на кинетику выделения CO_2 в процессе темнового дыхания растений. Полученные результаты показали [11,12], что при понижении атмосферного давления (нарастающей гипобарии) поглощение излучения CO_2 -лазера в пробе воздуха, взятой из экспозиционной камеры с пониженным давлением, для всех типов испытываемых растений превышало поглощение в пробе из контрольной камеры, в которой поддерживалось стандартное атмосферное давление. Это свидетельствует об увеличении выделения CO_2 в процессе газообмена растений с окружающей воздушной средой (выделение с поверхности растений и выход внутриклеточных газов). Увеличение выделения CO_2 древесными породами наряду со снижением транспирации и фотосинтеза, а также ряда других физиолого-биохимических показателей в стрессовых условиях расцениваются как проявление защитных реакций, обеспечивающих большую устойчивость к данному типу воздействия.

С целью поиска новых характеристик годичных колец, используемых в дендрохроноиндикационных исследованиях, нами впервые [13, 14] определен состав остаточных газовых компонентов годичных колец деревьев (газов, сохранившихся в древесине в результате жизнедеятельности) для спилов различных видов хвойных и лиственных деревьев. Для этого также успешно использован ОА газоанализ. Основные выводы результатов исследования погодичного содержания остаточных CO_2 и H_2O в годичных кольцах спилов деревьев:

- 1) во всех спилах существует погодичное распределение содержания CO_2 и H_2O ;
- 2) концентрация CO_2 в годичных кольцах превышает концентрацию CO_2 в атмосфере, а наблюдаемый погодичный рост содержания CO_2 коррелирует с ростом атмосферного CO_2 ;
- 3) масс-спектрометрический изотопный анализ углерода экстрагированного CO_2 показал биогенное происхождение исследуемого CO_2 ;
- 4) во всех хронологиях содержания остаточных CO_2 и H_2O выделяется 4-летняя цикличность, что связано с циклическими характеристиками регионального климата.
- 5) содержание CO_2 и H_2O в годичных кольцах сибирского кедра подвержены воздействию климатических факторов, наиболее тесно они связаны с двух и четырехлетними вариациями количества осадков в фазе покоя и нижней облачности в период вегетации при определяющей роли осадков.

Газоанализатор с расположением ОАД внутри резонатора CO_2 -лазера

Размещение резонансного ОАД внутри резонатора лазера позволяет значительно повысить мощность излучения, проходящего через ОАД и увеличить чувствительность. Конструкция газоанализатора защищена патентом РФ [15, 16].

Течеискатель на базе резонансного ОАД и компактного CO_2 -лазера

На базе лазерного газоанализатора с внешним ОАД был разработан лазерный течеискатель [17]. Обнаружение утечек основано на регистрации следового газового маркера SF_6 , который добавляется в газ носитель в области утечки. Пороговая чувствительность ОА-детектора с дифференциальным кольцевым резонатором составляет $7,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$. Минимальное надежно обнаруживаемое значение утечки $1 \cdot 10^{-10} \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{с}$, что превышает чувствительность коммерческих гелиевых и галогенных течеискателей.

Заключение

Методы и аппаратура оптико-акустической лазерной спектроскопии и газоанализа широко востребованы в научных исследованиях и приложениях, Перспективы их развития связаны с развитием перестраиваемых по частоте лазеров оптического диапазона.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Горелик О.Д., Сахаров Б.Б. Оптико-акустический эффект в физико-химических измерениях. М.: Изд-во Комитета стандартов, 1969. 186 с.

2. Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 129 с.
3. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
4. West G.A., Barrett J.J., Sicbert D.R., Reddy K.V. // Rev. Sci. Instrum. 1983. V. 54. P. 297–817.
5. Пономарев Ю.Н. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия атмосферы // Оптика атмосферы и океана. 1989. Т. 8, № 1–2. С. 224–241.
6. Пономарев Ю.Н., Агеев Б.Г., Зигрист М.В., Капитанов В.А., Куртуа Д., Никифорова О.Ю. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах. Томск: МНП «РАСКО», 2000. 199 с.
7. Капитанов В.А., Зенинари В., Куртуа Д., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12, № 10. С. 968–980.
8. Оптико-акустический анализатор газов. Пат. RU 10461 U1/Россия. МПК6, G01 21/00. Капитанов В.А. Зенинари В., Куртуа Д., Пономарев Ю.Н.; ИОА СО РАН № 98119984/20.
9. Zeninari V., Parvite D., Courtois D., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. Measurements of air and noble- gas broadening and shift coefficient of the methane R3 triplet of the 2 3 band// Applied Physics B: Lasers and Optics. 2001. V. 72, N 8. P. 953–959.
10. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Tyryshkin I.S., Rostov A.P. Two-channel opto-acoustic diode laser spectrometer and fine structure of methane absorption spectra in 6070–6180 cm⁻¹ region // Spectrochimica Acta Part A 2007. V. 66. P. 811–818.
11. Ageev B.G., Astafurova T.P., Ponomarev Yu.N., Sapozhnikova V.A., Zaitseva T.A., Zotikova A.P. Dynamics of CO₂ evolution by plants at low pressure // Biologia Plantarum. 1996. V. 38, N 2. P. 215–221.
12. Агеев Б.Г., Астафурова Т.П., Воробьева Н.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Измерения выделений CO₂ листовым аппаратом древесных растений при гипобарии оптико-акустическим методом // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 10, № 1. С. 38–41.
13. Агеев Б.Г., Несветайло В.Д., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Измерение эмиссии CO₂ древесиной годичных колец // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т. 15, № 9. С. 766–767.
14. Агеев Б.Г., Сапожникова В.А. Годичные ряды концентраций углекислого газа и водяного пара, полученные при оптико-акустическом анализе газовых проб из древесины годичных колец спилов хвойных // Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2012620806 от 20 августа 2012 г. Правообладатель: ИОА СО РАН (RU).
15. Карапузиков А.И., Шерстов И.В., Агеев Б.Г., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. Лазерные сенсоры-газоанализаторы на основе интеллектуальных волноводных CO₂-лазеров и резонансных оптико-акустических детекторов и их приложения // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т. 20, № 5. С. 453–458.
16. Капитанов В.А., Карапузиков А.И., Пономарев Ю.Н., Шерстов И.В. Резонансный оптико-акустический детектор и оптико-акустический лазерный газоанализатор: пат. РФ № 5172006, 2006.
17. Chang-Myung Lee, Kapitanov V.A., Bychkov K.V., Karapuzikov A.I., Ponomarev Yu.N., Sherstov I.V. High sensitivity laser photoacoustic leak detector // Optical engineering. 2007. V. 46, № 6. P. 1–8.

B.G. Ageev, V.A. Kapitanov, Yu.N. Ponomarev. The development of photo-acoustic detectors for laser spectroscopy and gas analysis in IAO SB RAS.

The photo-acoustic method is widely used to study spectra of linear and nonlinear absorption of the laser radiation by molecular gases and laser gas analysis. In this report the results of the long-term program of the development of the photo-acoustic detectors (PAD) family started in IAO SB RAS in 1972 year are presented for the different types of laser spectrometers and gas- analyzers like: PAD with gas continuum pumping, PAD with Helmgolz and ring resonator, PAD with temporal and space resolution. The summary of specifications of the developing high-sensitive PADs and the PA spectrometers and gas – analyzers is presented together with the review of the experimental results.