

СКР-газоанализатор для анализа природных и техногенных газовых сред

М.А. Булдаков, И.И. Матросов, Д.В. Петров, А.А. Тихомиров*

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
634021, Томск, пр. Академический, 10/3*

Поступила в редакцию 17.10.2011 г.

Экспериментально исследовано повышение чувствительности СКР-газоанализатора за счет применения многопроходной оптической системы и сжатия исследуемой газовой среды. Показано, что оба способа увеличения чувствительности обладают высокой эффективностью, но при использовании сжатия газа необходимо учитывать изменения положений и форм Q -ветвей колебательных полос молекул, а также их дифференциальных сечений рассеяния. Приведены пути дальнейшего повышения чувствительности СКР-газоанализатора.

Ключевые слова: газоанализатор, многопроходная оптическая система, сжатие газовых сред, комбинационное рассеяние света; gas analyzer, multireflection optical system, gas media compression, Raman scattering.

Введение

Определение компонентного состава сложных газовых смесей в реальном масштабе времени является актуальной задачей, решение которой очень важно для различных областей народного хозяйства. Для этого, прежде всего, необходимы приборы непрерывного контроля состава газовых сред, в которых нуждаются предприятия, занимающиеся добычей, транспортировкой и переработкой природного газа. Такие приборы используются для оптимизации технологических процессов и увеличения эффективности коммерческой деятельности этих предприятий. Кроме того, законодательно обязаны и экономически заинтересованы иметь газоаналитические приборы предприятия черной и цветной металлургии, электроэнергетики и ряда других производств, являющиеся крупнейшими источниками выбросов в атмосферу техногенных загрязняющих газов. Потребность в таких приборах имеют также природоохранные учреждения и службы МЧС РФ, решающие задачи экологического мониторинга загрязнения атмосферы и выявления чрезвычайных ситуаций, связанных с выбросом в атмосферу токсичных газов. В связи с этим разработка газоанализаторов нового поколения для оперативного мониторинга многокомпонентных газовых сред природного и техногенного происхождения является важнейшей задачей газоаналитического приборостроения.

Одним из наиболее перспективных направлений в создании многокомпонентных газоанализаторов нового поколения является использование явления

спонтанного комбинационного рассеяния света (СКР) [1, 2]. Метод СКР-газоанализа позволяет одновременно регистрировать любые молекулярные компоненты газовой среды с помощью одного источника света (лазера) с фиксированной длиной волны, при этом сигнал СКР любого молекулярного компонента газовой среды строго индивидуален, пропорционален его концентрации, практически безынерционен и не зависит от состава газовой среды. Благодаря такому уникальному комплексу свойств, этот метод является единственным универсальным оптическим методом анализа многокомпонентных молекулярных газовых сред, в том числе и сред, состав которых заранее неизвестен [3].

Метод СКР хорошо зарекомендовал себя при работах с жидкими и твердыми средами, и в настоящее время приборы на основе этого метода активно используются в медико-биологических и фармацевтических исследованиях, химических производствах, экологическом контроле водных сред, а также входят в состав систем контроля при производстве ряда полупроводниковых материалов, органических волокон и пленок [4, 5]. СКР-анализ газовых сред развит значительно слабее, и СКР-газоанализаторы, работающие в мониторинговом режиме, отечественной и зарубежной промышленностью не выпускаются.

Успехи в газоанализе методом СКР ограничиваются отдельными работами по анализу выбросов двигателей внутреннего сгорания [6–8], диагностике пламен [9–11], контролю за составом природного и синтетического газов [12–15], диагностике отходящих газов установок по микродуговому окислению и контролю за микропримесями в гелиевом теплоносителе атомного реактора [16]. Кроме того, метод СКР применяется при дистанционном зондировании атмосферы (см., например, [17, 18]). Мобильные

* Михаил Аркадьевич Булдаков; Иван Иванович Матросов; Дмитрий Витальевич Петров (dpetrov@imces.ru); Александр Алексеевич Тихомиров (tikhomirov@imces.ru).

СКР-лидары наземного и воздушного базирования используются для измерения вертикальных профилей водяных паров и температуры атмосферы, а также для контроля за концентрациями загрязняющих ее веществ на расстоянии до нескольких километров [19, 20]. Однако СКР-лидары в силу своей специфики не пригодны для работы в технологических условиях, где требуются более простые малогабаритные приборы пробоотборного типа с невысокой стоимостью.

С появлением малогабаритных надежных лазерных источников и высокочувствительных многоканальных фотоприемников основной технической проблемой, препятствующей созданию СКР-газоанализатора для решения широкого круга задач промышленного газоанализа, является крайне низкий уровень интенсивности сигнала СКР. Увеличение сигнала СКР (и, соответственно, повышение чувствительности СКР-газоанализатора) может быть достигнуто самыми различными способами [4, 5, 21, 22], однако далеко не все они могут быть приемлемы в условиях промышленной эксплуатации прибора.

В настоящей статье рассмотрены макет СКР-газоанализатора и пути повышения его чувствительности за счет применения оптической системы с многократным прохождением лазерного луча через исследуемую газовую среду и увеличения концентрации рассеивающих молекул при ее сжатии.

Макет СКР-газоанализатора

Для регистрации спектров СКР газовых сред в ИМКЭС СО РАН разработан макет стационарного СКР-газоанализатора пробоотборного типа (рис. 1), созданный на основе лабораторного СКР-спектрометра [3].

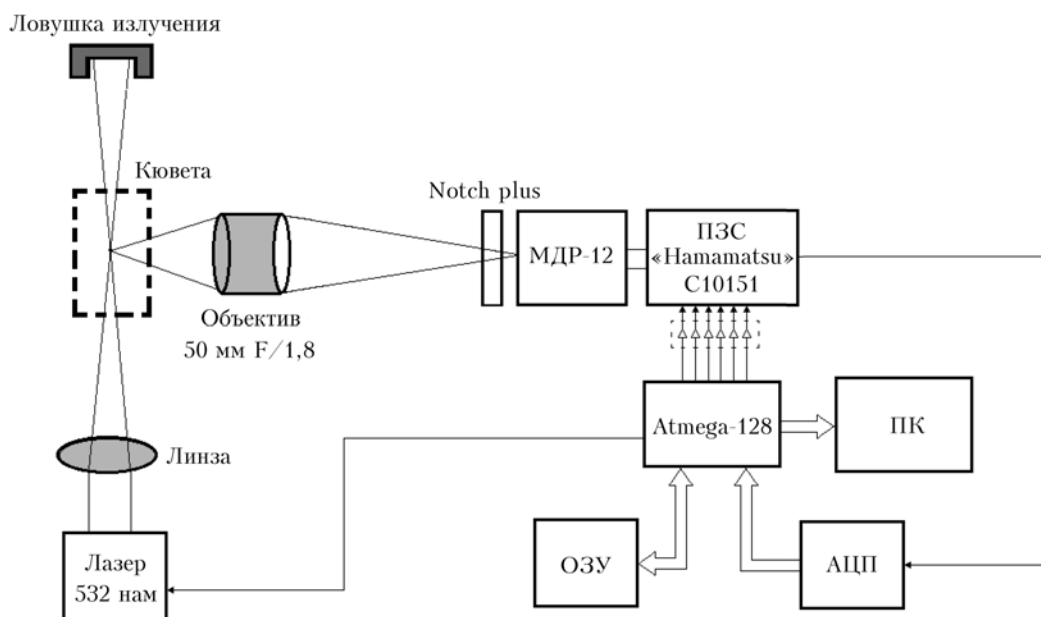


Рис. 1. Функциональная схема макета СКР-газоанализатора

Макет состоит из малогабаритного лазера KLM-532/h с мощностью излучения до 1 Вт на длине волны $\lambda = 532$ нм, оптической системы для фокусировки лазерного луча и сбора рассеянного света, кюветы с исследуемым газом, монохроматора МДР-12, системы регистрации спектра СКР и блока управления. Для подавления света на частоте лазерного излучения перед входной щелью монохроматора располагается голографический фильтр Notch plus, ослабляющий это излучение на 6 порядков. Регистрация спектра СКР проводится многоканальной детекторной головкой С10151 с охлаждаемой (до -10 °С) ПЗС-матрицей S10141 (2048 \times 506 пикселей) фирмы «Hamamatsu» (Япония). Управление макетом осуществляется микроконтроллером Atmega-128, который управляет лазером и ПЗС-матрицей, а также обеспечивает связь с внешним компьютером. Модуль внешнего ОЗУ позволяет согласовывать скорости потоков данных между ПЗС-матрицей и микроконтроллером Atmega-128, а также между микроконтроллером и компьютером.

На данном макете СКР-газоанализатора (кювета отсутствует) был получен спектр СКР атмосферного воздуха, являющегося хорошо известной многокомпонентной газовой средой естественного происхождения. Измерения проводились при следующих параметрах СКР-газоанализатора: мощность лазера 500 мВт, ширина входной щели монохроматора 200 мкм и длительность экспозиции 1000 с. В полученном спектре отчетливо регистрировались Q-ветви колебательных полос кислорода, азота и паров воды с комбинационными частотами соответственно 1555, 2331 и 3652 см^{-1} . Оценка чувствительности макета СКР-газоанализатора проводилась путем сравнения интенсивностей зарегистрированных колебательных полос данных молекул с величиной флуктуаций шумовой дорожки в спектре (без

использования математических методов обработки спектров). Значения предельной чувствительности данного макета СКР-газоанализатора приведены в таблице.

Предельные чувствительности различных схем макета

Компонент	Предельная чувствительность, ppm		
	Однопроходной вариант	Многопроходный вариант	Кювета высокого давления
N ₂	860	100	25
O ₂	700	80	20
H ₂ O	400	50	10
CO ₂	—	100	—
CH ₄	—	—	3
NO	—	—	70
SO ₂	—	—	5

Макет с многопроходной оптической системой

Основным недостатком рассмотренного выше макета СКР-газоанализатора является неэффективное использование лазерного излучения. Более рациональное его использование достигается путем многократного пропускания лазерного луча через рассеивающий объем. В настоящее время разработано большое количество различных вариантов многопроходных оптических систем, описание которых можно найти в монографиях [1, 2, 21, 22].

В настоящей статье реализована многопроходная оптическая система, предложенная для исследования спектров поглощения в пламенах [23] и примененная затем в работе [24] для регистрации спектров СКР газовых сред. Схема прохождения лазерного луча в данной системе приведена на рис. 2.

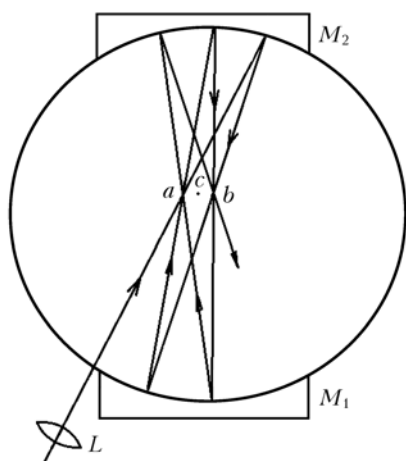


Рис. 2. Схема движения лазерного луча в многопроходной оптической системе

Оптическая система состоит из двух одинаковых сферических зеркал M_1 и M_2 с общим центром кривизны, расположенным в точке c . Падающий лазерный пучок фокусируется линзой L в точку a , слегка смещенную в сторону от точки c , и попадает на

зеркало M_2 . После отражения от этого зеркала пучок фокусируется в точку b , расположенную по другую сторону от точки c , затем падает на зеркало M_1 и, отразившись от него, проходит через точку a . Этот процесс многократно повторяется, и число повторений определяется размерами зеркал и диаметром лазерного луча. Отметим, что в данной многопроходной системе лазерный луч фокусируется всегда в двух точках, а движение лазерного луча осуществляется в одной плоскости.

Данная многопроходная оптическая система реализована в описанном выше макете СКР-газоанализатора. Оптическая система установлена так, что входная щель монохроматора находится в плоскости движения лазерного луча, а обе точки фокусировки лазерного луча располагаются на оптической оси системы сбора рассеянного света. При радиусе кривизны зеркал 100 мм и диаметре 20 мм в оптической системе было реализовано 14 проходов лазерного луча: по 7 проходов через каждую точку фокусировки (a и b) луча. На этом макете газоанализатора при тех же условиях (мощность лазера 500 мВт, ширина входной щели монохроматора 200 мкм и длительность экспозиции 1000 с) был записан спектр СКР атмосферного воздуха (рис. 3), анализ которого показал, что использование 14-проходной системы

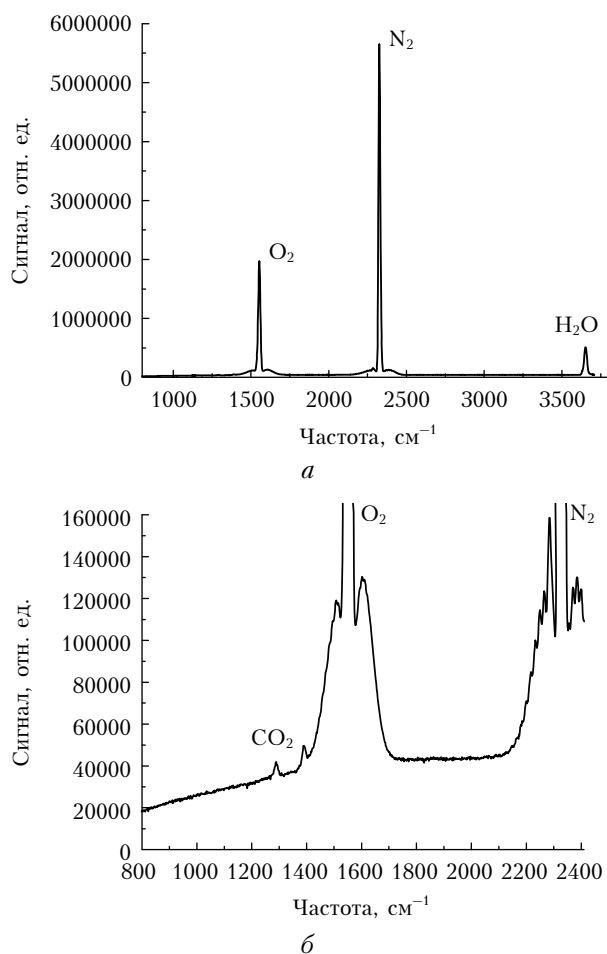


Рис. 3. Спектр СКР воздуха, зарегистрированный с многопроходной оптической системой

возбуждения дает примерно 8-кратное увеличение сигнала СКР.

На рис. 3, б приведен фрагмент спектра СКР воздуха, представленный в другом масштабе. Хорошо видны неразрешенные вращательные Q - и S -ветви колебательных полос кислорода и азота, причем на Q -ветви азота наблюдается слабая Q -ветвь с частотой 2291 см^{-1} изотопной разновидности молекулы азота $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ [25]. Кроме того, на этом рисунке отчетливо наблюдаются Q -ветви колебательных полос углекислого газа с частотами 1285 и 1388 см^{-1} . На основании этого спектра СКР воздуха проведена оценка предельной чувствительности макета СКР-газоанализатора с многопроходной системой возбуждения, результаты которой приведены в таблице.

Макет с кюветой высокого давления

Одним из наиболее эффективных способов увеличения сигнала СКР является увеличение давления исследуемой газовой среды. Однако такой способ повышения чувствительности СКР-газоанализатора требует предварительного изучения концентрационных эффектов в спектрах СКР плотных газовых сред. Это связано с тем, что в плотных газовых средах характер движения молекул, внутреннее поле, да и сами электрические свойства молекул изменяются. В этом случае такие параметры СКР, как частоты Q -ветвей колебательных полос, их профиль и их дифференциальные сечения рассеяния для молекул газовой смеси уже не являются чисто молекулярными константами, а зависят от плотности и сорта окружающих молекул.

Изучение концентрационных эффектов в спектрах СКР плотных газовых сред было проведено на макете СКР-газоанализатора (см. рис. 1) с кюветой высокого давления. Кювета представляет собой полый металлический куб объемом 20 см^3 с окнами для ввода и вывода лазерного луча, а также перпендикулярно расположенным к ним окном для вывода рассеянного света. Кювета снабжена патрубками для ввода и вывода исследуемого газа. Изучение концентрационных эффектов было проведено на молекулах азота и кислорода, для чего были получены спектры СКР азота и кислорода при давлении газа в диапазоне от 1 до 100 атм. Полученные спектры позволили проследить за эволюцией Q -ветвей колебательных полос молекул N_2 и O_2 при увеличении давления газа. В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. При увеличении давления газа максимумы Q -ветвей колебательных полос молекул N_2 и O_2 сдвигаются в сторону малых комбинационных частот. Сдвиги максимумов незначительны и составляют всего $\sim 1\text{ см}^{-1}$ для кислорода и $\sim 1,5\text{ см}^{-1}$ для азота при увеличении давления газа от 1 до 100 атм.

2. При увеличении давления газа ширины Q -ветвей (на их полувысоте) колебательных полос молекул N_2 и O_2 уменьшаются. Так, при давлении газа 100 атм ширины Q -ветвей колебательных полос молекулы N_2 и O_2 уменьшились соответственно на ~ 20 и $\sim 15\%$.

3. Изменения дифференциальных сечений рассеяния в данном диапазоне изменений давления газа не превышают $\sim 5\%$ для азота и $\sim 7\%$ для кислорода.

Полученные результаты также показали, что при определении количественного состава газовой среды с давлением более 10 атм необходимо учитывать изменения положений и ширины Q -ветвей колебательных полос молекул, а также изменения их дифференциальных сечений рассеяния.

Оценка чувствительности макета СКР-газоанализатора с кюветой высокого давления проведена с помощью трехкомпонентной эталонной газовой смеси, состоящей из азота с микропримесями молекул NO (385 ppm) и SO_2 (183 ppm). Спектр СКР этой газовой смеси при давлении 83 атм приведен на рис. 4.

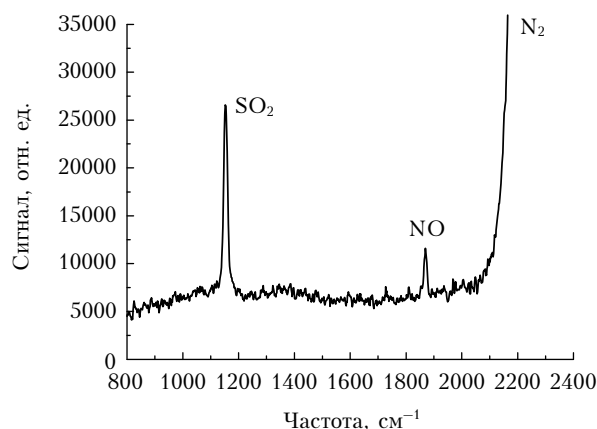


Рис. 4. Спектр СКР трехкомпонентной эталонной газовой смеси

В спектре хорошо видны Q -ветви колебательных полос молекул NO и SO_2 с комбинационными частотами соответственно 1877 и 1151 см^{-1} . Обращает на себя внимание, что интенсивность полосы молекулы SO_2 в спектре значительно выше, чем молекулы NO , несмотря на более высокое содержание молекул NO в газовой смеси. Это связано с тем, что при возбуждении спектров СКР излучением с длиной волны 532 нм дифференциальное сечение рассеяния для Q -ветви основной колебательной полосы молекулы SO_2 примерно в 15 раз больше, чем соответствующая величина молекулы NO .

Оценки предельной чувствительности макета СКР-газоанализатора с кюветой высокого давления для молекул N_2 , NO и SO_2 с учетом концентрационных эффектов приведены в таблице. На этом макете газоанализатора был также зарегистрирован спектр СКР технического кислорода (из газового баллона) при давлении 78 атм (рис. 5).

В спектре наблюдаются Q -ветви основных колебательных полос молекул CH_4 (2917 см^{-1}) и H_2O (3652 см^{-1}), часть неразрешенной вращательной S -ветви колебательной полосы молекулы азота, а также Q -ветвь колебательной полосы обертона молекулы кислорода, интенсивность которой примерно в 3000 раз меньше, чем интенсивность Q -ветви основной колебательной полосы молекулы O_2 [26].

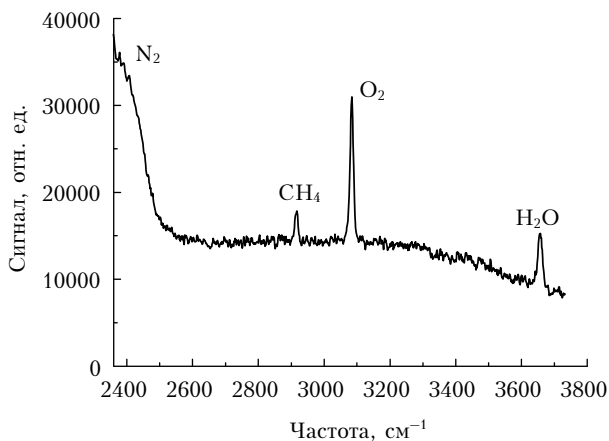


Рис. 5. Спектр СКР технического кислорода при давлении 78 атм

Величины предельной чувствительности макета СКР-газоанализатора для молекул O_2 , CH_4 и H_2O , оцененные с помощью полученного спектра, представлены в таблице. Сравнение приведенных в таблице величин показывает, что предельная чувствительность макета СКР-газоанализатора с кюветой высокого давления примерно в 40 раз выше, чем его предельная чувствительность с однопроходной системой возбуждения, в то время как концентрация молекул увеличилась почти в 80 раз. Это связано с ослаблением лазерного и рассеянного излучения окнами кюветы, приводящим к уменьшению сигналов СКР.

Закключение

В данной работе экспериментально исследованы два способа повышения чувствительности СКР-газоанализатора: за счет применения оптической системы с многократным прохождением лазерного луча через исследуемую газовую среду и за счет увеличения концентрации рассеивающих молекул при ее сжатии. Результаты исследований показали, что оба способа обладают высокой эффективностью и примерно на порядок увеличивают чувствительность прибора. Однако в случае со сжатием газа необходимо учитывать изменения как положений и форм Q -ветвей колебательных полос молекул, так и их дифференциальных сечений рассеяния. Дальнейшее повышение чувствительности СКР-газоанализатора может быть достигнуто путем совместного применения указанных способов увеличения сигнала СКР, а также с помощью специальных математических методов обработки спектров СКР.

Работа выполняется в рамках базового проекта СО РАН VII.66.1.2.

1. *Применение спектров комбинационного рассеяния* / Под ред. А. Андерсена. М.: Мир, 1977. 586 с.
2. *Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях* / Под ред. А. Вебера. М.: Мир, 1982. 375 с.
3. Булдаков М.А., Матросов И.И., Тихомиров А.А. Современное состояние и тенденции развития газоана-

литического приборостроения для контроля промышленных выбросов в атмосферу // *Оптика атмосф. и океана*. 2009. Т. 22, № 1. С. 52–57.

4. *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line* / Edited by I.R. Lewis and H.G.M. Edwards. N.Y.: Marcel Dekker, 2001. 1049 p.
5. Ferraro J.R., Kazuo Nakamoto, Brown C.W. *Introductory Raman spectroscopy*. San Diego: Academic Press, 2003. 434 p.
6. Miles P.C. Raman line imaging for spatially and temporally resolved mole fraction measurements in internal combustion engines // *Appl. Opt.* 1999. V. 38, N 9. P. 1714–1732.
7. Taschek M., Egermann J., Schwarz S., Leipertz A. Quantitative analysis of the near-wall mixture formation process in a passenger car direct-injection Diesel engine by using linear Raman spectroscopy // *Appl. Opt.* 2005. V. 44, N 31. P. 6606–6615.
8. Zhao H., Zhang S. Quantitative measurements of in-cylinder gas composition in a controlled auto-ignition combustion engine // *Meas. Sci. and Technol.* 2008. V. 19, N 1. 015409. 10 p.
9. Dibble R.W., Masri A.R., Bilger R.W. The spontaneous Raman scattering technique applied to nonpremixed flames of methane // *Combust. Flame*. 1987. V. 67, N 3. P. 189–206.
10. Cheng T.S., Wehrmeyer J.A., Pitz R.W. Simultaneous temperature and multispecies measurement in a lifted hydrogen diffusion flame // *Combust. Flame*. 1992. V. 91, N 3–4. P. 323–345.
11. Brockhinke A., Andresen P., Kohse-Höinghaus K. Quantitative one-dimensional single-pulse multi-species concentration and temperature measurement in the lift-off region of a turbulent H_2 /air diffusion flame // *Appl. Phys. B*. 1995. V. 61, N 6. P. 533–545.
12. Hansen S.B., Berg R.W., Stenby E.H. High-pressure measuring cell for Raman spectroscopic studies of natural gas // *Appl. Spectrosc.* 2001. V. 55, N 1. P. 55–60.
13. Kiefer J., Seeger T., Steuer S., Schorsch S., Weigl M.C., Leipertz A. Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant // *Meas. Sci. and Technol.* 2008. V. 19, N 8. 085408. 9 p.
14. Eichmann S.C., Weschta M., Kiefer J., Seeger T., Leipertz A. Characterization of a fast gas analyzer based on Raman scattering for the analysis of synthesis gas // *Rev. Sci. Instrum.* 2010. V. 81, N 12. 125104. 7 p.
15. Schorsch S., Kiefer J., Steuer S., Seeger T., Leipertz A., Gonschorek S., Abröll B., Käß M. Entwicklung eines Echtzeitanalyse-systems zur Charakterisierung von Brenngasgemischen in Gasturbinenkraftwerken // *Chem. Ing. Tech.* 2011. V. 83, N 3. P. 247–253.
16. Buldakov M.A., Ippolitov I.I., Korolev B.V., Matrosov I.I., Cheglokov A.E., Cherepanov V.N., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. Vibration rotation Raman spectroscopy of gas media // *Spectrochim. Acta. A*. 1996. V. 52, N 8. P. 995–1007.
17. Аршинов Ю.Ф., Бобровников С.М. КР-лидар для дистанционного контроля промышленных загрязнений атмосферы // *Региональный мониторинг атмосферы*. Ч. 2. Новые приборы и методики измерений / Под ред. М.В. Кабанова. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. С. 112–130.
18. Аршинов Ю.Ф., Бобровников С.М., Сериков И.Б., Шелефонтьев Д.И., Шумский В.К., Базылев П.В., Луговой В.А., Столяров Н.Н. Калибровка КР-лидарного газоанализатора выбросов в атмосферу из труб предприятий с помощью удаленной газовой кюветы // *Оптика атмосф. и океана*. 1997. Т. 10, № 3. С. 353–359.

19. *Lidar*: Range-resolved optical remote sensing of the atmosphere / Ed. by C. Weitkamp. N.Y.: Springer, 2005. 455 p.
20. *Laser remote sensing* / Ed. by Takashi Fujii, Tetsuo Fukuchi. N.Y.: Taylor & Francis, 2005. 910 p.
21. *McCreery R.L.* Raman spectroscopy for chemical analysis. N.Y.: John Wiley & Sons, 2000. 424 p.
22. *Smith E., Dent G.* Modern Raman spectroscopy – a practical approach. N.Y.: John Wiley & Sons, 2005. 210 p.
23. *Jessen P.F., Gaydon A.G.* Study of the absorption spectra of free radicals in flames // *Combust. Flame*. 1967. V. 11, N 1. P. 11–16.
24. *Kiefer W., Bernstein H.J., Wieser H., Danyluk M.* The vapor-phase Raman spectra and the ring-puckering vibration of some deuterated analogs of trimethylene oxide // *J. Mol. Spectrosc.* 1972. V. 43, N 3. P. 393–400.
25. *Bendtsen J.* The rotational and rotation-vibrational Raman spectra of $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, and $^{15}\text{N}_2$ // *J. Raman Spectrosc.* 1974. V. 2, N 2. P. 133–145.
26. *Булдаков М.А., Королев Б.В., Матросов И.И., Попова Т.Н.* Полосы обертонов в спектрах КРС азота и кислорода // *Оптика и спектроскопия*. 1987. Т. 63, вып. 4. С. 775–777.

М.А. Булдаков, И.И. Матросов, Д.В. Петров, А.А. Тихомиров. **Raman gas analyzer for environmental and technogenic gas media analysis.**

Sensitivity improvement of Raman gas analyzer using the multireflection optical system and compression of gas media has been studied. It was shown that both methods have high efficiency. However, when gas is compressed it is necessary to take into account the position and form of changes of *Q*-branches for the molecular vibrational bands and changes of their differential cross sections. The methods of subsequent sensitivity improvement of Raman gas analyzer are given.