

Р.М. Абдуллин, В.П. Бирюлин, А.И. Попов, А.В. Садчихин

**ЛАЗЕРНЫЙ АНАЛИЗ СУММАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ВЫСШИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ФОНЕ МЕТАНА**

Сообщается о новом экспрессном методе определения суммы высших углеводородов на фоне больших количеств метана, основанном на использовании резкого качественного различия зависимостей коэффициентов поглощения излучения 3,3922 мкм He—Ne-лазера в метане и в высших углеводородах от давления газовой анализируемой среды. Показана возможность определения пропана с концентрацией $\sim 10^{-4}$ об. % на фоне стократно превышающих его концентраций метана.

В список наиболее опасных загрязнителей воздушной среды включены углеводороды за исключением метана [1]. Основными источниками загрязнения углеводородами являются промышленные выбросы и выхлопные газы двигателей. В воздухе одновременно может присутствовать большое число углеводородов различных классов, которые участвуют в фотохимических реакциях с окислами азота и серы с образованием высокотоксичного смога. Некоторые из углеводородов имеют канцерогенные свойства. Метан не вступает в фотохимические реакции и вреден для здоровья лишь в больших концентрациях. Поэтому при контроле окружающей среды большое практическое значение имеет возможность измерения суммарного содержания углеводородов за исключением метана, называемых ниже по совокупности как высшие углеводороды (ВУВ). Для того чтобы контроль ВУВ мог действительно стать эффективным средством выявления источников загрязнения, он должен быть оперативным и непрерывным. Известные методы определения ВУВ обладают такими недостатками, как значительное время подготовки и выхода на рабочий режим, медленная реакция, необходимость применения расходуемых реагентов [2].

В данной работе сообщается о разработке нового свободного от указанных недостатков метода определения суммы ВУВ на фоне больших количеств метана. Метод основан на использовании резкого качественного различия зависимостей коэффициентов поглощения k излучения He—Ne-лазера ($\lambda_{\text{л}} = 3,3922$ мкм) в метане и в высших углеводородах от давления газовой анализируемой среды p в диапазоне $0 \div 10^5$ Па, ($k = l^{-1} \ln \frac{I_{\text{вх}}}{I_{\text{вых}}}$, где $I_{\text{вх}}$ и $I_{\text{вых}}$ — интенсивности лазерного излучения на входе и выходе газовой среды; l — длина пути излучения в этой среде).

Как известно, спектр поглощения метана при $p \lesssim 10^5$ Па разрешен и лазерная линия $\lambda_{\text{л}}$ попадает в центральную часть одной из линий поглощения метана ($F2(1) P7$) в пределах доплеровской ширины последней. Это определяет существенно нелинейный вид зависимости $k_{\text{м}}(p)$. На рис. 1 приведены известные экспериментальные зависимости $k_{\text{м}}(p)$, полученные в [3, 4]. Как видно, эти зависимости существенно различаются. Поскольку такая неопределенность знания $k_{\text{м}}(p)$ затрудняет реализацию предлагаемого метода, то для уточнения зависимости $k_{\text{м}}(p)$ мы провели ее расчет и экспериментальное определение для бедных смесей метана с воздухом. Расчет основывался на данных спектроскопии сверхвысокого разрешения [5, 6]. В соответствии с [7, 8] частота лазерного перехода $\nu_{\text{л}}$ принималась равной

$$\nu_{\text{л}} = 2947,9121 \text{ см}^{-1} + 0,53 \cdot 10^{-7} (p_{\text{л}} - 705) \text{ см}^{-1}, \quad (1)$$

где $p_{\text{л}}$ — давление гелий-неоновой смеси внутри лазера, взятое в Паскалях. При расчете учитывались шесть линий перехода $P7$ полосы метана: $F1(1)$, $E(0)$, $A2(0)$, $F2(0)$, $F1(0)$ и $F2(1)$. Поглощение от первых пяти линий рассчитывалось по лоренцевской теории, поскольку их отстройка от $\lambda_{\text{л}}$ многократно превышает доплеровскую ширину линии метана, поглощение от $F2(1)$ рассчитывалось по фойхтовской теории. Был учтен сдвиг центральной частоты линии $F2(1)$ от давления p [4], что особенно важно при расчете $k_{\text{м}}$ в диапазоне $p = 5 \div 30$ кПа:

$$\nu^{F2(1)} = 2947,9121 \text{ см}^{-1} - 1,02 \cdot 10^{-7} \cdot p \text{ см}^{-1}, \quad (2)$$

где p — давление метано-воздушной смеси, взятое в Па. На рис. 1 (кривая 3) приведена рассчитанная нами зависимость $k_{\text{м}}(p)$ для $p_{\text{л}} = 200$ Па (типичное значение $p_{\text{л}}$ для гелий-неоновых лазеров, реализованное в описанном ниже анализаторе). Видно, что расчетная кривая 3 лежит несколько выше зависимости $k_{\text{м}}(p)$ [4] и существенно выше зависимости $k_{\text{м}}(p)$ [3]. Экспериментальная зависимость

$k_m(p)$ была получена нами на двухлучевой фотометрической установке (рис. 2). Использовался одно-модовый гелий-неоновый лазер 1 с системой автоподстройки частоты генерации на центр перехода λ_{λ} , при этом обеспечивалась стабильность мощности генерации $\sim 0,5\%$ за час. Фотоприемник 7 регистрирует сигнал, пропорциональный интенсивности излучения $I_{\text{вх}}$ на входе кюветы 4 ($l = 50$ см), фотоприемник 8 регистрирует сигнал, пропорциональный $I_{\text{вых}}$. С помощью дифференциального усилителя с фазочувствительным детектором разностный сигнал $\Delta I = I_{\text{вх}} - I_{\text{вых}}$ подается на вход Y двухкоординатного самопишущего потенциометра 10. Чувствительность измерительной схемы к измерению $\Delta I/I_{\text{вх}}$ соответствовала $\Delta I/I_{\text{вх}} \approx 0,5 \cdot 10^{-3}$. Использовались смеси углеводородов с воздухом с концентрацией 10^{-2} об.% и поэтому поглощенная в кювете 4 доля потока лазерного излучения не превышала $\Delta I/I_{\text{вх}} < 0,1$. Это позволяло считать $k = \frac{\Delta I}{I_{\text{вх}} l}$ и $Y \sim k$. На вход X с датчика 5 подавался сигнал, пропорциональный давлению p в кювете 4. Перед началом измерений кювета откачивалась, после чего в нее плавно в течение 10–15 мин запускалась смесь с исследуемым углеводородом. В процессе напуска на самописце получается запись зависимости $k(p)$ для исследуемого углеводорода. Полученная таким образом экспериментальная зависимость $k_m(p)$ представлена на рис. 1 (кривая 4). Как видно из рисунка, экспериментальная и расчетная кривые 3, 4 хорошо согласуются между собой. Для расчета метода анализа ВУВ на фоне метана использовались эти уточненные зависимости.

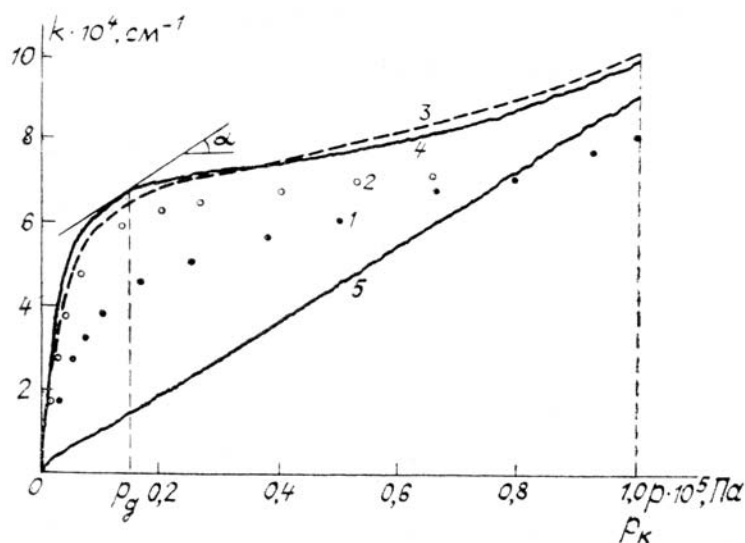


Рис. 1. Зависимости коэффициентов поглощения излучения $\lambda_{\lambda} = 3,3922$ мкм смесей метана (1–4) и пропана (5) с воздухом при концентрации 10^{-2} об. % от общего давления смеси: для метана: 1, 2 – эксперимент из работ [3, 4]; 3, 4 – соответственно расчет и эксперимент данной работы; для пропана: 5 – эксперимент данной работы

В отличие от метана спектры поглощения более тяжелых углеводородов вблизи λ_{λ} состоят из большого числа линий, перекрывающихся даже при малых давлениях и образующих непрерывный спектр. В этом случае следует ожидать линейной зависимости $k(p)$:

$$k_{\text{ВУВ}} = x_{\text{ВУВ}} p c_{\text{ВУВ}}, \quad (3)$$

где $x_{\text{ВУВ}}$ – не зависящая от p константа, индивидуальная для каждого ВУВ, $c_{\text{ВУВ}}$ – относительное содержание ВУВ в пробе. Линейность $k_{\text{ВУВ}}$ от p важна для реализации метода. Ее можно пояснить на примере следующего упрощенного рассмотрения. Пусть в окрестности лазерной линии λ_{λ} спектр поглощения ВУВ определяется континуумом переналагающихся линий одинаковых по силе S , столкновительной ширине $\gamma_{\text{ст}}$ и распределенных с постоянной плотностью ρ на единичный интервал частот ν . На частоте лазерного излучения ν_{λ} поглощение от одной линии ВУВ с центром ν' в пересчете на одну молекулу определяется следующим образом:

$$x = \frac{2S}{\pi} \cdot \frac{\gamma_{\text{ст}}}{\gamma_{\text{ст}}^2 + (\nu_{\lambda} - \nu')^2}. \quad (4)$$

Поглощение от континуума линий, если он охватывает область $\nu_{\lambda} \pm \Delta$ с размером $\Delta \gg \gamma_{\text{ст}}$ (что имеет место для полос поглощения ВУВ), можно определить как:

$$\kappa_{\text{ВУВ}} = \int_{-\Delta}^{\Delta} \rho \kappa(v') dv' \approx \frac{2\rho S}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\gamma_{\text{ст}} dv'}{\gamma_{\text{ст}}^2 + (v_{\text{д}} - v')^2} \approx \rho S. \quad (5)$$

Если в величине κ (4) зависимость от p присутствует через $\gamma_{\text{ст}} \sim p$, то в $\kappa_{\text{ВУВ}}$ (5) она отсутствует. Отсюда следует (3). По порядку величины $\kappa_{\text{ВУВ}}$ равна $10^{-4} \text{ см}^{-1} \text{ Па}^{-1}$ [4, 9, 10].

Экспериментально линейность зависимостей $k_{\text{ВУВ}}$ от p , насколько нам известно, не подтверждалась. Изучив по описанной методике зависимости $k_{(p)}$ для этана, пропана, бутана, изобутана, пентана, гексана, паров керосина, бензина и этилового спирта, мы действительно обнаружили линейность этих зависимостей. В качестве иллюстрации на рис. 1 (кривая 5) приведена экспериментальная зависимость $k_{(p)}$ для пропана.

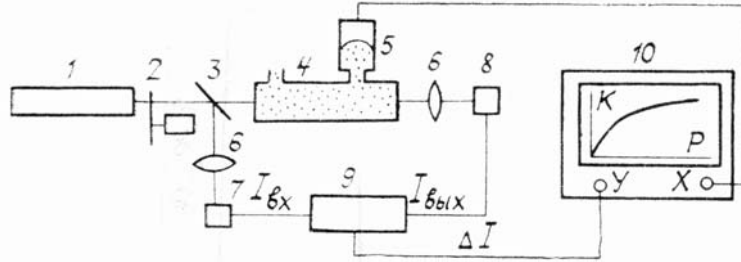


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для определения зависимостей коэффициентов поглощения излучения $\lambda_{\text{д}} = 3,3922 \text{ мкм}$ в смесях углеводородов с воздухом от общего давления смеси: 1 – He–Ne–лазер; 2 – обтюратор; 3 – полупрозрачное зеркало; 4 – кювета со смесью исследуемого углеводорода с воздухом; 5 – электрический датчик давления; 6 – линза; 7, 8 – фотоприемник; 9 – дифференциальный усилитель; 10 – двухкоординатный самопишущий потенциометр

Опираясь на качественное различие вида зависимостей $k_{\text{M}(p)}$ и $k_{\text{ВУВ}(p)}$, мы реализовали следующий метод анализа суммарного содержания ВУВ на фоне метана. Излучение лазера 1 с $\lambda_{\text{д}} = 3,3922 \text{ мкм}$ (рис. 2) поступает на вход двухлучевой оптической схемы, на выходе которой регистрируется показание, пропорциональное разности ΔI поглощения двух потоков лазерного излучения, прошедших через длинную 5 и короткую 6 кюветы. Внутри кювет поддерживается различное давление анализируемой пробы ($p_{\text{д}}$ и $p_{\text{к}}$ соответственно). Благодаря существенной нелинейной зависимости $k_{\text{M}(p)}$, соотношение давлений $p_{\text{д}}$ и $p_{\text{к}}$, а также длин кювет $l_{\text{д}}$ и $l_{\text{к}}$ можно установить таким образом, что поглощение за счет метана в обеих кюветах будет одинаково:

$$\Delta I_{\text{M}}/I_{\text{вх}} = k_{\text{M}}(p_{\text{к}}) l_{\text{к}} - k_{\text{M}}(p_{\text{д}}) l_{\text{д}} = 0. \quad (6)$$

В то же время благодаря линейности зависимостей $k_{\text{ВУВ}}$ от p поглощение за счет ВУВ в обеих кюветах будет различным:

$$\Delta I_{\text{ВУВ}}/I_{\text{вх}} = (p_{\text{к}} l_{\text{к}} - p_{\text{д}} l_{\text{д}}) \kappa_{\text{ВУВ}} c_{\text{ВУВ}} \neq 0. \quad (7)$$

Таким образом, такая оптическая схема не будет реагировать на метан и позволит определять содержание ВУВ на его фоне. Легко найти соотношения $l_{\text{к}}/l_{\text{д}}$ и $p_{\text{к}}/p_{\text{д}}$, при которых сигнал $\Delta I_{\text{ВУВ}}$ будет максимальным при соблюдении (6). Считая величины $p_{\text{к}}$ и $p_{\text{д}}$ заданными, определим по отношению к ним $p_{\text{д}}$ и $l_{\text{к}}$. С учетом (6) из (7) найдем, что максимум $\Delta I_{\text{ВУВ}}$ достигается при условии:

$$\left. \frac{\partial k_{\text{M}}(p)}{\partial p} \right|_{p=p_{\text{д}}} = \frac{k_{\text{M}}(p_{\text{к}})}{p_{\text{к}}}. \quad (8)$$

Из рис. 1 и формулы (8) можно видеть, что при $p = p_{\text{д}}$ наклон касательной $\text{tg} \alpha$ к кривой $k_{\text{M}(p)}$ равен наклону прямой, проведенной из начала координат в точку $p_{\text{к}}$, $k_{\text{M}}(p_{\text{к}})$. Выбрав как наиболее удобное практически значение $p_{\text{к}} = 10^5 \text{ Па}$, мы определили из (6) и (8) $p_{\text{д}}/p_{\text{к}} = 0,16$ и $l_{\text{к}}/l_{\text{д}} = 0,61$. При названных значениях $p_{\text{к}}$, $p_{\text{д}}$ и $l_{\text{к}}/l_{\text{д}}$ из (7) находим

$$\frac{\Delta I_{\text{ВУВ}}}{I_{\text{вх}}} \approx 0,5 \kappa_{\text{ВУВ}} l_{\text{д}} c_{\text{ВУВ}}, \quad (9)$$

откуда следует выражение для определения $c_{\text{ВУВ}}$:

$$c_{\text{ВУВ}} = \frac{2\Delta I_{\text{ВУВ}} / I_{\text{вх}}}{\alpha_{\text{ВУВ}} l_d} \quad (10)$$

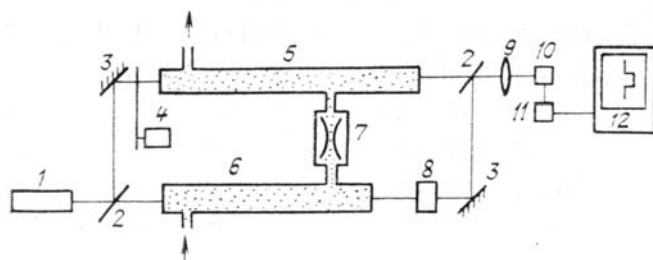


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для определения суммарного содержания высших углеводородов на фоне метана: 1 — He—Ne-лазер с $\lambda_d = 3,3922$ мкм; 2 — полупрозрачное зеркало; 3 — зеркало; 4 — обтюратор; 5, 6 — кювета; 7 — пневмосопротивление; 8 — ослабитель; 9 — линза; 10 — фотоприемник; 11 — усилитель; 12 — самопишущий потенциометр

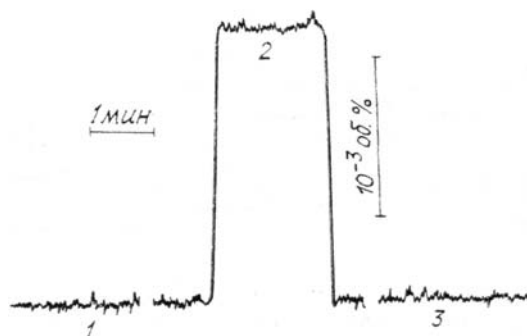


Рис. 4. Диаграмма записи показаний анализатора суммы ВУВ: (1) в пробе присутствует только метан в смеси с воздухом ($c_m = 5 \cdot 10^{-2}$ об. %); (2) в пробе присутствует смесь метана и пропана с воздухом ($c_m = 2,2 \cdot 10^{-2}$ об. %, $c_{\text{пр}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ об. %); (3) нулевая линия анализатора

Описанный метод суммарного содержания ВУВ на фоне метана был подтвержден экспериментально путем проведения контрольных анализов на установке с $l_d = 0,9$ м (рис. 3) паспортизованной смеси метана с пропаном с соотношением $c_m/c_{\text{ВУВ}} = 13$. Экспериментально найденное описанным методом значение $c_m/c_{\text{ВУВ}}$ составило 13 ± 1 , то есть в пределах 8%-ной относительной погрешности определения совпало с паспортизованным значением. На рис. 4 представлена диаграмма, иллюстрирующая типичные записи показаний анализатора в случаях, когда в анализируемой пробе содержится только метан (кривая 1), смесь метана с пропаном (2) и когда в пробе углеводороды отсутствуют (3). Как видно из рис. 4, наш анализатор не чувствует метан вплоть до концентраций $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ об.%. Чувствительность к пропану определялась стабильностью нулевой линии анализатора. Исходя из величины наблюдаемого шума при регистрации полезного сигнала и из того факта, что сигнал от метана не превышает этот шум при $c_m \approx 5 \cdot 10^{-2}$ об.%, мы считаем, что описанный метод позволяет определять концентрацию высших углеводородов в смесях с метаном при соотношениях $c_m/c_{\text{пр}} \lesssim 100$, т.е. на фоне подавляющего содержания метана.

1. Методы анализа загрязнений воздуха /Другов Ю.С., Беликов А.Ю., Дьякова Г.А. и др. М.: Химия, 1984. С. 15.
2. Медяновский Ю.Н., Барыкина В.А., Фиргер А.И. и др. //Приборы аналитического контроля атмосферы и промышленных выбросов. Киев: ВНИИАП, 1985. С. 37–42.
3. Edward B.N., Burch D.E. //J. Opt. Soc. Amer. 1965. V. 55. № 2. P. 174.
4. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов/Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. и др. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
5. Dang-Nhu M., Pine A.S., Robiette A.G. //J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 77. P. 57–68.
6. Rothman L.S. //Appl. Optics. 1981. V. 20. № 5. P. 791–795.
7. Коновалов И.П., Попов А.И., Проценко Е.Д. //Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 33. № 1. С. 15–21.
8. Кошеляевский Н.Б., Татаренков В.М., Титов А.Н. //Квантовая электроника. 1976. Т. 3. № 2. С. 417–424.
9. Jaunes D.N., Veam V.H. //Appl. Optics. 1969. V. 8. № 8. P. 1741–1742.
10. Балакин В.А., Попов А.И., Садчихин А.В. //V Всес. симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. (Тезисы докл.). Томск: ИОА СО АН СССР. 1980. С. 120–123.

Московский инженерно-физический институт

Поступила в редакцию
28 июля 1988 г.

R.M. Abdullin, V.P. Biryulin, A.I. Popov, A.V. Sadchikhin. **Laser Sensing of Total Hydrocarbons Excluding Methane of the Ambient Methane Phone.**

New express method of the total higher hydrocarbons detection in the ambient methane phone has been described. The main idea of it is to use the sharp differences of the absorption coefficient-to-pressure dependences for methane and higher hydrocarbons on the well known He—Ne-laser line $3,3922 \mu\text{m}$ in ordinaly sampling laser gas analyzer equipment. The achieved possibility of about 1 ppm propane concentration controlling in the hundred time more ambient methane concentration in gaseous mixture has been discussed.