

В.А. Капитанов, О.Ю. Никифорова, Ю.Н. Пономарев

Оценка систематических погрешностей определения концентрации метана с помощью диодного лазерного детектора

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 1.02.2008 г.

С помощью численного моделирования оценены погрешности определения концентрации метана в воздухе диодным лазерным детектором, обусловленные различием температуры и давления в измерительных ячейках, примесями водяного пара, углекислого газа и этилена в исследуемой пробе, а также случайным шумом.

Показано, что влияние линии поглощения постороннего газа в регистрируемом спектре, наряду с аналитической линией метана, может приводить к значению восстановленной концентрации метана как выше, так и ниже истинной концентрации.

Суммарная погрешность определения концентрации метана в атмосферных условиях, обусловленная наличием водяного пара и углекислого газа в пробе и случайным шумом, не превосходит 1%. Различия температуры и давления в измерительных ячейках, не превышающие 1° и 1 торр, дают погрешность определения концентрации не более 1,5%. При равных концентрациях метана и этилена в анализируемой пробе погрешность определения метана по спектру поглощения может достигать 15%.

Введение

Метан — наиболее важный представитель углеводородов в атмосфере [1]. Его фоновая концентрация существенно превышает концентрации других летучих органических соединений. Вклад метана в создание парникового эффекта составляет около 30% от вклада углекислого газа. Изменение содержания метана может представлять интерес при различных атмосферных, климатических и биологических исследованиях. Все это определяет потребность в развитии высокочувствительных методов и аппаратуры для диагностики метана в атмосфере.

В последнее время для диагностики метана и других парниковых газов успешно используются методы диодной лазерной спектроскопии. Предложен ряд образцов лазерных сенсоров метана для атмосферных исследований на основе диодных лазеров, излучающих в области 1,6–1,7 мкм и работающих при комнатной температуре, в которых используются многоходовые поглощающие ячейки [2–5], оптико-акустические детекторы [6–9] или CRD-техника затухания излучения в высокодобротном резонаторе [10–12]. Они характеризуются обнаружительной способностью при детектировании $\text{CH}_4 \sim 0,1$ ppm, что в 20 раз ниже фоновой концентрации 1,8–2,0 ppm.

Известно, что в области 1,65 мкм наряду с линиями поглощения метана присутствуют также линии водяного пара, углекислого газа и этилена [6]. Обусловленные этими линиями искажения зарегистрированного спектра аналитической линии метана

могут приводить к погрешностям определения концентрации последнего. Погрешности определения концентрации метана могут быть обусловлены также различием давления и температуры газа в ячейках диодного лазерного детектора метана.

Цель работы — с помощью численного моделирования оценить погрешность определения концентрации метана диодным лазерным детектором метана в области 1,65 мкм, обусловленную влиянием случайного шума, отличием температуры и давления в ячейках, а также наличием в исследуемом образце посторонних газов в различных концентрациях.

Метод измерения концентрации метана с помощью диодного лазерного детектора

Конструкция и принцип действия диодного лазерного детектора метана (ДЛД) представлены в [2, 3, 13–15]. В качестве аналитической линии используется триплет метана $R3$ полосы $2\nu_3$ с центром $6046,95 \text{ см}^{-1}$.

Детектор позволяет измерять концентрацию метана в различных газовых смесях при давлении от 0,1 до 760 торр. Уровень шума в спектре пропускания составляет $2 \cdot 10^{-4}$, и пороговая чувствительность ДЛД равна 0,04 ppm при усреднении по 2720 импульсам. Функция распределения сигнала шумов является нормальной, поэтому оценка концентрации метана не содержит систематической

погрешности. Относительная точность измерений концентрации метана составляет 1% до тех пор, пока эта величина превышает 0,04 ppm [2].

Блок-схема оптической части ДЛД представлена на рис. 1.

Основными элементами ДЛД являются перестраиваемый по частоте диодный лазер, который излучает в двух противоположных направлениях, и две ячейки, одна из которых – контрольная, заполнена смесью метана с азотом определенной концентрации, а вторая – аналитическая, заполняется исследуемой газовой смесью. Обе ячейки находятся при одинаковой температуре. В аналитической ячейке газ находится при атмосферном давлении, а давление газа в контрольной ячейке подобрано таким образом, чтобы ширины и формы контура линии поглощения примерно совпадали в обеих ячейках.

В процессе измерений частота излучения лазера перестраивается, и интенсивность прошедшего через ячейки излучения регистрируется фотоприемниками. В результате получают фрагменты спектров сигналов $S(\nu)$ в обеих ячейках, из которых затем выбирается участок шириной около 1 см^{-1} , в его средней части в виде провала видна аналитическая линия метана. Для определения спектра пропускания каждой из ячеек сигнал за пределами аналитической линии описывается полиномом третьей степени (коэффициенты полинома определяются из подгонки на краях интервала). Полученная полиномиальная зависимость $F(\nu)$ характеризует аппаратную функцию лазера и используется для расчета спектра пропускания $T(\nu) = S(\nu)/F(\nu)$. Затем в соответствии с законом Бугера вычисляются спектры поглощения $k_p(\nu)$ и $k_a(\nu)$ в контрольной и аналитической ячейках. Полученные спектры трижды дифференцируются, и вычисляются коэффициенты корреляции $K^{(i)}$ спектров поглощения или их производных $k^{(i)}(\nu)$ ($i = 0, 1, 2, 3$) для реперного и аналитического каналов по формуле

$$K^{(i)} = \sum_{\nu} k_p^{(i)}(\nu) k_a^{(i)}(\nu). \quad (1)$$

Расчет объемной концентрации метана $C_a^{(i)}$ в аналитическом канале проводится по формуле

$$C_a^{(i)} = K^{(i)}(C_p L_p / L_a)R, \quad (2)$$

где C_p – объемная концентрация метана в реперном канале, ppm; L_p и L_a – длины оптических путей в реперном и аналитическом каналах соответственно; R – калибровочный фактор, близкий к 1.

Результаты численного моделирования

Численные эксперименты были проведены для описанной выше методики измерения концентрации CH_4 в пробе воздуха с использованием двух поглощающих ячеек: контрольной и аналитической.

Расчеты проведены в два этапа. На первом этапе использовались модельные спектры. Поскольку давления газа в ячейках ДЛД близки к атмосферному, при расчетах использовался лоренцевский контур спектральной линии. Пропускание в ячейках рассчитывалось в окне шириной 1 см^{-1} , в центре которого располагалась аналитическая линия с полушириной $\gamma = 0,07 \text{ см}^{-1}$, что примерно соответствует полуширине линии метана в области $1,65 \text{ мкм}$.

Схема расчетов соответствовала процедуре обработки сигналов при определении концентрации метана с помощью ДЛД. Сначала по спектру поглощения рассчитывалось пропускание, имитирующее сигнал ДЛД $S(\nu)$. Затем пропускание на краях спектрального интервала описывалось полиномом третьей степени $F(\nu)$ и вычислялось отношение $T(\nu) = S(\nu)/F(\nu)$. После этого вычислялся спектр поглощения в каждом из каналов и концентрация исследуемого газа рассчитывалась по значению коэффициента корреляции полученных спектров поглощения или их производных.

1. Влияние случайного шума измерений

Поскольку случайный шум является неотъемлемой чертой любых измерений, были проведены расчеты, иллюстрирующие влияние шума на восстанавливаемое значение концентрации метана. Функция распределения сигнала шумов является нормальной и, следовательно, при оценке концентрации метана не вносит систематической погрешности.

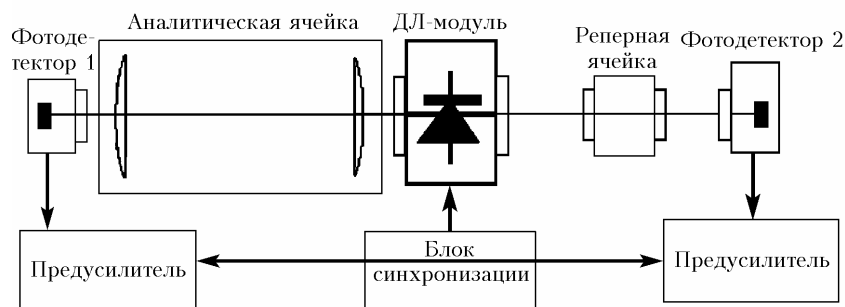


Рис. 1. Блок-схема оптической части диодного лазерного детектора метана [2, 3]

При моделировании сигналов в каналах ДЛД предполагалось, что поглощение в них обусловлено только аналитической линией метана. К рассчитанным значениям спектров пропускания $S(\nu)$ в ячейках добавлялся случайный шум. Перед каждой процедурой дифференцирования проводилось сглаживание по 25 точкам. Уровень шума задавался в процентах от максимальной разницы сигналов в центре и за пределами аналитической линии. Поскольку амплитуда сигнала в реперном канале значительно больше, чем в аналитическом, при расчетах предполагалось, что уровень шума в контрольной ячейке в 10 раз меньше. Вид сигнала в аналитической ячейке при максимальном уровне шума 10% представлен на рис. 2, сигнал в контрольной ячейке выглядит при этом практически гладким (шум 1%).

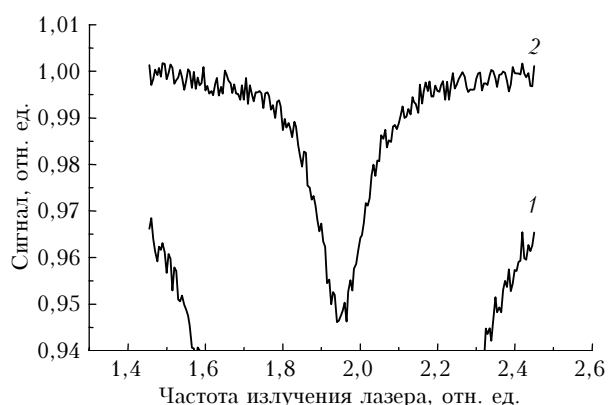


Рис. 2. Вид сигнала в реперном (1) и аналитическом (2) каналах ДЛД

Рис. 3 иллюстрирует влияние случайного шума при восстановлении концентрации метана по корреляции сигналов или их производных. По вертикальной оси на рисунке отложено отношение восстановленной концентрации метана $C_{изм}$ к ее истинному значению, использованному при моделировании $C_{ист}$ (при моделировании предполагалось $C_{изм} = 2$ ppm). Для каждого значения уровня шума была рассчитана только одна реализация сигналов в ячейках, которая использовалась для восстановления концентрации метана как по сигналам, так и по производным.

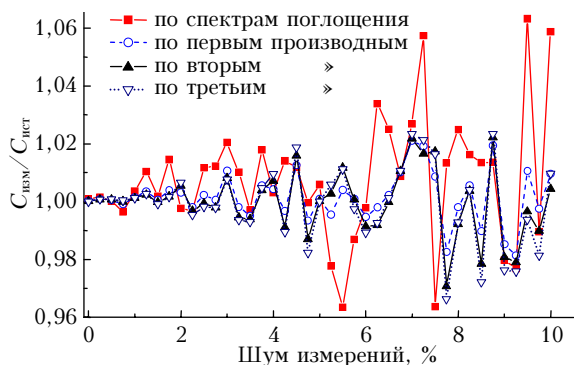


Рис. 3. Зависимость погрешности определения концентрации метана по коэффициенту корреляции спектров поглощения, их первых, вторых и третьих производных от уровня шума измерений

Из рис. 3 видно, что при обработке самих сигналов погрешность больше, чем при использовании производных, и может достигать 6% при уровне шума $\sim 10\%$, однако влияние случайного шума может быть уменьшено усреднением по нескольким реализациям (в программе обработки сигналов ДЛД предусмотрена возможность усреднения по 200 импульсам). Уменьшение погрешности определения концентрации метана, обусловленной случайным шумом, при усреднении по серии импульсов иллюстрирует рис. 4.

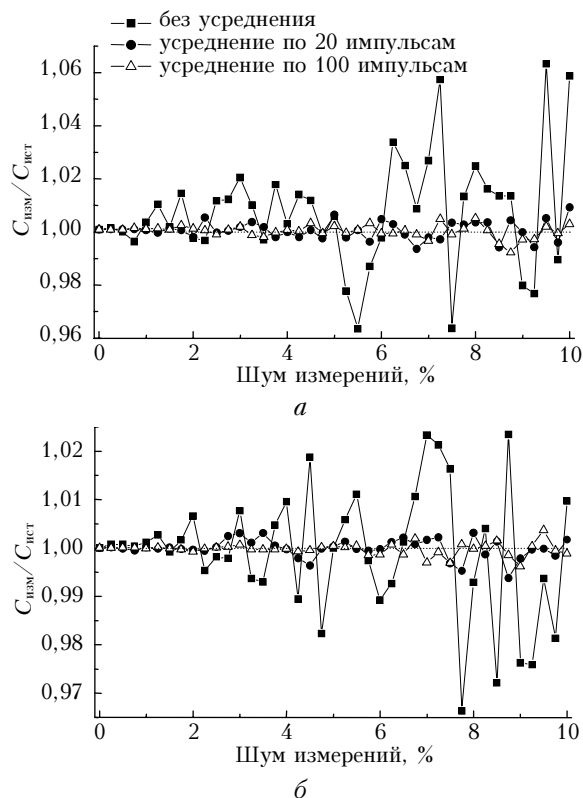


Рис. 4. Погрешность определения концентрации метана по коэффициенту корреляции спектров поглощения (а) и их третьих производных (б), обусловленная шумом измерений, для разных уровней накопления сигнала

Видно, что при применении усреднения уже по 20 реализациям погрешность определения концентрации метана не превосходит 1% при анализе спектров поглощения и вдвое меньше при использовании производных сигнала.

2. Влияние отличий давлений и температур в ячейках

При изменении температуры и давления в ячейке могут изменяться регистрируемая форма контура и ширина аналитической линии. Обе ячейки ДЛД расположены на небольшом удалении друг от друга, поэтому, как правило, температура газа в ячейках одинакова. Давление газовой смеси в контрольной ячейке ДЛД подобрано таким образом, чтобы при атмосферных измерениях концентрации метана формы контуров аналитической ли-

нии в обеих ячейках совпадали. Для дополнительной коррекции несовпадения контуров линии в каналах ДЛД в формуле (2) предусмотрен калибровочный фактор R . Тем не менее мы сделали оценки погрешности определения концентрации метана, вызванной отличием в ширине аналитической линии в каналах (например, при отличии температуры в ячейках на 1° или отклонении давления в аналитической ячейке на 1 торр).

При расчетах полагалось, что параметры контура аналитической линии в опорной ячейке соответствуют температуре 296 К и давлению 760 торр и полуширина аналитической линии составляет $0,07 \text{ см}^{-1}$. Если при этом температура и давление в аналитической ячейке 295 К и 761 торр, то полуширина линии составит $0,0704 \text{ см}^{-1}$. Если же в аналитической ячейке 297 К и 759 торр, то соответственно полуширина линии составит $0,0696 \text{ см}^{-1}$. В обоих случаях концентрация метана будет определена с погрешностью, вызванной отличием полуширин аналитической линии в реперном и аналитическом каналах ДЛД (рис. 5).

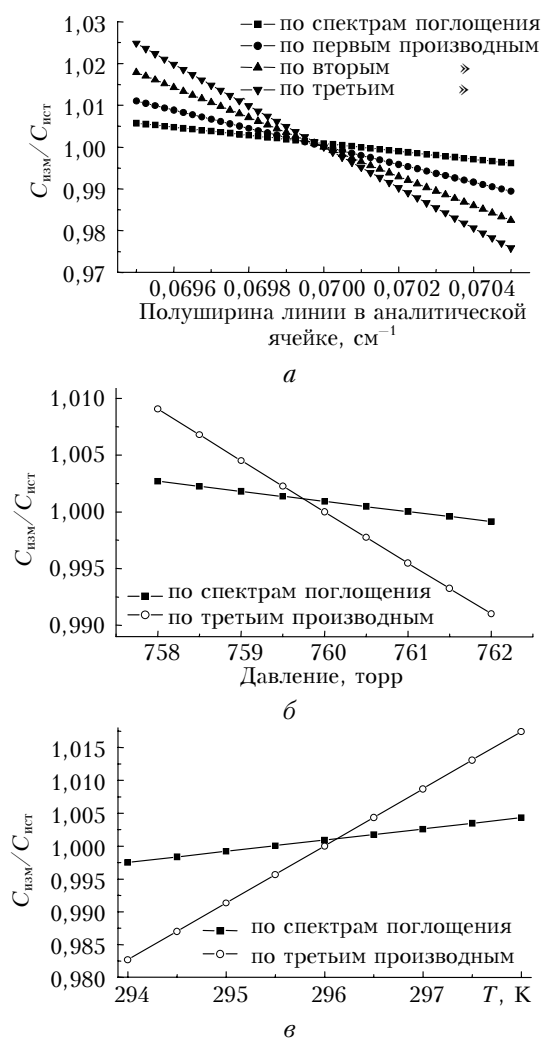


Рис. 5. Зависимость погрешности определения концентрации метана от различий в ширине аналитической линии (а), давления (б) и температуры (в) в ячейках ДЛД

Из рис. 5 видно, что техника определения концентрации метана по коэффициенту корреляции спектров поглощения в ячейках гораздо устойчивее к изменению ширины линии, чем техника, основанная на использовании производных спектров. Изменение давления в аналитической ячейке на 2 торр может привести к определению концентрации метана с погрешностью 1% при анализе третьих производных спектров и вчетверо меньшей при анализе самих спектров поглощения.

3. Влияние спектральных линий других газов

При выборе аналитической линии одним из критериев является отсутствие близких линий поглощения других газов, хотя влияния соседних линий практически невозможно избежать из-за высокой плотности линий поглощения в спектрах, например H_2O , C_2H_4 , CH_4 . Поэтому были проведены расчеты, позволяющие оценить погрешность определения концентрации метана, обусловленную наличием в регистрируемом спектре спектральных линий других газов в диапазоне перестройки частоты излучения ДЛД. Известно, что некоторые молекулы с С–Н-связью имеют сильные комбинационные колебательные полосы или обертоны в области 1,6–1,7 $\mu\text{м}$ [16]. Кроме того, при анализе содержания метана в атмосферном воздухе возможно влияние углекислого газа и водяного пара.

а. Анализ влияния дополнительной спектральной линии

При моделировании сигнала в контрольной ячейке предполагалось, что поглощение в ней обусловлено только аналитической линией, а в аналитической ячейке – аналитической линией и мешающей линией постороннего газа. Пропускание в ячейках рассчитывалось на участке спектра шириной 1 см^{-1} , в центре которого располагалась аналитическая линия. Центр спектральной линии постороннего газа при расчетах смещался в стороны от аналитической линии на величину отстройки $\Delta\nu$. Полуширины обеих линий γ выбраны равными $0,07 \text{ см}^{-1}$. В расчетах взято отношение интенсивностей линий 5:1.

Влияние линии постороннего газа двояко. С одной стороны, наличие дополнительного поглощения увеличивает сигнал в аналитической ячейке и может приводить к увеличению измеряемого значения концентрации исследуемого газа, особенно если центры линий близки. Очевидно, что при совпадении центров обеих линий поглощение, обусловленное посторонним газом, неотличимо от поглощения исследуемым, что неизбежно приводит к получению завышенного значения концентрации. С другой стороны, наличие линии поглощения вблизи края анализируемого участка спектра оказывает влияние на характер зависимости $F(\nu)$ и может приводить как к увеличению, так и к уменьшению измеренного значения концентрации исследуемого газа по сравнению с истинным.

Рис. 6 иллюстрирует влияние линии постороннего газа на погрешность восстановления концентрации исследуемого газа по коэффициенту корреляции третьих производных спектров поглощения в реперном и аналитическом каналах в зависимости от отстройки между линиями.

Расчеты выполнены для равных концентраций исследуемого и постороннего газов. В центре в верхней части рис. 6 приведены модельные сигналы в обеих ячейках ДЛД для отстройки между линиями $\Delta\nu = 5\gamma$ при наличии 5%-го шума. Справа и слева показаны спектры сигналов $S(\nu)$, спектры поглощения и их третьи производные, соответствующие отстройке между линиями $\Delta\nu = 2\gamma$ и $0,85\gamma$. Из рис. 6 видно, что в зависимости от положения линии поглощения постороннего газа относительно центра аналитической линии при выбранных пара-

метрах расчета концентрация может быть определена с погрешностью от -10 до $+20\%$ даже в отсутствие шума измерений. Отметим также, что ширина спектрального интервала, в котором должен находиться центр линии постороннего газа, чтобы заметно исказить полученное значение концентрации исследуемого, не превосходит 4γ . За пределами этого диапазона наличие 5%-го случайного шума полностью маскирует влияние посторонних спектральных линий.

На рис. 7 представлена погрешность определения концентрации исследуемого газа по корреляции спектров поглощения, их первых, вторых и третьих производных в зависимости от положения центра посторонней спектральной линии. Вертикальные пунктирные линии обозначают границы анализируемого фрагмента.

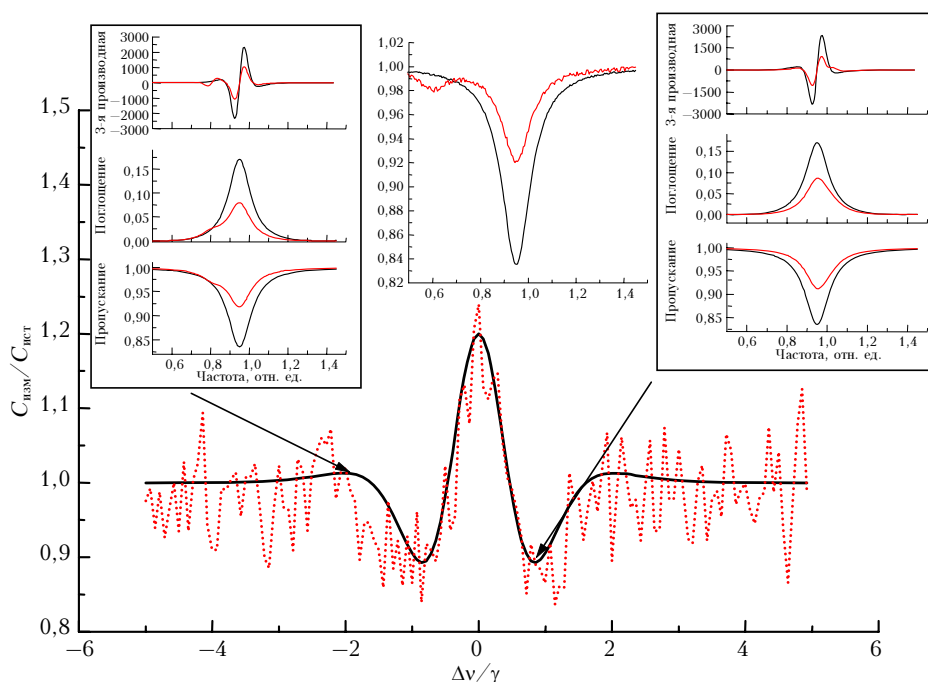


Рис. 6. Влияние положения центра мешающей линии на отношение восстановленной концентрации метана к истинной при определении концентрации исследуемого газа по корреляции третьих производных сигналов в отсутствие шума измерений (сплошная линия) и при уровне шума 5% (пунктир)

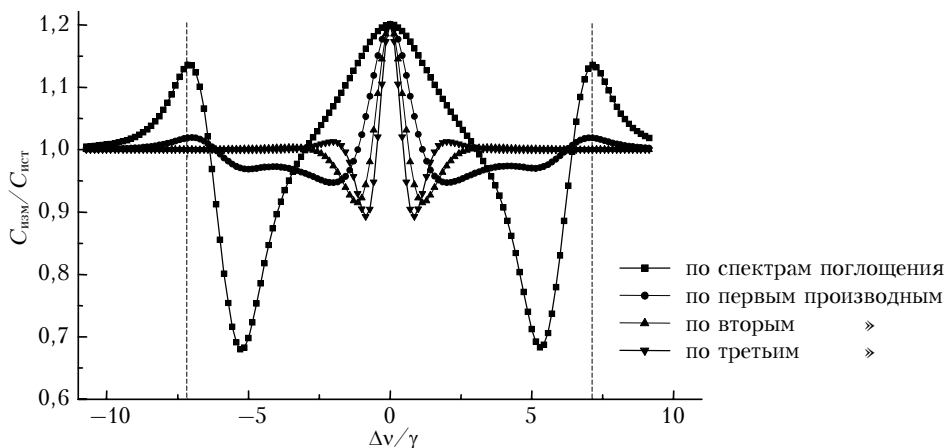


Рис. 7. Отношение восстановленной концентрации метана к истинной в зависимости от расстояния $\Delta\nu$ между центрами мешающей и аналитической линий

Из рис. 7 видно, что влияние линии поглощения постороннего газа наиболее существенно при анализе непосредственно спектров поглощения – при выбранных параметрах расчета концентрация может быть определена с погрешностью от -30 до $+20\%$. При использовании производных уменьшается абсолютное значение ошибки и сужается спектральный интервал, на котором заметно влияние линии постороннего газа, что повышает селективность методики по отношению к другим спектральным линиям.

В отличие от вычисления концентрации исследуемого газа по спектру поглощения, в случае использования второй или третьей производной спектра, посторонняя спектральная линия может изменить измеряемое значение концентрации более чем на 2% , только если ее центр удален от центра аналитической линии на $\leq 1,5\gamma$. Однако при использовании каждой следующей производной возможно все более сильное занижение концентрации исследуемого газа, если в спектре исследуемого образца найдется линия с отстройкой $\Delta\nu$, соответствующей минимуму кривой на рис. 7.

б. Оценка влияния спектральных линий H_2O и CO_2

По данным HITRAN-2004, вблизи аналитической линии метана с центром $6046,95\text{ см}^{-1}$ имеются слабая линия H_2O с центром $6046,78\text{ см}^{-1}$ и интенсивностью $3,67 \cdot 10^{-26}\text{ см}^{-1}/(\text{молек} \cdot \text{см}^{-2})$ и более сильная линия с центром $6047,79\text{ см}^{-1}$ и интенсивностью $8,31 \cdot 10^{-25}\text{ см}^{-1}/(\text{молек} \cdot \text{см}^{-2})$.

Моделирование выполнено для участка спектра в 1 см^{-1} вокруг аналитической линии метана. Вид спектра поглощения шириной 1 см^{-1} с аналитической линией в центре диапазона при различных концентрациях водяного пара в исследуемом образце воздуха изображен на рис. 8.

Расчеты погрешности определения концентрации метана были проведены с учетом только одной линии H_2O , ближайшей к аналитической, и с учетом влияния обеих линий (рис. 9). Вертикальными пунктирными линиями отмечены концентрации H_2O 3353, 10060, 37160 и 55270 ppm, соответствующие температуре $15\text{ }^\circ\text{C}$, влажности 20 и 60% и температуре 28 и $35\text{ }^\circ\text{C}$ и влажности 100%.

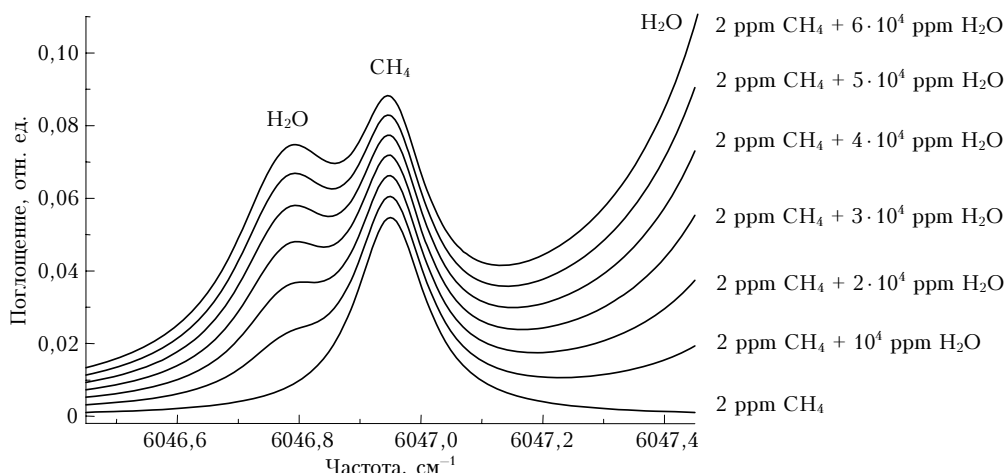


Рис. 8. Фрагмент спектра поглощения шириной 1 см^{-1} , с аналитической линией метана в центре диапазона, при различных концентрациях водяного пара в исследуемом образце воздуха

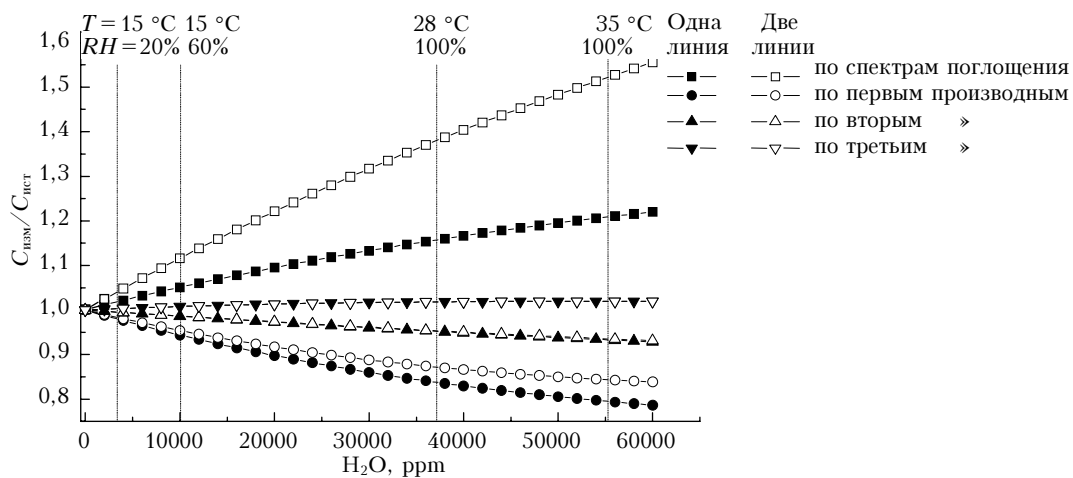


Рис. 9. Зависимость погрешности определения концентрации метана от концентрации водяного пара в исследуемом образце с учетом только одной линии H_2O , ближайшей к аналитической, и обеих линий

Из рис. 9 видно, что учет влажности анализируемого воздуха важен при обработке спектров поглощения и, в меньшей степени, их первых производных. При восстановлении концентрации метана из вторых производных погрешность восстановления не превосходит 7%, а для третьих производных — менее 2%, даже при максимальной влажности.

Следует отметить два обстоятельства при использовании третьих производных спектров поглощения для определения концентрации метана: 1) вносимая влажностью ошибка приводит к получению завышенных, а не заниженных значений концентрации метана; 2) эта ошибка обусловлена именно искажением формы контура аналитической линии близкой линией H_2O , а не влиянием крыла сильной линии при определении функции $F(\nu)$, так как результаты расчета с учетом одной и обеих линий совпадают.

В соответствии с данными HITRAN-2004 вблизи аналитической линии метана находятся две слабые линии CO_2 с центрами $6046,81$ и $6047,26 \text{ см}^{-1}$ и интенсивностями $4,84 \cdot 10^{-26}$ и $3,54 \cdot 10^{-26} \text{ см}^{-1}/(\text{молек} \cdot \text{см}^{-2})$. При расчетах были учтены также крылья двух более сильных спектральных линий, центры которых находятся за пределами моделируемого участка спектра шириной 1 см^{-1} ($6046,25 \text{ см}^{-1}$, $5,31 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-1}/(\text{молек} \cdot \text{см}^{-2})$) и $6047,89 \text{ см}^{-1}$, $6,56 \cdot 10^{-25} \text{ см}^{-1}/(\text{молек} \cdot \text{см}^{-2})$). Было показано, что при анализе атмосферного воздуха, когда содержание углекислого газа не превышает десятых долей процента, наличие CO_2 в анализируемом образце практически не влияет на полученное значение концентрации метана. Однако при исследованиях газообмена растений, когда концентрация углекислого газа в образце может достигать $2-2,5 \cdot 10^4 \text{ ppm}$ [17], систематическая погрешность определения концентрации метана может достигать 15% при вычислении коэффициента корреляции спектров поглощения и 7% при использовании их третьих производных.

в. Оценка влияния спектральных линий этилена

Данные о спектральных линиях этилена в области $1,6 \text{ мкм}$ в атласе HITRAN отсутствуют, хотя спектры этилена в этой области исследовались экспериментально. В частности, в [6] представлены спектры метана и этилена в диапазоне $5900-6250 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$, полученные на оптико-акустическом спектрометре с импульсным лазером. Измерения сечений поглощения этилена в узкой области вблизи $1,625 \text{ мкм}$ были проведены методом CRD-спектроскопии с DFB диодным лазером [18]. Спектры метана и этилена в области $1,65 \text{ мкм}$ были зарегистрированы на двухканальном оптико-акустическом спектрометре с разрешением 10 МГц [19].

Наряду с метаном этилен может содержаться в исследуемых образцах, искажая зарегистрированный спектр аналитической линии метана, что может приводить к ошибкам в определении концентрации последнего.

При численном моделировании влияния спектральных линий этилена рассматривалась та же схема обработки сигналов. При этом использовались экспериментальные спектры метана и этилена в области $6040-6050 \text{ см}^{-1}$ [20], зарегистрированные на диодном лазерном спектрометре ближнего ИК-диапазона с двумя резонансными оптико-акустическими детекторами [21]. Спектральное разрешение спектрометра составляло $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, предельная чувствительность — $4 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2/\text{молек}$. Спектры метана и этилена на участке шириной около 3 см^{-1} , использованные в расчетах, представлены на рис. 10.

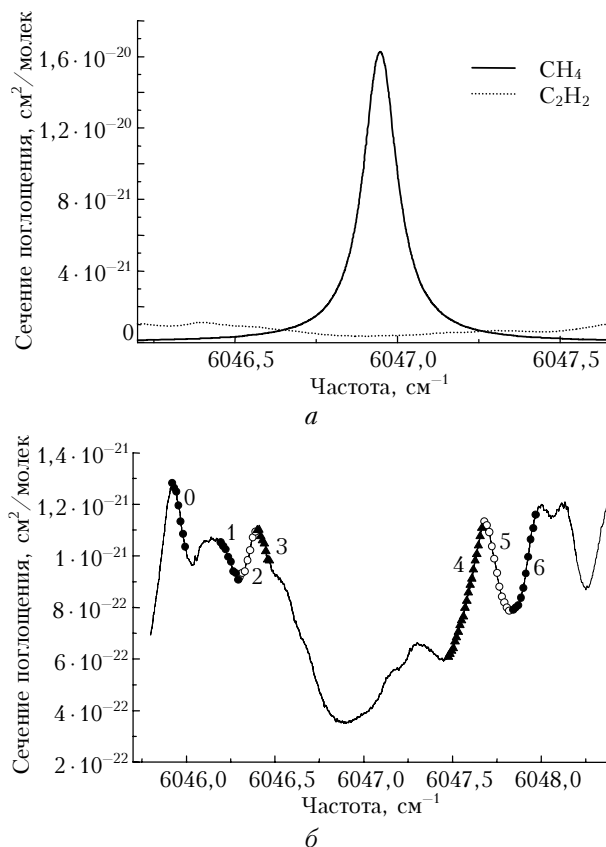


Рис. 10. Экспериментальные спектры метана и этилена (а), граничные участки спектра этилена (б)

Поскольку сечение поглощения, обусловленное этиленом, примерно в 20 раз меньше поглощения в центре аналитической линии метана, наличие этилена в образце может вызывать ошибку при определении концентрации метана, главным образом, благодаря искажениям функции $F(\nu)$ на краях анализируемого участка спектра. На рис. 10,б приведен фрагмент экспериментального спектра этилена, на котором выделены участки с различным наклоном. В дальнейшем при расчетах анализируемый фрагмент спектра выбирался таким образом, чтобы выделенные участки оказались на краях фрагмента и использовались при расчете зависимости $F(\nu)$. На рис. 11 показана погрешность определения концентрации метана, обусловленная наличием этилена в анализируемой пробе при различных вариантах выбора границ анализируемого фрагмента.

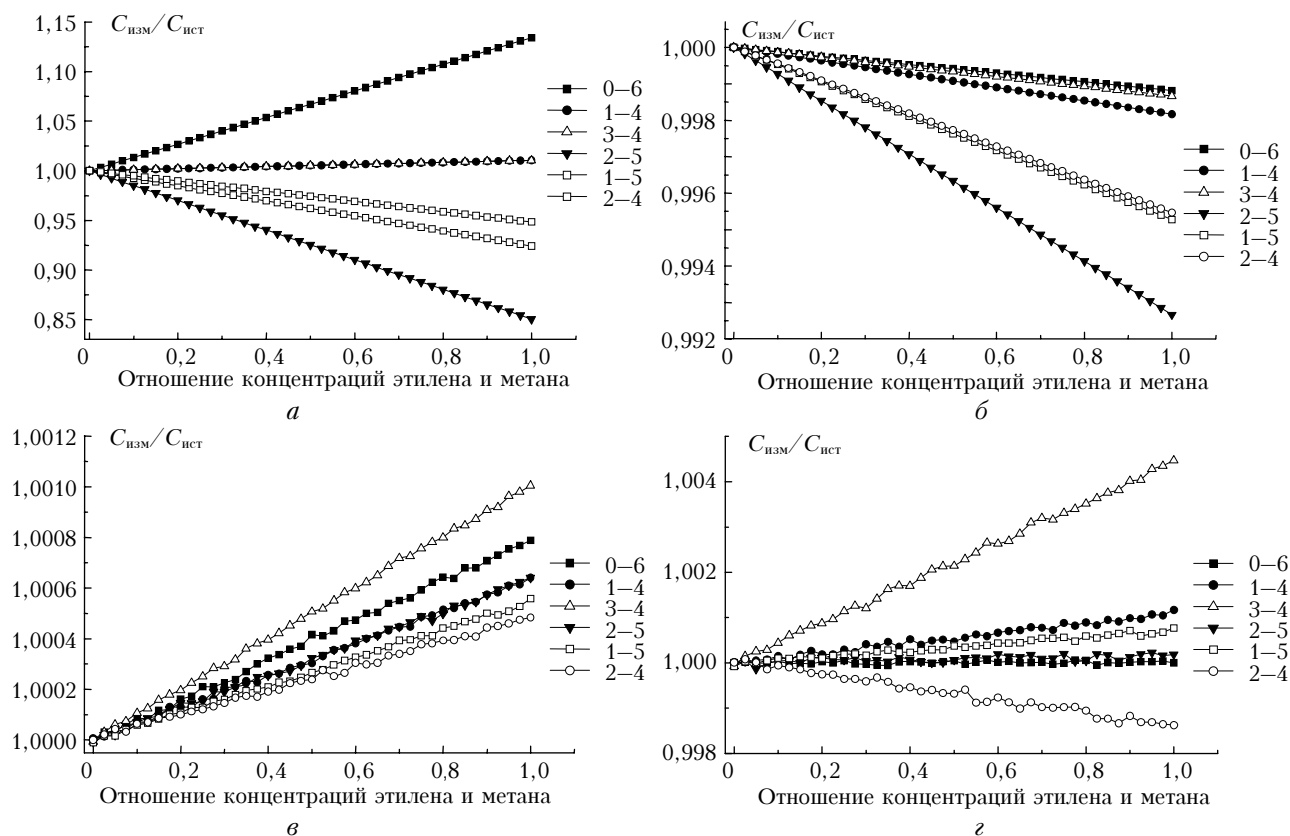


Рис. 11. Погрешность определения концентрации метана при наличии в анализируемой пробе этилена для нескольких вариантов выбора границ анализируемого фрагмента спектра при использовании для анализа спектра поглощения (а), его первой (б), второй (в) и третьей (г) производной

Видно, что, по крайней мере при указанных вариантах выбора границ анализируемого спектрального участка, погрешность определения концентрации метана по коэффициенту корреляции третьих производных спектров поглощения, вызванная наличием этилена в исследуемом образце, составляет не более 0,5% (при концентрации этилена не более 2 ppm).

Заключение

Наличие шума измерений при применении усреднения не может приводить к определению концентрации метана с помощью ДЛД с погрешностью более 1% даже при вычислении коэффициента корреляции спектров поглощения. При использовании третьих производных спектров эта погрешность на уровне десятых долей процента.

Различия температур и давлений в ячейках на 1° и 1 торр, соответственно, могут вызвать погрешность определения концентрации метана около 1–1,5% при использовании третьих производных. Эта погрешность значительно меньше при использовании спектров поглощения.

При исследовании атмосферного воздуха присутствие водяного пара и углекислого газа также не приводит к погрешности определения концентрации метана более 1%. Однако обусловленная линиями поглощения этих газов погрешность может оказаться заметной при исследовании газообмена биосис-

тем с атмосферой, так как в этом случае концентрация CO_2 и H_2O в анализируемом образце может более чем на порядок величины превосходить характерные для атмосферного воздуха значения. В любом случае наличие водяного пара или углекислого газа в образце при вычислении коэффициента корреляции третьих производных спектров поглощения в ячейках может привести к получению завышенных, а не заниженных значений концентрации метана.

При равных концентрациях этилена и метана в исследуемом образце погрешность определения концентрации последнего может составлять до 15% при вычислении концентрации по корреляции спектров поглощения в обеих ячейках, несмотря на то что в районе 6045–6048 cm^{-1} сечение поглощения этилена значительно (в десятки раз) меньше сечения поглощения метана вблизи центра аналитической линии.

При использовании второй или третьей производных спектра линия поглощения постороннего газа в образце может исказить измеряемое значение концентрации исследуемого газа более чем на 2%, только если отстройка между линиями составляет $\leq 1,5$ –2 полуширины аналитической линии. В связи с этим учет влияния этилена более значим при измерениях не в диапазоне 1,65 мкм, а в диапазоне 1,63 мкм, где вблизи линий метана имеются сильные линии этилена [6].

1. Бажин Н.М. Атмосферный метан // Химия в интересах устойчивого развития 1993. Т. 1. С. 381–396.
2. Детектор метана. Техническое описание. М.: Институт общей физики РАН, 1999. 21 с.
3. Nadezhdinskii A., Berezin A., Chernin S., Ershov O. and Kutnyak V. High sensitivity methane analyzer based on tuned near infrared diode laser // Spectrochim. Acta A. 1999. V. 55. Is. 10. P. 2083–2089.
4. Berezin A.G., Ershov O.V., Nadezhdinskii A.I., Shapovalov Yu.P. Mobile methane sensor based on 1.65 diode laser: results of field tests // Abstracts of Reports at XIV Symp. on High Resolution Molecular Spectroscopy. Tomsk: Institute of Atmospheric Optics SB RAS, 2003. H19. P. 107.
5. Gladyshev A.V., Belovolov M.I., Vasiliev S.A., Dianov E.M., Medvedkov O.I., Nadezhdinskii A.I., Ershov O.V., Beresin A.G., Duraev V.P., Nedelin E.T. Tunable single-frequency diode laser at wavelength $\lambda = 1.65 \mu\text{m}$ for methane concentration measurements // Spectrochim. Acta A. 2004. V. 60. Issue 14. P. 3337–3340.
6. Boschetti A., Bassi D., Iacob E., Iannotta S., Ricci L., Scotoni M. Resonant photoacoustic simultaneous detection of methane and ethylene by means of a 1.63 μm diode laser // Appl. Phys. B. 2002. V. 74. N 3. P. 273–278.
7. Besson J.-Ph., Schilt S., Thevenaz L. Multi-gas sensing based on photoacoustic spectroscopy using tunable laser diodes // Spectrochim. Acta A. 2004. V. 60. Issue 14. P. 3449–3456.
8. Zeninari V., Parvite B., Courtois D., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. Methane detection on the sub-ppm level with a near-infrared diode laser photoacoustic sensor // Infrared Phys. Technol. 2003. V. 44. Is. 4. P. 253–261.
9. Grossel A., Zeninari V., Joly L., Parvite B., Courtois D., Durry G. New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser sensor: A comparison between near-IR diode lasers and mid-IR quantum cascade lasers // Spectrochim. Acta A. 2006. V. 63. Is. 5. P. 1021–1028.
10. Fawcett B.L., Parkes A.M., Shallcross D.E., Orr-Ewing A.J. Phys. Trace detection of methane using continuous wave cavity ring-down spectroscopy at 1.65 μm // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. Is. 24. P. 5960.
11. Fischer C., Sigrist M. Cavity ring-down spectroscopy on trace-gases with a compact mid-IR difference frequency laser system // Conf. on Lasers and Electro-Optics. 2003. CLEO'03. Baltimore, 2003. P. 472–473.
12. Ngai A.K.Y., Persijn S.T., Von Basum G., Harren F.J.M. Automatically tunable continuous-wave optical parametric oscillator for high-resolution spectroscopy and sensitive trace-gas detection // Appl. Phys. B. 2006. V. 85. N 2–3. P. 173–180.
13. Капитанов В.А., Тырышкин И.С., Криволицкий Н.П., Пономарев Ю.Н. Пространственное распределение метана над водной поверхностью оз. Байкал // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 8. С. 617–620.
14. Капитанов В.А., Тырышкин И.С., Криволицкий Н.П., Пономарев Ю.Н., Де Батист М., Гнатовский Р. Ю. Spatial distribution of methane over Lake Baikal surface // Spectrochim. Acta A. 2007. V. 66. Is. 4–5. P. 788–795.
15. Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. Измерения эмиссии метана растениями в аэробных условиях лазерным метанометром // Оптика атмосф. и океана. 2006. Т. 19. № 5. С. 399–403.
16. Triki M., Chenevier M., Sadeghi N., Romanini D. Absorption spectroscopy in a high-finesse optical cavity applied to the study of radicals produced in a low pressure plasma discharge // Abstracts of Papers on 6th Int. Conf. on Tunable Diode Laser Spectroscopy, July 9–13, 2007, Reims, France, B–2. P. 55.
17. Азеев Б.Г., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Исследование эмиссии растениями углекислого газа, этилена, метана методами лазерного газоанализа // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20. № 9. С. 795–798.
18. Parkes A.M., Lindley R.E., Orr-Ewing A.J. Absorption cross-sections and pressure broadening of rotational lines in the $\nu_5 + \nu_9$ band of ethene measured by diode laser cavity ring down spectroscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. N 23. P. 5313–5317.
19. Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Fine structure of methane and ethylene absorption spectra within 6040–6179 cm^{-1} spectral range // Abstract of Reports at XV Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, July 18–21, 2006. Tomsk (2006). G6. P. 114.
20. Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. High resolution ethylene absorption spectrum between 6035 cm^{-1} and 6210 cm^{-1} // Int. Conf. TDLS-2007, 2007. Reims, France. D-2. P. 95.
21. Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С., Ростов А.П. Two channel opto-acoustic diode laser spectrometer and fine structure of methane absorption spectra in 6070–6180 cm^{-1} region // Spectrochim. Acta A. 2007. V. 66. Is. 4–5. P. 811–818.

V.A. Kapitanov, O.Yu. Nikiforova, Yu.N. Ponomarev. Evaluation of systematic errors in methane concentration determination using diode laser detector.

The errors in methane concentration determination in ambient air attributed to the difference of temperature and pressure inside the measure cells; the addition of water vapor; carbon dioxide and ethylene in the gas probe; and the random noise are evaluated numerically.

It is shown that the presence of the foreign gas spectral line in the spectrum registered near the reference methane absorption line may lead to the increase or decrease of determined the methane concentration relative to true one.

The total error in methane concentration detecting under atmospheric conditions due to water vapor, carbon dioxide agents in the air probe, and the random noise in measurements is less than 1%. Variations of the temperature and pressure of gas probe inside the measure cells less than 1° and 1 Torr, respectively, result in the error in concentration value not more than 1.5%. Under equivalent concentrations of methane and ethylene in the air probe the error of methane the concentration detection can reach 15%.