

## АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

УДК 551:521

С.Ф. Баландин, Ю.Д. Копытин, В.М. Клишкин, В.Ф. Мышкин, В.А. Чикуров

### СПЕКТРОМЕТР СКР ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОБ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Разработан спектрометр для анализа проб газовых смесей методом СКР. Представлены результаты его испытаний.

Несмотря на малые сечения нерезонансного комбинационного рассеяния и необходимость регистрировать слабые оптические сигналы, возможность одновременно проводить анализ газовых смесей на несколько компонент без пробоподготовки является очень веским аргументом в пользу метода СКР. По мере совершенствования электронных и оптических элементов спектрометров анализ смесей молекулярных газов по спектрам СКР находит все большее применение. Метод СКР позволяет осуществлять газоанализ не только проб газовых смесей. Например, лидар [1], реализующий данный метод, в темное время суток и при благоприятных метеороусловиях способен анализировать выбросы труб ТЭЦ и других объектов промышленности на дистанциях  $\approx 1000$  м. Применение лидара не всегда возможно в силу технической сложности и зависимости его работоспособности от внешних погодных условий. Поэтому представляет интерес анализ проб газовых смесей, полученных с помощью выносных зондов, установленных, например, в дымовых трубах промышленных предприятий.

В настоящей статье рассмотрен макет спектрометра СКР, предназначенного для анализа газовых смесей, имитирующих дымовые выбросы промышленных предприятий.

В основу спектрометра взяты твердотельный импульсный лазер и телевизионный счетчик фотонов (ТСФ).

Структурная схема спектрометра приведена на рис. 1. Излучение твердотельного лазера с  $\lambda = 0,53$  мкм направлялось в кювету с анализируемой смесью. Рассеянное излучение через объектив, обрезаящий фильтр и световод поступало в полихроматор и далее на фотокатод составного фотоприемника. Такой приемник, выполненный на основе супервидикона и стробируемого усилителя яркости, способен регистрировать одноэлектронные события [2]. Видеоимпульсы, соответствующие фотоэлектронным синцилляциям на экране усилителя яркости, выделялись из телевизионного сигнала, обрабатывались с целью определения координат их центра тяжести в плоскости фотокатода и регистрировались в устройстве многоканальной памяти. Синхронизация элементов спектрометра осуществлялась от тактового генератора.

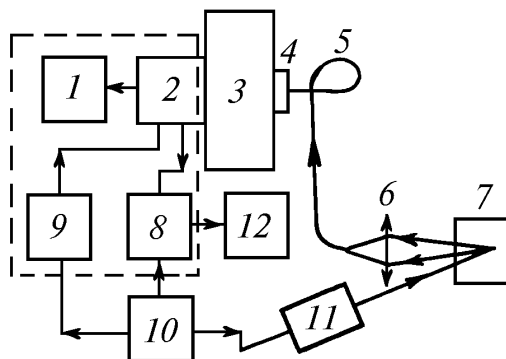


Рис. 1. Структурная схема спектрометра СКР: 1 – видеоконтрольное устройство; 2 – составной фотоприемник; 3 – монохроматор; 4 – обрезаящий фильтр; 5 – световод; 6 – приемный объектив; 7 – кювета с анализируемым газом; 8 – многоканальная память (анализатор импульсов АИ-1024); 9 – генератор стробирующего импульса; 10 – блок синхронизации; 11 – твердотельный лазер ИЛТИ-408; 12 – графопостроитель

Дисперсия полихроматора с решеткой 1200 штр/мм и размер фотокатода усилителя яркости  $\varnothing 14$  мм позволяли одновременно регистрировать участок спектра  $\Delta\nu = 600 \text{ см}^{-1}$  и благодаря этому – весь спектр СКР газов, задавая 4 фиксированных угла поворота решетки полихроматора, при этом сигналы в каждом из регистрируемых участков могли калиброваться либо по кислороду,  $\nu_R = 1556 \text{ см}^{-1}$ , либо по азоту,  $\nu_R = 23331 \text{ см}^{-1}$ .

Спектрометр комплектовался двумя типами кювет, конструкции которых приведены на рис. 2. В кювете *A*, для уменьшения рассеянного излучения на лазерной длине волны и на ее элементах, использовалось дополнительное окно, через которое лазерное излучение вводилось в кювету. Кювета *B* для тех же целей имела почерненные стенки и световую ловушку.

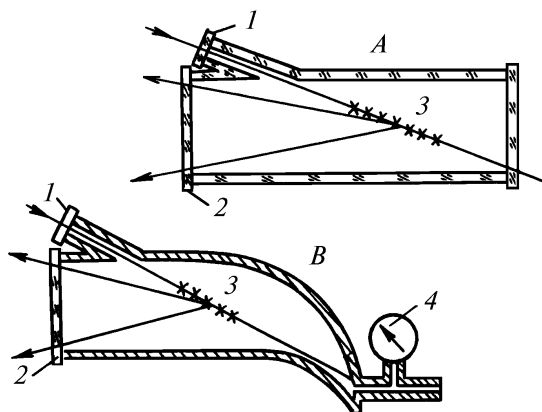


Рис. 2. Кюветы для анализа газовой смеси: 1 – окно для ввода лазерного излучения; 2 – окно для вывода рассеянного лазерного излучения; 3 – зона анализа газовой смеси; 4 – манометр

В результате лабораторных испытаний спектрометра необходимо было установить для него обнаружимые концентрации ряда газов, являющихся типичными загрязнителями атмосферы. В частности, были выбраны следующие газы: сероводород, оксид азота, сернистый ангидрид и метан. Использовались сероводород и метан промышленного производства, для получения оксида азота и сернистого ангидрида были изготовлены химические реакторы. Названные выше газы смешивались с воздухом непосредственно в рабочей кювете путем ее вакуумизации и последовательного наполнения примесным газом, предварительно разбавленным до 100 раз техническим азотом, затем напускался воздух до атмосферного давления. Начальное содержание газов в кювете определялось по показаниям манометров, а в процессе экспериментов оно контролировалось по регистрируемым сигналам от  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  и анализируемой компоненты. В табл. 1 представлены результаты испытаний спектрометра с кюветой *A*.

Таблица 1

Газовая компонента	Концентрация обнаружимая, %	Отношение сигнал-шум	Продолжительность измерений, мин
$\text{SO}_2$	0,15	3	5
$\text{NO}_2$	0,10	3	2
$\text{CH}_4$	0,23	6	2
$\text{H}_2\text{S}$	0,18	3	5

Результаты, представленные в табл. 1, соответствуют частоте посылок импульсов лазера 12,5 Гц при энергии в импульсе 5 мДж. Указанные в табл. 1 экспозиции являются оптимальными, т.к. дальнейшее их увеличение не улучшало отношение сигнал-шум. Уровень шумов измерялся при наполнении кюветы техническим азотом. Обнаружимые концентрации газов значительно превышают значения, ожидаемые в соответствии со статистикой фотоотсчетов. Оба фактора указывают на наличие коррелированной оптической помехи. Мы считаем, что эта помеха связана с несовершенством кюветы, создающей значительный фоновый сигнал, обусловленный как рассеянием лазерного излучения, так и флуоресценцией кварцевых стенок. В табл. 2 представлены результаты анализа модельной смеси газов, выполненного в кювете *B*.

Таблица 2

Газовая компонента	Концентрация обнаруживаемая, %		Отношение сигнал-шум	Продолжительность измерений, мин
	измеренная	расчетная		
N <sub>2</sub>	57	–	5	0,5
H <sub>2</sub> O	$31,0 \cdot 10^{-2}$	$30,0 \cdot 10^{-2}$	3	7
SO <sub>2</sub>	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	3	5
NO <sub>2</sub>	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	3	2
CH <sub>4</sub>	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	6	2
H <sub>2</sub> S	$2,3 \cdot 10^{-2}$	5,0	3	5

Для нахождения концентраций использовались данные по относительным величинам сечений КР, приведенным к N<sub>2</sub>. Спектральная характеристика полихроматора и фотокатода усилителя яркости в данном спектральном диапазоне считалась линейной. Как видно из табл. 2, в этом эксперименте фоновый сигнал примерно на порядок ниже уровня, соответствующего кювете А.

В связи с тем что уровни сигналов от N<sub>2</sub> и примесей существенно различны, использовалось ограничение времени экспозиции счетчиков (14096 имп.). С учетом спектрального положения линий СКР сигналы SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O калибровались по O<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> – по N<sub>2</sub>. Измерение плотности H<sub>2</sub>O проводилось на основании калибровочного коэффициента, полученного по сигналам от O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>.

В заключение необходимо отметить, что сочетание современных малогабаритных твердотельных лазеров и многоканальных счетчиков фотонов на основе микроканальных усилителей яркости и ПЗС-структур позволяет создать спектрометры СКР, технические характеристики которых будут более высокими, чем известные [3]. В частности, возможно создание переносных спектрометров СКР.

1. Аршинов Ю. Ф., Бобровников С. М. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 7. С. 726–733.
2. Борисов Б. Д., Крутиков В. А. и др. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 6. С. 671–672.
3. Вайнер Ю. Г. Применение метода лазерной спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света для диагностики газовых сред: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИС РАН, 1983. 226 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
г. Томск

Поступила в редакцию  
21 декабря 1994 г.

S. F. Balandin, Ju. D. Kopytin, V. M. Klimkin, V. F. Myshkin, V. A. Chikurov.  
**SRS Spectrometer for Analysis of Gaseous Mixtures.**

A RS spectrometer for analysis of gaseous mixtures samples is designed and tested. The test results are presented.