

Методы экспрессного анализа рассеянных углеводов в атмосфере, воде и почве

Ю.М. Андреев¹, М.Н. Балдин², В.М. Грузнов², В.А. Капитанов³,
А.Л. Макась², Ю.Н. Пономарев³, Е.Л. Счастливцев⁴, О.В. Тайлаков⁴,
А.А. Тихомиров¹, М.Л. Трошков^{2*}

¹Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
634021, г. Томск, пр. Академический, 10/3

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Котлякова, 3

³Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

⁴Институт угля и углехимии СО РАН
650610, г. Кемерово, ул. Рукавишниковая, 21

Поступила в редакцию 8.10.2008 г.

Сформулированы возможности и перспективы развития экспрессного высокочувствительного анализа следовых количеств рассеянных углеводов в атмосфере, воде и почве на основе различных физико-химических принципов, развиваемых в институтах СО РАН. Приведены аналитические характеристики и параметры портативных экспрессных газовых хроматографов и хромато-масс-спектрометров, экспрессных анализаторов дифференциального поглощения на основе перестраиваемых полупроводников лазеров, дистанционных лидарных систем и новых оптико-электронных элементов для них. Дана краткая характеристика физических основ работы анализаторов.

Ключевые слова: экспрессный анализ, углеводороды, газовый хроматограф, лидарные системы, дифференциальное поглощение, нелинейные кристаллы.

Введение

Рассеянные углеводороды (УВ) являются надежными трассерами и важнейшим объектом изучения при реализации технологий прямых геохимических методов поиска залежей нефти и газа, одновременно это и одни из самых токсичных загрязнителей окружающей среды: атмосферы, водоемов и почвы. Особо следует выделить метан, один из основных газов, порождающих тепличный эффект в атмосфере и многочисленные аварии в шахтах с тяжелыми последствиями. Газообразные углеводороды являются также гормонами растительности, а некоторые из них, например этилен, стресс-гормонами их состояния. Рассеянные УВ, как правило, присутствуют в слабых, следовых, количествах.

* Юрий Михайлович Андреев (yuandreev@imces.ru); Михаил Николаевич Балдин (baldinmn@ipgg.nsc.ru); Владимир Матвеевич Грузнов (gruznovvm@ipgg.nsc.ru); Веникт Андреевич Капитанов (kvan@asd.iao.ru); Алексей Леонидович Макась (makasal@ipgg.nsc.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Евгений Леонидович Счастливцев (schastlvtsev@ipgg.nsc.ru); Олег Владимирович Тайлаков (tailakov@uglemetan.ru); Александр Алексеевич Тихомиров (tikhomirov@imces.ru); Михаил Львович Трошков (troshkovml@ipgg.nsc.ru).

Таким образом, разработка методов анализа следовых количеств рассеянных УВ является актуальной проблемой для решения таких важных задач, как поиск залежей углеводородов геохимическими методами, контроль роста техногенных выбросов УВ в окружающую среду и связанного с этим ухудшения состояния растительности на больших территориях, мониторинг состояния атмосферы, краткосрочных и долгосрочных изменений климата, в том числе связанных с тепличным эффектом, и т.п.

В настоящей статье приведен обзор состояния и перспектив развития методов анализа следовых количеств рассеянных УВ на основе различных физико-химических принципов, развиваемых в институтах СО РАН. Приведены характеристики и аналитические возможности портативной экспрессной газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии (ИНГГ СО РАН), анализаторов дифференциального поглощения на основе перестраиваемых полупроводников лазеров для контроля эмиссии метана из угля в масштабе реального времени (ИОА СО РАН совместно с ИУУ СО РАН), дистанционных лидарных систем и новых оптико-электронных элементов для них (в ИМКЭС СО РАН). Дана краткая характеристика физических основ, обеспечивающих высокую чувствительность и экспрессность анализа в полевых условиях.

1. Экспрессные газохроматографические методы

1.1. Поликапиллярные газовые хроматографы серии «ЭХО»

Экспрессные газохроматографические методы с предельно высокой чувствительностью и быстрым действием первоначально разрабатывались для специального назначения по обнаружению и анализу азотосодержащих органических веществ. В результате были созданы портативные газовые хроматографы серии «ЭХО» для обнаружения взрывчатых веществ и широкого перечня экотоксикантов на уровне следовых количеств в воздухе за время в пределах нескольких десятков секунд [1]. Модифицированные варианты этих приборов адаптированы для анализа рассеянных УВ в полевых условиях с высокой пороговой чувствительностью на уровне долей ppt (10^{-12}) [2].

Экспрессное разделение анализируемых компонентов за 10–180 с в приборах серии «ЭХО» достигнуто на поликапиллярных колонках (ПКК). Такие колонки содержат 1000 капилляров $\varnothing 0,04$ мм и длиной до 1 м [3], с неподвижной жидкой фазой типа SE-30, SE-54, OV-624 и др. Малый размер капилляров обеспечивает высокую эффективность колонок на единицу длины. ПКК характеризуются широким диапазоном расхода газа-носителя (30–200 см³/мин) без потери селективности и относительно большой массой анализируемого компонента в газовой пробе (0,5–3 мкг), что обеспечивает эффективную регистрацию разделенных веществ ионизационными детекторами; пониженными (40–200 °С) температурами разделения органических высококипящих веществ, что снижает энергопотребление полевых приборов; широким спектром используемых газов-носителей: очищенный воздух, азот, аргон, гелий.

Уникальные характеристики ПКК обеспечивают пороговую чувствительность газовых хроматографов на уровне следовых количеств ($\sim 10^{-14}$ г/см³) в воздухе и их применение предпочтительно в портативных приборах. Для геохимического мониторинга могут быть использованы короткие ПКК длиной 20 см с эффективностью разделения $(2-3) \cdot 10^3$ т.т./м (т.т. – теоретическая тарелка). При расходах газа-носителя 30–60 см³/мин для работы таких ПКК требуется невысокий перепад давления в пределах 0,35–0,7 атм.

Конструктивно приборы серии «ЭХО» выполнены в виде трех легко сменяемых блоков: аналитического, электронного и газоснабжения. Серия содержит газовые хроматографы с детекторами различных типов: фото-ионизационным, электрозахватным, ионным с перестраиваемой селективностью, пламенно-ионизационным, по теплопроводности. В комплект приборов входят интерфейс связи с внешним компьютером, легко сменяемые узлы ввода: концентрационный, автодозировочный петлевой (с регулируемым объемом пробы в пределах 60–1000 мкл) и шприцевой дозатор.

1.2. Портативный экспрессный газовый хроматограф «ЭХО-ПИД» с пламенно-ионизационным детектором

В газовом хроматографе «ЭХО-ПИД» в качестве газа-носителя могут использоваться газы азот, аргон и гелий, а в пламенно-ионизационном детекторе (ПИД) со специально разработанной водородной горелкой с горизонтальным соплом – водород и очищенный воздух. Стабильность пламени достигнута за счет подбора конфигурации сопла и постоянства потоков газов. Очистка воздуха осуществляется встроенным малогабаритным фильтром специальной конструкции с датчиком чистоты и нагревателем для регенерации фильтра. Варьирование температуры термостатов устройства ввода, колонки и детектора производится в пределах $(50 \div 200 \pm 0,2)$ °С. Пороговая чувствительность прибора по содержанию бензола, толуола, этилбензола, орто- и пара-ксилолов в воздухе составляет до 0,5 ppb (10^{-9}), до 1 ppb в воде и до 10 ppb в грунте. Мощность, потребляемая прибором в состоянии готовности, 25 Вт, время автономной работы не менее 4 ч, масса прибора 12 кг.

1.3. Хроматограф «ЭХО-В-ФИД»

Хроматограф содержит фотоионизационный детектор и газовый блок со специальным фильтром для очистки воздуха, используемого в качестве газа-носителя. Фильтр обеспечивает работу прибора без регенерации фильтра в течение нескольких недель эксплуатации. Для быстрого разделения веществ используются ПКК с неподвижными жидкими фазами типа OV-624, SE-30, SE-54, Carbowax-20M. Идентификация веществ производится по сформированной заранее базе откликов (данных). База данных может пополняться в процессе аналитических работ. Предел детектирования по бензолу составляет 0,2 ppb. Время анализа смеси бензола, толуола, этил-бензола, *n*-ксилола 30 с.

Для отбора проб углеводородов из грунта в комплект хроматографа введены пассивные концентраторы, устанавливаемые в грунт на глубину 50–60 см на время до 12 ч. На рис. 1 приведены хроматограммы веществ, отобранных на пассивные концентраторы.

На рис. 1 видно, что высота и площадь пика толуола в эксперименте с шурфом, содержащим следы нефти, в три раза больше, чем в фоновом измерении, что легко позволяет обнаруживать следы углеводородов, превышающие фон. Пороговые чувствительности при применении пассивных концентраторов для концентрирования веществ из воздуха составляют: 0,02 ppb по толуолу, 0,03 ppb по бензолу и 0,004 ppb по *n*-ксилолу. Отметим, что фоновые концентрации толуола, например, в лесопарковой зоне ботанического сада СО РАН находятся на уровне 0,6 ppb и чувствительности прибора достаточно для регистрации фоновых уровней без предварительного концентрирования. При использовании метода паровозного анализа для регистрации

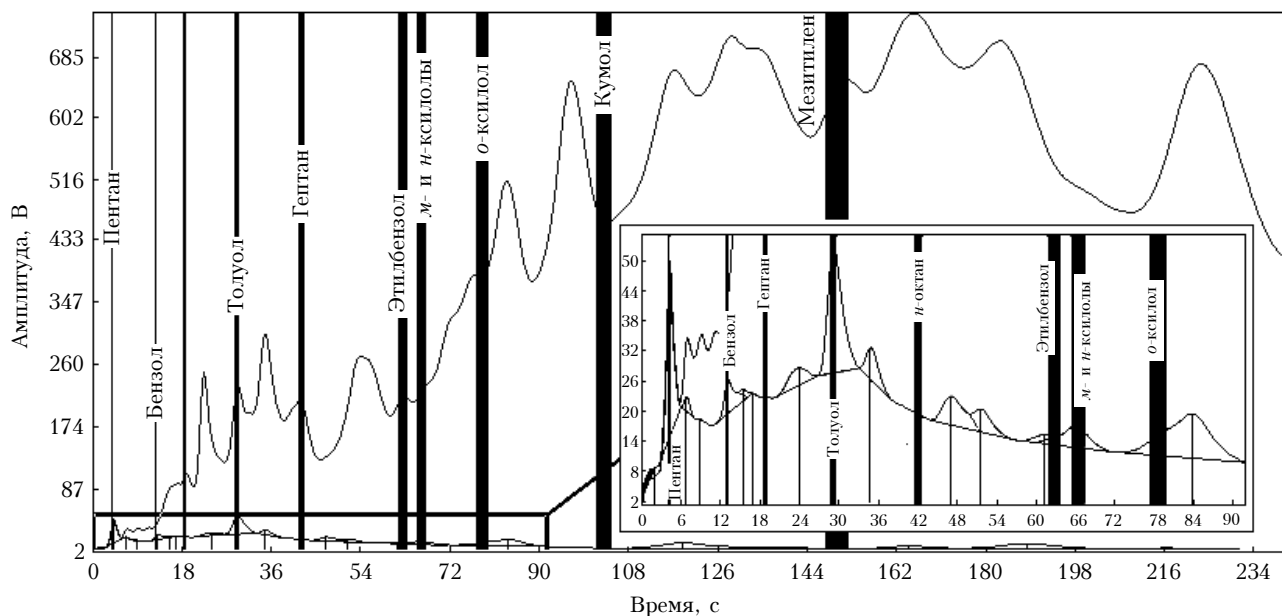


Рис. 1. Хроматограммы веществ, отобранных на пассивные концентраторы; на врезке показан результат автоматического сравнения масс-спектра, зарегистрированного на 10-й с хроматограммы, и масс-спектра 1,4-дигидроа из базы данных NIST

бензола, толуола, ксилолов в воде достигается пороговая чувствительность на уровне 0,1 ppt без предварительного концентрирования.

Электропитание хроматографа осуществляется от батареи 12 В, 12 А·ч и внешних источников постоянного и переменного тока при потребляемой мощности ≤ 70 Вт, масса 11 кг.

Сравнение характеристик приборов «ЭХО» с соответствующими характеристиками международных рекомендаций [4] для портативных газовых хроматографов показывает, что газовые хроматографы семейства «ЭХО» по аналитическим, габаритным характеристикам и энергопотреблению отвечают требованиям международных рекомендаций и одновременно превосходят их по ряду параметров и возможностей: по быстродействию, наличию вихревого отбора воздушных проб, кондиционированию колонки и детектора. По быстродействию хроматограф превосходит международные рекомендации на полевые приборы в 20–40 раз.

Разработанные технические решения и логика построения хроматографов серии «ЭХО» позволяют прогнозировать дальнейшее снижение пределов обнаружения, повышение их селективности, быстродействия и точности измерений.

1.4. Мобильный хромато-масс-спектрометр «Навал»

Хромато-масс-спектрометр «Навал» разработан для повышения селективности полевых анализов, расширения перечня анализируемых веществ, экспрессности их идентификации [5, 6]. В прибор входят магнитный статический масс-анализатор с двойной фокусировкой, скоростное термодесорбционное устройство ввода, многоканальная хроматографическая система с короткими капиллярными колонками.

Параллельная работа многоканальной хроматографической системы обеспечивает возможность быстрого анализа смеси веществ с сильно отличающимися температурами кипения. Для прибора разработана компактная вакуумная система на базе двух турбомолекулярных насосов и одного форвакуумного насоса. Вакуумная система полностью размещается в аналитическом блоке прибора и допускает напуск газа-носителя со скоростью до $8 \text{ см}^3/\text{мин}$. Основными режимами его работы являются автоматическое обнаружение заданных веществ, измерение концентрации вещества и установление вида неизвестного вещества в пробе.

В многоканальной хроматографической системе этого прибора реализован «transfer line», или способ подключения колонок, в котором выходная часть их соединена непосредственно с источником ионов масс-спектрометра и находится в вакууме, а входная часть находится под давлением, близким к атмосферному. Образующийся перепад давления 1 атм обеспечивает поток газа-носителя через колонку и быстрое разделение веществ, сильно различающихся по температурам кипения, без программирования температуры. Для интерпретации масс-спектров используется база данных NIST/EPA, включающая данные по 120 тыс. веществ. Функции управления, сбора и обработки данных выполняет внешний персональный компьютер. Габариты прибора $710 \times 435 \times 320$ мм, потребляемая мощность 300 Вт, масса 90 кг.

При анализе сильнодействующих ядовитых веществ средний порог обнаружения в воздухе составил 10^{-5} мг/л в режиме автоматического непрерывноциклического контроля, $5 \cdot 10^{-9}$ мг/л в режиме с обогащением и 10^{-5} мг/л в экстрактах. По чувствительности и производительности прибор «Навал» превосходит зарубежные аналоги VIKING 573 (Viking Instruments, США), EM640 (Bruker, Германия).

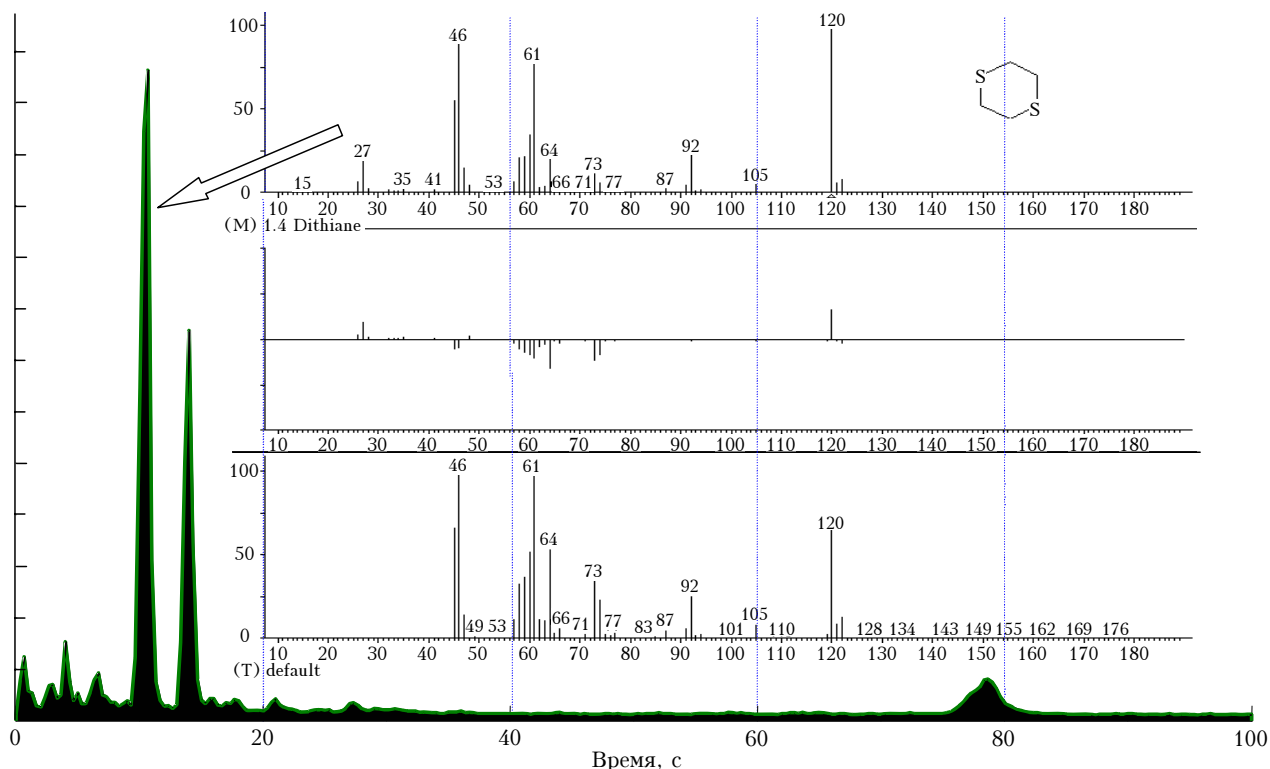


Рис. 2. Хромотограмма равновесной паровой фазы пробы грунта, реконструированная по полному ионному току (пик обнаруженного дитиана показан стрелкой). На фрагменте – результат автоматического сравнения масс-спектра, зарегистрированного на 10-й с хромотограммы, и масс-спектра 1,4-дитиана из базы данных NIST

Тип мобильных хромото-масс-спектрометров «Навал» утвержден Госстандартом России и зарегистрирован в государственном реестре средств измерений.

Пример идентификации заранее неизвестного химического соединения (дитиана) в грунте приведен на рис. 2.

Хромото-масс-спектрометрический анализ в лабораторных условиях позволяет картировать по результатам геохимической съемки около 100 компонентов от C_2 (этан) до C_{20} (фитан) и по специальным алгоритмам обработки результатов съемки оконтуривать залежи углеводородов.

Созданные экспрессные газохромотографические (включая хромото-масс-спектрометрические) анализаторы могут быть использованы для геохимической съемки в полевых условиях при прямых поисках залежей углеводородов, геоэкологическом мониторинге нефтегазовых промыслов и диагностике состояния нефтепроводов. Не менее перспективно их применение для исследований при бурении скважин: «нефтяной» каротаж по буровому раствору, лабораторный анализ образцов керна, шлама. Приборы также могут быть использованы для контроля загрязнения окружающей среды вредными для человека веществами.

2. Технологии лазерной спектроскопии

2.1. Детектирование атмосферных газов

Аппаратура, разработанная в ИОА СО РАН, реализует самый чувствительный метод оптических

измерений – метод дифференциального поглощения с использованием перестраиваемых полупроводниковых лазеров, работающих в ближнем ИК-диапазоне длин волн спектра. Разработанные экспрессные оптические и оптоакустические детекторы *in situ* и детекторы, работающие в масштабе реального времени, на основе полупроводниковых и CO_2 -лазеров для анализа надфоновое содержание CH_4 и C_2H_4 в атмосфере и водоемах детально представлены в научной литературе [7–9] как и детекторы эмиссии биогенных газов: CH_4 , C_2H_4 и CO_2 [10, 11]. Эти детекторы позволяют проводить *in situ* измерения в больших, 1–20 л, объемах тестируемого газа в масштабе реального времени, а в принципе обеспечивают и дистанционное зондирование с использованием топографических объектов в качестве отражателей с ошибкой измерений содержания газов не более 1 ppb. В последнее время существенное внимание уделено адаптации разработанных устройств для измерения эмиссии метана из образцов угля.

2.2. Применение технологий лазерной спектроскопии для измерения эмиссии метана из образцов угольных пластов Кузбасского бассейна

Разработка угольных месторождений сопровождается интенсивным высвобождением газа, состоящего в основном (~98%) из метана, что является причиной взрывов и пожаров в шахтах. Исследование содержания и кинетики истечения метана из угля

дает физический базис для прогнозирования его внезапных выбросов и рентабельности добычи [12].

При оценке газоносности угольных пластов обычно применяются подходы, изложенные в методике [13], а также программно-аналитическое обеспечение, разработанные с учетом рекомендации Gas Technology Institute (США) для определения газоносности угольных пластов [14]. Для измерения кинетики эмиссии метана из угля ИОА СО РАН и ИУУ СО РАН предложена новая методика с использованием лазерного газоанализатора метана [10, 11].

Лазерный газоанализатор метана позволяет измерять надфоновые концентрации метана в атмосфере с пороговой чувствительностью 0,03 ppm. Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,03–10000 ppm (для измерения более высоких концентраций метана прибор можно применять, изменив методику измерений). Селективность анализатора метана по отношению к другим газам составляет: $4 \cdot 10^5$ к CO_2 , $> 10^6$ к CO , 10^5 к H_2O и $2 \cdot 10^4$ к пропану и бутану. Время одного измерения лежит в пределах 2 мс – 12 с. Постоянная времени всего детектора в целом составляет 99 с при производительности насоса $9,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ и объеме измерительной кюветы $0,014 \text{ м}^3$. Габариты прибора $0,50 \times 0,50 \times 0,95 \text{ м}$, масса без компьютера 15 кг.

Определение массы метана Q , кг/кг, выделившегося из единицы массы угля, и временной зависимости скорости его выделения $F(t) = \Delta Q(t)/\Delta t$ проводится измерением концентрации метана $C_{\text{CH}_4}(t)$, кг/м³, в аналитической кювете анализатора. Предварительно, перед началом измерений, за время Δt_a через аналитическую кювету прокачивается атмосферный воздух объемом S_0 и регистрируется концентрация метана в атмосфере. При проведении измерений герметичный сосуд с образцом угля соединяется с аналитической кюветой посредством клапана и атмосферный воздух в течение Δt_m последовательно прокачивается через сосуд с пробой угля и аналитическую кювету газоанализатора. Исходя из баланса масс метана на входе и выходе анализатора метана количество метана Q , выделившегося из единицы массы угля, определяется соотношением

$$Q = S_0 \int_{\Delta t_m} (C_{\text{CH}_4}(t) - C_{0m}) dt / M_{\text{угля}},$$

где

$$C_{0m} = \frac{1}{\Delta t_a} \int C_{\text{CH}_4}(t) dt.$$

Регистрация временной зависимости концентрации метана в воздухе, прошедшем объем с образцом угля, позволяет также исследовать кинетику выделения метана из образца:

$$F(t) = S_0 [C_{\text{CH}_4}(t) - C_{0m}] / M_{\text{угля}}.$$

Для исследования использованы образцы угля, отобранные по специальной методике в реальных условиях шахт [13] с помощью оборудования компа-

нии Raven Ridge Resources (США), а именно в виде кернов из скважин или угольного шлама из шпуров, пробуренных в угольный пласт на горных выработках шахты. При отборе образцов регистрировались время, затраченное на их извлечение из угольного пласта, температура и барометрическое давление. Извлеченные образцы угля помещались в герметичные сосуды, которые транспортировались в лабораторию для проведения измерений в термостатах для поддержания заданной температуры образцов. Для определения выделившейся массы газа сосуды снабжены манометрами.

Тестирование методики проводилось на образце угольного шлама массой $78,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, взятого с глубины 300 м 03.12.2007 г. Образец был помещен в герметичный объем за 1 ч до начала измерений.

На рис. 3 представлены результаты регистрации концентрации метана при прокачке воздуха S_0 через объем с образцом со скоростью $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$.

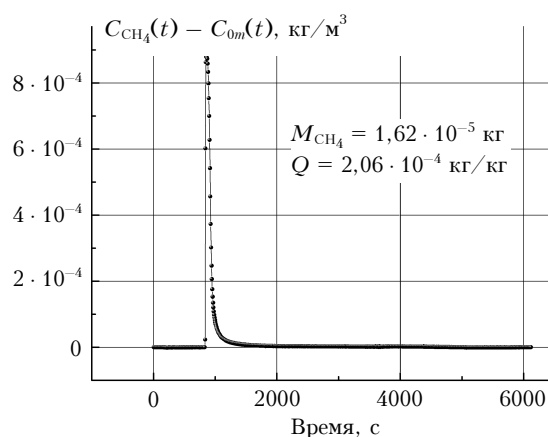


Рис. 3. Временная зависимость концентрации метана, выделившегося из образца

3. Трассовые и дистанционные технологии

Разработка мобильных трассовых [15–17] и дистанционных [18] лидарных систем среднего ИК-диапазона для детектирования газовых компонентов атмосферы в масштабе реального времени была начата в ИМКЭС СО РАН (ранее СКБ НИП «Оптика» Объединенного Института оптики атмосферы СО РАН) в конце 70-х гг. и вскоре позволила контролировать содержание ряда загрязняющих газов и несколько десятков углеводородов [17]. В качестве источников излучения использованы перестраиваемые по линиям излучения газовые CO_2 -лазеры низкого давления [15, 17, 18] и плавно перестраиваемые в широких спектральных участках среднего ИК-диапазона параметрические генераторы света на основе нелинейных кристаллов (НК) CdSe с накачкой криогенными $\text{Dy}^{2+}:\text{CaF}_2$ -лазерами с длиной волны излучения 2,36 мкм и с накачкой $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}(\text{YSGG})$ -лазерами, работающими с низкой частотой повторения импульсов (менее 10 Гц) на длинах волн 2,94 (2,76) мкм.

Высокие сечения поглощения углеводов позволили контролировать содержание отдельных углеводов (C_2H_4) на уровне фоновых (10 ppb) концентраций с 10%-й ошибкой при длине измерительных трасс до 3 км, а сложных углеводов на уровне единиц – сотен ppb. Возможности трассовых лидарных систем существенно улучшены путем увеличения номенклатуры (введены СО-лазеры) и числа используемых CO_2 -лазеров, расширения спектра излучения последних за счет освоения неосновных, секвенционных, горячих, «дважды горячих» и секвенционно-горячих полос излучения. Радикальное дополнительное расширение возможностей достигнуто параллельно проведенной разработкой и применением генераторов гармоник и комбинационных частот излучения лазеров на основе эффективных нелинейных кристаллов $ZnGeP_2$ [19].

Логическое завершение разработки лидаров получили с созданием не имеющего аналогов полевого лидарного комплекса в составе трассового измерителя с зеркальным отражателем и двухрежимного лидара, работающего в режиме трассовых измерений с использованием топографических целей в качестве отражателей или в режиме дистанционных измерений с использованием аэрозолей атмосферы в качестве распределенных отражателей.

Оптимизация оптической системы трассового измерителя, а также системы регистрации и обработки сигналов, высокие выходные характеристики и ресурс непрерывных CO_2 -лазеров сделали возможным проведение месячных циклов измерений усредненного содержания C_2H_4 на приземной протяженной трассе в масштабе реального времени (в условиях «замороженной» атмосферы) с пороговой чувствительностью ~ 1 ppb.

Использование ТЕА- CO_2 -лазеров с выходной энергией до 4 Дж в импульсах излучения длительностью 60–120 нс и топографических целей, удаленных на расстояние до 10–12 км, в качестве отражателей обеспечили проведение измерений с пороговой чувствительностью до 20 ppb. В зависимости от метеорологических условий дистанционные измерения C_2H_4 стали возможными с пространственным разрешением от 50 до 450 м до дальностей 2,5–3 км и пороговой чувствительностью от 400 до 50 ppb [20].

В настоящее время основное внимание в ИМКЭС СО РАН уделяется разработке новой элементной базы лидарных систем, позволяющей улучшить выходные параметры лидаров, их эксплуатационные характеристики, уменьшить массу и габариты. С этой целью исследуются новые эффективные НК для создания на их основе полностью твердотельных источников излучения, не требующих мощных высоковольтных источников питания, криогенного и водяного охлаждения.

Авторы работ [21–23] предложили и освоили технологии модификации физических свойств нелинейных кристаллов GaSe, а также ввели в практику нелинейной кристаллооптики новые одно- и двухосные нелинейные кристаллы твердых растворов. Эти кристаллы имеют большое количество привлекательных физических свойств:

– широкую полосу прозрачности 0,65–20 мкм, позволяющую использовать для накачки малогабаритные Nd:YAG- и другие твердотельные лазеры ближнего ИК-диапазона, работающие с высокой частотой повторения импульсов при комнатной температуре и оптической накачке;

– большое двулучепреломление $B = 0,35$, обеспечивающее выполнение условий фазового синхронизма для всех разновидностей преобразований частоты;

– высокие нелинейные (75 пм/В) и тепловые свойства [теплопроводность $k_{\perp} = 0,62$ Вт/(см · К), теплоемкость $C_p = 47,9$ Дж/(мол · град)] при большой плотности 5,05 г/см³ и близких значениях коэффициентов линейного расширения $\alpha_{\perp} = 10,8 \cdot 10^{-6}$ /град и $\alpha_{\parallel} = 9,1 \cdot 10^{-6}$ /град (перпендикулярно и параллельно оптической оси);

– малые линейные оптические потери в среднем ИК-диапазоне (не более 0,01 см⁻¹) и минимальные среди ИК нелинейных кристаллов нелинейные потери 0,2–0,5 см⁻¹/ГВт на $\lambda = 0,7\pm 0,8$ мкм и в терагерцевом диапазоне спектра и т.д.

Их единственный недостаток – чрезвычайно низкие механические свойства: почти нулевая твердость по шкале Мооса и легкость расслоения, не допускающие изготовления элементов с необходимой ориентацией и использования вне стен лабораторий, устранен путем легирования и выращивания кристаллов из твердых растворов.

Наилучшие свойства показали кристаллы GaSe, легированные серой, индием, теллуром [21], кристаллы твердых растворов $Ga_{1-x}In_xSe$ [22] и особенно $GaSe_{1-x}S_x$ при $x = 0\text{--}0,4$ [23]. Последние оказались пригодными для механической обработки и полировки из-за 2–3-кратного увеличения твердости с ростом x , продемонстрировали возможность управления многими физическими свойствами на стадиях технологического процесса выращивания: положением коротковолновой границы спектра прозрачности в пределах 0,62–0,56 мкм, действующим значением коэффициента нелинейной восприимчивости второго порядка в пределах 53–75 пм/В, лучевой стойкостью в пределах 20–30%, спектральной зависимостью и уровнем оптических потерь в терагерцевом диапазоне и т.д. Совокупность модификаций физических свойств НК GaSe увеличила эффективность преобразований частоты в пределах среднего ИК-диапазона в 2,4 раза по отношению к кристаллам $ZnGeP_2$ [23].

Применение НК GaSe в составе лидарной системы [24] показало возможность их использования в полевых условиях и высокие эксплуатационные характеристики, в том числе и возможность подстройки оптического тракта лидара во время работы. Уменьшение оптических потерь в терагерцевой области позволило реализовать преобразование частоты фемтосекундного Cr:Forsterite-лазера в терагерцевую область путем генерации бегущих волн [25], что открывает перспективы создания дифференциальных абсорбционных анализаторов углеводов в смеси чистых газов, аэрозольно-газовых средах, эмульсиях и твердых образцах как единого устройства.

Известно, что в этой области спектра многие органические соединения в газообразном, жидком и твердом состояниях имеют разрешенные структуры в спектрах поглощения, а многие диэлектрические среды – окна прозрачности, пригодные для реализации метода дифференциального поглощения.

Разработанная математическая модель процессов параметрического преобразования частоты в НК твердых растворов [26] показала возможность преобразования частот в образцах переменного состава с заданной шириной спектра излучения, а также преобразования частоты сверхкоротких импульсов с компрессией длительности (с расширением спектра излучения). Из числа перспективных НК твердых растворов следует также выделить одноосные $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ и двухосные $\text{LiGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, $\text{LiGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. Эти разработки дают возможность создания широкополосных источников излучения для лидарных систем, позволяющих проводить одновременный контроль многих компонентов, т.е. так называемых Фурье-лидаров, наряду с широкополосными параметрическими генераторами света на основе кристаллов GaSe с модифицированными свойствами.

Отметим, что фемтосекундные источники излучения позволяют создать детекторы для контроля быстропротекающих процессов с участием углеводородов. В настоящее время завершаются подготовительные работы по запуску некогерентных источников терагерцевого излучения для настольных вариантов детекторов углеводородов.

Заключение

Приведенный анализ состояния разработок методов анализа следовых количеств рассеянных углеводородов на уровне ppb, ppt показывает, что имеется комплекс газоаналитической аппаратуры, созданный на основе современных достижений полевой экспрессной газовой хроматографии, полевой хромато-масс-спектрометрии, анализаторов дифференциального поглощения на основе перестраиваемых полупроводников лазеров, дистанционных лидарных систем и новых оптико-электронных элементов для них. Комплекс отвечает современным требованиям проведения анализов в самых различных областях исследования рассеянных углеводородов, обеспечивает широкие возможности анализа рассеянных углеводородов в атмосфере, воде и почве: с пробоотбором и дистанционно, в полевых и лабораторных условиях.

Отмечен научно-технический задел для совершенствования методов и технологий анализа, включая понижение порогов обнаружения, повышение селективности оптических методов, расширение перечня анализируемых веществ. В частности, новая элементная база открывает возможности создания дифференциальных абсорбционных детекторов углеводородов в смеси чистых газов, аэрозольно-газовых средах, эмульсиях и твердых образцах, а также устройств для одновременного анализа расширенного перечня углеводородов и динамики процессов с участием углеводородов.

1. Грузнов В.М., Филоненко В.Г., Балдин М.Н., Шишмарев А.Т. Портативные экспрессные приборы для определения следовых количеств веществ // Рос. хим. ж. 2002. Т. 46. № 4. С. 10–108.
2. Лукьянов Э.Е. О создании экспресс-анализатора ароматических углеводородов для нефтяных технологий / Э.Е. Лукьянов, К.Н. Каюров, М.И. Эпов, М.Н. Балдин, В.М. Грузнов // Каротажник. 2002. № 25. С. 13–23.
3. Пат. 2114427. Россия. МПК⁶, G01N30/60.
4. International Recommendations. OIML R 113, 1994. Portable gas chromatographs for field measurements of hazardous chemical pollutants.
5. Makas A.L., Troshkov M.L., Kudryavtsev A.S., Lumin V.M. Miniaturized mass-selective detector with atmospheric pressure chemical ionization // J. Chromatogr. B. 2004. V. 800. P. 63–67.
6. Makas A.L., Troshkov M.L. Field chromatography-mass spectrometry for fast analysis // J. Chromatogr. B. 2004. V. 800. P. 55–61.
7. Schmidt M., De Batist M., Granin N.G., Kapitanov V.A., McGinnis D.F., Mizandrontsev I.B., Obzhirov A.I., Wuest A. Sources and sinks of methane in Lake Baikal: A synthesis of measurements and modeling // Limnol. Oceanogr. 2007. V. 52. N 5. P. 1824–1837.
8. Kapitanov V.A., Tyryshkin I.S., Krivilutskii N.P., Ponomarev Yu.N., De Batist M., Gnatovsky R.Yu. Spatial distribution of methane over Lake Baikal surface // Spectrochim. Acta. Part A. 2007. V. 66. P. 788–795.
9. Азеев Б.Г., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожников В.А. Исследования эмиссии растениями углекислого газа, этилена, метана лазерными методами // Оптика атмосфер. и океана. 2007. Т. 20. № 9. С. 795–798.
10. Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С., Криволицкий Н.П. Пространственное распределение метана над водной поверхностью оз. Байкал // Оптика атмосфер. и океана. 2004. Т. 17. № 8. С. 617–620.
11. Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Осипов К.Ю., Тайлоков О.В., Счастливец Е.Л., Макеев М.П. Применение технологий лазерной спектроскопии для измерения эмиссии метана из образцов угольных пластов Кузбасского бассейна // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21. № 12. С. 1038–1042.
12. Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Гуменник К.В., Калугина Н.А., Фельдман Э.Л. Диффузионно-фильтрационная модель выхода метана из угольного пласта // Ж. техн. физ. 2007. Т. 77. Вып. 4. С. 65–74.
13. Инструкция по определению и прогнозу газоносности угольных пластов и вмещающих пород при геолого-разведочных работах. М.: Недра, 1977. С. 95.
14. Determining Coalbed Gas Content. Gas Research Institute Chicago, Illinois, U.S.A., 1995. P. 3.1–10.20.
15. Самохвалов И.В., Соснин А.В., Хмельницкий Г.С. Зондирование газов естественного и промышленного происхождения с помощью CO₂-лазера // Тр. Всесоюз. симп. «Радиофизические исследования атмосферы». Л.: Гидрометеонздат, 1977. С. 78–82.
16. Андреев Ю.М., Карасев М.Е., Костин В.В., Кулевский Л.А., Смирнов В.В., Соснин А.В. Лидар для зондирования загрязнений атмосферы на основе параметрического генератора света // V Всесоюз. симп. по лазер. зонд. атм.: Тезисы докл. Томск: ИОА СО АН СССР, 1978. С. 7–11.
17. Самохвалов И.В., Соснин А.В., Хмельницкий Г.С. Определение концентрации некоторых газов на горизонтальных трассах в атмосфере с помощью перестраиваемого CO₂-лазера // Ж. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 32. № 3. С. 525–531.
18. Войцеховский А.В., Лиленко Ю.В., Петров А.С., Самохвалов И.В., Соснин А.В., Хмельницкий Г.С. Ре-

- зультаты исследования обратного рассеяния излучения CO₂-лазера лидарной системой // Дистанционное зондирование атмосферы. Новосибирск: Наука, 1978. С. 141–145.
19. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Горобец В.А., Ланская О.Г., Петухов В.О., Солдаткин Н.П., Тихомиров А.А. Лидарные системы и их оптико-электронные элементы. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2004. 525 с.
 20. Андреев Ю.М., Гейко П.П., Самохвалов И.В. Зондирование газовых загрязнений атмосферы методом дифференциального поглощения в ИК-области спектра // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16. № 9. С. 783–790.
 21. Tikhomirov A.A., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Voevodina O.V., Sarkisov S.Yu. Doped GaSe nonlinear crystals // Proc. SPIE. 2006. V. 6258. P. 64–72.
 22. Feng Z.-S., Kang Z.-H., Wu F.-G., Gao J.-Y., Jiang Y., Zhang H.-Z., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Atuchin V.V., Gavrilova T.A. SHG in doped GaSe:In crystals // Opt. Express. 2008. V. 16. N 13. P. 9978–9985.
 23. Zhang H.-Z., Kang Z.-H., Jiang Y., Gao J.-Y., Wu F.-G., Feng Z.-S., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Morozov A.N., Sachkova E.I., Sarkisov S.Yu. SHG phase matching in GaSe and mixed GaSe_{1-x}S_x, $x \leq 0.412$, crystals at room temperature // Opt. Express. 2008. V. 16. N 13. P. 9951–9957.
 24. Qu Y., Kang Z.-H., Wang T.-J., Jiang Y., Gao J.-Y., Andreev Yu.M. The detection of carbon monoxide by the second harmonic generation of CO₂-laser // Laser Phys. Lett. 2007. V. 4. Issue 3. P. 238–241.
 25. Андреев Ю.М., Ланский Г.В., Тихомиров А.А. Источник перестраиваемого по частоте излучения среднего ИК-диапазона фемтосекундной длительности // Сб. трудов VI Междунар. симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды КРОС-08». Томск: ИМКЭС СО РАН, 2008. P. 80–82.
 26. Huang J., Ji G.J., Shen T., Andreev Yu.V., Shaiduko A.V., Lanskii G.V. Influence of composition ratio variation on optical frequency conversion in mixed crystals. I. Gradual variation of composition ratio // J. Opt. Soc. Amer. B. 2007. V. 24. N 9. P. 2443–2453.

Yu.M. Andreev, M.N. Baldin, V.M. Gruznov, V.A. Kapitanov, A.L. Makas, Yu.N. Ponomarev, E.L. Schastliotsev, O.V. Tailakov, A.A. Tikhomirov, M.L. Troshkov. **Methods of express analysis of dispersed hydrocarbons in the atmosphere, water, and ground.**

Possibilities and development perspectives of express high-sensitivity analysis of dispersed hydrocarbons trace quantities in the atmosphere, water, and ground, which are developing by the institutes of SB RAS, are formulated. Analytical characteristics and parameters of portable express gas chromatographs and chromatomass-spectrometers, express differential absorption analyzers based on tunable semiconductor lasers, remote lidar systems and opto-electronic parts for it are described. Brief characterization of operation physical principles is presented.