

Е.В. Степанов

Выбор оптимальной аналитической линии при интерференции спектров детектируемых газов

Институт общей физики РАН, г. Москва

Поступила в редакцию 6.05.2002 г.

Описывается метод оценки и сравнения аналитических свойств линий поглощения в условиях перекрытия колебательно-вращательных полос исследуемого и мешающего газов. Он применим для анализа сложных газовых смесей, когда детектирование слабых аналитических линий затруднено из-за близкорасположенных интенсивных линий мешающего вещества. В качестве критерия оценки предлагается использовать исчезновение в регистрируемом спектре экстремумов, обусловленных аналитической линией, а для численной оценки – отношение концентраций анализируемого и интерферирующего веществ при выполнении критерия. Критерий применим также для первых и вторых производных спектров поглощения.

Получены соотношения, связывающие параметры линий с концентрациями детектируемого и мешающего веществ, при которых происходит исчезновение экстремумов аналитической линии (ИЭАЛ). Установлены взаимосвязь концентраций детектируемого вещества при ИЭАЛ в спектре поглощения и его первой и второй производных и зависимость условий ИЭАЛ от общего давления газовой смеси.

Введение

Оптимизация выбора резонансных особенностей, используемых для спектрального газового анализа, чрезвычайно актуальна для повышения чувствительности измерений. В настоящее время лазерные спектральные методы позволяют детектировать в ИК-диапазоне изменения оптической плотности, вызываемые поглощением, на уровне 10^{-7} [1–3], что соответствует концентрационной чувствительности для ряда газообразных молекул $\sim 10^{-10}$ об.%. При анализе с такой чувствительностью следов молекулярных соединений в реальных газовых смесях возникает проблема интерференции (перекрытия) колебательно-вращательных (КВ) спектров поглощения детектируемых и мешающих веществ. Случайное совпадение центров линий или их маскирование при перекрытии становятся основными факторами, ограничивающими чувствительность анализа. Это особенно актуально при исследованиях атмосферного или выдыхаемого воздуха из-за высокого содержания в них H_2O , CO_2 и ряда других газов. Поскольку их содержание может на 6–8 порядков превышать содержание анализируемых веществ, то даже относительно слабые линии поглощения этих соединений могут существенно мешать детектированию.

Анализ взаимного расположения и характеристик линий в КВ-полосах детектируемых и мешающих газов позволяет заранее оценить влияние интерференции в различных областях спектра и настроить аналитический прибор на работу в наиболее благоприятном диапазоне. Для проведения такого анализа необходим критерий сравнения различных вариантов расположения слабой аналитической линии среди более

интенсивных мешающих, дающий возможность численно оценивать уровень анализируемых концентраций, при которых интерференция становится существенной. Это позволит обоснованно выбирать не только аналитические линии, но и методы и условия их регистрации, например использование дифференциальных подходов, работу в открытой атмосфере или откачиваемой кювете.

В данной статье предлагается метод решения означенной выше проблемы. Для сравнения аналитических свойств линий предлагается критерий, близкий, по своей сути, к критерию разрешения двух спектральных линий равной интенсивности, который применяется для оценки разрешающей способности спектральных приборов [4]. В последнем случае две близко расположенные спектральные линии считаются разрешенными, если в центре их суммарного контура наблюдается провал. В случае существенного (на порядки) различия интенсивностей линий также предлагается анализировать поведение экстремумов суммарного спектра. Поскольку большинство задач газового анализа решается при атмосферном давлении, предлагаемый критерий применен для линий лоренцевой формы. Это позволяет аналитически связать параметры линий с концентрациями исследуемого и мешающего веществ, учесть условия и методы регистрации спектров, сравнивать и оптимизировать последние.

Исчезновение экстремумов аналитической линии

Обычно при определении концентрации детектируемого вещества из спектра пропускания исследуемой среды используются специфичные для первого

резонансные особенности, например отдельные линии КВ-структуры. Если слабая аналитическая линия располагается на склоне более интенсивной, то контраст используемой резонансной особенности снижается по мере уменьшения величины поглощения в первой или сближения линий (рис. 1).

В пределе резонансное поглощение в слабой линии становится практически неразличимым, а сама линия – непригодной для концентрационных измерений.

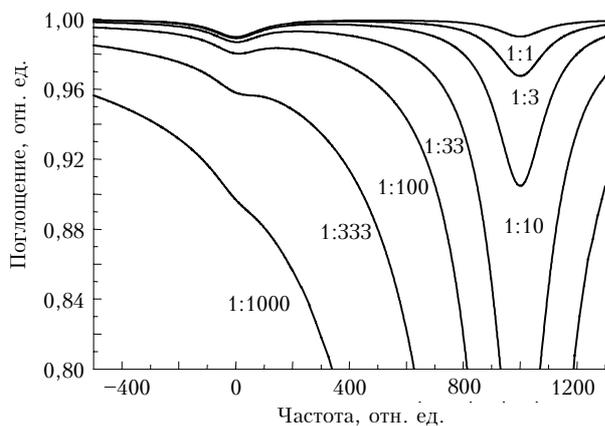


Рис. 1. Эволюция суммарного спектра пропускания двух лоренцевых линий одинаковой ширины при изменении отношения интенсивностей поглощения в них. Расстояние между центрами линий в 10 раз превышает их полуширину на полувысоте Δ (ПШПВ)

В эволюции суммарного контура поглощения двух таких линий по мере изменения относительного содержания веществ можно особо выделить момент исчезновения экстремумов аналитической линии (ИЭАЛ). Он соответствует определенному соотношению между поглощением аналитической и интерферирующей линий, величина которого определяется их интенсивностью, шириной, расстоянием между их центрами и концентрацией газов. Например (см. рис. 1) для линий равной ширины и интенсивности, разнесенных на расстояние пяти полных ширин, ИЭАЛ имеет место при соотношении концентраций веществ ~1:333. В связи с уникальностью момента ИЭАЛ для каждой пары линий предлагается использовать его для характеристики параметров этой пары, а также в качестве критерия для оценки аналитических свойств рассматриваемой линии поглощения детектируемого вещества в условиях интерференции с мешающей линией.

ИЭАЛ при прямой регистрации спектра поглощения

Рассмотрим детально момент ИЭАЛ для двух близко расположенных линий при прямой регистрации спектра поглощения в условиях, которые реализуются при микроанализе сложных газовых смесей, например состава атмосферного или выдыхаемого воздуха.

1. Форма линий поглощения описывается лоренцевым контуром:

$$\kappa(\nu) = S f(\nu) = S \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + \nu^2},$$

где S – интенсивность линии; f – ее формфактор.

2. Оптическая плотность в центре интерферирующей линии A_i гораздо больше соответствующей величины A_a для аналитической линии, т.е.

$$A_a = S_a c_a L f_a(0) \gg A_i = S_i c_i L f_i(0),$$

где индексами a и i обозначена принадлежность к анализируемому и интерферирующему веществам; c – концентрация газов; L – длина оптического пути.

3. В спектральной области, где проводится рассмотрение, $A_i \ll 1$, что позволяет ограничиться анализом спектров поглощения.

4. Относительные концентрации анализируемого и мешающего веществ в исследуемой газовой смеси существенно ниже 1, поэтому столкновительное уширение линий определяется воздействием прочих компонентов смеси.

Рассмотрим, как связаны между собой параметры аналитической и интерферирующей линий, когда в суммарном спектре оптической плотности

$$\tau_S(\nu) = \tau_a(\nu) + \tau_i(\nu - \delta)$$

(δ – расстояние между центрами линий) исчезают экстремумы, обусловленные аналитической линией.

Если линии достаточно разнесены, то помимо максимума, соответствующего центру интерферирующей линии поглощения, в суммарном контуре наблюдаются еще два экстремума – максимум и минимум (см. рис. 1). По мере сокращения расстояния между линиями эти два экстремума сближаются и после слияния исчезают. В спектре производной $\tau'_S(\nu)$ наличие экстремумов соответствует пересечению с осью абсцисс (рис. 2).

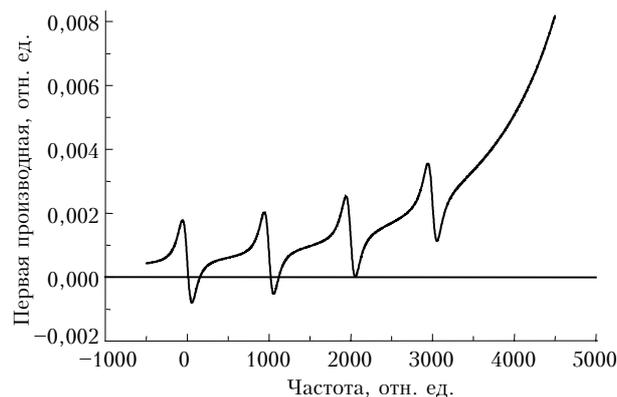


Рис. 2. Первая производная суммарного спектра поглощения четырех слабых лоренцевых линий на крыле интенсивной (отношение интенсивностей 1:5000); все пять линий имеют одинаковую ширину

Производная аналитической линии, не дающей экстремумов, не пересекает оси абсцисс. Таким образом, ИЭАЛ происходит на таком расстоянии между аналитической и интерферирующей линиями, при котором $\tau'_S(\nu) = 0$, а $\tau'_a(\nu)$ принимает минимальное значение (аналитическая линия слева от интерферирующей).

Для лоренцева контура минимум первой производной находится справа от его центра на расстоянии $\Delta\nu = \Delta_a/\sqrt{3}$ и принимает значение

$$\tau'_{a \min} = -\frac{9}{8\sqrt{3}} \frac{A_a}{\Delta_a}.$$

В то же время для первой производной контура интерферирующей линии на достаточно больших расстояниях от ее центра, т.е. при $|\Delta\nu| \gg \Delta_i$, выполняется приближенное равенство:

$$\tau'_i(\nu) \approx -2A_i \Delta_i^2/\nu^3.$$

Приравнивая последние два выражения, можно найти связь расстояния между центрами рассматриваемых линий с их амплитудами и значениями ПШПВ:

$$\delta_0 \approx \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt[3]{2\Delta_i^2 \Delta_a \frac{A_i}{A_a} + \frac{\Delta_a}{\sqrt{3}}}. \quad (1)$$

Если $A_i \gg A_a$ и $\Delta_a \approx \Delta_i = \Delta$, то, пренебрегая вторым слагаемым в (1), получим, что при прямой регистрации спектра в момент ИЭАЛ параметры аналитической и интерферирующей линий равной ширины связаны соотношением

$$\delta_0 \approx \frac{2\Delta}{\sqrt{3}} \sqrt[3]{2 \frac{A_i}{A_a}} \approx 1,46 \Delta \sqrt[3]{\frac{A_i}{A_a}}.$$

ИЭАЛ для первой и второй производных спектра поглощения

Для повышения чувствительности регистрации резонансного поглощения, в частности с помощью перестраиваемых диодных лазеров, применяется детектирование первой или второй производной спектра пропускания. Наряду с фильтрацией полезной составляющей сигнала от низкочастотных шумов и ростом контраста резонансных особенностей спектра дифференцирование изменяет соотношение концентраций, при котором происходит ИЭАЛ при близком расположении аналитической и интерферирующей линий, и улучшает условия детектирования исследуемого вещества на фоне сильного резонансного поглощения.

Расстояние между центрами двух лоренцевых линий, при которых исчезают экстремумы в первой и второй производных суммарного спектра (рис. 3 и 4), находится аналогично приведенному выше. Первая производная лоренцева контура изменяется наиболее быстро в точке $\nu = 0$ (см. рис. 3), что соответствует минимуму его второй производной. Для аналитической линии в этой точке имеем

$$\tau''_{a \min} = -2 A_a/\Delta_a^2.$$

На далеком крыле второй производной интерферирующей линии

$$\tau''_i(\nu) \approx 6 A_i \Delta_i^2/\nu^4.$$

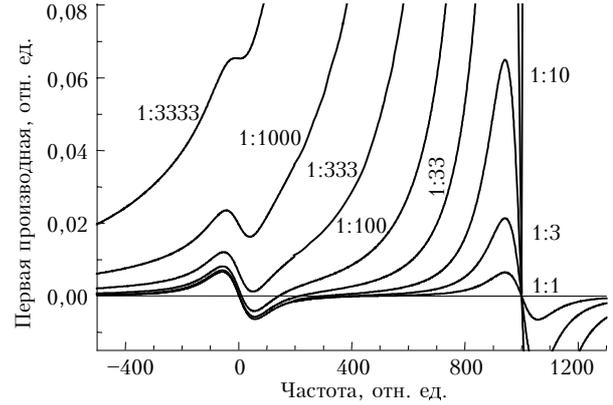


Рис. 3. Эволюция первой производной суммарного контура двух лоренцевых линий одинаковой ширины при изменении интенсивности интерферирующей, $\delta = 10\Delta$

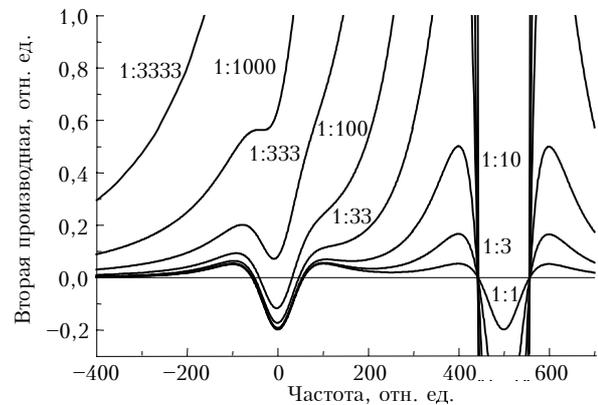


Рис. 4. Эволюция второй производной суммарного контура двух лоренцевых линий одинаковой ширины при изменении интенсивности интерферирующей, $\delta = 5\Delta$

Расстояние между аналитической и интерферирующей линиями, где $\tau''_i(\nu) = \tau''_{a \min}(\nu)$, т.е. исчезает экстремум первой производной аналитической линии, будет определяться соотношением

$$\delta_1 \approx \sqrt[4]{3\Delta_i^2 \Delta_a^2 \frac{A_i}{A_a}} \approx 1,3 \sqrt[4]{\Delta_i^2 \Delta_a^2 \frac{A_i}{A_a}}. \quad (2)$$

При $\Delta_a \approx \Delta_i = \Delta$ это выражение сводится к более простому:

$$\delta_1 \approx 1,3 \Delta \sqrt[4]{A_i/A_a}.$$

По аналогии и с учетом того, что наименьший экстремум второй производной лоренцева контура находится слева от его центра (см. рис. 4), расстояние между центрами линий для ИЭАЛ во второй производной определится соотношением

$$\delta_2 = \sqrt[5]{\frac{A_i}{A_a} \Delta_i^2 \Delta_a^3 \frac{(1 - 1/\sqrt{5}) 8\sqrt{5}}{\sqrt{1 - 2/\sqrt{5}}}} - \Delta_a \sqrt{1 - 2/\sqrt{5}} \approx 1,38 \sqrt[5]{\Delta_i^2 \Delta_a^3 \frac{A_i}{A_a}} - 0,32\Delta_a. \quad (3)$$

При $A_i \gg A_a$ и $\Delta_a \approx \Delta_i = \Delta$ получим

$$\delta_2 \approx 1,38 \Delta \sqrt[5]{A_i/A_a}.$$

Таким образом, при детектировании первой и второй производных спектра поглощения двух рядом расположенных линий их параметры в момент ИЭАЛ связаны соотношениями (2) и (3) соответственно.

Соотношение между концентрациями при ИЭАЛ

Использование соотношений (1) – (3) удобно для оценки относительной концентраций анализируемого вещества в газовой смеси, соответствующей ИЭАЛ (далее будем называть такую концентрацию критической). Для проведения такой оценки достаточно табличных данных о параметрах линий поглощения детектируемого и мешающего веществ, включающих положение их центров, интенсивности и коэффициенты уширения давлением. Оценку величины критической концентрации удобно проводить относительно содержания мешающего вещества, уровень концентрации которого в исследуемой газовой смеси, как правило, известен и достаточно стабилен. Такой анализ полезен, например, при выборе аналитической линии для детектирования следовых количеств какого-либо газообразного вещества в атмосферном или выдыхаемом воздухе, где в качестве интерферирующих веществ могут выступать пары воды или CO_2 .

Используя связь оптической плотности с концентрацией и интенсивностью линий, из (1) – (3) можно получить соотношения, устанавливающие зависимость между искомыми критическими концентрациями анализируемого и мешающего веществ при различных способах детектирования спектров поглощения. В случае прямого детектирования критическая концентрация будет определяться соотношением

$$c_a^{(0)} \approx 3,11 \frac{\Delta_a \Delta_i^2}{S_a \delta^3} S_i c_i. \quad (4)$$

Аналогично для первой и второй производных сигнала

$$c_a^{(1)} \approx 2,86 \frac{\Delta_a \Delta_i^2}{S_a \delta^4} S_i c_i, \quad (5)$$

$$c_a^{(2)} \approx 5 \frac{\Delta_a \Delta_i^2}{S_a \delta^5} S_i c_i. \quad (6)$$

Из (4) – (6) следует, что критическая концентрация детектируемого вещества линейно зависит от интенсивности линии и концентрации мешающего вещества и, таким образом, чем они больше, тем менее чувствительно детектирование. Напротив, чем сильнее используемая аналитическая линия, тем ниже порог чувствительности. Кроме того, следует отметить обратную степенную зависимость критической концентрации от расстояния между центрами рассматриваемых линий, означающую, что с точки зрения выбора оптимальной аналитической линии расстояние до центра интерферирующей линии является существенно более критическим фактором, нежели

соотношение их интенсивностей. Причем чем выше степень дифференцирования, тем большую роль играет расстояние между линиями.

На основании (4) – (6) также устанавливается связь между значениями критических концентраций для различных методов детектирования спектров. В частности:

$$c_a^{(1)} \approx 0,92 \frac{\Delta_a}{\delta} c_a^{(0)},$$

$$c_a^{(2)} \approx 1,61 \left(\frac{\Delta_a}{\delta} \right)^2 c_a^{(0)}.$$

Таким образом, каждое последующее дифференцирование спектра снижает порог влияния интерферирующей линии пропорционально отношению ПШПВ аналитической линии к расстоянию между линиями. Данные соотношения не только демонстрируют, что увеличение контраста детектируемого сигнала за счет дифференцирования спектров поглощения приводит к росту чувствительности детектирования газов, но и позволяют количественно предсказать величину эффекта. Причем эффективность улучшения условий для анализа зависит лишь от ширины аналитической линии и расстояния до интерферирующей.

Влияние снижения суммарного давления анализируемой газовой смеси

Еще одним способом увеличения контраста аналитического спектра поглощения в условиях низких относительных концентраций исследуемого и мешающего веществ является снижение суммарного давления исследуемой газовой смеси. Он основан на том, что в случае преобладания уширения линий за счет столкновений со сторонними газами снижение суммарного давления приводит лишь к обужению линий, оставляя уровень оптической плотности в центре линии неизменным. Этот эффект наблюдается в широком диапазоне суммарных давлений, где форма линий поглощения описывается лоренцевым контуром. Снизу этот диапазон ограничен постепенным переходом от лоренцева контура к доплерову, а сверху – возможными эффектами спектральной интерференции линий при переналожении. При спектральном анализе атмосферного или выдыхаемого воздуха с применением аналитической ячейки можно на порядок снизить суммарное давление (примерно с 760 до 70 мм рт. ст.), оставаясь в условиях доминирования столкновительного уширения.

Рассмотрим зависимость критических концентраций от суммарного давления газовой смеси при различных способах детектирования спектра поглощения. С учетом того, что в условиях преобладания давления сторонних газов ширина линий прямо пропорциональна общему давлению газовой смеси P , выражения (4) – (6) преобразуются к следующему виду:

$$c_a^{(0)}(P) \approx 3,11 \frac{\gamma_a \gamma_i^2 S_i}{S_a \delta^3} c_i P^3,$$

$$c_a^{(1)}(P) \approx 2,86 \frac{\gamma_a^2 \gamma_i^2 S_i}{S_a \delta^4} c_i P^4,$$

$$c_a^{(2)}(P) \approx 5 \frac{\gamma_a^3 \gamma_i^2 S_i}{S_a \delta^5} c_i P^5,$$

где γ_a и γ_i – коэффициенты столкновительного уширения сторонними газами аналитической и interfering линий соответственно.

Последние три соотношения демонстрируют высокую эффективность снижения общего давления анализируемой газовой смеси для улучшения условий детектирования слабого резонансного поглощения. При прямом детектировании переход от атмосферного давления к общему давлению ~ 70 мм рт. ст. может дать выигрыш по концентрации в три порядка. При использовании второй производной такое же снижение дает выигрыш в пять порядков.

Заключение

Таким образом, показано, что при выборе оптимальной аналитической линии исследуемого вещества для сравнения аналитических характеристик линий может быть использован критерий, основанный на определении условий ИЭАЛ в спектре исследуемой газовой среды. Он применим в случаях, когда основным ограничивающим чувствительность фактором является интерференция КВ-полос детектируемого и мешающего газообразных веществ. Для лоренцевой формы линий их параметры в условиях ИЭАЛ связаны простыми аналитическими соотношениями, позволяющими определить критическую концентрацию анализируемого вещества, ниже которой детектирова-

ние резонансной особенности обычными методами затруднено. Тот же подход применим для случая регистрации первой и второй производных спектра поглощения и позволяет в каждом конкретном случае определить эффективность дифференцирования регистрируемых спектров как меру, направленную на повышение чувствительности детектирования, основываясь только на известных спектральных данных аналитической линии. Подобным образом можно оценить степень улучшения условий регистрации слабых линий за счет увеличения контраста спектра поглощения при снижении суммарного давления исследуемой газовой среды.

Использование предлагаемого критерия позволяет легко автоматизировать выбор оптимальной для анализа линии поглощения исследуемого вещества в сложной газовой смеси, применяя для сравнения аналитических характеристик линий данные спектральных атласов типа HITRAN-96 [5, 6].

1. Werle P. // Infrared Phys. and Technol. 1996. V. 37. P. 59–66.
2. Johnson T.J., Wienhold F.G., Burrows J.P., Harris G.W., Brukhard H. // Monitoring of Gaseous Pollutants by Tunable Diode Lasers / Ed. Grisar, H. Bottner, M. Tacke, G. Restelli, Editors. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. P. 183–190.
3. Carlisle C.B., Cooper D.E., Preier H. // Appl. Opt. 1989. V. 28. N 13. P. 2567–2573.
4. Мальцев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. С. 480.
5. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A. et al. // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 60. N 5. P. 665–710.
6. Войцеховская О.К., Розина А.В., Трифонова Н.Н. Информационная система по спектроскопии высокого разрешения. Новосибирск: Наука, 1988. 150 с.

E.V. Stepanov. Selection of optimal analytical line at interference of spectra of detectable gases.

A method for a comparative analysis of the absorption line properties in the case of interference of rotation-vibration bands of the detected and hindering gases is presented. It is intended for applications in high-sensitive analysis of complicated gas mixtures when the absorption measurement of a weak analytical line is hampered by a more intense closely located and interfering line. Disappearance of the analytical line extrema in the studied spectrum is proposed as a criterium of the assessment. A concentration ratio of the analytical and hindering gases under this condition could be used for quantitative analysis and comparison of properties. The criterium could be applied for the first and second derivatives of the absorption spectra.