

Ю.А. Поплавский, В.И. Сердюков, Л.Н. Сеница, А.П. Щербаков

## Спектрофотометрический газоанализатор

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 8.08.2001 г.

Разработан спектрофотометрический газоанализатор, позволяющий в реальном масштабе времени (в течение ~ 1 – 60 с) регистрировать содержание  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , суммарное содержание углеводородов в воздухе. С помощью газоанализатора проведены измерения продуктов пиролиза и горения опада хвон.

Контроль парниковых газов и вредных веществ в атмосферном воздухе является одной из основных задач экологии и климатологии. Для разрешения ее необходимо располагать высокочувствительными и надежными методиками и приборами. Наиболее надежными и селективными приборами газового анализа являются ИК-спектрометры. В то же время малогабаритные и простые в использовании спектрофотометры-газоанализаторы практически отсутствуют.

В Институте оптики атмосферы СО РАН разработан спектрофотометрический газоанализатор для определения содержания парниковых газов в атмосферном воздухе по спектрам поглощения в ИК-диапазоне, а также для оперативного качественного и количественного анализа, динамического контроля концентрации газовых компонентов в процессе технологических циклов.

### Описание экспериментальной установки

Прибор представляет собой быстросканирующий ИК-спектрофотометр с регистрацией и обработкой спектрального сигнала на ПЭВМ. Внешний вид спектрофотометрического газоанализатора показан на рис. 1.

Записываемый спектр поглощения сравнивается со спектрами поглощения эталонных образцов, которые занесены в базу данных компьютера. Схема прибора предельно упрощена, механические нестабильности отслеживаются и учитываются при регистрации сигнала на ПЭВМ. Общая функциональная схема спектрометра представлена на рис. 2. В качестве основной оптической схемы выбрана схема Эберта:  $O$  – осветитель,  $Z$  – сферические зеркала,  $DP$  – дифракционная решетка,  $\Phi$  – фотоприемник,  $\Psi$  – оптические щели.

Как известно, поглощение оптического излучения веществом в линейном случае описывается законом Бугера–Ламберта–Бэра:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-K(\lambda)L] = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda) nL],$$

который связывает интенсивность излучения  $I(\lambda)$  (где  $\lambda$  – длина волны излучения) на выходе поглощающей среды длиной  $L$  и спектральный коэффициент поглощения  $K(\lambda)$  с интенсивностью падающего на среду света  $I_0(\lambda)$ . Значения  $I(\lambda)$  и  $I_0(\lambda)$  могут быть получены из эксперимента, после чего можно определить  $\sigma(\lambda)$  и, зная сечение поглощения  $\sigma(\lambda)$ , найти концентрацию газа  $n$ .



Рис. 1. Спектрофотометрический газоанализатор

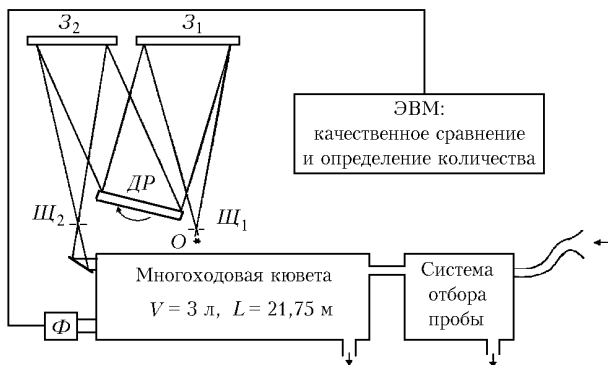


Рис. 2. Функциональная схема спектрофотометрического газоанализатора

Отличие данного спектрофотометра от типичных дифракционных спектрометров заключается в быстром контролируемом вращении дифракционной решетки и использовании ЭВМ для корректировки получаемых спектров. Вращаясь в плоскости дисперсии, решетка последовательно перестраивает излучение во всем спектральном диапазоне, однако ЭВМ будет воспринимать только тот участок спектра, который определяется датчиками, расположенными в блоке синхронизации. Нежелательное наложение порядков отсекается фильтром. Блок синхронизации предназначен для формирования сигналов синхронизации сканирования спектра и синхроимпульса реперного сигнала. Элементами синхронизации сигналов являются магниточувствительные датчики и магнит, расположенный на диске вращения решетки.

При проведении измерений выходной сигнал и синхросигнал поступают в компьютер через интерфейс, в состав которого входит АЦП (аналого-цифровой преобразователь). После получения оцифрованного сигнала в ЭВМ происходят обработка спектра по специально разработанным программам и его анализ при усреднении по 50–1000 реализациям спектра.

Спектральный диапазон  $\Delta\lambda$  работы прибора равен 1000 – 4500 нм, время сканирования и обработки одной реализации спектра 0,5 – 1 с, фотометрическая чувствительность по пропусканию до  $5 \cdot 10^{-7}$  (при  $L = 21,75$  м и 1000 реализаций спектра) и спектральное разрешение  $10 \text{ см}^{-1}$ .

В состав спектрометра как необходимый элемент вводится ЭВМ, на которую возлагается корректировка скорости сканирования спектра и другие нестабильные изменения спектра излучения при многократной регистрации одного и того же спектра. Статистическая обработка спектров, скорректированных ЭВМ, обеспечивает существенное улучшение отношения сигнал-шум. Например, если отношение сигнал-шум составляет 100–200 при однократной регистрации, то при накоплении 100 спектров шумы спектрометра уменьшаются в 10 раз, 1000 спектров – в 33 раза и т.д. Кроме того, на ЭВМ возложена обязанность распознавать полученные спектры. Для этого в базу данных, также являющуюся составной частью спектрометра-газоанализатора, записаны спектры поглощения исходных веществ, а ЭВМ проводит необходимые операции со спектрами (сло-

жение, вычитание, деление спектров), поиску первых, вторых и так далее производных спектра, самонастройку частотной шкалы по реперным спектрам и др.

Различия в спектрах реальных многокомпонентных смесей не позволяют однозначно определять их концентрации и, следовательно, параметры многокомпонентных смесей при использовании обычных регрессионных методов анализа. Поэтому средства работы с исходными спектральными кривыми с целью получения из них максимальной информации должны сочетаться с методами серьезного логического анализа, включающего методы кибернетики и теории распознавания образов, поскольку задача интерпретации спектральных кривых очень похожа на задачу анализа изображений (образов). Поэтому нами для качественного и количественного анализа углеводородов был применен новый подход, заключающийся в математической обработке спектральных данных методами математической статистики в сочетании с методами теории распознавания образов [1], применение которых позволяет корректно анализировать многомерные данные, т.е. использовать максимум содержащейся в анализируемом спектре информации, тем самым снижать шумы, повышать воспроизводимость измерений при многократных анализах и т.д.

Практическое использование такого подхода позволяет существенно повышать чувствительность применяемых спектральных приборов и дает возможность сделать их пригодными для самых различных задач – от измерения малых концентраций поглощающих примесей в воздухе до определения типа анализируемого вещества и различных параметров многокомпонентных смесей.

Анализ газового состава воздуха проводится после подготовки базы данных. По разработанной нами методике, алгоритмам и программам для ЭВМ определяется концентрация газовых компонентов в воздухе.

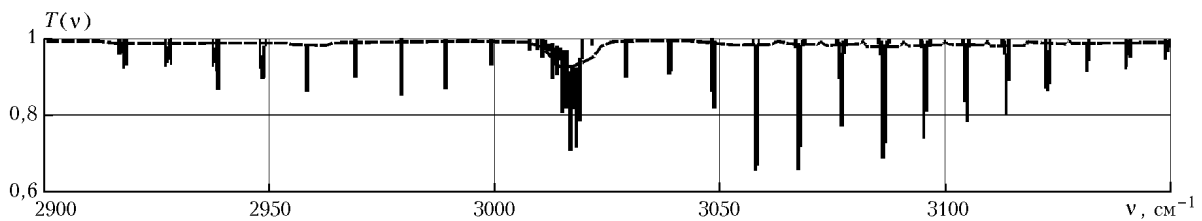
## Результаты экспериментов и их анализ

1. Хотя наиболее сильные полосы молекул находятся в средней ИК-области спектра 3 – 20 мкм, в области 1 – 4 мкм парниковые газы имеют ряд сильных основных и обертоновых полос. Центры наиболее сильных полос, их интенсивности, а также концентрация газов в атмосфере приведены в табл. 1.

Метан  $\text{CH}_4$  имеет сильную полосу поглощения  $\nu_3$  с интегральной интенсивностью  $1,0 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{мол}$ . На рис. 3 приведен участок спектра  $\text{CH}_4$  в районе полосы  $\nu_3$  в области 3 мкм с высоким ( $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$ ) и низким ( $10 \text{ см}^{-1}$ ) спектральным разрешением, где видны R-, P- и Q-ветви. Длина трассы равна 21,75 м, концентрация газа 1 ppm. Линии R- и P-ветвей состоят из групп отдельно стоящих линий и имеют протяженность  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ , Q-ветвь представляет собой плотную группу неразрешенных линий, занимающих диапазон порядка  $10 \text{ см}^{-1}$ . Если при разрешении  $0,01 \text{ см}^{-1}$  максимальные провалы в функции пропускания достигают 3049, то при разрешении  $10 \text{ см}^{-1}$

Т а б л и ц а 1

Молекулы	Концентрация, ppm [2]	Полосы	Центры полос	Интенсивности, см/мол
H <sub>2</sub> O	3000	100-000	3657,05	4,95 · 10 <sup>-19</sup>
		020	3151,63	7,6 · 10 <sup>-20</sup>
		001	3755,93	7,2 · 10 <sup>-18</sup>
		011	5331,27	8,04 · 10 <sup>-19</sup>
		101	7249,81	5,63 · 10 <sup>-19</sup>
CO		1-0	2143,27	1,0 · 10 <sup>-17</sup>
		2-0	4260,06	7,8 · 10 <sup>-20</sup>
CO <sub>2</sub>	345	02211	3612,84	1,0 · 10 <sup>-18</sup>
		10012-00001	3714,78	1,5 · 10 <sup>-18</sup>
		20011	4853,62	8,0 · 10 <sup>-21</sup>
		20012	4977,83	3,4 · 10 <sup>-20</sup>
		20011	5099,66	1,1 · 10 <sup>-17</sup>
		11111-01101	3723,25	1,2 · 10 <sup>-19</sup>
		00011-00001	2349,14	9,1 · 10 <sup>-17</sup>
CH <sub>4</sub>	1,7	00011001	3018,92	1,0 · 10 <sup>-17</sup>
		02200002	3062,00	3,4 · 10 <sup>-20</sup>
		10000111	4223,50	2,4 · 10 <sup>-19</sup>
		00011112	4340,00	4,1 · 10 <sup>-19</sup>
		01111002	4540,00	6,2 · 10 <sup>-20</sup>
		00022002	6004,99	4,1 · 10 <sup>-20</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		01011110	3281,90	5,0 · 10 <sup>-18</sup>
		00100000	3294,84	4,4 · 10 <sup>-18</sup>
N <sub>2</sub> O	0,3	1001	3480,32	1,7 · 10 <sup>-18</sup>
		2000	2563,34	1,2 · 10 <sup>-18</sup>
		2110-0110	2577,09	1,2 · 10 <sup>-19</sup>
		1111-0110	3473,21	1,9 · 10 <sup>-19</sup>
O <sub>3</sub>	0,1-10	101	2110,78	1,2 · 10 <sup>-18</sup>
		003	3046,09	1,3 · 10 <sup>-19</sup>
		103	4021,85	1,4 · 10 <sup>-20</sup>
CFCl <sub>3</sub>	0,22 · 10 <sup>-3</sup>		800	
			1100	
			1750	
			2150	
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,36 · 10 <sup>-3</sup>		900	
			1100	
			2200	

Рис. 3. Участок спектра атмосферного воздуха с линиями CH<sub>4</sub>, полученный с высоким (—) и низким (- - -) спектральным разрешением

свертка функции пропускания метана с треугольной аппаратной функцией спектрометра с полушириной 10 см<sup>-1</sup> приводит к тому, что глубина провала в районе Q-ветви уменьшается в 3 раза, в то время как в районе R- и P-ветвей провалы уменьшаются в 10–20 раз. Следовательно, для регистрации CH<sub>4</sub> с низким разрешением при тех же концентрациях необходима длина трассы в 3 раза больше при использовании аналитических линий Q-ветви и в 10–20 раз больше при использовании линий R- и P-ветви.

Спектр поглощения атмосферного воздуха регистрировался в области 1,5–4 мкм, в качестве «фонового» сигнала был взят спектр излучения галогенной лампы, прошедшего кювету, заполненную чистым азотом. Спектр поглощения атмосферного воздуха (рис. 4) в области 3 мкм определялся в основном парами воды. В осушенном воздухе картина иная — поглощение определяется метаном, концентрация которого в атмосфере составляет ~1,7 ppm (фоновое содержание метана в атмосфере Земли).

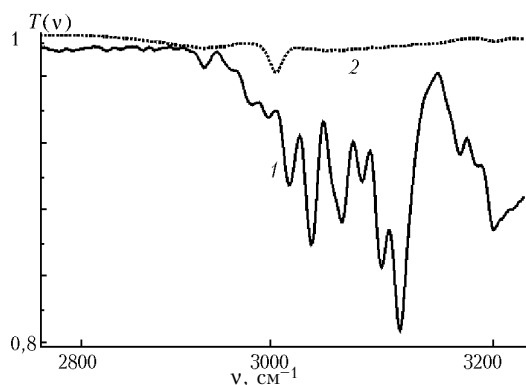


Рис. 4. Спектр поглощения неосушенного (1) и осушенного (2) атмосферного воздуха в области 3 мкм

Эксперименты показали, что на спектроанализаторе (за время 1 – 5 мин) надежно регистрируются основные парниковые газы ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и др.), метан на уровне 0,3–0,5 ppm, ацетилен ( $C_2H_2$ ) на уровне 0,5–1 ppm и суммарное содержание летучих фракций легких углеводородов на уровне 1–2 ppm.

2. Высокая чувствительность измерений и оперативность спектрофотометра дают возможность одновременного определения концентрации нескольких газов. Это позволяет эффективно использовать газоанализатор для исследования и контроля продуктов пиролиза и горения лесных материалов.

На спектрофотометре была проведена регистрация спектров продуктов горения опада хвои кедра с влажностью 1% при сжигании пяти проб по 0,4 кг с интервалом 30 мин и заборе газа из факела пламени на разных уровнях по высоте. Все эксперименты проводились при физическом моделировании низовых лесных пожаров на лабораторной установке УНЛП-2, расположенной в Большой аэрозольной камере (БАК) Института оптики атмосферы СО РАН объемом 1800 м<sup>3</sup> при температуре 19 °С, влажности 60% и при незначительной естественной вентиляции через отверстие в верхней части камеры. Длина оптического пути в кювете спектрофотометра была выбрана  $L = 8,25$  м при 5 проходах в кювете [ $L = (2 + 4N) \cdot 37,5$ ], а спектральный диапазон 1900–3800 нм. Фоновый сигнал излучателя  $I_0(\lambda)$  регистрировался в атмосфере азота. Все измерения проходили при накоплении по 100 спектрам. Спектры поглощения в выбранном ИК-диапазоне как в верхней части пламени – над зоной свечения (область 1), так и в нижней части, в непосредственной близости перед фронтом пламени – 1–2 см над слоем хвои (область 2) определяются в основном водяным паром,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  и набором не идентифицированных углеводородов.

На рис. 5 приведены два фрагмента спектров поглощения продуктов горения опада хвои кедра при заборе газа для анализа в областях 1 и 2.

В табл. 2 приведены предельно допустимые концентрации (ПДК) и предельно регистрируемые концентрации (ПРК) определяемых в эксперименте газов и ошибка  $S$  измерения их концентрации.

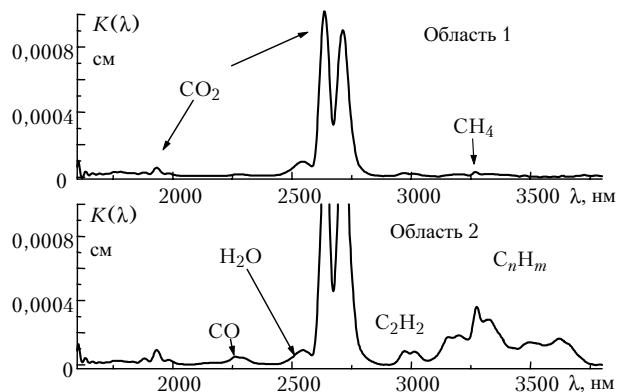


Рис. 5. Фрагменты спектров поглощения продуктов горения опада хвои кедра в областях 1 и 2

Таблица 2

Значения ПДК и ПРК определяемых газов						
Параметр	$H_2O$	$CO_2$	$CO$	$CH_4$	$C_2H_2$	$\Sigma C_nH_m$
ПДК, мг/м <sup>3</sup>	–	5000–9000	10–15	300	500	300
ПРК, мг/м <sup>3</sup>	50	20	7	2	4	3
Диапазон измерений	10–30000	15–10000	4–700	1–500	20–900	4–3000
$S$ , %	40	15	5	10	20	25

Количественный анализ продуктов горения хвои проводился в пробах, взятых из областей 1 и 2. В табл. 3 приведены данные по концентрациям отдельных газов (мг/м<sup>3</sup> = 0,044 ppm, ppm – молекулярный вес газа).

Таблица 3

Качественный и количественный состав продуктов горения						
Область	$H_2O^*$	$CO_2$	$CO$	$CH_4$	$C_2H_2$	$\Sigma C_nH_m$
Концентрация, ppm						
1	19150	6660	110	49	4	73
2	20550	6750	576	384	85	625

\* Для  $H_2O$  верхняя граница диапазона измерений ограничена температурой (точкой росы) системы забора пробы.

Методика проведения эксперимента предусматривала регистрацию фоновое содержание в БАК паров  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  и  $C_nH_m$  в течение всего цикла измерений. Измерения проводились после полного сгорания каждой из пяти проб хвои.

Графики изменения фоновой концентрации газов в БАК при последовательном сжигании по 0,4 кг пяти проб опада кедра приведены на рис. 6.

По осям ординат отложены номера сгоревших проб, абсциссам соответствует концентрация газов в ppm;  $Sd$  – среднее квадратическое отклонение в ppm, а  $k$  – средний прирост концентрации в ppm при сжигании одной пробы лесных горючих материалов (ЛГМ).

Анализ состава воздушных газов в БАК в период проведения экспериментов говорит о существенной эмиссии вредных химических веществ при горении ЛГМ. Эксперименты показали, что при использовании ИК-спектрофотометров появляется возможность получения дополнительной информации о количественном

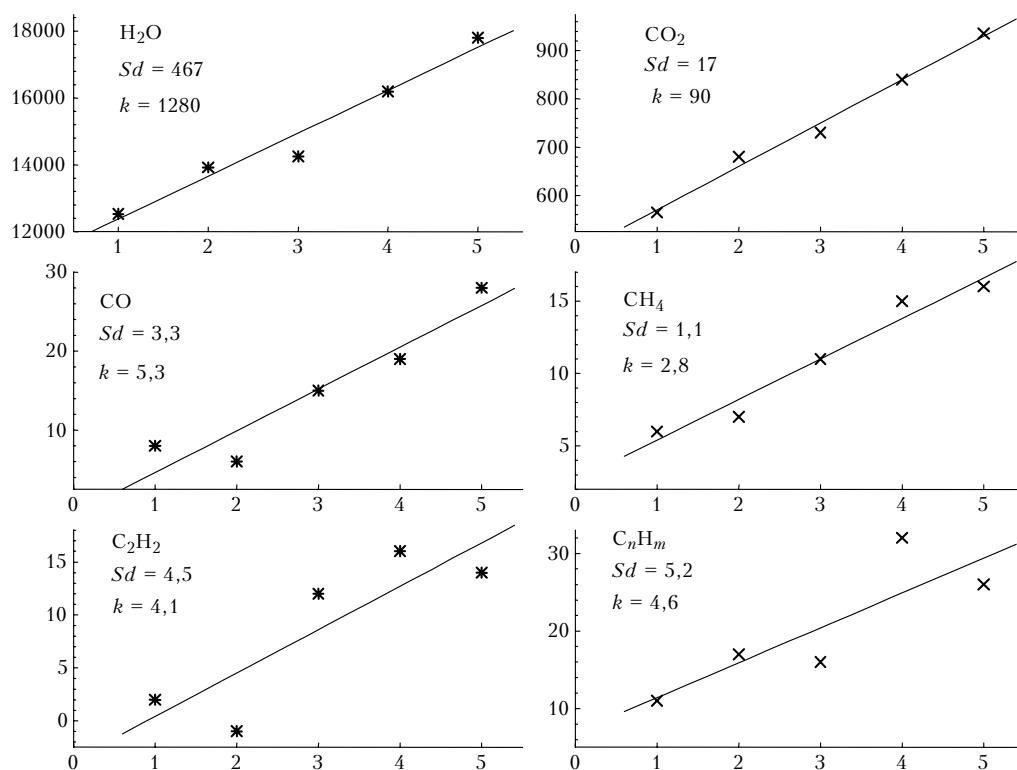


Рис. 6. Зависимость концентрации продуктов горения ЛГМ в БАКе от количества сжигаемых навесок опада хвои кедра

составе газовых смесей при контроле продуктов пиролиза и горения лесных горючих материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ, № 99-03-33210, ФЦП «Интеграция» (проект «Академический университет»)

1. Шербаков А.П. Применение методов теории распознавания образцов для идентификации линий в колебательно-вращательных спектрах // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10. № 8. С. 947–958.
2. Зуев В.Е., Тумов Г.А. Оптика атмосферы и климат. Томск: Изд-во «Спектр», 1996. 271 с.

Yu.A. Poplavskii, V.I. Serdukov, L.N. Sinitsa, A.P. Shcherbakov. **Spectrophotometric gas-analyser.**

A spectrophotometric gas-analyser is worked out, which allows real-time (during about 1–60 s) detection of  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , and  $C_2H_2$  concentration, as well as total content of hydrocarbons in air. Measurements of products of pyrolysis and deciduous needles burning were conducted with the apparatus.