

**Ю.И. Гринь, А.В. Верник, С.Ф. Журавлев, В.Н. Моисеев, И.Н. Немцов, В.А. Полунин,
Р.Н. Пихтелев, П.Г. Филиппов, О.В. Шоронов**

ТРАССОВЫЙ ИК-ЛАЗЕРНЫЙ ГАЗОАНАЛИЗАТОР АТМОСФЕРЫ НА ОСНОВЕ ГЕНЕРАТОРА РАЗНОСТНОЙ ЧАСТОТЫ

Описан лазерный газоанализатор атмосферы с рабочим спектральным диапазоном 2,7–4,5 мкм и разрешением $0,2 \text{ см}^{-1}$. Газоанализатор состоит из ИК-лазерного генератора, приемопередающей системы, системы управления и контроля и горизонтальной трассы длиной 0,1...1 км, оборудованной зеркальным отражателем. Плавная перестройка длины волны осуществлялась путем смещения излучения второй гармоники $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера и синхронно накачиваемого лазера на красителе в нелинейном оптическом кристалле КТР. Концентрационная чувствительность лучше 0,1 ppm (по метану для трассы 100 м).

На примере трассовых измерений спектров поглощения метана и воды показана возможность лазерного газоанализа примесей в атмосфере на уровне фоновых концентраций.

Введение

Двуокись углерода и метан являются основными «парниковыми» газами в атмосфере. Их суммарный вклад в «парниковый» эффект достигает почти 70%, из которых 20% приходится на метан. Россия присоединилась к Конвенции ООН по ограничению выбросов «парниковых» газов, которая предусматривает контроль за эмиссией основных «парниковых» газов, и прежде всего CO_2 и легких углеводородов. В этой связи весьма актуальным является разработка аппаратурных средств контроля и выявления источников «парниковых» газов на уровне отдельных промышленных предприятий, газохранилищ и т.д., которые позволяли бы проводить измерения концентрации CO_2 и CH_4 в одинаковых условиях в приземном слое воздуха на горизонтальных трассах длиной несколько километров.

Одним из наиболее чувствительных лазерных методов детектирования газообразных загрязнителей атмосферы, позволяющих определить абсолютную концентрацию примеси, является метод дифференциального поглощения (DIAL) [1], основанный на двухчастотном зондировании одной из атмосферных примесных компонент. При создании эффективных и универсальных (по детектируемым веществам) DIAL систем наиболее предпочтительны непрерывно перестраиваемые по частоте источники зондирующего излучения [2]. В настоящее время практически единственной возможностью получения непрерывно перестраиваемого излучения с достаточной энергетикой для дистанционного зондирования в области 3–5 мкм является путь нелинейно-оптического преобразования частоты в параметрических генераторах света (ПГС) и генераторах разностной частоты (ГРЧ).

При типичных характеристиках ФПУ (InSb , $\Delta\lambda = 3...5 \text{ мкм}$, $D^* = 10^{10}...10^{11} \text{ см}\cdot\text{Гц}^{1/2}\cdot\text{Вт}^{-1}$) и размерах приемной оптики ($d = 0,3...0,5 \text{ м}$) для получения сигнала с трасс в несколько километров энергия зондирующего излучения должна составлять для трассового газоанализатора 0,1 мДж, в то время как для лидарных измерений (рассеяние от атмосферного аэрозоля) 0,1 Дж. Для обеспечения максимальной концентрационной чувствительности газоанализаторов ширина линии зондирующего излучения должна быть сравнима с шириной линии поглощения большинства атмосферных газов и составлять около $0,1 \text{ см}^{-1}$.

Если номенклатуру диагностируемых загрязнителей атмосферы ограничить набором многоатомных газов с широкими полосами поглощения ($10...100 \text{ см}^{-1}$), то можно без потери концентрационной чувствительности использовать широкополосное излучение ПГС, по мощности достаточное как для зондирования на трассе, так и в лидарном режиме.

В случае ПГС ширина линии генерации может быть уменьшена с 10 до $0,1 \text{ см}^{-1}$ введением в резонатор дисперсионных элементов (дифракционной решетки и эталона Фабри–Перо (Ф–П)), но с одновременным уменьшением энергии более чем на порядок [3]. Как правило, достижение рекордных спектральных характеристик реализуется при одновременном уменьшении средней мощности или диапазона перестройки. Так, в работе [4] в ГРЧ ширина линии излучения со-

ставляет $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и получена при мощности излучения 1 мВт в диапазоне перестройки 1 см^{-1} , что недостаточно для трассового газоанализатора микропримесей в атмосфере.

В настоящей статье дано описание лазерного газоанализатора с рабочим спектральным диапазоном 2,7–4,5 мкм, где расположены интенсивные характеристические линии поглощения метана и других легких углеводородов – алканов, CO_2 , ряда молекулярных примесей (H_2CO , HCl , SO_2), а также представлены результаты трассовых измерений.

Оптическая схема ИК-излучателя

Анализ характеристик реализованных ГРЧ различных типов [5–10] показал, что для создания малогабаритного технологичного трассового газоанализатора микропримесей атмосферы наиболее подходящей является схема смешения излучения второй гармоники импульсно-периодического $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера и синхронно накачиваемого ЛК в нелинейном оптическом кристалле (НОК) КТР [10]. Оптическая схема источника перестраиваемого ИК-излучения – ГРЧ – приведена на рис. 1. Задающий генератор (ЗГ) 2, работающий в одномодовом одночастотном режиме, собран на базе квантрона с активным элементом $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ диаметром 3 мм и длиной $l = 65 \text{ мм}$. Модуляция добротности осуществлялась пассивным затвором на основе кристалла $\text{YAG}:\text{Cr}^{3+}$ с начальным пропусканием $T = 0,1$. Для эффективной селекции TEM_{00} -моды в резонатор вводилась диафрагма. Излучение задающего генератора имело вертикальную поляризацию и энергию 15...20 мДж, среднее значение которой измерялось ИМО-2Н. С помощью поворотных зеркал 3 и 5 излучение направлялось в телескоп 6, где расширялось до диаметра 5 мм и через диафрагму 7 диаметром 4 мм поступало в оптический усилитель 8 ($d = 8 \text{ мм}$ и $l = 100 \text{ мм}$). После усилителя энергия в импульсе составляла 120...150 мДж при частоте повторения импульсов 2 Гц.

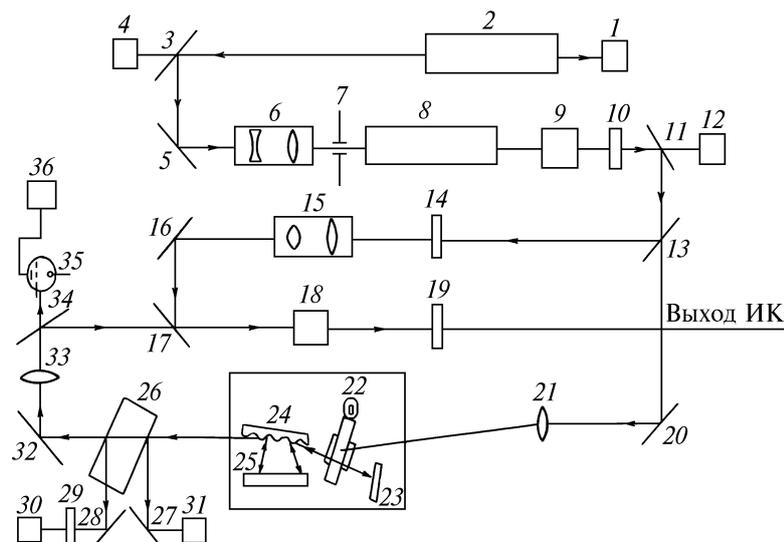


Рис. 1. Оптическая схема генератора перестраиваемого ИК-излучения

Преобразование во вторую гармонику (ВГ) происходило в кристалле КТР 9 с эффективностью 20% и после фильтра 10, отрезавшего излучение с $\lambda = 1,06 \text{ мкм}$, излучение ВГ ($\lambda = 0,53 \text{ мкм}$) направлялось зеркалом 11 на делительную пластину 13. Отраженный от пластины 13 пучок (65%) после прохождения фазовой пластинки $\lambda/2$ 14 сужался телескопом 15 и направлялся поворотным 16 и дихроичным 17 зеркалами на кристалл КТР 18. Диаметр пучка на передней грани КТР составлял 1,5 мм.

Прошедшее (35%) через делительную пластину 13 излучение ВГ использовалось для накачки перестраиваемого лазера на красителе (ЛК). Излучение накачки после зеркала 20 фокусировалось линзой 21 на кювету ЛК 22. Резонатор ЛК образован зеркалами 23, 25 и дифракционной решеткой 24 (2400 штр./мм), работавшей в режиме почти скользящего падения в первом порядке дифракции. Перестройка длины волны ЛК осуществлялась поворотом зеркала 25 специальным сканирующим устройством. Излучение выводилось из резонатора через нулевой порядок дифракции. Диапазон перестройки ЛК при использовании красителя феналемин-160 составлял 0,625...0,645 мкм, красителя родамин В – 0,62...0,66 мкм, родамин 6Ж – 0,54...0,635 мкм.

Излучение ЛК (энергия импульсов 3...4 мДж) поворотными зеркалами 32, 34 направлялось через дихроичное зеркало 17 соосно излучению ВГ на ГРЧ 18. Линза 33 фокусировала излучение ЛК в пятно 0,5 мм на передней грани кристалла КТР. Излучение разностной частоты проходило через фильтр 19, отрезавший излучение с $\lambda = 1,06; 0,53$ мкм и $\lambda_{\text{ЛК}}$. Диапазон перестройки ИК-излучения (при использовании указанных выше красителей) составлял 2,7–4,5 мкм.

При перестройке для относительного измерения длины волны $\lambda_{\text{ЛК}}$ часть излучения ЛК отводилась элементом 26 и зеркалом 28 на эталон Ф-П 29 с областью свободной дисперсии $1,5 \text{ см}^{-1}$, после которого прошедшее излучение регистрировалось фотоприемником 30. Опорное излучение отводилось зеркалом 27 на аналогичный фотоприемник 31. Начальная привязка длины волны излучения ЛК осуществлялась методом фотогальванической спектроскопии [11], для чего часть излучения ЛК направлялась на неоновый тиратрон 35, а сигнал снимался с его нагрузочного сопротивления 36.

Функциональная схема лазерного газоанализатора и программное обеспечение

Функциональная блок-схема газоанализатора приведена на рис. 2. Внешний запуск лазера осуществляется от генератора с частотой 2 Гц. ИК-излучение через телескоп 4 выводилось на трассу, отражалось от зеркальной мишени 7, а затем фокусировалось линзой 8 на фотоприемник Ф3 из PbSe. Для спектральной калибровки длины волны зондирующего света на пути луча лазера располагалась оптическая кювета 6 длиной 0,5 м. Система напуска 5 позволяла изменять давление «эталонного» газа в кювете в пределах от 10^{-3} до 760 Торр. До и после кюветы с помощью делительных пластин 9 и 10 часть излучения отводилась на фотоприемники Ф1 и Ф2 (из PbSe), первый из которых контролировал энергию импульсов излучения лазера, а второй измерял ее после прохождения через «эталонный» газ. Фотоприемники Ф1, Ф2, Ф3 снабжены широкополосными усилителями, согласованными по динамическому диапазону с входами аналого-цифровых преобразователей (АЦП), выполненных в стандарте «КАМАК».

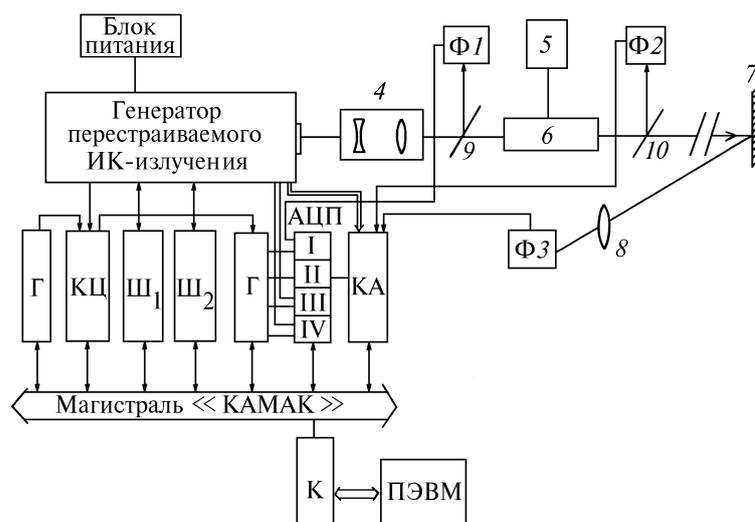


Рис. 2. Функциональная схема трассового лазерного автоматизированного газоанализатора

Блоки регистрации и управления системы «КАМАК» через интерфейс «КАМАК-РС» (К) подключались к управляющей ПЭВМ (IBM PC/AT-286). Запуск системы регистрации осуществлялся от синхроимпульса (СИ), который либо от ИК-излучателя, либо от генератора импульсов Г (в режиме измерения пьедесталов АЦП) поступал через цифровой коммутатор (КЦ) на таймер Т. Последний формировал регулируемые по длительности и задержке четыре строб-импульса для считывания амплитуд сигналов с соответствующих фотоприемников. Длительность строб-импульсов изменялась от 50 нс до 2 мкс. Сигналы с фотоприемников через аналоговый коммутатор (КА) поступали на четыре 12-разрядных АЦП, собранных на базе микросхем преобразователей «заряд—код» и имеющих следующие характеристики: динамический диапазон – $3 \cdot 10^3$ отсчетов; уровень пьедесталов – 150 отсчетов; средние флуктуации пьедесталов – 1,5 отсчета; чувствительность по заряду – 1 пКл на отсчет; время оцифровки – не более 100 мкс.

В программе автоматизации газоанализатора реализованы следующие режимы работы установки: I – юстировка, II – привязка к спектральному рабочему интервалу, III – точная калибровка по ИК-спектру поглощения «эталонного» газа, IV – трассовые измерения.

В режиме I регистрируются сигналы с фотоприемников (4,12,31 на рис. 1 и $\Phi 1$ на рис. 2) для контроля энергии ЗГ, ВГ, ЛК, ИК-излучения; в режиме II – сигналы с фотоприемников (30 и 31 на рис. 1) для записи интерферограммы и усиленный сигнал тиратрона; в режимах III и IV одновременно регистрируются сигналы с фотоприемников (30 и 31 на рис. 1) и сигналы с ИК-фотоприемников $\Phi 1$ (A_0) и $\Phi 2$ (A_1) или $\Phi 3$ (A_1) (при трассовых измерениях). Во всех режимах программы реализован диалоговый режим работы оператора. Программа обеспечивала интерактивное и автоматическое управление сканированием частоты ИК-излучения с возможностью контроля ее текущего значения по интерферограмме излучения ЛК, запись, накопление, визуализацию на дисплее экспериментальных спектров. Перестройка длины волны ЛК и подстройка углового синхронизма ГРЧ путем поворота кристалла КТР осуществлялась шаговыми двигателями, которые управлялись с помощью модулей КАМАК (Ш1 и Ш2 на рис. 2) по программе от ПЭВМ.

Экспериментальные результаты. Калибровка газоанализатора

Для начальной привязки рабочего интервала длин волн измерялась длина волны излучения ЛК методом фотогальванической спектроскопии [11], после чего рассчитывалась разностная частота выходного ИК-излучения. Более точная частотная калибровка осуществлялась путем измерения спектра поглощения «эталонного» газа (метана) в оптической кювете длиной $L = 0,5$ м и привязки к экспериментальным спектральным данным [12]. Точность установки длины волны ИК-излучения в полосе перестройки при этом составила $0,02$ см^{-1} .

На рис. 3 показан участок спектра поглощения эталонного метана в области P-, Q- и R-ветвей, хорошо совпадающий с расчетным спектром. Фрагмент показывает измеренную форму линии $R(0)$, использовавшуюся для определения спектральной ширины линии излучения ГРЧ. Найденная из анализа измеренной формы линии поглощения спектральная ширина линии ИК-излучения спектрометра составила $0,2$ см^{-1} .

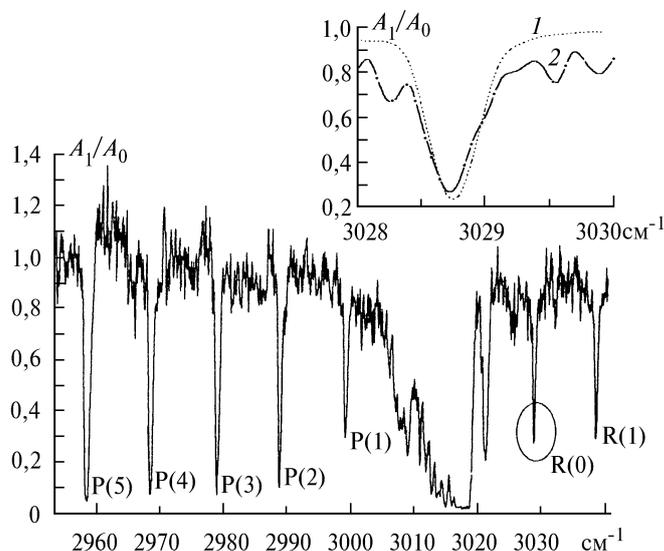


Рис. 3. Участок измеренного спектра пропускания метана при общем давлении 75 Торр, парциальном давлении CH_4 5 Торр, $t = 17,0^\circ \text{C}$, $L = 0,5$ м. Вверху дан фрагмент обведенного в кружок участка – форма линии поглощения $R(0)$: 1 – результаты расчета при $\gamma = 0,2$ см^{-1} , 2 – эксперимент

Трассовые измерения

После калибровки газоанализатора в лабораторных условиях были проведены трассовые измерения поглощения приземного слоя воздуха. Трасса представляла собой горизонтальный участок длиной $2L = 25 \dots 200$ м с зеркальным отражателем. (Измерения проводились примерно в 2 км от Щелковского подземного хранилища природного газа в Московской обл.). Выбор длины трассы определялся удобством юстировки, в то время как запас чувствительности газо-

анализатора позволяет проводить трассовые измерения при $2L = 1 \dots 2$ км. Юстировка трассы осуществлялась при помощи излучения 2-й гармоники $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$, которое имеется на выходе газоанализатора коллинеарно зондирующему ИК-излучению.

Микроокна прозрачности, оптимальные для трассовых измерений спектра поглощения данной примеси в реальной атмосфере, определялись по критерию неперекрывания с линиями поглощения других компонентов путем расчета спектра пропускания трассы с помощью базы спектральных линий «NITRAN-92». В частности, при измерении спектров CH_4 на фоновом уровне основной мешающий эффект связан с поглощением паров H_2O . Так, на рис. 4 показан участок рассчитанного спектра (верхняя кривая) пропускания горизонтальной трассы с $2L = 150$ м при температуре воздуха 17°C , относительной влажности 70% и концентрации метана 3 ppm. Этот участок спектра $2925 \dots 2950 \text{ см}^{-1}$ выбран потому, что здесь линии поглощения H_2O и CH_4 перекрываются между собой незначительно, тогда как при $\nu > 2960 \text{ см}^{-1}$ линии P -ветви CH_4 попадают в область очень сильного поглощения H_2O . (Более детально анализ микроокна прозрачности атмосферы, оптимальных для измерения CH_4 , будет дан в отдельной публикации).

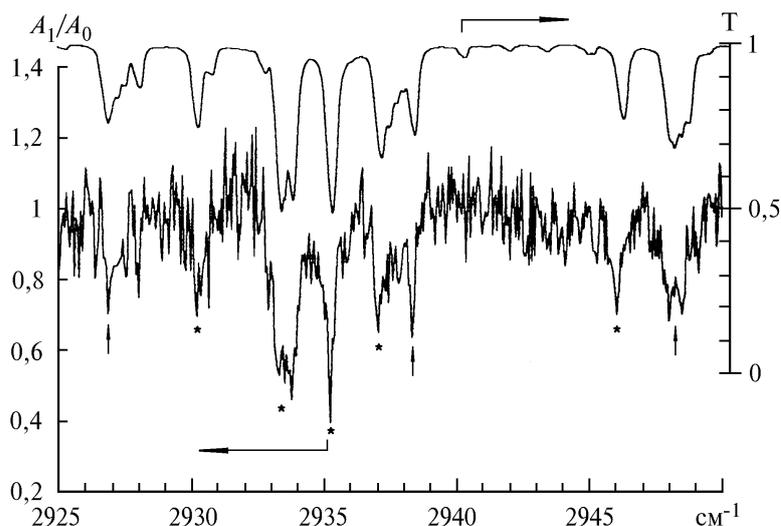


Рис. 4. Фрагмент рассчитанного спектра пропускания (верхняя кривая) атмосферной трассы ($2L = 150$ м, $\gamma = 0,2 \text{ см}^{-1}$, $C_{\text{CH}_4} = 3$ ppm, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 70\%$, $t = 17,2^\circ\text{C}$). Фрагмент измеренного спектра пропускания (нижняя кривая) атмосферной трассы $2L = 150$ м. Стрелками отмечены линии метана, звездочками – линии воды

На рис. 4 также приведен измеренный участок спектра (нижняя кривая) пропускания трассы ($2L = 150$ м). Из рисунка видно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных спектров. Измеренная концентрация метана в атмосфере составила около 3 ppm, что превышает среднее фоновое значение в тропосфере, равное 1,4 ppm. Это различие, по-видимому, связано с расположением трассы вблизи подземного газохранилища, которое является источником эмиссии CH_4 в атмосферу.

Представляло интерес оценить обнаружительные возможности лазерного газоанализатора не только для примесей H_2O и CH_4 в воздухе, но и для других примесей, и прежде всего для тех, которые обладают в области перестройки длины волны излучения широкими молекулярными полосами поглощения. Сечение поглощения легких углеводородов – алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ в области 3,4 мкм возрастает с ростом n . В этой связи, несмотря на резкое уширение полос поглощения для $n \geq 3$, можно ожидать, что высокая концентрационная чувствительность газоанализатора сохранится и при трассовых измерениях более тяжелых, чем метан, углеводородов.

Так, на рис. 5 показан участок спектра поглощения смеси пропана и бутана ($\text{C}_3\text{H}_8 : \text{C}_4\text{H}_{10} = 1 : 1$) в кювете ($L = 0,5$ м) при давлении 0,2 Торр, что соответствует концентрации в воздухе 1,3 ppm для трассы длиной 100 м. Максимум полосы поглощения лежит в области сильного поглощения паров H_2O , поэтому здесь трассовые измерения углеводородов связаны с большой погрешностью. Более предпочтительной является область зондирования с $\lambda \approx 3,4$ мкм, где поглощение H_2O мало, а интенсивность поглощения углеводородов остается достаточно высокой. Из спектра видно, что при использовании метода DIAL с длинами волн

зондирования 3,3 и 3,4 мкм отношение сечений поглощения более чем 10^3 , что обеспечивает для трассы длиной 1 км концентрационную чувствительность 0,01 ppm.

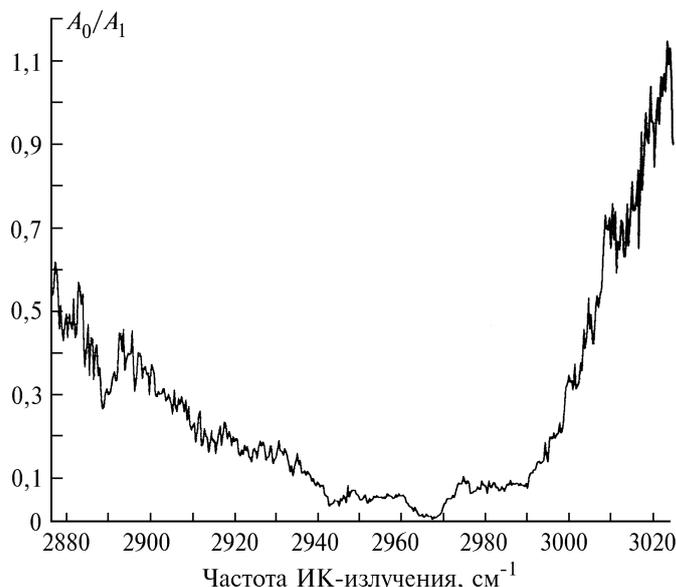


Рис. 5. Участок измеренного спектра пропускания смеси $C_3H_8:C_4H_{10} = 1:1$ при общем давлении 0,2 Торр, $t = 17,0^\circ C$, $L = 0,5$ м

Выводы

1. Создан автоматизированный лазерный спектрометр со спектральным разрешением $0,2 \text{ cm}^{-1}$, с областью спектральной перестройки 2,7–4,5 мкм и концентрационной чувствительностью (по метану – линии P(6) – P(8) для трассы длиной $2L = 150$ м) не хуже 1 ppm.

2. На примере трассовых измерений спектров поглощения метана и воды показана возможность лазерного газоанализа примесей в атмосфере на фоновом уровне, а также мониторинга выбросов примесей в атмосферу промышленными предприятиями.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Отдела науки Госдепартамента США в соответствии с грантом NR79 в рамках программы «Человек и биосфера».

1. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование: Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
2. Бондаренко С.Л., Долгий С.И., Зуев В.В., Катаев М.Ю. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 6. С. 611.
3. Broshan S.J., Byer R.L. // IEEE Journal of Quantum Electronics. 1979. V. QE-15. N 6. P. 415.
4. Pine A.S. // JOSA, 1976. V. 66. N 2. P. 97.
5. Wellegehausen B., Friede D., Vogt H., Shardin S. // Applied Phys. 1976. V. 11. P. 363–370.
6. Атабаев Ш., Поливанов Ю.Н., Полуэктов С.Н. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. С. 378.
7. Mannik L., Brown S.K. Opt. Communications. 1983. V. 47. P. 62.
8. Kato K. // IEEE JQE. 1985. V. 21. P. 119.
9. Kato K. // IEEE JQE. 1980. V. 16. P. 1017.
10. Красильников В.В., Пшеничников М.С., Разумихина Т.В., Соломатин В.С., Холодных А.И. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. N 4. С. 436.
11. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. М.: Наука, 1985. 608 с.
12. CD-ROM version of Hitran 1992. Philips Laboratory (USA).

Институт энергетических проблем хим. физики РАН,
г. Москва

Поступила в редакцию
6 марта 1995 г.

Yu.I. Grin', A.V. Vernik, S.F. Zhuravlev, V.N. Moiseev, I.N. Nemtsov, V.A. Polunin, R.N. Pikhtelev, P.G. Philippov, O.V. Shoronov. **Path IR-laser Gas Analyser Based on Difference-frequency Generation Effect.**

Laser gas analyser with spectral range 2,7 to 4,5 μm and linewidth of $0,2 \text{ cm}^{-1}$ is described. Gas analyser consists of IR-laser generator, transmitter-receiver system, processing system for horizontal path of 0,1–1 km length, equipped with a mirror reflector. The tuning of IR-laser radiation is made by mixing of radiation of the second harmonic of Nd^{3+} :YAG-laser with synchronously pumped dye-laser in nonlinear crystal KTP. Concentration sensitivity is better than 0,1 ppm (for methane measurements along a path of 100 m length). The possibility was shown of admixtures gas analysis at level of background concentrations.

Ю.И. Гринь, А.В. Верник, С.Ф. Журавлев и др.

1536