КОНФЕРЕНЦИЯ С

ИССЛЕДОВАНИЕ АТМОСФЕРЫ И ОКЕАНА ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СКР-ГАЗОАНАЛИЗАТОРА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ГАЗОВЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРЫ

Д.В. Петров[1,2], И.И. Матросов[1], А.А. Тихомиров[1]

[1]ФГБУН Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет

dpetrov@imces.ru; mii@imces.ru; tikhomirov@imces.ru

Ключевые слова: спектроскопия, спонтанное комбинационное рассеяние света, газоанализ.

Аннотация. Показано, что основной проблемой при создании стационарного СКР-газоанализатора предназначенного для контроля газовых загрязнений атмосферы является обеспечение требуемой интенсивности сигналов СКР. Представлены технические решения, обеспечивающие достижение требуемой чувствительности (~ 50–100 ppb), которые связаны с сжатием анализируемой газовой среды и увеличением интенсивности возбуждающего лазерного излучения.

В лаборатории экологического приборостроения ИМКЭС СО РАН на протяжении последнего десятилетия ведется разработка стационарного газоанализатора, основанного на спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света (СКР). Газоанализатор такого типа обладает рядом преимуществ перед существующими аналогами: одновременный контроль с помощью одного лазера с фиксированной длиной волны всех молекулярных составляющих, содержание которых превышает порог чувствительности аппаратуры, возможность диагностики газовых сред с неизвестным компонентным составом, отсутствие расходных материалов, а также относительная оперативность получения результата анализа. Необходимо отметить, что несмотря на известные трудности, связанные со слабостью сигналов СКР, уже достигнуты определенные результаты при разработке версии СКР-газоанализатора для природного газа «СКР-02», который способен в непрерывном режиме контролировать все молекулярные компоненты природного газа, содержание которых превышает 50-100 ppm [1, 2]. Помимо этого коллективом разработана и апробирована на атмосферном и выдыхаемом человеком воздухе версия газоанализатора «СКР-03», обладающего чувствительностью менее 1 ppm по метану [3]. Однако, несмотря на то, что это является рекордной экспериментально подтвержденной чувствительностью для такого типа газоанализаторов, для целей экологического контроля газовых загрязнений атмосферы необходима чувствительность не менее уровня мгновенных предельно допустимых концентраций (ПДК), что на 1-2 порядка выше. В настоящей работе представлена оценка возможности создания такого СКР-газоанализатора.

В табл. 1 приведен перечень основных наиболее распространенных компонентов атмосферного воздуха и потенциальных газовых примесей, контроль которых необходим.

Таблица 1. Комбинационные частоты (ν) и относительные нормированные дифференциальные сечения рассеяния (σ) основных атмосферных компонентов [4]

Компонент	ν (см$^{-1}$)	σ
Азот	2331	1
Кислород	1555	1
Водород	4156	3.9
Оксид углерода	2143	0.9
Пары воды	3652	3
Углекислый газ	1388 1285	1.1 0.8
Метан	2917 1535	8 0.1
Оксид углерода	2143	0.8
Оксид азота	1877	0.4
Диоксид азота	1320	13
Метанол	2846	5
Диоксид серы	1151	4
Аммиак	3334	6.1
Формальдегид	3121	>1
Сероводород	2611	6.8
Бензол	3070	14
Толуол	1003	>1

Согласно значениям ПДК для обозначенных в данной таблице компонентов требуемая чувствительность газоанализатора должна быть на уровне ~50÷100 ppb.

Анализ таблицы также показывает, что все данные компоненты являются молекулярными и имеют в области частотных сдвигов 0÷4200 см$^{-1}$ характерные колебательно-вращательные полосы СКР и соответственно могут быть определены. Таким образом, основной трудностью при создании СКР-газоанализатора для контроля газовых загрязнений атмосферы является обеспечение требуемой интенсивности сигналов СКР. Однако согласно соотношению для интенсивности линий СКР [4] она может быть, в частности, повышена за счет:

1) увеличения мощности возбуждающего (лазерного) излучения;

2) увеличения концентрации рассеивающих частиц в рассеивающем объеме.

Такое повышение чувствительности может быть обеспечено, как путем использования лазера с более высокой выходной мощностью, так и за счет использования специальной кюветы с многократным прохождением лазерного луча непосредственно через малый рассеивающий объем [5], а также за счет сжатия анализируемой газовой среды.

Опыт работы с макетом «СКР-03» свидетельствует о том, что при прочих равных условиях, при мощности лазера 1 Вт, давлении анализируемой смеси 40 атм и однопроходной кювете достигнутая чувствительность по метану составила 1 ppm (дифференциальное сечение

σ~8). В свою очередь, в разрабатываемой системе предполагается использование лазера мощностью 10 Вт, многопроходной кюветы (20 проходов), а также сжатия анализируемой газовой среды до 100 атм.

Таблица 2. Параметры макетов газаонализаторов «СКР-03» и «СКР-04*»

Параметр	**СКР-03 [3]**	**Разрабатываемый газоанализатор (СКР-04*)**
Мощность лазера (I)	1 Вт	10 Вт
Количество проходов (n)	1	20
Давление (P)	40 атм	100 атм
Угол сбора (Ω)	без изменения	без изменения
Сечение рассеяния (σ) компонента для оценки чувствительности	8 (CH_4)	0,4 (NO)
Достигнутая чувствительность (U)	1 ppm	–

Оценим возможность достижения чувствительности ~50÷100 ppb по требуемым газовым компонентам. Поскольку предельная чувствительность (U) это величина пропорциональная обратному значению сигнал/шум ($\frac{S}{N}$), то

$$\frac{U'}{U} \sim \frac{\frac{S}{N}}{\frac{S'}{N'}}, \tag{1}$$

где знаком штрих помечены величины в оцениваемой системе, а без него – величины известной системы с экспериментально подтвержденной чувствительностью. Поскольку в данном соотношении шумы, в первом приближении, определяются только собственными шумами используемого фотоприемника, то можно принять эти значения равными, поскольку в разрабатываемом газоанализаторе будет использоваться абсолютно аналогичный фотоприемник. Принимая это во внимание и подставляя в выражение (1) значение сигнала, эквивалентное интенсивности линий СКР, получим:

$$\frac{U'}{U} \sim \frac{S}{S'} = \frac{In\sigma P\Omega}{I'n'\sigma' P'\Omega'}, \tag{2}$$

где I – мощность возбуждающего излучения, n – количество проходов лазерного излучения в кювете, σ – дифференциальное сечение рассеяния, P – давление газовой среды в кювете, Ω – телесный угол сбора рассеянного излучения. Учитывая, что угол Ω также будет неизменным, подставим в (2) значения, приведенные в табл. 2. При этом данную оценку целесообразно провести для компонента с минимальным дифференциальным сечением (~0,4 для оксида азота). Таким образом, получаем

$$U' \approx U \frac{In\sigma P\Omega}{I'n'\sigma' P'\Omega'} \approx 1ppm \cdot \frac{1Вт \cdot 1 \cdot 8 \cdot 40атм}{10Вт \cdot 20 \cdot 0{,}4 \cdot 100атм} \approx 40ppb\,. \qquad (3)$$

Исходя из (3), можно заключить, что поскольку у остальных газовых компонентов, перечисленных в табл. 1, сечения рассеяния выше, то их значения минимально обнаружимой концентрации будут еще ниже, и, соответственно, их превышение над уровнем ПДК будет зафиксировано.

Таким образом, проведенные оценки показывают, что создание универсального многокомпонентного стационарного СКР-газоанализатора для контроля газовых загрязнений атмосферы является вполне реальной задачей.

Работа выполняется в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение № 14.607.21.0030, уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI60714X0030).

1. *Булдаков М.А., Королев Б.В., Матросов И.И., Петров Д.В., Тихомиров А.А.* СКР-газоанализатор состава природного газа // Журнал прикладной спектроскопии. 2013. Т. 80. № 1. С. 128-132.
2. *Булдаков М.А., Королев Б.В., Корольков В.А., Матросов И.И., Петров Д.В., Тихомиров А.А.* Анализ природного газа методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света // Оптический журнал. 2013. Т.80. №7. С. 27-32.
3. *Петров Д.В., Матросов И.И., Тихомиров А.А.* Высокочувствительный СКР-спектрометр газовых сред // Журнал прикладной спектроскопии. 2015. Т. 82. № 1. С. 124-128.
4. *Шрёттер Х., Клёкнер Х.* Сечения комбинационного рассеяния в газах и жидкостях // Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях / Ред. А. Вебер. М.: Мир, 1982. С. 154–202.
5. *Петров Д.В., Булдаков М.А., Матросов И.И.* Исследование оптических схем возбуждения спектров СКР газовых сред // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 9/2. С. 132-133.