

Посвящается памяти Б.Н. Гречушникова

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННО-ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

© 2011 г. С. А. Колесников, Е. С. Колесникова, Ю. В. Писаревский*, Ю. А. Турутин

ООО “Экохимия-экотоксиметрия”, Москва

E-mail: eec2006@ya.ru

*Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступила в редакцию 27.06.2010 г.

Использованию интерференционно-поляризационных фильтров в качестве двухлучевого интерферометра для фурье-спектроскопии посвящен ряд работ Б.Н. Гречушникова. В данной статье эти фильтры рассмотрены применительно к оптическому абсорбционному газовому анализу, а именно, для избирательного измерения компонентов с перекрывающимися спектрами поглощения.

ВВЕДЕНИЕ

В оптическом абсорбционном газовом анализе избирательность измерений, как правило, обеспечивается выбором рабочих спектральных участков с отличительными особенностями в спектрах поглощения измеряемых компонентов. Наиболее сложным является количественный анализ смеси компонентов с перекрывающимися спектрами поглощения.

В настоящей работе излагается способ измерения газовых компонентов, основанный на использовании интерференционно-поляризационных фильтров (ИПФ) с переменной разностью оптического хода. Особенности и методические вопросы фурье-спектроскопии с ИПФ рассмотрены в [1–3]. В отличие от существующих методов абсорбционного анализа предлагаемый способ обеспечивает избирательность за счет выбора участков интерферограмм поглощения с отличительными особенностями анализируемых компонентов.

Возможен случай, что при перекрытии спектров поглощения компонентов их интерферограммы поглощения не перекрываются. В качестве примера рассматривается анализ газовой смеси аммиака NH_3 и диоксида серы SO_2 по поглощению в УФ-области вблизи 200 нм. Спектры поглощения NH_3 и SO_2 , имеющие вид наборов эквидистантных линий, в значительной степени перекрываются, но различаются спектральными интервалами между линиями. Отличительные особенности интерферограмм поглощения компонентов в виде характерных всплесков осцилляций находятся на разных участках разности хода, при этом фактор перекрытия спектров поглоще-

ния компонентов смеси на избирательность практически не влияет. Выбор рабочего участка, соответствующего всплеску осцилляций определяемого компонента, позволяет проводить измерения с высокой избирательностью.

Во втором случае перекрываются и спектры, и интерферограммы поглощения компонентов. В качестве примера выбрана газовая смесь бензола C_6H_6 , толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Спектры поглощения этих ароматических соединений в УФ-области перекрываются и имеют схожие структуры. Всплески осцилляций в интерферограммах поглощения компонентов находятся практически на одних и тех же участках разности хода. В данном случае улучшение избирательности может быть достигнуто с использованием специфических особенностей анизотропной оптики [4]. Предлагаются два варианта модификации ИПФ, применение которых может дать улучшение избирательности.

В первом варианте в состав ИПФ вводится комбинация из двулучепреломляющих пластинок с разной дисперсией двулучепреломления. Улучшение избирательности достигается за счет смещения осцилляций компонентов друг относительно друга при изменении суммарной дисперсии пластинок.

Во втором варианте в состав ИПФ после входного поляризатора вводится пластинка, обладающая оптической активностью. Для улучшения избирательности используется дисперсия оптической активности, позволяющая изменять соотношение между величинами всплесков осцилляций компонентов при изменении толщины пластинки.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДА

Схема газоанализатора на основе ИПФ с переменной разностью оптического хода изображена на рис. 1. Зондирующий поток от широкополосного источника излучения 1 проходит через ИПФ 2 и рабочую кювету 3 с анализируемой газовой смесью, затем измеряется фотоприемным устройством 4.

Для использования в составе газоанализатора наиболее простой вариант ИПФ представляет собой фильтр Вуда (двулучепреломляющая пластина между поляризаторами [5]), дополненный фотоупругим модулятором.

ИПФ с переменной разностью оптического хода можно рассматривать как двухлучевой интерферометр, разность хода которого определяется произведением толщины пластины на двулучепреломление $\Delta = d\mu$. Модулятор за счет наведенного двулучепреломления позволяет осуществлять модуляцию разности хода интерферометра. Будем считать пропускание ИПФ равным $\cos^2\pi\Delta\nu$ ($\nu = 1/\lambda$ – волновое число).

Зависимость интегрального потока на выходе ИПФ от разности хода – интерферограмма – рассматривается как результат преобразования спектральной плотности входного потока $B(\nu)$:

$$Int[B(\nu)] = 1/2 \int B(\nu)\cos 2\pi\Delta\nu d\nu + 1/2 \int B(\nu)d\nu. \quad (1)$$

Это выражение эквивалентно

$$Int[B(\nu)] = 1/4F_c[B(\nu)] + 1/4F_c[B(\nu)]|_{\Delta=0},$$

где $F_c[B(\nu)]$ -косинус – преобразование фурье-функции $B(\nu)$ [6].

Поглощение газовым компонентом приводит к изменению $\delta B(\nu)$ спектральной плотности потока. Для тонкого слоя газа δx на основании закона Бугера–Бера:

$$\delta B(\nu) = -B(\nu)\sigma(\nu)\cos^2\pi\Delta\nu C\delta x, \quad (2)$$

где $\sigma(\nu)$ – сечение поглощения, C – концентрация компонента.

Соответствующую интерферограмму изменения интегрального потока по аналогии с выражением (1) можно представить как результат преобразования функции $\delta B(\nu)$:

$$Int[\delta B(\nu)] = -\left\{1/2 \int B(\nu)\sigma(\nu)\cos 2\pi\Delta\nu d\nu + 1/2 \int B(\nu)\sigma(\nu)d\nu\right\} C\delta x, \quad (3)$$

или в виде:

$$Int[\delta B(\nu)] = -\{1/4F_c[B(\nu)]\otimes F_c[\sigma(\nu)] + 1/4F_c[B(\nu)]\otimes F_c[\sigma(\nu)]|_{\Delta=0}\} C\delta x,$$

где $F_c[B(\nu)]\otimes F_c[\sigma(\nu)]$ -свертка косинус – преобразование фурье-функций $B(\nu)$ и $\sigma(\nu)$.

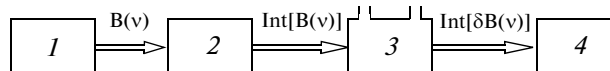


Рис. 1. Структурная схема газоанализатора на основе ИПФ: 1 – источник излучения, 2 – ИПФ, 3 – рабочая кювета, 4 – фотоприемное устройство.

Для светового потока, плотность которого в пределах спектральной области поглощения компонента равна единице, интерферограмма изменения интегрального потока зависит только от поглощения компонента. Такую интерферограмму рассматриваем как интерферограмму поглощения компонента:

$$Int[\delta B(\nu)]|_{B(\nu)=1} = -\{1/2 \int \sigma(\nu)\cos 2\pi\Delta\nu d\nu + 1/2 \int \sigma(\nu)d\nu\} C\delta x, \quad (4)$$

а фигурную скобку в (4) как интерферограмму сечения поглощения:

$$Int[\sigma(\nu)] = 1/2 \int \sigma(\nu)\cos 2\pi\Delta\nu d\nu + 1/2 \int \sigma(\nu)d\nu. \quad (5)$$

В то время как спектральная функция $\sigma(\nu)$ характеризует поглощение молекулы в шкале волновых чисел ν , функция $Int\{\sigma(\nu)\}$ характеризует это поглощение в шкале разности хода Δ . Интерферограмма сечения поглощения $Int\{\sigma(\nu)\}$ дает наглядное представление о зависимости поглощенного потока от разности хода Δ и для слабых поглощений определяет количественную связь между сигналом поглощения и содержанием компонента.

АНАЛИЗ КОМПОНЕНТОВ С РАЗЛИЧАЮЩИМИСЯ СПЕКТРАЛЬНЫМИ ИНТЕРВАЛАМИ МЕЖДУ ЛИНИЯМИ ПОГЛОЩЕНИЯ

На рис. 2 представлены сечения поглощения аммиака и диоксида серы в УФ-диапазоне вблизи 200 нм [7, 8]. Спектры поглощения этих компонентов перекрываются. Спектральные интервалы между линиями поглощения NH_3 и линиями поглощения SO_2 различаются.

Расчетные интерферограммы сечений поглощения молекул NH_3 и SO_2 , представленные на рис. 3, показывают, что наборы эквидистантных линий в спектрах поглощения компонентов трансформируются в шкале разности хода Δ в осцилляции с характерными всплесками, расположенными на разных участках разности хода для молекул NH_3 и SO_2 .

Закономерность расположения всплесков осцилляций можно определить на модели газа с

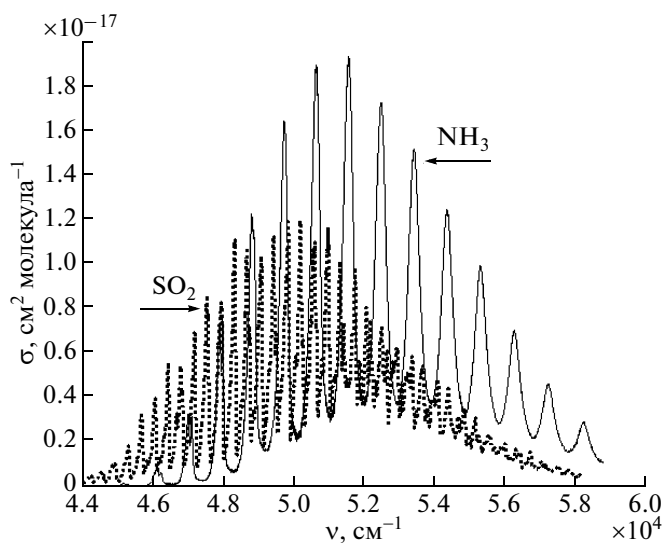


Рис. 2. Сечения поглощения NH_3 и SO_2 (данные [7, 8]).

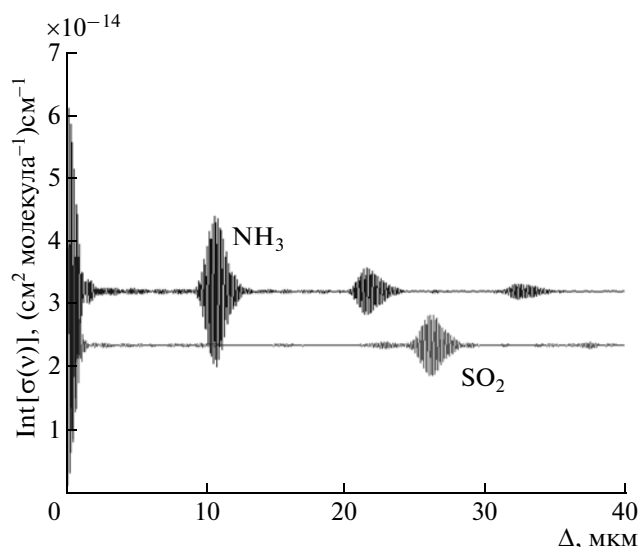


Рис. 3. Интерферограммы сечений поглощения NH_3 и SO_2 (расчет на основании данных [7, 8]).

двумя изолированными линиями поглощения с центрами ν_1 и ν_2 . Будем считать, что линии одинаковы и имеют прямоугольные контуры $A \times a$.

Вклад i -й линии в осциллирующую часть интерферограммы сечения поглощения (первое слагаемое выражения (5)) составит:

$$\text{Int}[\sigma_i(\nu)]_- = 1/2 A a \text{sinc}(\pi \Delta a) \cos 2\pi \Delta \nu_i. \quad (6)$$

Суммирование вкладов двух линий приводит к выражению

$$\text{Int}[\sigma(\nu)]_- = A a \text{sinc}(\pi \Delta a) \times \cos[\pi \Delta (\nu_2 - \nu_1)] \cos[\pi \Delta (\nu_2 + \nu_1)]. \quad (7)$$

Произведение косинусов в правой части (7) представляет собой осцилляции, амплитуда которых изменяется по периодическому закону (биения). Функция $(\pi \Delta a)$ отражает влияние спектрального контура линии на огибающую осцилляций интерферограммы.

Для молекулы NH_3 “грубое приближение” (7) достаточно хорошо согласуется с точным расчетом (рис. 3): расчетные значения для максимумов биений $\Delta_N = N(\nu_2 - \nu_1)^{-1} \approx N \times 10$ мкм совпадают с положениями всплесков осцилляций; период осцилляций $2(\nu_2 + \nu_1)^{-1}$ совпадает с длиной волны в центре спектральной области поглощения $\lambda \approx 0.2$ мкм.

Основной вывод, который можно сделать из рассмотренного примера, заключается в том, что индивидуальные особенности интерферограммы поглощения компонента (всплески осцилляций) — это биения, которые определяются спектральным расстоянием между линиями поглощения компонента. При анализе смеси компонентов, для которых средние расстояниями между линиями по-

глощения различаются, метод газового анализа с применением ИПФ должен обеспечивать высокую избирательность вне зависимости от степени перекрытия самих спектров поглощения.

АНАЛИЗ КОМПОНЕНТОВ С БЛИЗКИМИ СПЕКТРАЛЬНЫМИ ИНТЕРВАЛАМИ МЕЖДУ ЛИНИЯМИ ПОГЛОЩЕНИЯ

На рис. 4, 5 представлены сечения поглощения [9] и соответствующие им расчетные интерферограммы бензола, толуола и фенола. Из-за схожести структур спектров поглощения компонентов их интерферограммы перекрываются.

Рассмотрим возможность улучшения избирательности измерений этих ароматических соединений за счет вариации дисперсии разности хода ИПФ, что можно осуществить введением в состав фильтра Вуда комбинации из двух кристаллических пластин с разной дисперсией двулучепреломления.

Будем характеризовать дисперсионный ИПФ разностью хода Δ' в середине рабочей спектральной области, вынося дисперсионную зависимость двулучепреломления в деформацию шкалы волновых чисел $\xi = \nu \mu(\nu) / \mu_{\text{ср}}$.

При оценке влияния дисперсии воспользуемся моделью двух газовых компонентов X и Y , спектры поглощения которых состоят из двух узких (δ -функция) линий 1 и 2 с площадью Aa и одинаковым спектральным интервалом $\nu_{2X} - \nu_{1X} = \nu_{2Y} - \nu_{1Y} = \nu_2 - \nu_1$. Тогда аналогично (7) имеем:

$$\text{Int}[\sigma_K(\nu)]_- = A a \cos[\pi \Delta' (\xi_{2K} - \xi_{1K})] \times \cos[\pi \Delta' (\xi_{2K} + \xi_{1K})] = A a \cos \varphi_K \cos \psi_K, \quad (8)$$

где K — индекс компонента.

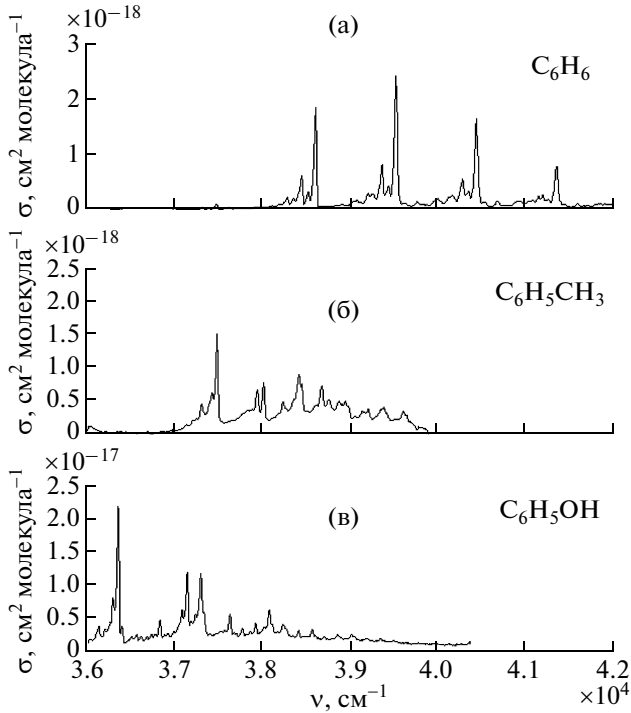


Рис. 4. Сечение поглощения: а – C_6H_6 ; б – $C_6H_5CH_3$; в – C_6H_5OH (данные [9]).

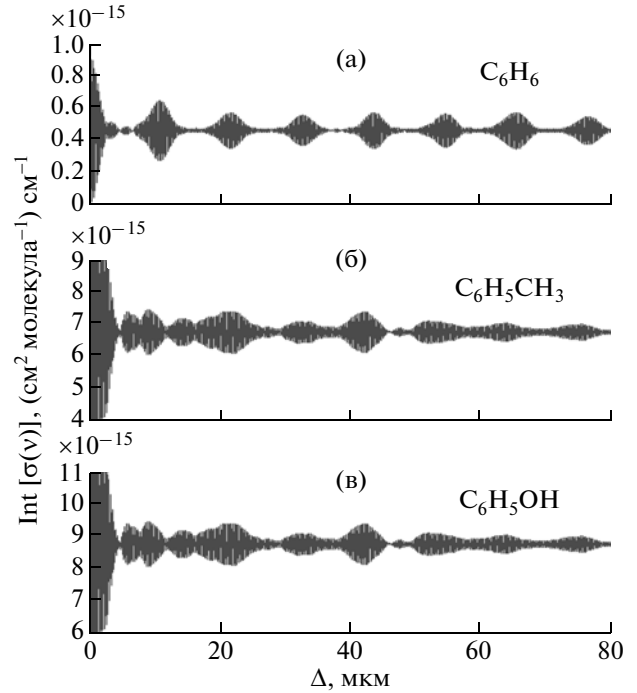


Рис. 5. Интерферограммы сечений поглощения: а – C_6H_6 ; б – $C_6H_5CH_3$; в – C_6H_5OH (расчет на основании данных [9]).

В линейном приближении дисперсии двулучепреломления $\mu(v_2) - \mu(v_1) = \beta(v_2 - v_1)$ с малым параметром β получаем:

$$\varphi_Y - \varphi_X = 2\pi\Delta'[\beta(v_2 - v_1)/\mu_{cp}](v_Y - v_X), \quad (9)$$

$$\psi_Y - \psi_X = 2\pi\Delta'[(\mu_X + \beta v_Y)/\mu_{cp}](v_Y - v_X), \quad (10)$$

где v_X и v_Y – средние значения волновых чисел линий поглощения компонентов, а μ_X – значение двулучепреломления для волнового числа v_X .

Отсюда следует, что варьирование параметра β приводит к взаимному смещению максимумов биений (9) и изменению относительной фазы осцилляций (10) в интерферограммах компонентов. В реальных задачах из-за малости β величина $(\varphi_Y - \varphi_X) \ll \pi/2$, и существенно развести всплески осцилляций не удастся. В то же время из (9) и (10) следует, что диапазон дисперсионной вариации величины $(\psi_Y - \psi_X)$ в $v_Y/(v_2 - v_1)$ раз больше, чем $(\varphi_Y - \varphi_X)$ (для УФ-диапазона $v_Y/(v_2 - v_1) \sim \sim 40000 \text{ см}^{-1}/1000 \text{ см}^{-1} = 40$). Это позволяет подбором β комбинированной фазовой пластины обеспечить $(\psi_Y - \psi_X) = \pi/2$. В результате при применении модуляции разности хода сигналы поглощения компонентов можно разделить как разные гармоники частоты модуляции.

Этот способ улучшения избирательности является универсальным, так как он эффективен даже в случае относительно небольших смещений центров поглощения $(v_Y - v_X)$ компонентов (например, бензол – толуол). При этом существен-

ного ослабления сигналов не происходит и возможно одновременное измерение обоих компонентов.

В качестве второго варианта модификации ИПФ для улучшения избирательности рассмотрим введение пластины из оптически активного материала после входного поляризатора фильтра Вуда. Пропускание ИПФ в такой конфигурации равно $0.5 + \cos 2\alpha \cos 2\pi\Delta v$, где $\alpha = \alpha(v)$ – поворот плоскости поляризации в пластине.

Подберем толщину пластины так, чтобы углы поворота для центров поглощения компонентов отличались на 45° : $\alpha(v_Y) - \alpha(v_X) = \alpha_Y - \alpha_X = 45^\circ$. Юстировку ИПФ для измеряемого компонента X восстановим поворотом входного поляризатора на угол $\gamma = -\alpha_X$. Тогда интерферограммы сечений поглощения газовых компонентов прежней модели с модифицированным ИПФ будут описываться выражением:

$$Int[\sigma_K(v)]_- = 1/2 Aa[\cos 2(\alpha_{1K} + \gamma)\cos 2\pi\Delta v_{1K} + \cos 2(\alpha_{2K} + \gamma)\cos 2\pi\Delta v_{2K}] \quad (11)$$

(без учета дисперсионных поправок двулучепреломления).

Введя обозначение $\beta^\circ = \alpha_{2X} + \gamma = \alpha_{2X} - \alpha_X = -(\alpha_{1X} - \alpha_X)$, получаем следующее выражение для осцилляций интерферограммы компонента X :

$$Int[\sigma_X(v)]_- = Aa \cos 2\beta^\circ \cos[\pi\Delta(v_2 - v_1)]\cos[2\pi\Delta v_X]. \quad (12)$$

В линейном приближении дисперсии оптической активности отклонения углов α_{2Y} и α_{1Y} от среднего значения α_Y также равны $\pm\beta^\circ$, и выражение для осцилляций интерферограммы компонента Y приводится к виду

$$\text{Int}[\sigma_Y(v)]_- = Aa \sin 2\beta^\circ \times \sin[\pi\Delta(v_2 - v_1)] \sin[2\pi\Delta v_Y]. \quad (13)$$

Таким образом, описанный выше способ выбора толщины оптически активной пластины и юстировки ИПФ позволяет снизить относительный уровень сигнала сопутствующего компонента в $\cos 2\beta^\circ / \sin 2\beta^\circ$ раз.

Так как $\beta^\circ \sim (\alpha_Y - \alpha_X)(v_Y - v_X)/(v_2 - v_1)$, эффективность этого варианта улучшения избирательности зависит от отношения спектрального расстояния между центрами поглощения компонентов к спектральному интервалу между линиями поглощения. При большом $(v_Y - v_X)/(v_2 - v_1)$ (как например, для пары бензол – фенол) требуется относительно тонкая оптически активная пластина, что приводит к небольшому углу β° .

Следует отметить, что оптически активная пластина в ИПФ приводит и к изменению положений всплесков и фаз осцилляций в интерферограммах компонентов, что также может способствовать улучшению избирательности. Кроме того, возможно одновременное применение обоих вышеописанных вариантов модификации ИПФ, обеспечивающее избирательность по двум сопутствующим компонентам (например, в смесях фенол–бензол–толуол).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применительно к задачам оптического абсорбционного газового анализа интерференционно-поляризационные фильтры обладают преимуществом в сравнении с другими средствами фурье-спектроскопии в плане возможности ши-

рокой модификации их спектра кристаллооптическими элементами. Использование специфики анизотропной оптики ИПФ позволяет решать задачи избирательности измерений газовых компонентов как в случае наложения их спектров, так и в случае перекрытия характерных участков интерферограмм.

Применение ИПФ возможно для анализа многих газов с квазипериодической структурой спектров поглощения. Практически реализованы газоанализаторы на основе ИПФ с анизотропными кристаллами на NH_3 , SO_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, NO_2 и др., обладающие высокой чувствительностью и избирательностью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-12152).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. // Кристаллография. 1963. Т. 7. № 3. С. 465.
2. Гречушников Б.Н., Петров И.П., Шнырев Г.Д. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 21. С. 139.
3. Корышев С.В., Паршин А.Я., Гречушников Б.Н. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. № 4. С. 745.
4. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокуть Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 302 с.
5. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1978. 832 с.
7. Chen F.Z., Judge D.L., Wu C.Y.R., Caldwell J. // Planet. Space Sci. 1999. V. 47. P. 261.
8. Wu C.Y.R., Yang B.W., Chen F.Z. et al. // Icarus. 2000. V. 145. P. 289.
9. Etzkorn T., Klotz B., Sorensen S. et al. // Atmos. Environ. 1999 V. 33. P. 525.