

ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИЙ АКУСТООПТИЧЕСКИЙ СПЕКТРОМЕТР

© 2011 г. М. М. Мазур, В. Н. Шорин, В. И. Пустовойт, В. Э. Пожар, А. В. Фадеев

Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН

Россия, 117342, Москва, ул. Бутлерова, 15

E-mail: aoslab@ckbup.dol.ru

Поступила в редакцию 20.05.2010 г.

После доработки 04.10.2010 г.

Приведены результаты разработки газоаналитической системы ГАОС, предназначенной для измерения содержания загрязняющих веществ в атмосфере и основанной на использовании перестраиваемых акустооптических фильтров. Прибор позволяет осуществлять регистрацию до десяти веществ одновременно.

ВОЗМОЖНОСТИ АКУСТООПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ В ЗАДАЧАХ ГАЗОАНАЛИЗА

Спектрально-оптический газоанализатор ГАОС представляет собой компактный программно-управляемый спектрометр на основе акустооптического фильтра. По сравнению с классическими спектральными приборами а.о.-спектрометры обладают целым рядом особенностей [1]. Одной из них является возможность быстрого произвольного спектрального доступа, основанная на том, что в акустооптических фильтрах перестройка на любую длину волны осуществляется путем соответствующего изменения акустической частоты за промежуток времени порядка десятков микросекунд. Это качество не имеет особого значения в тех случаях, когда записывается весь спектр или его обширный участок, как это делается в классических спектрометрах. Однако оно дает большие новые возможности в случаях, когда исследуются некоторые заранее известные особенности спектров. Наиболее наглядно это проявляется в задачах химического анализа, проводимого спектральными методами, в частности, в рассматриваемой задаче газоанализа.

Сканирующие спектрометры позволяют задавать лишь границы диапазона и скорость сканирования, тогда как программируемость выборки спектральных отсчетов, обеспечиваемая использованием а.о.-спектрометров, позволяет радикально изменить алгоритм анализа спектра, сделав его более рациональным и приспособленным под решение конкретной задачи. При этом число и состав спектральных каналов, а также порядок их регистрации могут в а.о.-спектрометре устанавливаться произвольно и меняться в ходе измерений в реальном времени.

Начиная с 1989 г. разрабатываются спектрально-абсорбционные газоанализаторы на основе

а.о.-фильтров [2]. К настоящему времени это семейство включает газоанализаторы практически всех известных схем измерений: стационарные [1, 3] (для контроля выбросов из дымохода предприятия), мобильные [4, 5] пробоотборные (для контроля выбросов разных предприятий) и дистанционные (трассовые) (для контроля состояния приземного слоя воздуха в промышленной и жилой зоне).

Основными отличительными особенностями ГАОС являются:

- возможность одновременного измерения множества загрязнителей (табл. 1) одним прибором в непрерывном автоматическом режиме;
- возможность беспробоотборных измерений на значительном пространстве как в промышленной, жилой зоне, так и в полевых условиях;
- возможность, благодаря наличию пробоотборной кюветы, измерять концентрацию веществ в дымоходах и других труднодоступных местах;
- обслуживание значительной территории (в частности нескольких предприятий) одной установкой (мобильность).

Работа прибора основана на действии а.о.-фильтров у.ф.-диапазона, созданных по схеме квази-коллинеарной дифракции в кристаллах кварца. Действие ГАОС основано на наличии у анализируемого газового компонента спектров поглощения в у.ф.-диапазоне, не перекрывающихся спектрами поглощения других компонентов газовой смеси и спектральными характеристиками элементов в оптической системе прибора.

В основу работы ГАОС положен метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии [6, 7]. Суть метода в том, что из спектра анализируемого объекта исключается его плавно изменяющаяся часть, а оставшаяся часть, представляющая собой комбинацию пиков поглощения, анализируется путем разложения по

Таблица 1. Список веществ, измеряемых с помощью газоанализатора ГАОС (данные приведены для длины трассы 100 м)

Вещество	Химическая формула	Диапазон измерения концентрации (min–max), мг/м ³	ПДК, мг/м ³	
			средне-суточная	максимально-разовая
Диоксид азота	NO ₂	0.3–400	40	85
Диоксид серы	SO ₂	0.1–660	50	10000
Формальдегид	H ₂ CO	0.25–4500	3	35
Бензол	C ₆ H ₆	0.16–200	100	1500
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	0.16–760	600	600
Фенол	C ₆ H ₅ OH	5–2000	3	10
Нафталин	C ₁₀ H ₈	5–2000	3	3
Параксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	5–2000	200	200
Метаксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	5–2000	200	200
Этил-бензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	10–2000	20	20

линейчатым спектрам поглощения составляющих веществ. В предположении, что спектр образца рассматривается как линейная суперпозиция спектров веществ, коэффициенты разложения характеризуют количественный состав образца. Исключение плавных составляющих спектра осуществляется, например, дифференцированием, в том числе многократным, спектральной функции. Оно осуществляется в численном виде (на программном уровне), для чего предварительно подробно регистрируется спектр. В конечном итоге информация о количественном составе образца извлекается из величины максимума какой-либо производной спектра, в нескольких точках спектра, соответствующих положению характеристических линий веществ, входящих в состав.

Принципиальная схема ГАОС (рис. 1) содержит приемно-излучающий блок и выносной ретроотражатель, формирующие контролируемую трассу, а также блоки управления, питания и компьютер. Прибор может иметь несколько модификаций, соответственно решаемым задачам. Трубный вариант монтируется стационарно на дымоходе и рассчитан на контроль промышленных выбросов. Трассовый газоанализатор может использоваться как в стационарном, так и в мобильном варианте, и позволяет контролировать примеси на уровне величины предельно допустимой концентрации (ПДК) жилой зоны при длине трассы от 20 до 200 м. Комбинированный газоанализатор позволяет измерять содержание примесей либо на трассах (до 30 м), либо в кювете, в которую отобрана проба из дымохода, тем самым

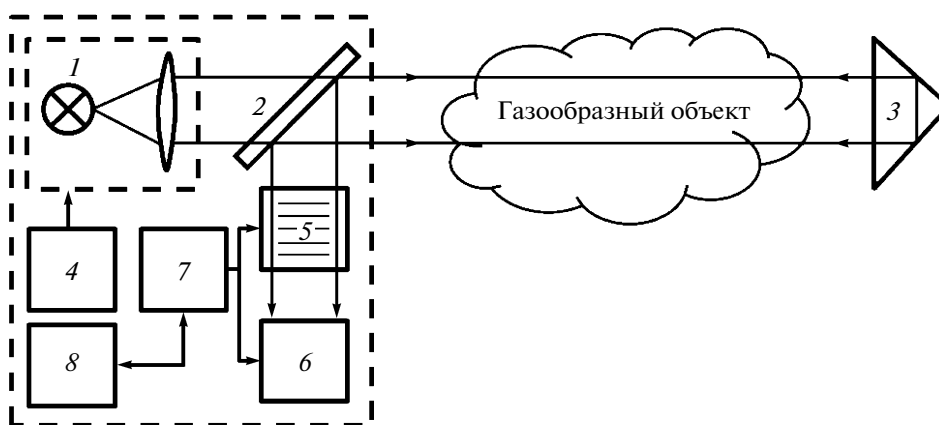


Рис. 1. Схема ГАОС. 1 – источник излучения, 2 – светоделитель, 3 – ретрорефлектор, 4 – блок питания, 5 – а.о.-фильтр, 6 – ф.э.у., 7 – блок управления, 8 – персональный компьютер.

обеспечивая возможность контроля состояния воздуха в рабочей зоне предприятий.

Основные технические характеристики ГАОС: спектральный диапазон 0.255–0.430 мкм; спектральное разрешение 9 см^{-1} (0.15 нм на 0.325 мкм); входная апертура $\varnothing 120 \text{ мм} \times 3^\circ$; тип монохроматора – двойной коллинеарный акустооптический фильтр на SiO_2 ; общий коэффициент пропускания монохроматора 10%; источник излучения – дуговая ксеноновая лампа (мощность 150 Вт); приемник излучения – ф.э.у. Hamamatsu-R2949 в режиме счета фотонов; ретрорефлектор – призмочувствительный уголкового отражатель.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение спектра в спектрометрах сводится к получению набора фотоотчетов s_k , соответствующих разным точкам спектра λ_k . Значения фотоотчетов можно представить формулой:

$$s_k \equiv s(\lambda_k) = \int h(\lambda_k, \lambda') \varphi(\lambda') d\lambda', \quad (1)$$

где $\varphi(\lambda)$ – регистрируемый спектр, $h(\lambda, \lambda')$ – аппаратная функция спектрометра.

Спектр поглощения образца представляет собой комбинацию спектров веществ, входящих в его состав:

$$\varphi(\lambda) = \varphi_0(\lambda) \exp\left(-\sum_{p=1}^P \sigma_p(\lambda) n_p L\right), \quad (2)$$

где $\varphi_0(\lambda)$ – спектр источника излучения, $\sigma_p(\lambda)$ – сечение поглощения молекулы p -го вещества, n_p – концентрация этого вещества, L – длина пути излучения в пределах образца.

Поскольку общее ослабление на всех анализируемых длинах волн мало, ограничимся первым приближением разложения по этой величине – преобразуем (2) к виду

$$\varphi(\lambda) \approx \varphi_0(\lambda) \left(1 - \sum_{p=1}^P \sigma_p(\lambda) n_p L\right). \quad (3)$$

В итоге формула, описывающая измерения, представляется в виде:

$$\sum_{p=1}^P s_{kp} N_p \approx s_{k0} - s_k, \quad (4)$$

где

$$s_{k0} = \int h(\lambda_k, \lambda') \varphi_0(\lambda') d\lambda',$$

$$s_{kp} = \int h(\lambda_k, \lambda') \varphi_0(\lambda') \sigma_p(\lambda') d\lambda',$$

$N_p = n_p L$ – общее содержание p -го вещества.

Соотношения (4) можно рассматривать как систему уравнений относительно величин N_p , в которой величины s_{kp} , s_{k0} определяются в ходе калибровки спектрометра по эталонному образцу

p -го вещества и в отсутствие поглощающих веществ соответственно, а величины s_k определяются в процессе измерения исследуемого объекта.

Система линейных уравнений (4) позволяет определить общее содержание веществ в том случае, когда число уравнений K не менее числа неизвестных P , т.е. $K \geq P$. Для сканирующего спектрометра, который регистрирует весь спектр, система (4) имеет несколько сот или тысяч уравнений при числе неизвестных не более нескольких десятков [4], т.е. система избыточна. Это говорит в пользу радикального сокращения числа измеряемых точек спектра.

Поэтому для спектрометра с произвольной спектральной адресацией перед измерением должна быть определена процедура измерения, для чего должна быть решена задача оптимального выбора рабочих спектральных точек и оптимального распределения времени измерений.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕДУРЫ КАЛИБРОВКИ

В ходе проектирования для ГАОС определена процедура калибровки, основанная на использовании эталонных образцов (аттестованных герметичных кювет с известным содержанием исследуемого газа), которая состоит в последовательном определении весовых коэффициентов s_{kp} уравнений (4) для каждого вещества p из рабочего набора по всей совокупности характерных длин волн поглощения всего рабочего набора веществ $\{\lambda_k\}$. Данную процедуру можно схематично представить в виде таблицы (рис. 2а), где каждое калибровочное измерение (1, 2, ..., N) заполняет один из вертикальных столбцов.

При этом в случае близости спектральных характеристик веществ возможны неточности в результатах калибровки. К тому же некоторые коэффициенты s_{kp} результирующей матрицы будут иметь близкие значения, и матрица будет плохо обусловлена. Таким образом, случайные погрешности калибровки, которые в дальнейшем играют роль систематических, могут приводить к большой неточности вычисления концентраций веществ N_p .

В развитие существующей методики калибровки ГАОС предложена оптимизированная схема с использованием итерационной процедуры [8], которая подразумевает уточнение ранее полученных данных на каждом последующем этапе. Такая процедура позволяет учесть возможное “взаимовлияние” веществ и схематично может быть представлена в виде таблицы (рис. 2б), где заполнение осуществляется “углом” (путем расширения размера заполненного прямоугольника). Смысл такой процедуры заключается в том, что заполняются только данные, относящиеся к

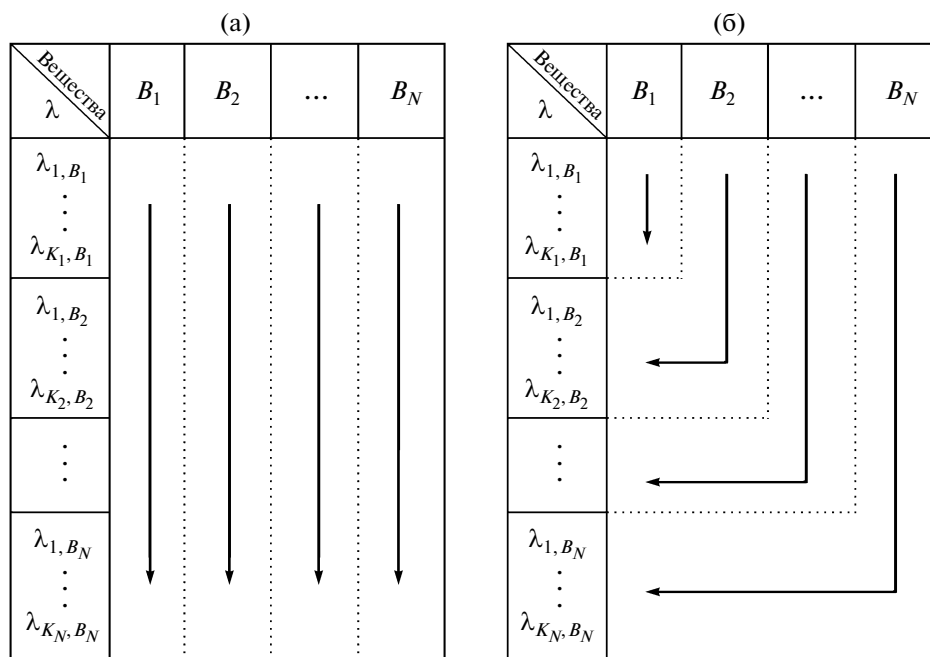


Рис. 2. Традиционная (а) и оптимизированная (б) схемы калибровки: 1, 2, ..., N – порядок заполнения таблицы, B₁, B₂, ..., B_N – набор измеряемых веществ, K₁, K₂, ..., K_N – количество характеристических линий для веществ 1, 2, ..., N соответственно.

ограниченной группе веществ, а именно, к тем, что уже внесены (1 ≤ p ≤ P – 1), и к очередному внесенному P. При этом после каждого шага калибровки проводится проверка (тестирование) “качества” внесенных данных. Для этого производится ряд измерений вещества P и всех ранее внесенных веществ, а также некоторых пар веществ (p₁, P).

По результатам проведения экспериментальных исследований утверждена следующая оптимизированная последовательность операций калибровки ГАОС:

1. Настройка величины напряжения, подаваемого на ф.э.у. и, соответственно, чувствительности прибора к световому излучению.
2. Наведение прибора на максимум измеряемого сигнала, не выходя за границы допустимых пределов.
3. Проверка значения опорного сигнала (сигнала в отсутствие загрязняющих веществ на трассе: источник излучения открыт, объектив открыт, кюветное отделение пусто) по всему диапазону.
4. Измерение темнового сигнала (источник излучения закрыт, объектив открыт).
5. Измерение опорного сигнала (источник излучения открыт, объектив открыт, кюветное отделение пусто).
6. Калибровка по одной из кювет выбранного вещества.
7. Измерение набора кювет выбранного вещества по характерным линиям поглощения этого

вещества. Расчет погрешностей и среднеквадратического отклонения (СКО) полученных результатов и занесение их в таблицу.

8. Измерение набора кювет выбранного вещества на множестве характерных линий поглощения всех примесей. При этом в системном наборе данных на характерных длинах волн поглощения выбранного вещества выставляется удельное поглощение 0 для остальных веществ.

9. Повторение пунктов 6–8 для следующего вещества. При этом измерения проводятся в том числе и по набору характерных линий поглощения предыдущих и текущего выбранного вещества, проверяя их взаимовлияние.

Для сравнения существующей и оптимизированной методик калибровки ГАОС проведено экспериментальное исследование. В качестве экспериментального набора веществ взяты: диоксид азота (NO₂), диоксид серы (SO₂), бензол (C₆H₆) и параксилол (C₆H₄(CH₃)₂), имеющие пересекающиеся участки спектров (бензол и параксилол). Калибровка проводилась при следующих условиях: источник излучения задиафрагмирован D = 30 мм, условия калибровки соответствуют данным сводной таблицы. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют об увеличении точности результатов калибровки при использовании оптимизированной методики.

Следует заметить, что оптимизированная методика калибровки ГАОС позволяет повысить точность процедуры калибровки по сравнению с су-

Таблица 2. Сравнение результатов калибровки акустооптического спектрометра-газоанализатора, полученных при калибровке по бензолу C_6H_6 (кювета № 67) с использованием и без использования оптимизированной методики (интегральная концентрация вещества $214 \text{ млн}^{-1} \text{ м}$)

Калибровка в присутствии другого вещества	Оптимизированная методика			Существующая методика		
	абс. погр., $\text{млн}^{-1} \text{ м}$	СКО, $\text{млн}^{-1} \text{ м}$	отн. погр., %	абс. погр., $\text{млн}^{-1} \text{ м}$	СКО, $\text{млн}^{-1} \text{ м}$	отн. погр., %
—	0.04	0.11	0.02	0.06	0.12	0.03
NO_2	0.16	0.13	0.07	0.26	0.26	0.12
SO_2	0.20	0.21	0.09	0.54	0.81	0.25
$C_6H_4(CH_3)_2$	0.22	0.19	0.10	1.48	0.90	0.69

существующей схемой за счет увеличения времени и трудоемкости процедуры. Однако это не является критичным параметром, поскольку процедура калибровки выполняется редко (однократно).

СРАВНЕНИЕ С СУЩЕСТВУЮЩИМИ АНАЛОГАМИ

Наиболее близкими по возможностям к газоанализатору ГАОС являются приборы на основе дифракционных спектрометров (например, газоанализаторы фирмы “Opsis AB”, Швеция). Конструктивно газоанализаторы “Opsis AB” выполняются по однопроходной трассовой схеме с разнесенными приемным и излучающим блоками (рис. 1), тогда как в ГАОС используется двухпроходная трассовая схема с ретроотражателем и объединенным приемно-излучающим блоком (рис. 3).

В системах “Opsis AB” используется телеметрия для управления режимом работы источника света, микромотор — для автоматического наведения приемника на излучатели, которых может быть несколько. Кроме того, в схеме может присутствовать оптический мультиплексор (на входе анализатора) для приема информации с других

приемных блоков. Сравнительный анализ основных характеристик приведен в табл. 3.

Газоанализаторы на основе дифракционных спектрометров и газоаналитическая система ГАОС существенно различаются по своей концепции применения, что отражается в различном техническом решении, области использования. Однако алгоритмы обработки спектральных данных этих приборов различаются лишь в деталях. К преимуществам ГАОС относится возможность произвольной спектральной выборки, что дает значительные преимущества в числе одновременно регистрируемых примесей. К тому же ГАОС более приспособлен к работе в передвижном варианте и позволяет дополнять его другими газоаналитическими приборами и пылемерами с возможностью объединения их в единый измерительный комплекс. С другой стороны, ГАОС многократно уступает системам на основе дифракционных спектрометров по точности фотосигнала и по длине трассы, что соответственно сказывается на пороге чувствительности и погрешности анализаторов.

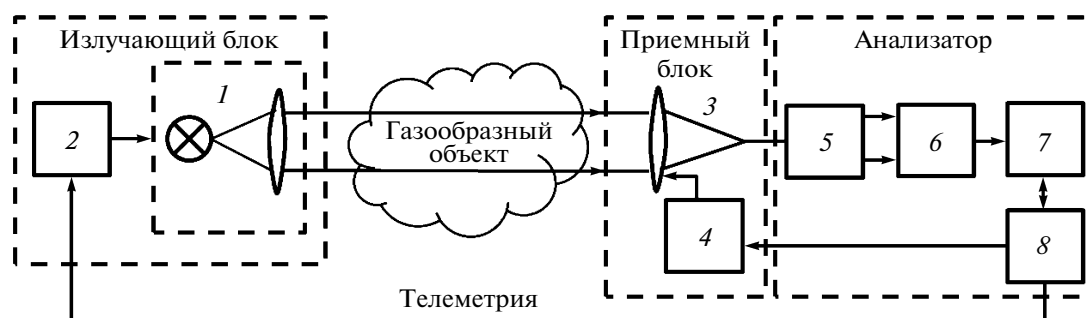


Рис. 3. Схема газоанализатора фирмы “Opsis AB”. 1 – источник излучения, 2 – блок питания, 3 – телескоп, 4 – микромотор, 5 – монохроматор, 6 – ф.э.у., 7 – блок обработки, 8 – микропроцессор.

Таблица 3. Сравнение характеристик газоанализаторов

Характеристика	Газоанализаторы на основе дифракционных спектрометров (Opsis AB)	Газоанализаторы на основе а.о.-спектрометров (ГАОС)
Апертура монохроматора, см ²	0.05–0.1	0.3
Спектральное разрешение, нм	0.23	0.1
Число разрешимых точек	145	1000
Спектральный интервал, нм	40	200
Число отсчетов за скан	1024	6–9
Время сканирования, мс	10	200–3000
Длительность отсчета, мкс	10	34000
Время накопления, мин	10	2.5–7.5
Время накопления в каждом спектральном отсчете, с	0.6	10–25
Число накоплений в каждом спектральном отсчете	до $6 \cdot 10^4$	20–50
Длина трассы, м	500–1000	50–100
Общее число регистрируемых примесей	200	10
Число одновременно регистрируемых примесей	3	10

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ГАОС**

С помощью ГАОС проведен ряд экспериментальных исследований в герметичной газоаналитической лаборатории. Для проведения эксперимента лабораторию очистили от загрязняющих веществ и в нее поочередно вводили заданные количества исследуемых загрязнителей. На рис. 4

представлено временное распределение измеренной ГАОС концентрации паров жидкого толуола при предельном для прибора значении длины трассы 100 м.

Проведенные исследования послужили экспериментальным подтверждением работоспособности ГАОС в заданных технических требованиями к прибору условиях применительно к каждому из измеряемых им загрязняющих веществ.

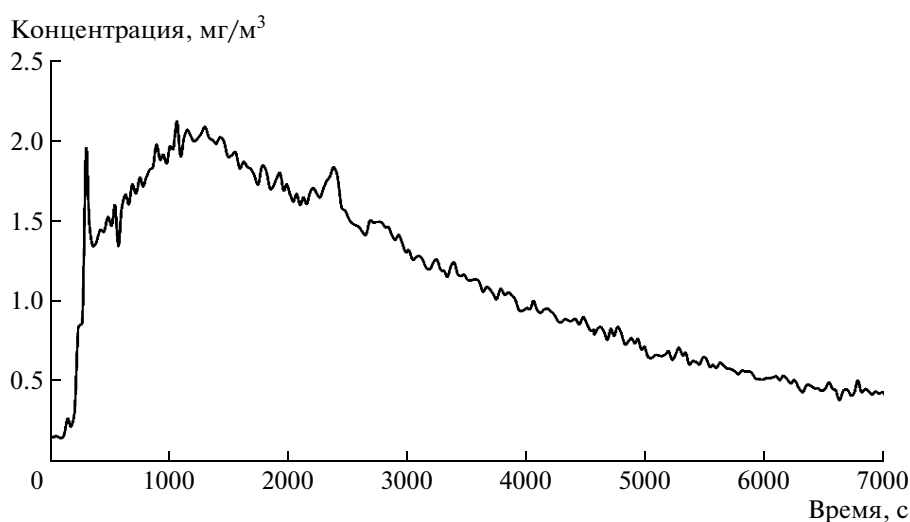


Рис. 4. Временная зависимость концентрации паров толуола в газоаналитической лаборатории после пролива 1 см³ жидкого толуола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрен газоаналитический акусто-оптический спектрометр-газоанализатор ГАОС, предназначенный для измерения концентрации загрязнителей в атмосферном воздухе. В частности, характеристики ГАОС позволяют решать следующие задачи: измерение концентрации в выбросах заводов (асфальтобетонных и т.д.), отбор из дымохода, контроль ПДК промышленной зоны (дистанционный метод), ПДК жилой зоны (длинная трасса, стационарная установка). Кроме того, прибор обладает большим потенциалом вследствие возможности реализации адаптивных методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазур М.М., Пожар В.Э., Шорин В.Н. // Законодательная и прикладная метрология. 1995. № 3. С. 34.
2. Мазур М.М., Пожар В.Э., Шорин В.Н., Магомедов З.А. Патент 2095788 РФ. 1996.
3. Калинин Ю.К., Масленников В.Н., Пожар В.Э., Шорин В.Н. // Тез. докл. XV Всес. конф. "Акусто-электроника и физическая акустика твердого тела" (Ленинград, 4–8 июня 1991). Ч. 4. Ленинград: ЛИАП, 1991. С. 83.
4. Мазур М.М., Пожар В.Э., Шорин В.Н. // Тез. II Межд. симпозиума по хроматографии и спектроскопии в анализе окружающей среды (С.-Петербург, 18–21 июня 1996). С. 204.
5. Мазур М.М., Пожар В.Э., Шорин В.Н. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 9. С. 64.
6. Platt U., Permer D., Patz H.W. // J. Geophys. Resh. 1979. V. 84. № C10. P. 6329.
7. Edner H., Ragnarson P., Spannare S., Svanberg S. // Appl. Optics. 1993. V. 32. № 3. P. 327.
8. Пожар В.Э., Фадеев А.В. // Труды Российского научно-технического общества радиотехники, электроники и связи им. А.С. Попова. Сер. "Цифровая обработка сигналов и ее применение". Вып. 1. М., 2009. С. 46.