

# Мобильный высокочувствительный детектор метана на основе диодного лазера ближнего ИК диапазона

А.Г.Березин, О.В.Ершов, Ю.П.Шаповалов

*Разработан, изготовлен и испытан в лабораторных и полевых условиях автоматизированный высокочувствительный детектор автомобильного базирования, предназначенный для измерения концентрации метана в режиме реального времени. Измерения проведены при помощи неохлаждаемого перестраиваемого диодного лазера ближнего ИК диапазона (длина волны 1.65 мкм). В состав прибора входит многопроходная оптическая кювета с длиной оптического пути 45 м при базовой длине 0.5 м. Основное назначение прибора – мониторинг содержания метана в воздухе при движении автомобиля для выявления утечек бытового газа. Пороговая чувствительность (стандартное отклонение) в полевых условиях составила 0.1 ppm при времени измерения 0.4 с (в лабораторных условиях – 20 ppb). Методика измерений, основанная на детектировании отдельной линии метана, позволяла обеспечить высокую селективность детектора по отношению к другим газам. Детектор метана может быть легко перестроен для измерения концентрации других низкомолекулярных газов (например, CO, CO<sub>2</sub>, HF, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и др.) путем замены диодного лазера и изменения параметров управляющей программы.*

**Ключевые слова:** метан, диодный лазер, многопроходная кювета, мониторинг атмосферы.

## 1. Введение

Оптический метод дифференциальной абсорбционной спектроскопии детектирования газов, основанный на измерении поглощения излучения в газовой среде в центре линии поглощения и вне ее, в ряде случаев является незаменимым. Это обусловлено прежде всего тем, что оптические методы не требуют пробоотбора и позволяют проводить дистанционные измерения, а также измерения в режиме реального времени. При селективном детектировании различных газов наиболее удобными источниками излучения являются перестраиваемые лазеры, т. к. они имеют достаточно узкую полосу излучения, что позволяет регистрировать одиночную линию поглощения (или группу близкорасположенных линий) исследуемого газа.

По сравнению с лазерами других типов диодные лазеры (ДЛ) ближнего ИК диапазона (0.8–2.3 мкм) имеют ряд значительных преимуществ. Во-первых, частота излучения ДЛ легко перестраивается в достаточно широком диапазоне (до 100 см<sup>-1</sup> по волновому числу) при помощи изменения температуры ДЛ и питающего его тока, что позволяет настраиваться на различные линии поглощения газов. Во-вторых, ДЛ миниатюрны (длина активной области менее 1 мм), что немаловажно при создании компактных газоанализаторов. В-третьих, ДЛ многих типов выпускаются массово в стандартных корпусах, и число таких лазеров непрерывно увеличивается, что позволяет создавать универсальные газоанализато-

ры со сменными лазерными блоками для различных молекулярных объектов.

Идентификация молекулярных объектов производится в основном по колебательным линиям поглощения, расщепленным на вращательные полосы, причем длины волн и интенсивности групп линий, состоящих из этих полос, являются характерными для каждой молекулы. Несмотря на то что основные колебательно-вращательные полосы для большинства молекул расположены в средней ИК области спектра (2.3–10 мкм), а в ближней ИК области находятся, как правило, лишь обертоны и комбинационные частоты основных полос, обладающие значительно меньшей интенсивностью, предпочтение было отдано ДЛ ближнего ИК диапазона. Основная причина этого состоит в том, что существующие в настоящее время ДЛ среднего ИК диапазона функционируют лишь при низких температурах, и чаще всего для их работы требуется охлаждение жидким азотом, что значительно затрудняет их практическое использование в газоанализаторах.

Следует отметить, что хотя проблема создания диодных лазеров среднего ИК диапазона, работающих при комнатных температурах, может быть решена в обозримом будущем с помощью квантово-каскадных лазеров (см., напр., [1]), проблема создания неохлаждаемых высокочувствительных детекторов среднего ИК диапазона остается нерешенной. В то же время ДЛ и приемники ближнего ИК диапазона работают при температурах вблизи комнатной. Кроме того, в настоящее время технология изготовления подобных ДЛ наиболее развита, они производятся серийно, имеют стабильные характеристики и надежны в работе.

Помимо этого ДЛ ближнего ИК диапазона могут излучать в непрерывном режиме, а также, как и ДЛ других типов, они малоинерционны и могут работать в качестве импульсных источников излучения вплоть до частот 10

А.Г.Березин, О.В.Ершов, Ю.П.Шаповалов. Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: ershov@nsc.gpi.ru

Поступила в редакцию 21 января 2003 г.

МГц, что открывает широкие возможности использования различных комбинированных режимов излучения ДЛ. Относительно малая интенсивность линий поглощения газов в ближней ИК области спектра в описываемом приборе компенсируется увеличением длины оптического пути и оригинальной методикой измерений, позволяющей измерять поглощение до  $2 \times 10^{-4}$  даже в полевых условиях. Этого оказалось достаточно для детектирования в воздухе различных примесей, таких, например, как метан, фоновая концентрация которого вблизи поверхности Земли составляет 1.6 ppmv (1 ppmv – одна миллионная доля объемного содержания газа в смеси, далее ppm).

Для измерения концентрации метана в атмосфере создавались различные приборы и экспериментальные установки, т. к. метан играет чрезвычайно важную роль в глобальной экологии Земли; кроме того, часто возникает необходимость регистрации утечек метана при разных технологических процессах и транспортировке газа. В обзорах [2, 3] приведены описания ряда таких систем; пионерской можно считать работу [4], в которой на охлаждаемых ДЛ были достигнуты параметры, позволяющие измерять фоновую концентрацию метана в атмосфере. Для детектирования метана с целью определения его глобального распределения в тропосфере и стратосфере применялись спектрометры разных типов (см., напр., [5–9]). На поверхности Земли использовались также оптические приборы, как солнечный радиометр с оптическими фильтрами [10], а также детектор на двух близкорасположенных взаимно ортогональных линиях генерации гелий-неонового лазера [11].

В большинстве работ по детектированию метана применялись охлаждаемые до температуры жидкого азота ДЛ, излучающие в среднем ИК диапазоне (напр., [5]), однако в ряде случаев использовались и неохлаждаемые ДЛ, излучающие на длинах волн 1.31 мкм [12], 1.65 мкм [8, 9, 13–15] и 2.39 мкм [16]. Измерения в перечисленных работах проводились как на открытом оптическом пути, так и внутри разных кювет; различались длины оптических путей и длительности одного измерения, а также методики измерений и обработки данных. Обычно использовались многопроходные кюветы Уайта [17] (оптический путь до 80 м) и Эрриота [18] (до 252 м).

Достаточно высокие значения пороговой чувствительности детектирования метана были достигнуты в сле-

дующих работах: в [11] – 0.3 ppm на лабораторной установке в кювете при пониженном давлении воздуха с использованием двухчастотного He–Ne-лазера на длине волны 3.39 мкм, в [19] – 0.1 ppm в многопроходной кювете Уайта (базовая длина 2 м, длина оптического пути 80 м),  $\lambda = 7.97$  мкм, в [13] – 2 ppm при длине оптического пути 10 м, давлении 100 Тор,  $\lambda = 1.65$  мкм, в [8] – 20 ppbv (1 ppm = 1000 ppbv) при длине оптического пути 252 м,  $\lambda = 1.65$  мкм и в [16] – 60 ppbv при длине оптического пути 100 м,  $\lambda = 239$  мкм. Видно, что чувствительности, полученные в ближнем ИК диапазоне (до 2 мкм) на неохлаждаемых лазерах и приемниках, уже сравнимы с результатами, полученными в среднем ИК диапазоне.

Следует отметить, однако, что большинство созданных приборов или экспериментальных установок по детектированию метана неудобны или совсем не подходят для локальных оперативных измерений (порядка одного раза в секунду или чаще) в полевых условиях по причине специфичности своей работы (необходимость откачки, необходимость охлаждения жидким азотом или громоздкость установок). Исключение составляют только приборы, специально созданные для использования на стратосферных шарах или других летательных аппаратах, однако эти приборы достаточно сложны и дорогостоящи в силу своей уникальности. В нашей работе [15] описан довольно простой вариант детектора метана на неохлаждаемом ДЛ и многопроходной системе Чернина [20].

Хотя пороговая чувствительность этого прибора очень высока (0.03 ppm), устойчивость работы его оптико-механической части оставляла желать лучшего. Кроме того, не была достигнута достаточная виброустойчивость, существовали неудобства настройки оптики и недостатки в программном обеспечении. В связи с этим была поставлена задача создать на основе описанного варианта новый детектор метана, высокочувствительный и высокоселективный, надежный и удобный, а также пригодный к работе на движущемся транспорте. Конструкция такого прибора и его испытания в лабораторных и полевых условиях описаны в настоящей работе.

## 2. Методика измерений

Детектор метана включает в себя оптическую часть, электронную аппаратуру и программное обеспечение (рис.1). Оптическая часть прибора состоит из блока ДЛ

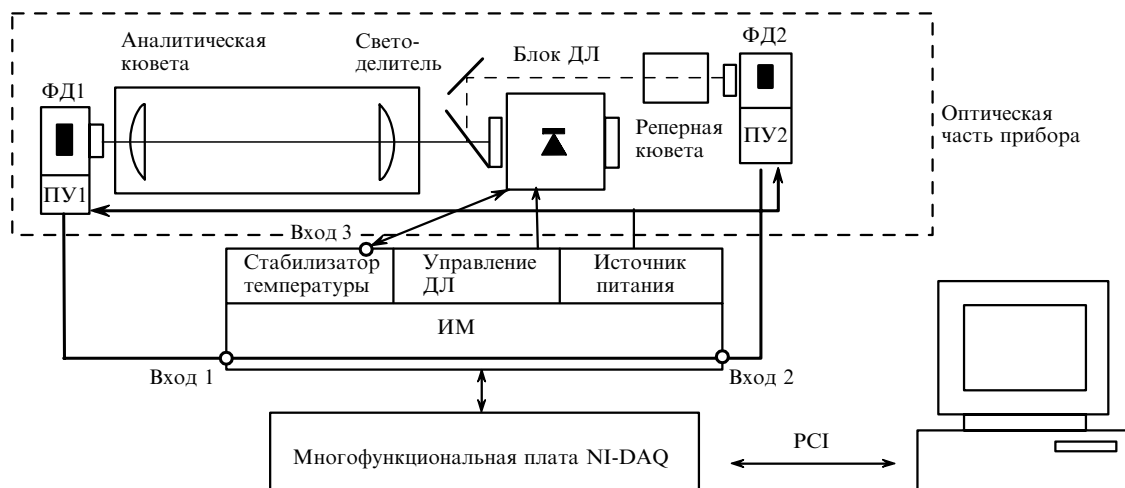


Рис.1. Схема детектора метана.

и двух оптических кювет, одна из которых является многопроходной (в аналитическом канале), другая – двухпроходной (в реперном канале), содержащей метан в известной концентрации (на рис.1 для простоты показан один проход). Кроме того, в оптической части установлены фотодетекторы ФД1 и ФД2 с предусилителями ПУ1 и ПУ2 в аналитическом и реперном каналах. Электроника для управления прибором, собранная внутри компьютера типа Pentium II, состояла из интерфейсного модуля (ИМ) и многофункциональной платы PCI-MIO-16E1 (12 бит, 1.25 МГц) производства компании National Instruments Inc. (плата NI-DAQ). Плата NI-DAQ была вставлена в шину PCI компьютера, а ИМ располагался в передней панели компьютера на месте 5-дюймового дисковода; внутри компьютера плата и ИМ были соединены специальным кабелем. ИМ был также соединен с оптической частью прибора одним многожильным кабелем (для управления блоком ДЛ и питания предусилителей) и двумя сигнальными 50-омными кабелями с выходов предусилителей обоих каналов.

ДЛ на основе GaInPAs был изготовлен по гетероструктурной технологии в АО «Нолатех» (Москва). Частота (волновое число) излучения лазера при помощи тока и температуры могла перестраиваться в диапазоне  $6000 - 6080 \text{ см}^{-1}$  ( $\lambda = 1.645 - 1.666 \text{ мкм}$ ), где наблюдаются достаточно сильные линии поглощения метана (обертон  $2\nu_3$ ). Мощность излучения ДЛ составляла 3 мВт, пороговый ток – 50 мА, ширина линий излучения –  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . В применяемом ДЛ резонатором Фабри–Перо являлись грани кристалла, вследствие чего ДЛ генерировал излучение сразу в нескольких близкорасположенных модах. Для детектирования метана использовалась лишь одна из мод, в то время как остальные просто увеличивали общий сигнал, не давая полезной информации. Настройка диапазона частоты излучения лазера проводилась путем изменения и стабилизации температуры ДЛ от нуля до  $50^\circ\text{C}$  таким образом, что длина волны излучения одной из мод ДЛ находилась вблизи выбранной линии поглощения метана. С этой целью ДЛ был смонтирован на элементе Пельтье, для измерения температуры ДЛ использовался термодатчик (термистор), расположенный вблизи лазера. Долговременная стабильность температуры ДЛ составляла  $10^{-3}^\circ\text{C}$ . Собранные вместе ДЛ, элемент Пельтье и термистор составили блок ДЛ, изображенный на рис.1.

В данном приборе ДЛ работал в импульсном режиме с длительностью импульса  $0.5 - 10 \text{ мс}$  и минимальным промежутком между двумя последовательными импульсами  $10\% - 20\%$  от длительности. Импульсы тока, питающие лазер, имели трапециевидную форму, которая позволяла осуществлять развертку частоты излучения и регистрировать линию поглощения метана. Используемые ДЛ теоретически могли осуществлять развертку в области до  $5 \text{ см}^{-1}$ , однако реально диапазон развертки для данной моды зависел от наличия перескоков мод и составлял  $0.5 - 1.5 \text{ см}^{-1}$ . Этого, тем не менее, было достаточно для детектирования линий метана, имеющих полуширину порядка  $0.1 - 0.2 \text{ см}^{-1}$ . Часть излучения ДЛ (около  $20\%$ ) отводилась в реперный канал с помощью светоделителя, представляющего собой клиновидную ( $10'$ ) стеклянную пластину с напыленным диэлектрическим покрытием. На выходе аналитического и реперного каналов были установлены германиевые фотоприемники в едином блоке с предусилителями.

При определенных температуре и токе ДЛ импульсный сигнал, получаемый с фотоприемника в реперном канале, содержал линию поглощения метана R7 с центральной частотой  $6077.0 \text{ см}^{-1}$ . Метод вычисления концентрации метана основывался на вычислении коэффициента корреляции сигналов в аналитическом и реперном каналах (см. ниже), что позволяло достигать высокой селективности детектирования метана по отношению к другим газам.

### 3. Конструкция оптической части детектора метана

Внешний вид оптической части прибора показан на рис.2. В качестве аналитической многопроходной кюветы применялась матричная система Чернина [20] с базовой длиной  $0.5 \text{ м}$  и числом проходов  $N = 90$ . Система Чернина состоит из двух блоков вогнутых сферических зеркал с радиусом кривизны  $0.5 \text{ м}$ , расстояние между которыми также составляет  $0.5 \text{ м}$ . С одной стороны системы находился блок из четырех зеркал (объективов), симметричных центральной оси системы, центры симметрии которых были определенным образом смещены относительно друг друга [20], с противоположной стороны располагались два полевых зеркала прямоугольной формы. На верхней платформе 2 прибора были установлены блок ДЛ, реперный канал 1, оптическая система для ввода излучения ДЛ в многопроходную кювету (согласующая оптика), клапан для откачки и напуска газа (другой такой же клапан расположен на дне кожуха 3 аналитической кюветы), а также разъемы для подключения электронных кабелей. Кожух 3 кюветы герметично крепился к верхней платформе. Для увеличения жесткости конструкции к съемному дну кожуха также герметично крепились несущие стержни многопроходной кюветы. Герметичный кожух, однако, применялся только для калибровки системы при заполнении ее калиброванной смесью метан – воздух или метан – азот. При измерениях герметичный кожух заменялся на кожух с отверстиями, закрытыми мелкоячеистой сеткой, позволяющей окружающему воздуху попадать внутрь кюветы, но отсекающей капли дождя. В ряде случаев, при хорошей погоде, полевые измерения проводились вообще без кожуха.

Оптическая система прибора условно состоит из трех частей: матричной многопроходной системы Чернина, согласующей оптики для этой системы и оптической системы реперного канала. Излучение от ДЛ проходило че-

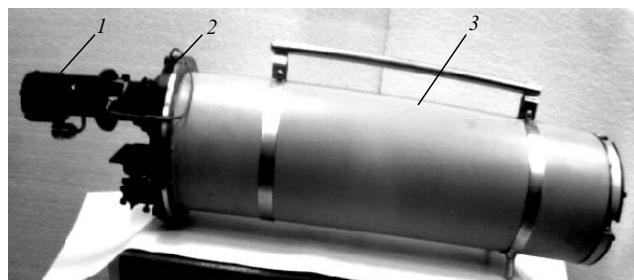


Рис.2. Оптическая часть прибора в сборе: 1 – реперный канал; 2 – верхняя платформа с ДЛ, согласующей оптикой и другими элементами; 3 – аналитическая кювета в герметичном кожухе.

рез линзу и систему из трех плоских зеркал и направлялось внутрь многопроходной кюветы через стеклянное окно. Согласующая оптика многопроходной кюветы была рассчитана таким образом, чтобы согласовать апертуру излучения от ДЛ (порядка  $30^\circ$ ) с апертурой первого зеркального объектива ( $6^\circ$ ). С помощью согласующей оптики излучение ДЛ фокусировалось в плоскости полевых зеркал на входе многопроходной системы и заполняло первый из объективов системы. Излучение от ДЛ, отраженное светоделителем, фокусировалось сферическим зеркалом на приемную площадку фотодиода, при этом дважды проходя через реперную кювету.

Ход лучей в четырехобъективной матричной многопроходной системе Чернина приведен в [20]. В этой системе входной луч претерпевает последовательные отражения на четырех объективах и двух полевых зеркалах, перебрасывающих изображение источника на новые строки. В результате на полевых зеркалах образуется матрица из  $m \times n$  точек фокусировки излучения, где  $m$  – число строк,  $n$  – число столбцов в матрице. Число проходов в такой системе рассчитывается по формуле

$$N = (m - 1)(4n - 2). \quad (1)$$

При  $m = 6$  и  $n = 5$  число проходов  $N = 90$  и общая длина оптического пути составляет 45 м. В конце концов луч попадает на площадку фотодиода в месте выхода из системы. Характерными особенностями этой системы являются виброустойчивость и удобство настройки на разное число проходов. В многопроходной системе детектора метана были использованы зеркала с напылением меди и диэлектрическим покрытием на диапазон 1.3–1.7 мкм и с защитным покрытием из  $ZrO_2$ . Коэффициент отражения зеркал на длине волны 1.65 мкм составлял 0.981. Как известно, величина поглощения детектируемого газа пропорциональна длине оптического пути и, следовательно, числу проходов. В то же время при чрезмерном увеличении числа отражений сигнал на выходе многопроходной кюветы падает, что приводит к уменьшению отношения сигнал/шум. Можно показать, что в общем случае зависящее от коэффициента отражения зеркал  $R$  системы оптимальное число проходов

$$N_0 = -1/\ln R + N_n, \quad (2)$$

где  $N_n$  – увеличение числа проходов, необходимое для компенсации шумов диодного лазера, оптических шумов, обусловленных в основном интерференционными эффектами, шумов фотоприемника, связанных с засветкой, и шумов темнового тока фотоприемника. Первый член в правой части формулы (2) для данного коэффициента отражения составляет 52, второй член, оцененный исходя из определенных экспериментально шумов лазера и приемника, равен 150, что в сумме составляет 202. Тем не менее было выбрано меньшее число проходов, а именно 90 (матрица  $6 \times 5$ ). Этот выбор был обусловлен тем, что указанный максимум для оптимального числа проходов является достаточно плавным, а увеличение числа проходов снижает виброустойчивость системы и увеличивает трудности при ее настройке. В итоге потери в многопроходной кювете составили 82 %, что представлялось приемлемым.

## 4. Электроника и программа управления прибором

Управление блоком ДЛ осуществлялось посредством платы NI-DAQ и ИМ (см. рис.1). Многофункциональная плата NI-DAQ содержит два выходных канала (цифро-аналоговые преобразователи (ЦАП)), входной канал (аналого-цифровой преобразователь (АЦП)), мультиплексор, который позволяет попеременно работать с 16 входами, таймер и буферную память. Два ЦАПа использовались для управления питанием лазера и элемента Пельтье; на АЦП подавались сигналы с фотоприемника реперного канала (вход 1), фотоприемника аналитического канала (вход 2), а также с датчика температуры (вход 3). Максимальная частота обработки данных для платы PCI-MIO-16E1 составляла 1.25 МГц, однако реальная максимальная частота обработки с учетом сложности программы не превышала 500 кГц. При этом частота измерений в собственно аналитическом канале, с учетом необходимости измерений в реперном канале и измерений температуры, составляла 166 кГц.

Питание ДЛ осуществлялось пугами импульсов трапециевидной формы, записанных в буферной памяти платы NI-DAQ, которые генерировались при помощи программы управления. Первоначально параметры импульсов задавались такими, чтобы обеспечить оптимальный режим генерации ДЛ и достаточное для обработки сигналов число точек в импульсе (200 – 1000). Цуговой режим обработки, включающий в себя от 20 до 200 импульсов, был выбран для того, чтобы обработку сигналов производить по импульсам, усредненным за каждый цуг, в течение времени между цугами. Отметим, что понятие цугового режима достаточно условно, поскольку лазер генерировал непрерывную последовательность импульсов, и относится скорее к методу обработки сигнала. С выхода ЦАПа сигнал поступал в ИМ, где усиливался и преобразовывался в токовые импульсы, питающие ДЛ.

Для управления температурой ДЛ в ИМ измерялось сопротивление термистора и осуществлялось «преобразование» сигнала в напряжение, которое подавалось на вход 3 АЦП (см. рис.1). Из разности заданной в программе управления и текущей температур формировался сигнал, подаваемый на вход второго ЦАПа платы NI-DAQ. Сигнал с выхода этого ЦАПа усиливался в ИМ и управлял током элемента Пельтье, на котором был установлен ДЛ. Режим стабилизации температуры формировался с учетом пропорциональной, интегральной и дифференциальной компонент управляющего сигнала термистора так, чтобы режим выхода температуры на заданное значение был апериодическим. Стабилизированную температуру ДЛ, можно было с помощью компьютера осуществить и другие режимы управления элементом Пельтье, например режим стабилизации положения линии поглощения метана в импульсе реперного канала. В этом режиме программа определяла положение центра линии в импульсе и управляла током элемента Пельтье для удержания центра линии в выбранном положении.

Программа управления детектором метана была написана в программном обеспечении LabVIEW, версия 5.0, работающем в среде Windows-95 (98, NT). Программа включала в себя 65 модулей, объединенных в библиотеку, и осуществляла управление режимами работы прибора и обращение к другим программным моду-

лям. Панель программы управления включала в себя ряд блоков: блок управления параметрами токовых импульсов, питающих ДЛ, а также блоки управления режимами стабилизации температуры ДЛ.

Обработка сигналов с фотоприемников производилась синхронно с генерацией импульсов лазера. В центре панели программы управления находился экран, на который выводились принимаемые платой NI-DAQ импульсные сигналы с реперного и аналитического каналов, усредненные за один пуг генерации лазера. При этом в реперном канале наблюдалась линия поглощения метана. Относительная интенсивность линии поглощения (отношение величины поглощения в центре линии к общей интенсивности прошедшего излучения вне линии) составляла 0.15 и была пропорциональна концентрации метана в кювете реперного канала (10 %), длине ячейки (4.5 см), а также доле моды, в которой наблюдалась линия (45 %). Выбор 10 %-ной концентрации метана в реперном канале (а не 100 %-ной) был обусловлен тем, что коэффициенты уширения линии для смесей метан – метан и метан – воздух различны и форма линии метана 100 %-ной концентрации значительно отличается от формы линии метана, сильно разбавленного воздухом. При фоновой концентрации метана в атмосфере (1.6 ppm) и длине оптического пути в многопроходной кювете 45 м поглощение в аналитическом канале составляло  $2 \times 10^{-3}$ .

Для вычисления концентрации метана в аналитическом канале производилось трехкаскадное дифференцирование сигналов (эквивалентное взятию третьей производной) с усреднением высоких частот. Результат выводился в виде графика на панель программы управления. Далее вычислялся коэффициент корреляции  $K$ , который мы определяем следующим образом:

$$K = \sum_{i=a}^b A(i)R(i). \quad (3)$$

Здесь  $A(i)$  и  $R(i)$  – продифференцированные сигналы в аналитическом и реперном каналах в точках  $i$  соответственно;  $a$  и  $b$  – начало и конец суммирования в пределах длительности усредненного импульса, задаваемые оператором при настройке программы. Коэффициент  $K$  пропорционален концентрации метана  $C$  в аналитическом канале, которая вычислялась по формуле

$$C = K(C_0 L_0 / L) R, \quad (4)$$

где  $C_0$  – объемная концентрация метана в реперном канале (в ppm);  $L_0$  и  $L$  – длины оптических путей в реперном и аналитическом каналах соответственно;  $R$  – калибровочный фактор, близкий к единице. Значения коэффициентов  $C_0$ ,  $L_0$ ,  $L$  и  $R$  задавались оператором при первоначальной настройке программы. Текущее значение концентрации метана  $C$  (в ppm) в аналитическом канале выводилось на главный экран панели управления как функция времени, а также записывалось в память компьютера.

Описанная выше процедура определения концентрации метана содержит систематическую ошибку, связанную с тем, что при отсутствии метана в аналитической кювете вычисляемый коэффициент корреляции  $K$  может не равняться нулю. Это прежде всего связано с наличием интерференции в оптической системе, а также с перескоками мод в излучении лазера, характерными для ДЛ с

резонатором Фабри – Перо. Такая систематическая ошибка в нашем случае не превышала 0.5 ppm. Для ее устранения в программе была осуществлена специальная процедура. Она заключалась в том, что при нулевой концентрации метана в аналитической кювете (при откачке или напуске буферного газа) оператор фиксировал обработанный массив данных аналитического канала и записывал базовую линию. В дальнейшем концентрация метана вычислялась по разности между текущим сигналом и зафиксированной базовой линией. Оговоримся, что данный подход не является кардинальным решением проблемы, поскольку с течением времени вид базовой линии может меняться и в этом случае требуется новая калибровка прибора.

Во время измерений усреднение могло производиться по нескольким пугам лазерных импульсов, при этом соответственно увеличивалась длительность одного измерения. При описанной выше процедуре обработки сигналы в обоих каналах нормировались, а именно все значения импульса делились на одно из них – как правило, максимальное. В этом случае для обработки использовались относительные значения поглощения, и измеряемая прибором концентрация метана не зависела от величины сигналов на выходе фотоприемников, а значит, и от разъюстировки оптики, запыленности зеркал и т. д. Применяемые электроника и метод обработки сигналов позволяли детектировать линии с поглощением более  $5 \times 10^{-5}$ . Отметим, что величина, обратная последней, определяет и динамический диапазон измерения концентрации (0.02 – 12500 ppm). В реальности, однако, этот диапазон был несколько меньше (0.02 – 4000 ppm), поскольку с приближением к насыщению форма детектируемой линии искажалась и определяемые значения концентрации оказывались заниженными.

## 5. Определение технических параметров в лабораторных условиях

Технические параметры прибора определялись с помощью различных тестовых экспериментов, включающих в себя измерения, проводимые с калиброванными смесями метана и других газов для выявления чувствительности детектора метана и его селективности, а также долговременные измерения с целью выяснения стабильности работы детектора. На рис.3 приведен результат измерения концентрации метана в откачанной кювете

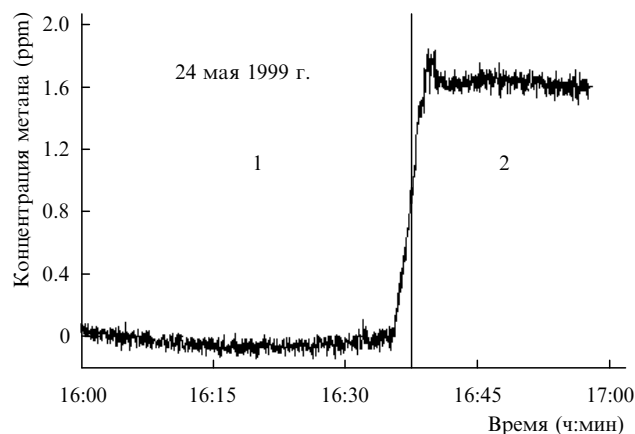


Рис.3. Концентрация метана в откачанной кювете (1) и при наличии атмосферного воздуха (2).

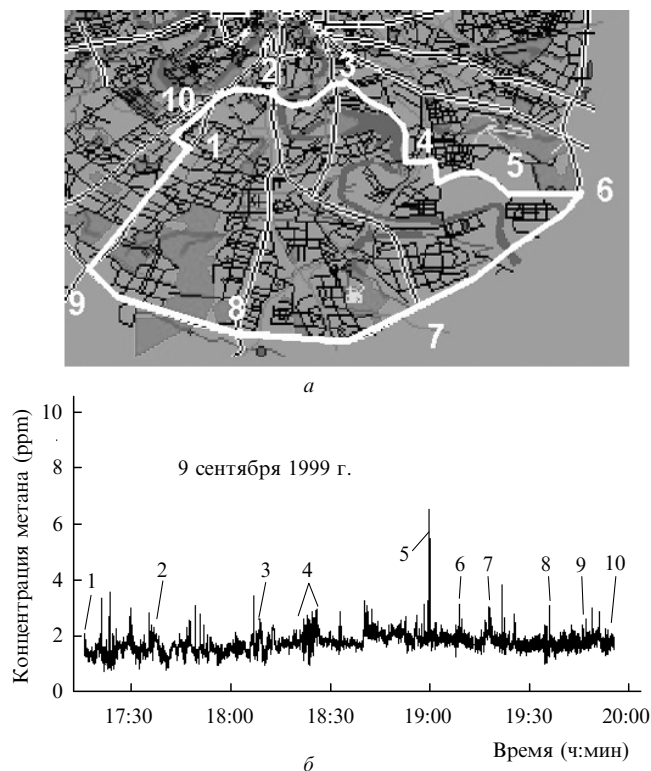


Рис.4. Маршрут следования автомобиля с детектором метана (1, 10 – Институт общей физики РАН, 2, 3, 6, 7, 8, 9 – перекрестки улиц, 4 – район разрушенного жилого дома в Печатниках, 5 – район локального выброса метана (поля аэрации)) (а) и концентрация метана в процессе движения по маршруту (б). Цифры на графике соответствуют цифрам на рис.4,а.

(область 1) и при ее заполнении атмосферным воздухом (область 2) при усреднении за 0.5 с. На основании результатов этого и других тестирований прибора были определены его основные технические параметры в лабораторных условиях:

- Пороговая чувствительность была равна 0.02 ppm.
- Дрейф показаний прибора при долговременной непрерывной работе в течение 10 ч не превышал 0.1 ppm при изменении температуры окружающей среды на 10 °С.
- Селективность детектора метана по отношению к  $\text{CO}_2$  составляла  $4 \times 10^5$ , к  $\text{CO}$  – более  $10^6$ , к  $\text{H}_2\text{O}$  –  $10^5$ , к пропану и бутану –  $2 \times 10^4$ .

## 6. Полевые измерения

Полевые измерения проводились на легковом автомобиле, на который был установлен прибор. При этом оптическая часть, включающая многопроходную кювету (с защитным кожухом или без него), лазер с согласующей оптикой и реперная кювета были закреплены на верхнем багажнике автомобиля, в то время как оператор с компьютером и монитором располагались внутри салона.

Питание прибора осуществлялось от автомобильной аккумуляторной батареи (12 В, 60 А·ч) через источник бесперебойного питания Back-UPS APS-600. Энергии аккумуляторной батареи хватало на 5–6 ч непрерывной работы прибора. Попытка использования бортового аккумулятора с подключенным генератором не увенчалась успехом вследствие сильного возрастания шума.

Первые испытания лабораторного оборудования, хорошо зарекомендовавшего себя в лабораторных усло-

виях, закончились неудачей. Вибрации оптической части, обусловленные работой двигателя и движением автомобиля, приводили к сильным наводкам и к увеличению шума до 10 ppm. Вследствие этого длительность импульса была сокращена до минимума, обусловленного возможностями электронного блока NI DAQ и необходимостью иметь по крайней мере 100 точек в импульсе для регистрации сигнала и обработки данных ( $100/(166 \text{ кГц}) = 600 \text{ мкс}$ ). Данная мера, а также установка оптической части прибора на демпфирующие прокладки из мягкой резины позволили избавиться от влияния низкочастотных помех, связанных, в основном, с вибрацией, и снизить шум до 0.5 ppm.

Регистрация концентрации метана производилась оператором при движении автомобиля по выбранному маршруту, которое происходило в обычном режиме (со скоростью 60–70 км/ч). Во время движения по городу оператор имел возможность ставить в файле, регистрирующем временную зависимость концентрации, временные метки, соответствующие перекресткам или другим легко идентифицируемым объектам, и делать соответствующую запись в лабораторном журнале. При обработке данных эти метки позволяли сопоставить наблюдаемые изменения концентрации метана с реальным местом нахождения автомобиля.

Один из примеров такой регистрации приведен на рис.4. На рис.4,а представлена карта Москвы с обозначением маршрута следования (белая линия). На рис.4,б показана концентрация метана, цифры на графике соответствуют местоположению соответствующих меток на карте. Резкие пики на рис.4,б показывают увеличение концентрации метана на перекрестках, когда стоящий перед автомобилем начинал движение после остановки перед светофором. При разгоне автомобиля содержание углеводородов в выхлопе двигателя, в том числе метана, увеличивалось, что было зарегистрировано прибором.

Максимальная зарегистрированная концентрация метана составила 6.5 ppm (точка 5 на графике). Территориально эта точка соответствует полям аэрации, на которых находились вкопанные в землю трубы для отвода метана, возникающего в результате процессов гниения. По-видимому, увеличение концентрации метана связано с проездом автомобиля мимо одной из таких труб.

Среднеквадратичное отклонение в описываемом случае было оценено в 0.1 ppm. Однако при быстром дви-

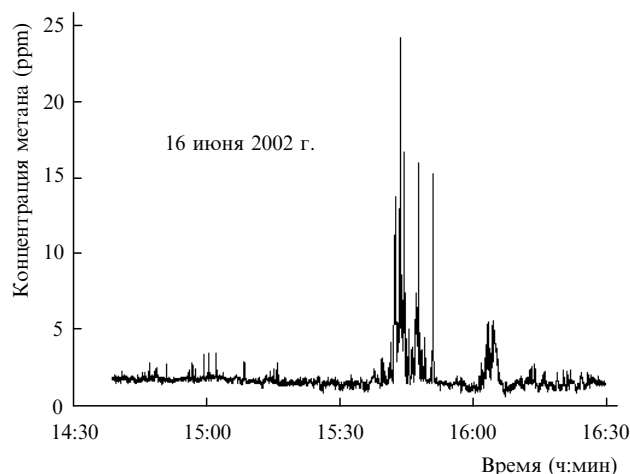


Рис.5. Фрагмент записи концентрации метана при нахождении автомобиля вблизи автозаправочной станции.

жении автомобиля, когда размер облака повышенного содержания метана может быть сопоставим с пробегом автомашины за время одного измерения ( $20 \text{ м/с} \times 0.4 \text{ с} = 8 \text{ м}$ ), правильнее было бы рассматривать реальную амплитуду шумовой дорожки: от максимума до минимума. В этом случае значение шума следует оценить в 0.6 ppm.

На рис.5 представлен фрагмент результатов измерений, полученных в процессе проведения замеров на одной из газовых (метановых) автозаправочных станций, расположенных на Московской кольцевой автодороге (44-й км МКАД). Шумовая дорожка до момента времени 15 ч. 40 мин. соответствует подъезду автомобиля к станции. Увеличение содержания метана вплоть до 35 ppm связано с остановкой автомобиля в непосредственной близости от автозаправочной станции (менее 15 м). Переменный характер концентрации (от повышенного содержания до фоновых значений) вызван, скорее всего, изменением направления ветра в момент регистрации. При расположении прибора с подветренной стороны от станции он регистрировал повышение концентрации метана, при изменении направления ветра показания возвращались к фоновым. К сожалению, запись скорости ветра и его направления не производилась. Пики в левой части рис.5, как и в предыдущем случае, можно соотнести с регистрацией выхлопа идущего впереди автомобиля.

## 7. Заключение

Таким образом, описываемый прибор способен достаточно уверенно регистрировать утечки метана. К недостаткам прибора следует отнести необходимость иметь на борту автомобиля относительно высокое напряжение (220 В) для питания компьютера и монитора, а также необходимость периодической подстройки многопроходной кюветы. Достоинства детектора – его высокая чувствительность, позволяющая проводить измерения на фоновом уровне, и высокая селективность. На

базе данного прибора можно также создать детекторы других экологически опасных газов; кроме того, применение волоконной оптики делает возможным одновременное детектирование нескольких газовых составляющих при использовании одной многопроходной кюветы.

1. Nelson D.D., Shorter J.H., McManus J.B., Zahniser M.S. *Appl. Phys. B*, **75**, 343 (2002).
2. Nadezhdinskii A.I., Prokhorov A.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1724** (1992).
3. Schiff H.I., Mackey G.I., Nadler S.D. *Inf. Phys. Technol.*, **37**, 39 (1996).
4. Stanton A.C., Bomse D.S., Silver J.A., Hovde D.C., Oh D.B. *Monitoring of gaseous pollutants by tunable diode lasers* (Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1991, p. 31).
5. Webster C.R., May R.D., Trimble C.A., Chave R.G., Kendall J. *Appl. Opt.*, **33**, 454 (1994).
6. Smith M.W. *Appl. Opt.*, **36**, 4285 (1997).
7. Loewenstein M., Host H., Grose J., Eilers J., Lynch D., Jensen S., Marmie J. *Spectrochimica Acta A*, **58**, 2329 (2002).
8. Richard E.C., Kelly K.K., Winkler R.H., Wilson R., Thompson T.L., McLaughlin R.J., Schmeltekopf A.L., Tuck A.F. *Appl. Phys. B*, **75**, 183 (2002).
9. D'Amato F., Mazzinghi P., Castagnoli F. *Appl. Phys. B*, **75**, 195 (2002).
10. Sussmann R., Schafer K. *Appl. Opt.*, **36**, 735 (1997).
11. Jacob D., Tran N.H., Bretenaker F., Le Floch A. *Appl. Opt.*, **3**, 3261 (1994).
12. Silverira J.P., Grasdepot F. *Inf. Phys. Technol.*, **37**, 143 (1994).
13. Chou S., Baer D.S., Hanson R.K. *Appl. Opt.*, **36**, 3288 (1997).
14. Mihalcea R.M., Baer D.S., Hanson R.K. *Appl. Opt.*, **36**, 8745 (1997).
15. Nadezhdinskii A., Berezin A., Chernin S., Ershov O., Kutnyak V. *Spectrochimica Acta A*, **55**, 2083 (1999).
16. Vicet D., Yarekha A., Perona A., Rouillard Y., Gaillard S., Baranov A.N. *Spectrochimica Acta A*, **58**, 2405 (2002).
17. White J.U. *J. Opt. Soc. Am.*, **32**, 285 (1942).
18. Herriot D.R., Kogelnic H., Kompfner R. *Appl. Opt.*, **3**, 523 (1964).
19. Wiesen P., Kleffmann J., Kurtenbach R., Becker K.H. *Inf. Phys. Technol.*, **37**, 75 (1994).
20. Chernin S.M., Barskaya E.G. *Appl. Opt.*, **30**, 51 (1991).