

# Измерение концентрации формальдегида $\text{H}_2\text{CO}$ в воздухе с помощью диодных лазеров с вертикальным резонатором

В.Я.Заславский, А.И.Надеждинский, Я.Я.Понуровский, С.М.Чернин

*Создан двухканальный спектрометр-газоанализатор на основе диодного лазера с вертикальным резонатором (VCSEL) ( $\lambda \sim 1.79$  мкм) и многопроходной кюветы (полная оптическая длина 39 м) для исследования спектров поглощения и измерения фоновой концентрации формальдегида. Получены спектры поглощения высокого разрешения формальдегида в диапазоне генерации VCSEL ( $\lambda \sim 1.79$  мкм). Проведена оценка предельной чувствительности газоанализатора при измерении фоновой концентрации  $\text{H}_2\text{CO}$ .*

**Ключевые слова:** диодный лазер, температурная стабилизация, модуляция, подавление интерференционных шумов, корреляционная обработка.

## 1. Введение

Измерение концентрации формальдегида ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) является чрезвычайно важной задачей и обусловлено широким применением его в химической промышленности, при производстве строительных материалов, в медицине и в других областях. Попав в организм, формальдегид оказывает общетоксическое действие, обладая при этом раздражающим, аллергенным и канцерогенным свойствами. По данным Всемирной организации здравоохранения формальдегид признан канцерогеном [1]. В природе формальдегид участвует в глобальных процессах: в результате фотохимических процессов в атмосфере, в том числе и в верхних ее слоях, он образуется в реакции гидроксид-радикала ОН и метана  $\text{CH}_4$  и далее под действием света диссоциирует, создавая свободные радикалы.

Предельная допустимая среднесуточная концентрация формальдегида в атмосфере составляет 0.5 ppm, а его фоновая концентрация – не более 8 ppb. Измерения фоновой концентрации формальдегида методами диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) представляются перспективными, поскольку эти методы обеспечивают высокую чувствительность измерений, а приборы на основе диодных лазеров (ДЛ) ближнего ИК диапазона обладают высоким быстродействием в сочетании с компактностью и мобильностью. Основой диодного лазерного детектирования молекул является наличие спектральных линий поглощения в области генерации ДЛ. Данные о тонкой колебательно-вращательной структуре спектров поглощения формальдегида в ближней ИК области (1–2 мкм) весьма скудны, а в спектральной базе данных HITRAN-2008 приводятся спектры только для среднего диапазона (3–12 мкм) [2, 3]. В связи с этим исследования спектров поглощения формальдегида в ближней ИК области ( $\lambda \sim 1.8$  мкм) методами ДЛС представляют одновременно на-

учный и практический интерес. Измерение концентрации  $\text{H}_2\text{CO}$  в средней ИК области спектра требует применения криогенной техники и специальной ИК оптики. Это значительно усложняет и удорожает газоанализаторы, а практическое применение таких приборов ограничивается их большими габаритами, высоким энергопотреблением [4, 5] и большой стоимостью. Поэтому мы исследовали возможность создания компактного газоанализатора для измерения фоновых концентраций формальдегида в ближней ИК области, для чего использовали диодный лазер с вертикальным резонатором (VCSEL), генерирующий в области  $\lambda = 1.79$  мкм.

## 2. Экспериментальная установка

На рис.1 представлены схема и фотография двухканального диодного лазерного спектрометра для исследования спектров поглощения и измерения концентрации  $\text{H}_2\text{CO}$  в ближней ИК области. Излучение ДЛ с помощью оптического делителя направляется в аналитический и опорный каналы.

В аналитическом канале в зависимости от задачи использовалась обычная оптическая кювета длиной 2 м или многопроходная вакуумированная кювета с базовой длиной 25 см и полной оптической длиной 39 м. В опорном канале помещался интерферометр Фабри–Перо с областью свободной дисперсии  $0.04983 \text{ см}^{-1}$ , предназначенный для линейризации частотной шкалы спектров. В этом канале предусматривалась также установка реперной кюветы с метаном при пониженном давлении для температурной стабилизации кристалла ДЛ по линии поглощения реперного газа и абсолютной привязки частотной шкалы спектров. В качестве источника формальдегида использовался его 40 %-ный водный раствор – формалин. Управление ДЛ-спектрометром осуществлялось с помощью электронного блока, сопряженного с 16-рядной платой ввода/вывода NI PCI-6052E. Частота дискретизации платы составляла 330 кГц. Программа управления ДЛ-спектрометром и обработки сигналов написана в среде графического программирования LabView 9.0 и с использованием драйверов NI DAQ 8.2.

В.Я.Заславский, А.И.Надеждинский, Я.Я.Понуровский, С.М.Чернин.  
Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991  
Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: jak@nsc.gpi.ru

Поступила в редакцию 28 сентября 2010 г.

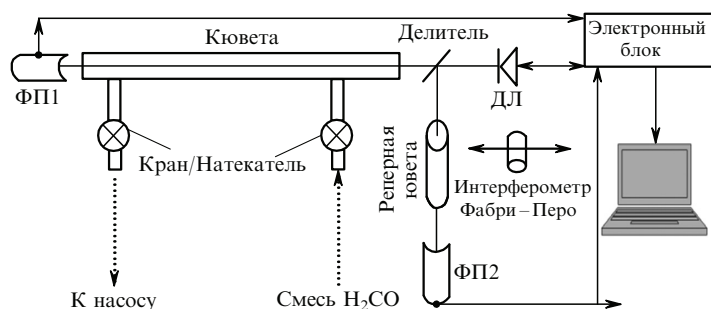


Рис.1. Схема и фотография двухканального ДЛ-спектрометра:

ФП1 и ФП2 – фотоприемники с предусилителями аналитического и опорного каналов; кран и натекатель – элементы вакуумной системы для откачки и напуска газовой смеси.

**Диодный лазер.** В качестве источника излучения использовался VCSEL-диод VL-1790-1-SP-C-C5 (Vertilas, Германия) [6]. В отличие от традиционных ДЛ, в которых зеркала резонатора, являющиеся торцевыми гранями кристалла, находятся в плоскостях, перпендикулярных плоскости р–n-перехода, в этом типе лазеров ось резонатора со специально созданными диэлектрическими эпитаксиальными зеркалами расположена вертикально. При эффективной длине активной области 1–5 мкм частотный диапазон перестройки ДЛ может превышать  $20 \text{ см}^{-1}$ . Основные характеристики лазера при температуре диода  $25^\circ\text{C}$  приведены ниже.

Мощность излучения (мВт) .....	0.6
Длина волны (нм) .....	1790
Пороговый ток (мА) .....	0.9
Максимальный ток (мА) .....	15
Максимальная область перестройки (нм) .....	3
Ширина линии генерации (МГц) .....	30
Коэффициент токовой перестройки	
$\Delta\lambda/\Delta I$ (нм/мА) .....	0.7
Коэффициент температурной перестройки	
$\Delta\lambda/\Delta T$ (нм/ $^\circ\text{C}$ ) .....	0.11
Угловая расходимость пучка (град) .....	20

Накачка ДЛ осуществлялась импульсами тока трапециевидной формы: длительность импульса  $\tau \sim 1 - 3 \text{ мс}$ , частота следования импульсов 200 Гц. Максимальное значение тока накачки не превышало 4 мА. Перестройка частоты излучения ДЛ происходила за счет изменения показателя преломления активной области лазерного кристалла в момент прохождения через него импульса тока накачки. При указанных параметрах тока накачки ДЛ перестройка частоты  $\delta\nu$  достигала  $\sim 6 \text{ см}^{-1}$ . Температурная стабилизация циклов сканирования частоты излучения ДЛ проводилась с помощью встроенных в модуль ДЛ термоэлемента Пельтье и термодатчика. Использовались пропорционально-интегральный закон терморегулирования, а также дополнительный режим термостабилизации по линии поглощения реперного газа. Все это обеспечивало температурную стабилизацию кристалла ДЛ на уровне  $2 \times 10^{-5}^\circ\text{C}$ .

**Фотоприемники.** Фотоприемниками служили InGaAs-фотодиоды G8371 (Hamamatsu, Япония) [7] с диаметром активной площадки 1 мм, в которые встроены термоэлемент Пельтье и термистор. Обнаружительная способность диодов  $D^* \sim 2 \times 10^{12} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ , спектральный отклик в области генерации лазера  $S = 1.07 \text{ А/Вт}$ . Сигналы от фотоприемников подавались на предусилители с

полосой пропускания 67 кГц и коэффициентом преобразования 20 В/мА.

### 3. Спектры поглощения H<sub>2</sub>CO в диапазоне перестройки ДЛ

В области генерации ДЛ находятся колебательно-вращательные линии H<sub>2</sub>CO, принадлежащие полосам обертонов и составных частот колебаний молекулы. Наиболее интенсивной в этом диапазоне является полоса  $2\nu_5$  [2]. В область перестройки ДЛ попадают линии Р-ветви этой полосы.

Для записи спектров формальдегида использовалась кювета длиной 200 см. Давление в кювете измерялось датчиком давления Elemer (диапазон измерения 0–100 кПа, погрешность 0.2%). Температура контролировалась термодатчиком. Для устранения интерференции применялись клиновидные окна из CaF<sub>2</sub> с углом клина  $10'$ . Перед записью спектра кювета и сосуд, содержащий формалин, откачивались и обезгаживались, а затем с помощью натекателя в кювету запускались пары воды и формальдегида. Полное давление газовой смеси в кювете при температуре  $23^\circ\text{C}$  поддерживалось на уровне 10–16 Тор, что обеспечивало запись узких, не уширенных линий поглощения H<sub>2</sub>CO и H<sub>2</sub>O.

Для линеаризации частотной шкалы спектров в опорный канал устанавливался интерферометр Фабри–Перо. Перевод временной шкалы спектра в ее частотный аналог осуществлялся с помощью процедуры кубического сплайна по максимумам пропускания эталона Фабри–Перо при известной свободной дисперсии последнего ( $0.04973 \text{ см}^{-1}$ ). Абсолютная привязка шкалы проводилась по частотам хорошо известных линий поглощения воды. Частоты этих линий брались из базы спектральных данных HITRAN-2008.

При непрерывном сканировании частоты генерации путем изменения температуры кристалла ДЛ в диапазоне  $4 - 50^\circ\text{C}$  и фиксированных значениях токов накачки был получен обзорный спектр поглощения высокого разрешения паров формальдегида. На рис.2,а представлен спектр поглощения с сильными линиями паров воды, являющимися частотными реперами. Видно, что в области перестройки ДЛ спектры поглощения H<sub>2</sub>CO имеют сложную колебательно-вращательную структуру, причем коэффициент поглощения не превышает 0.02. Относительная погрешность измерения частоты была менее  $0.0004 \text{ см}^{-1}$  и определялась нестабильностью температуры ДЛ и точностью нахождения положений максимумов пиков поглощения частотных реперов эталона Фабри–

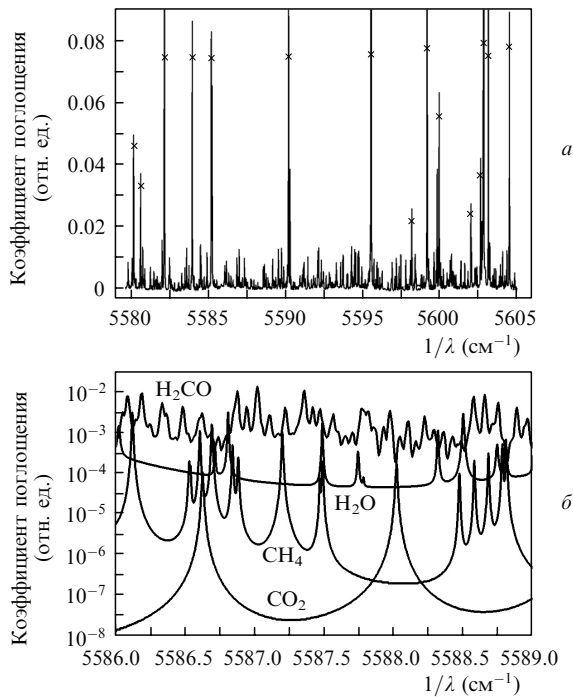


Рис.2. Обзорный спектр поглощения высокого разрешения паров формальдегида, полученный с использованием VCSEL-ДЛ (а), а также модельные спектры молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  в воздухе и типичный спектр паров формальдегида (б). Линии паров воды отмечены крестиками.

Перо. Абсолютная погрешность шкалы частот задавалась точностью определения центров линий  $\text{H}_2\text{O}$ , приведенной в базе данных HITRAN-2008. Для измерения фоновых концентраций формальдегида была выбрана спектральная аналитическая область  $5586 - 5589 \text{ см}^{-1}$  (рис.2,б), в которой влияние интерферирующих линий атмосферных газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  было минимальным. Модельные спектры молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в воздухе рассчитывались при следующих условиях: оптическая длина 39 м, полное давление 25 Тор, содержание паров воды 1 %, углекислого газа 0.03 % и метана 1.5 ppm. Спектральные параметры линий взяты из базы данных HITRAN-2008. Спектры рассчитывались с использованием процедуры Line by Line и контура Фойгта [8].

#### 4. Модуляционный режим генерации ДЛ при регистрации слабого поглощения

При регистрации слабых линий поглощения (коэффициент поглощения менее  $\sim 10^{-4}$ ) методами ДЛС используется алгоритм, который включает в себя, помимо традиционной методики накопления регистрируемого сигнала и его последующей фильтрации, задание специальной формы импульса тока накачки, позволяющей минимизировать фликерную компоненту шума приемно-регистрирующего тракта и временной дрейф базовой линии.

Применялся двухимпульсный режим накачки лазера. При этом один импульс обеспечивал частотную привязку к ближайшему дуплету линии воды для термостабилизации лазера, а второй использовался при регистрации спектров поглощения формальдегида. Амплитуды и наклоны фронтов импульсов тока регулировались независимо, что позволяло прецизионно менять величину тока накачки и частотную перестройку в каждом импульсе.

Частота следования импульсов была равна 200 Гц, а их длительность варьировалась в диапазоне 1 – 5 мс.

Каждый импульс тока накачки ДЛ модулировался по амплитуде с частотой, равной частоте дискретизации платы NI PCI-6052E. Частота пропускания предусилителей составляла 60 кГц. Глубина модуляции подбиралась такой, чтобы обеспечить сдвиг частоты генерации на полуширину линий поглощения формальдегида и получить максимальный контраст поглощения. В дальнейшем проводилась математическая обработка амплитудно-модулированных сигналов, включающая в себя следующие этапы:

1. Логарифмирование частотно сдвинутых компонент сигналов в соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера и получение эффективных первых производных по времени.

2. Автокорреляционная свертка производных реперного сигнала и кросс-корреляционная свертка реперного сигнала с аналитическим. Эта процедура обеспечивает дополнительную фильтрацию полезного сигнала, искаженного помехой.

3. Линейная подгонка кросс-корреляционной функции по автокорреляционной и нахождение коэффициента совпадения функций. Концентрация исследуемого газа  $C$  пропорциональна коэффициенту совпадения  $\alpha$  и определяется по формуле

$$C = \frac{\alpha p_r l_r}{p_a l_a} 10^6, \quad (1)$$

где концентрация  $C$  взята в ppm;  $p_r, p_a$  – давления газов в реперной и аналитической кюветках;  $l_r, l_a$  – их оптические длины.

В качестве примера на рис.3 показана форма импульса тока накачки ДЛ и автокорреляционная функция реперного сигнала.

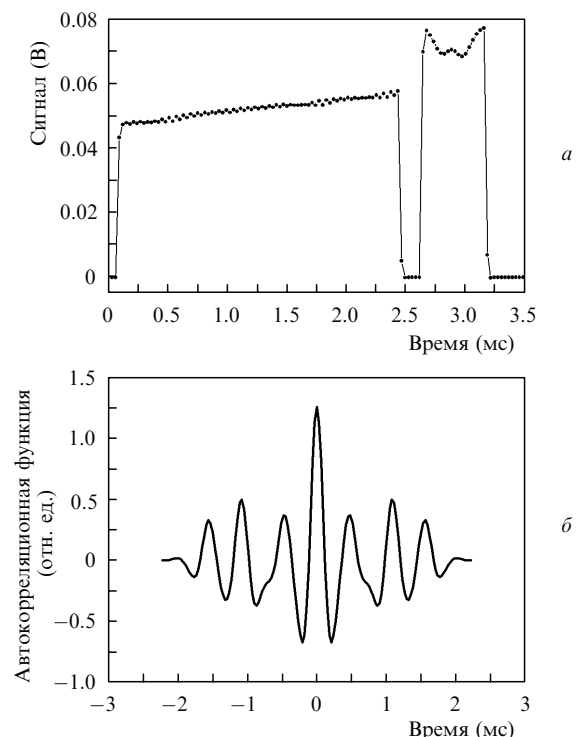


Рис.3. Форма импульса тока накачки ДЛ (а) и автокорреляционная функция реперного сигнала (б).

## 5. Исследование шумовых характеристик ДЛ-спектрометра

При исследовании шумов оптоэлектронного тракта аналитического канала наибольшее внимание уделялось нахождению источников шумов, обусловленных интерференцией лазерного излучения на отражающих и рассеивающих поверхностях зеркал и окнах многопроходной матричной кюветы. В силу особенностей формирования изображений на зеркалах и объективах многопроходной кюветы (рис.4), а также из-за неидеальности зеркальных поверхностей всегда имеется остаточная интерференция или «бахрома» [9], приводящая к появлению шумов, ограничивающих чувствительность прибора. С помощью специально разработанных программ были определены источники интерференционных помех.

На рис.5,а приведена зависимость амплитуды фурье-образа сигнала от расстояния  $L$  между лазером и источниками вторичного излучения, интерферирующего с основным излучением ДЛ в откачанной многопроходной кювете. Отчетливо виден широкий пик при  $L = 50$  см, видны также пики интерференции при  $L = 1 - 3$  см, 10 - 13 см, 20 и 30 см.

Для подавления интерференции был создан дополнительный широкополосный (2 - 30 МГц) источник - генератор напряжения, который подключался непосредственно к разьемам питания лазера. Результатом работы последнего являлась дополнительная модуляция тока накачки ДЛ белым шумом с небольшой амплитудой ( $I_{\text{noise}} \sim 0.02$  мА), что приводило к увеличению эффективной ширины линии генерации ДЛ и, следовательно, к уменьшению пространственной когерентности и интерференционных шумов. На рис.5,б виден результат при-

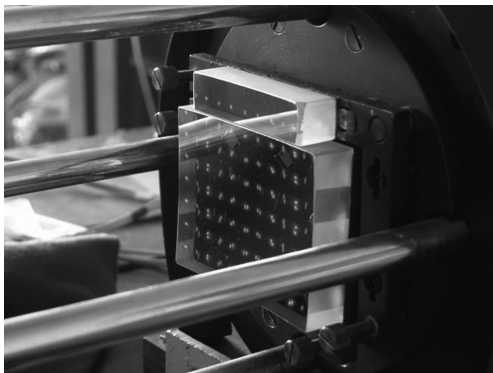
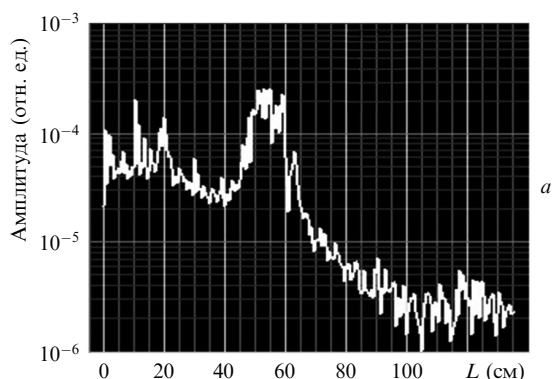


Рис.4. Блок зеркал многопроходной кюветы.



менения источника белого шума - значительное подавление интерференционных помех.

## 6. Определение минимального обнаружимого поглощения

Для определения минимального обнаружимого поглощения формальдегида с помощью ДЛ-спектрометра использовалась процедура расчета отклонения Аллана [10]. Она позволяет исследовать шумы оптоэлектронного тракта спектрометра во временной области и тем самым определить предел чувствительности спектрометра. Согласно этой процедуре, измеренный за время  $t$  массив концентраций  $C(n)$  (где  $n = 1, \dots, N$  - число элементов массива,  $t = N\tau$ ,  $\tau$  - время одного измерения концентрации прибором) разбивается на подмассивы с меньшей размерностью  $N/K$  ( $K = 1, \dots, N/2$ ). Тогда отклонение Аллана  $\sigma_A(K)$  задается следующей формулой:

$$\sigma_A(K) = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [C_K(n) - \overline{C_K(n)}]^2 \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где

$$C_K(n) = \frac{1}{\sqrt{2K}} \left[ \sum_{i=K(n+1)}^{K(n+2)} C(i) - \sum_{i=Kn}^{K(n+1)} C(i) \right].$$

Процедура расчета отклонения Аллана основывалась на формулах (2) и была «встроена» в головную программу управления ДЛ-спектрометром. Для получения массива  $C(n)$  в течение времени  $t$ , равного нескольким десяткам минут, проводились измерения концентрации формальдегида в пустой откачанной многопроходной кювете. С помощью этих измерений определялось минимальное обнаружимое поглощение  $\text{H}_2\text{CO}$ . Затем по формуле (2) вычислялась величина  $\sigma_A(K)$ . На рис.6 представлены результаты измерений отклонения Аллана в зависимости от времени усреднения. Видно, что минимальное обнаружимое поглощение в кювете достигает  $2 \times 10^{-7}$  при времени усреднения 3 с.

## 7. Результаты измерения концентрации $\text{H}_2\text{CO}$

Измерения проводились при различных концентрациях водных растворов  $\text{H}_2\text{CO}$  в режиме протока воздуха через многопроходную кювету при давлении  $25 \pm 0.1$  Тор (рис.7). Каждый «всплеск» на рис.7 - результат впрыскивания в кювету фонового количества формальдегида.

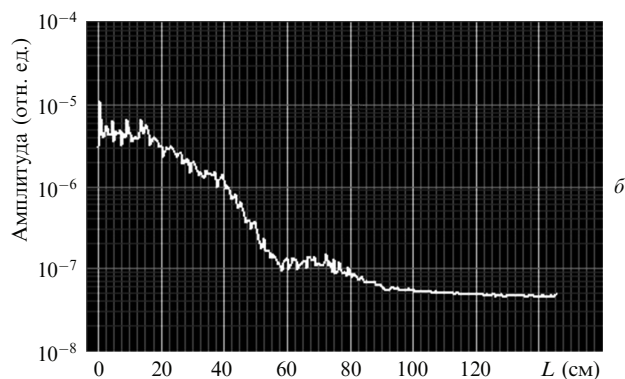


Рис.5. Зависимость амплитуды фурье-образа сигнала от расстояния между лазером и источниками вторичного излучения в откачанной многопроходной кювете (а) и результат подавления интерференции белым шумом (б).



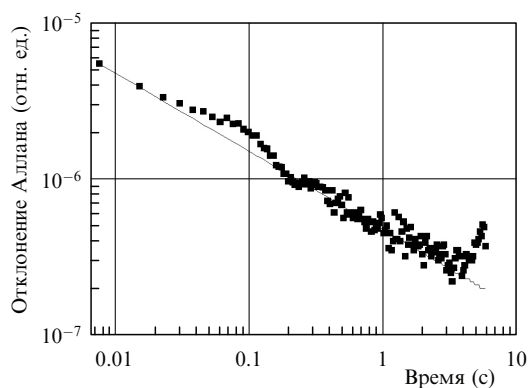
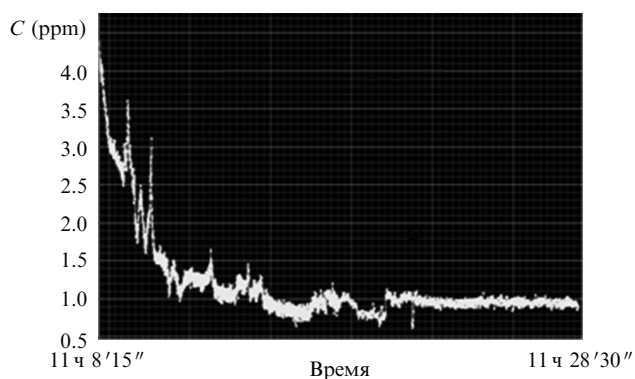


Рис.6. Отклонение Аллана в зависимости от времени усреднения.

Рис.7. Результаты измерения концентрации формальдегида  $C$  в реальном режиме времени.

Относительная погрешность измерения концентрации  $\text{H}_2\text{CO}$  была равна 17 ppb при времени усреднения 300 мс. Абсолютная погрешность измерений задавалась погрешностью определения сечений поглощения выбранных линий формальдегида и составляла 15 % [2].

## 8. Выводы

На основе VCSEL-диода и многопроходной кюветы создан двухканальный спектрометр для исследования спектров поглощения и измерения концентрации  $\text{H}_2\text{CO}$  в ближней ИК области.

Измерен обзорный спектр поглощения формальдегида в диапазоне температур 4 – 50 °С ( $5579 - 5605 \text{ см}^{-1}$ ) и выбрана аналитическая область детектирования  $\text{H}_2\text{CO}$ , где влияние «интерферирующих» линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  минимально.

Разработано программное обеспечение в среде LabView 9.0 для управления газоанализатором, сбора и обработки результатов измерений. Исследованы различные источники шумов оптоэлектронного тракта газоанализатора, выбраны оптимальные способы и режимы их подавления.

Проведены измерения концентрации формальдегида в воздухе. Относительная погрешность измерения концентрации  $\text{H}_2\text{CO}$  составила 17 ppb при времени одного измерения 300 мс.

1. Fried A., McKeen S., Sewell S., Harder J., Henry B, Goldan P., Kuster W., Williams E., Baumann K., Shetter R., Cantrell C. *J. Geophys. Res.*, **102**, 6283 (1997).
2. <http://vpl.ipac.caltech.edu/spectra/H2CO>.
3. Rothman L.S. et al. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **110**, 533 (2009).
4. Mine Y., Melander N., Richter D., Lancaster D.G., Petrov K.P., Curl R.F., Tittel F.K. *Appl. Phys. B*, **65**, 771 (1997).
5. Lancaster D.G., Fied A., Wert B., Henry B., Tittel F.K. *Appl. Opt.*, **39** (24), 4436 (2000).
6. <http://www.vertilas.com/>.
7. <http://www.hamamatsu.com/>.
8. Nadezhdinskii A., Ponurovskii Ya. *Abstr. 7th Int. Conf. TDLS* (Zermat, Switzerland, 2009, p. 59).
9. Чернин С.М. *Многоходовые системы в оптике и спектроскопии* (М.: Физматлит, 2010, с. 157).
10. Alan D. *Proc. IEEE*, **54**, 221 (1966).