

В. Р. Козубовский
(СКБ средств аналитической техники, Ужгород)

ПРИБОРЫ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ ЛАЗЕРНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

The application of laser's sources of gas analysis devices is considered. The main attention concerns the absorption methods of analysis. It is shown, that application of laser sources opens the new possibility in sphere of gas analysis.

Исключительные возможности для оптических методов газового анализа открывает использование лазеров в качестве источника электромагнитного излучения. Преимущество лазеров по сравнению с обычными некогерентными источниками излучения трудно переоценить. Высокая монохроматичность излучения, малая расходимость луча, высокая спектральная плотность энергии излучения и другие уникальные характеристики лазеров открывают широкие перспективы их использования в спектральных методах газового анализа. Так, только с появлением лазеров стал возможен дистанционный контроль за качеством атмосферного воздуха, обладающий пространственным разрешением. Наличие перестраиваемых по частоте лазеров дает возможность эффективно использовать методы анализа многокомпонентных газовых смесей, основанных на резонансном комбинационном рассеянии света (РКРС) и когерентном антистоксовом рассеянии света (КАРС). Сравнение свойств излучения перестраиваемого лазера на органических соединениях и излучения абсолютно черного тела приведены в табл.1 [1].

Существуют три физических явления, наиболее часто используемых в оптических приборах газового анализа — абсорбция, флуоресценция и комбинационное рассеяние света. Рассмотрим их сущность.

При рассеянии света молекулами в спектре рассеянного излучения помимо релеевской линии (рассеяние без изменения частоты) и широкополосного спектра флуоресценции появляются очень узкие линии, частота которых явля-

Таблица 1

Свойства излучения перестраиваемого лазера на органических соединениях и излучения абсолютно черного тела (по [1])

Характеристика	Лазер на красителях	Черное тело 3000 °С + монохроматор
Выходная мощность	10^4 Вт	10^{-3} Вт
Ширина полосы излучения	1 МГц	30000 МГц
Спектральный диапазон	0,4—0,7 мкм	0,4—3 мкм
Угловая расходимость	$3 \cdot 10^{-4}$ ср	4 лср
Спектральная яркость для полосы шириной 1 МГц	$=10^4$ Вт / (см ² · МГц · ср)	$=10^{-8}$ Вт / (см ² · МГц · ср)
	Лазер = 10^{12} (ламп)!	

ется комбинацией частот падающего света и частот собственных нормальных колебаний молекулы. Такое рассеяние света называется комбинационным. Положение линий КРС в спектре индивидуально для каждой молекулы и определяется набором частот ее нормальных колебаний. Поэтому в отличие от абсорбционного и флуоресцентного методов, где полосы поглощения или флуоресценции часто перекрываются, линии КРС различных газовых компонентов достаточно четко разделены. Это свойство КРС приводит к очень важному преимуществу метода — возможности качественного и количественного анализа многокомпонентных смесей [2].

После открытия КРС и первого бурного периода развития спектроскопии КРС наступило долгое время затишья вплоть до появления лазерных источников возбуждения [3]. Поперечное сечение КРС на много порядков меньше поперечных сечений поглощения и флуоресценции (табл. 2) [4]. Поэтому слабые сигналы КРС при обычных некогерентных источниках возбуждения было трудно фиксировать в твердых телах и жидкостях, не говоря уже о газах. Создание же перестраиваемых по частоте лазеров дало возможность перейти к резонансному КРС (РКРС—линия возбуждения близка к линии поглощения анализируемого газа), а также к когерентному антистоксовому рассеянию света (КАРС— две частоты накачки ν_1 и ν_2 , одна из которых соответствует частоте мощного лазера, вторая — частоте перестраиваемого лазера, взаимодействуя с анализируемым газом, приводят к образованию нового когерентного излучения на частоте $\nu_a = 2\nu_1 - \nu_2$, причем разностная частота $\Omega = \nu_1 - \nu_2$ соответствует частоте комбинационно-активного перехода — частоте молекулярных колебаний) [5].

В настоящее время спонтанное КРС, РКРС, КАРС уже практически используются для анализа загрязнителей воздуха [6, 7].

Аналитическая информация в случае КРС извлекается из таких параметров, как интенсивность I линии спектра рассеяния и частоты стоксового сдвига $\Delta\nu$. Первый параметр несет информацию о количестве рассеивающих частиц, второй — о сорте этих частиц. Интенсивность линий КРС (рассеяние в полный телесный угол θ молекулами в 1 см^3 за 1 с) можно оценить с помощью формулы

$$I_0 = K I_0 \delta N \cdot [1 - \exp(-E_i / kT)] . \quad (1)$$

Таблица 2

Поперечные сечения основных оптических процессов (по [4])

Процесс	Поперечные сечения (типичные значения), см^2
КРС	$10^{-30} - 10^{-29}$
РКРС	$10^{-26} - 10^{-25}$
КАРС	$10^{-25} - 10^{-24}$
Абсорбция	$10^{-14} - 10^{-13}$ (для атомов)
	$10^{-17} - 10^{-15}$ (для молекул в УФ- и видимой областях)
	$10^{-19} - 10^{-17}$ (для молекул в ИК- областях)
Флуоресценция	$10^{-25} - 10^{-22}$ (электронные переходы)

Здесь K — константа; I_0 — интенсивность лазерного излучения; δ — сечение рассеяния $\delta = c(\nu_0 - \Delta\nu)^4$, где c — константа, ν_0 — частота возбуждающего излучения; N — число рассеивающих частиц; E_i — энергия колебательно-вращательных уровней; k — постоянная Больцмана; T — равновесная температура газа. Из (1) следует, что интенсивность линий КРС прямо пропорциональна интенсивности лазерного излучения, концентрации частиц и пропорциональна четвертой степени частоты лазера.

Интенсивность же линий КАРС можно оценить с помощью выражения

$$I = (4\pi\nu_a/c^2) \left| D\chi^{(3)} \right|^2 / n^4 I_1 I_2 I L^2 [\sin(\Delta k L/2) / \Delta k L/2]^2, \quad (2)$$

где ν_a — частота рассеянного излучения; c — скорость света; D — коэффициент; n — показатель преломления; I_1, I_2, I — интенсивность волн накачки и зондирования ν_1, ν_2, ν ; L — длина области когерентного взаимодействия лазерных потоков; $\chi^{(3)}$ — нелинейная восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)} \sim AN \cdot d\sigma/d\theta$; Δk — фазовая расстройка волн накачки.

Из формулы (2) видно, что интенсивность сигнала КАРС пропорциональна квадрату концентрации частиц, сечения рассеяния и состоит из когерентного фона, на котором наблюдаются комбинационные резонансы. При больших концентрациях интенсивность линий пропорциональна квадрату концентрации и обычно в 10^{10} раз (в газах) выше, чем в случае КРС. При низких концентрациях область линейной зависимости определяется суммарным вкладом резонансной и нерезонансной компонент.

На рис. 1 приведено сравнение спектра КАРС и спектра КРС раствора дифенилоктатетраена в бензоле [8]. При этом была достигнута чувствительность порядка 10^{-5} моля. Экспериментальные установки для наблюдения спек-

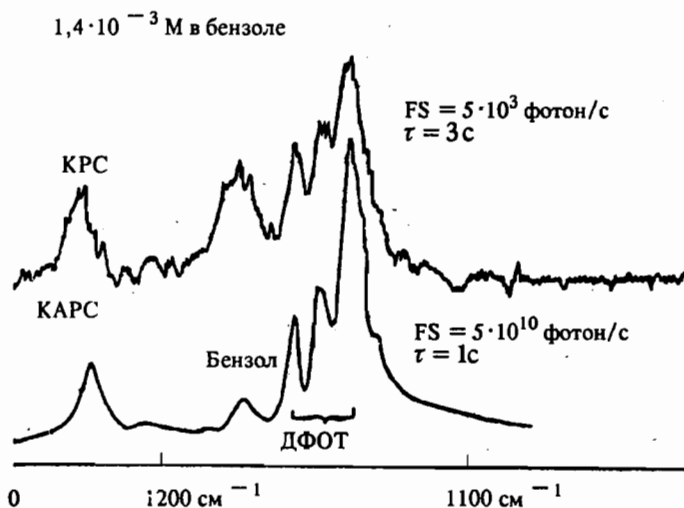


Рис. 1. Спектры КАРС и КРС раствора ДФОТ в бензоле.

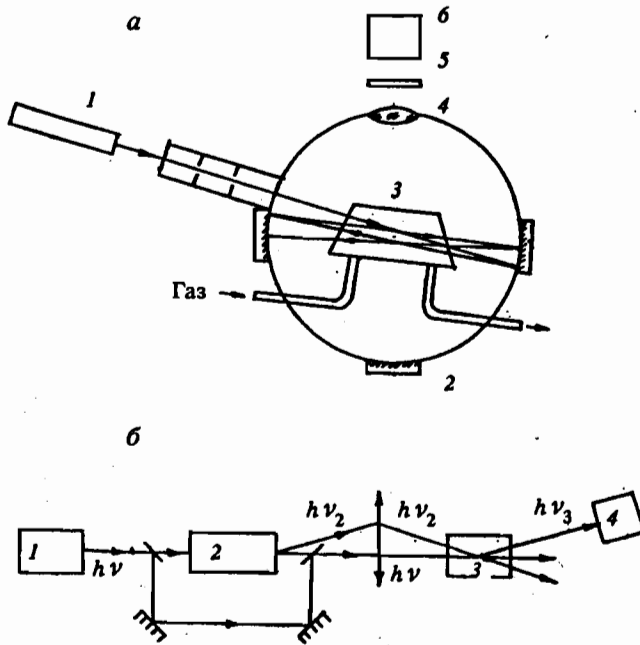


Рис.2. Экспериментальные схемы для наблюдения спектров КРС, флуоресценции (а) и КАРС (б).

а: 1 — мощный лазер, 2 — осветительная система, 3 — кювета с газом, 4 — объектив, 5 — отрезающий светофильтр, 6 — ФЭУ; б: 1 — импульсный лазер, 2 — лазер на красителе, 3 — кювета с газом, 4 — ФЭУ.

тров КРС и флуоресценции, а также КАРС изображены на рис. 2 (а и б, соответственно).

Приборы на основе КРС и КАРС являются универсальными — с их помощью можно анализировать большое количество загрязнителей. В табл.3 приведены стоксовы сдвиги для основных составляющих атмосферного воздуха и наиболее часто встречающихся загрязнителей, а также значения поперечных сечений КРС с нормировкой на поперечные сечения КРС для азота. Различные значения поперечных сечений соответствуют разным литературным данным. Ссылки на оригинальные работы в каждом конкретном случае можно найти в работе [9]. Для оценки абсолютных значений поперечных сечений КРС заметим [10], что поперечное сечение для азота при $\lambda = 514,5$ нм равно $4,7 \pm 1,7 \cdot 10^{-31}$ см²/ср, а при $\lambda = 337,1$ нм — $3,5 \cdot 10^{-30}$ см²/ср. Как видим, в случае КРС отсутствуют проблемы с метрологическим обеспечением измерений, так как калибровку прибора всегда можно осуществить по линиям КРС азота или кислорода. Однако эти приборы относятся к области уникального оптического приборостроения, поскольку они очень сложны в изготовлении и настройке, имеют большой вес и габариты, а их стоимость в десятки—сотни раз превышает стоимость обычных оптических газоанализаторов.

Второй класс приборов — флуоресцентные газоанализаторы, основан на резонансной флуоресценции анализируемого газа под действием излучения, частота которого совпадает с его полосой поглощения.

Таблица 3

Стоксовы сдвиги для основных составляющих атмосферного воздуха и наиболее часто встречающихся загрязнителей, а также поперечные сечения КРС

Молекула	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\frac{d\sigma}{d\Omega} / \frac{d\sigma}{d\Omega_{N_2}}$	Молекула	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\frac{d\sigma}{d\Omega} / \frac{d\sigma}{d\Omega_{N_2}}$
CCl ₄	458	0,2	O ₂	1556	1,2 ± 0,06; 1,2; 1,3
Cl ₂	557	—			1,2; 1,2; 1,4
NO ₂	754	—	H ₂ CO	1744	—
SF ₆	775	—	NO	1887	0,46 ± 0,03; 0,55; 0,27; 0,5; 0,54
C ₃ H ₈	867	2,4	CO	2145	0,99 ± 0,005; 0,91; 1,0; 0,94; 1,0
F ₂	892	0,44			
C ₃ H ₆	920	1,16	NO ₂	2224	0,53
C ₆ H ₆	942	9,1; 16,6	N ₂	2231	1,0
C ₆ H ₆	992	1,6	HBr	2558	3,5; 4,1
O ₃	1103	4,0	H ₂ S	2611	—
SO ₂	1151	5,3 ± 0,5; 5,4; 5,2; 2,4	HCl	2886	2,0; 2,4
CO ₂	1286	1,0; 0,89; 0,9	CH ₄	2914	7,9 ± 0,4; 8,2; 6,0; 7,0
NO ₂	1286	2,7; 2,2	CH ₄	3020	—
C ₃ H ₆	1297	2,63	C ₆ H ₆	3062	7,0; 10,0
NO ₂	1320	—	NH ₃	3334	5,0; 3,6
CO ₂ (N ₂ O)	1388	1,5 ± 0,1; 1,5; 1,4; 1,3; 4,9	H ₂ O	3652	2,6 ± 0,3
C ₃ H ₈	1451	3,19	H ₂	4160	2,4; 2,4; 2,7; 2,8

Флуоресценция представляет собой спонтанное испускание фотона атомом или молекулой после перехода их в возбужденное состояние при поглощении падающего излучения. Возбужденные атомы и молекулы испытывают соударения, приводящие к их перераспределению по другим возбужденным уровням в результате безызлучательных переходов. Этот процесс обычно приводит к широкополосной флуоресценции, имеющей почти непрерывный спектр. Излучение флуоресценции является более длинноволновым, чем возбуждающее излучение, и поэтому легко отделяется от него с помощью светофильтров. Основными достоинствами метода являются:

— высокая чувствительность; об этом говорит тот факт, что при использовании резонансного поглощения на длине волны $\lambda = 589$ нм в парах натрия и последующей регистрации флуоресценции удалось детектировать концентрацию порядка 10^2 атом/см³ [11]; при этом для возбуждения флуоресценции использовался непрерывный лазер на красителе мощностью несколько микроватт;

— отсутствие фонового сигнала (полезный сигнал флуоресценции детектируется под углом 90° к возбуждающему излучению, а рассеянное возбуждающее излучение можно легко отфильтровать от сигнала флуоресценции);

— высокое пространственное (10^{-6} см³) и временное (10^{-8} с) разрешение.

С помощью флуоресценции определяют такие загрязнители атмосферного воздуха, как NO_2 , NO , SO_2 , O_3 , H_2CO , C_6H_6 , NH_3 и другие газы, полосы поглощения которых лежат в видимой и УФ областях спектра. Основными источниками возбуждения являются различные лазерные источники излучения, а также линии излучения Zn (213,8 нм), Sb (217,5 нм) и Cd (220,8 нм) соответствующих ламп для возбуждения флуоресценции NH_3 , NO , SO_2 ; ксеноновая импульсная лампа для остальных газов. Детектирование флуоресценции осуществляется с помощью ФЭУ, работающего при непрерывном источнике возбуждения, в режиме счета единичных фотонов.

Сигнал флуоресценции I , снимаемый с фотоумножителя, зависит от многих факторов

$$I = I_0 N Q \eta \alpha \Delta \nu, \quad (3)$$

где Q — коэффициент, определяющий гашение сигнала флуоресценции в результате столкновений; α — коэффициент, определяющий поглощение излучения, возбуждающего флуоресценцию; $\Delta \nu$ — спектральная ширина полосы детектируемого сигнала флуоресценции; η — квантовая эффективность фотоумножителя.

Как видно из выражения (3), при малых концентрациях N анализируемого газа (отсутствует поглощение) сигнал флуоресценции линейно зависит от концентрации.

В случае флуоресценции важно, чтобы большая часть поглощенной энергии излучения переизлучилась за короткое время. Если этого не происходит, то значительная часть энергии переходит во внутреннюю энергию молекул или передается другим возбужденным молекулам в результате неупругих столкновений (происходит гашение флуоресценции).

Сигнал флуоресценции, как говорилось выше, наблюдается в идеальном случае на нулевом фоне, что обеспечивает высокую чувствительность метода. В реальных же ситуациях фоновый сигнал отличен от нуля в результате рассеяния возбуждающего излучения на молекулах, оптических элементах камеры флуоресценции, флуоресценции этих оптических элементов. По этой причине предел чувствительности при атмосферном давлении достигает 10^3 — 10^6 анализируемых частиц в 1 см^3 .

Спектр поглощения и флуоресценции SO_2 в области 200—230 нм при различных давлениях приведен на рис. 3 [12]. Широкополосная флуоресценция SO_2 начинается на длине волны возбуждающего излучения и простирается до 450 нм. При низких давлениях (ниже 10 Па) время жизни флуоресценции составляет 50 мкс. При более высоких давлениях в результате столкновений время жизни флуоресценции значительно сокращается, что приводит к уменьшению полезного сигнала. Существует достаточно большое количество направлений в флуоресцентном анализе, с которым можно ознакомиться в работах [12, 13].

Флуоресцентные газоанализаторы используются для анализа фоновых концентраций загрязнителей, а также их ПДК. В США компанией Aerospacе Congregation разработан ряд приборов для анализа NO_2 [14], SO_2 [15]. В нашей стране созданы аналогичные приборы [16, 17].

Наиболее широкое распространение в настоящее время получили абсорбционные приборы газового анализа.

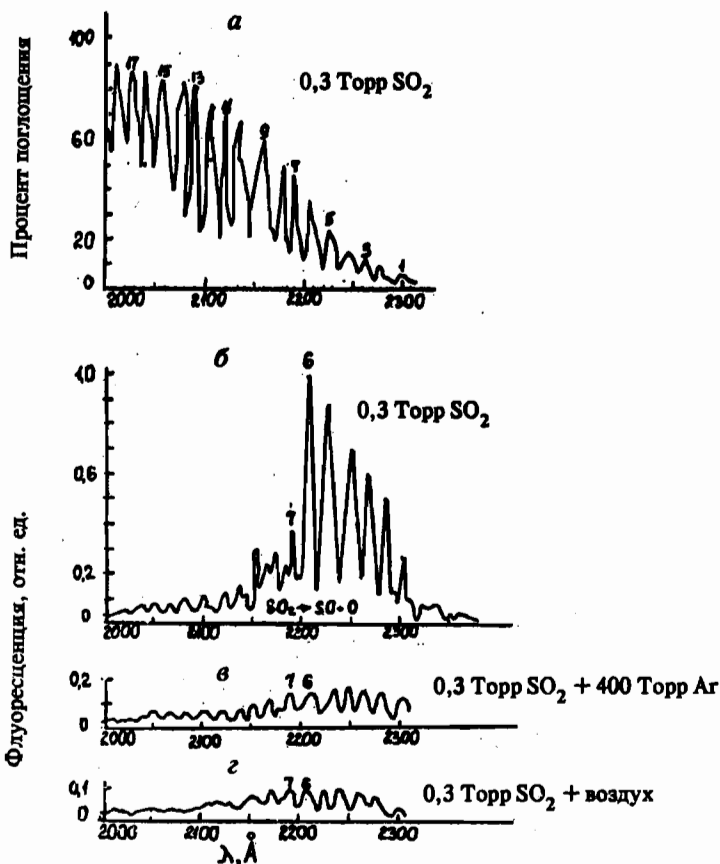


Рис. 3. Электронные спектры SO_2 .

a — спектр поглощения при давлении 0,3 Торр в ячейке длиной 7 см;
б — спектр флуоресценции при давлении 0,3 Торр; *в* — флуоресценция смеси 0,3 Торр SO_2 и 400 Торр Ar; *г* — флуоресценция смеси 0,3 Торр SO_2 и окружающего воздуха.

Работа абсорбционных анализаторов газа основана на селективном поглощении атомами или молекулами анализируемого вещества электромагнитного излучения определенного спектрального диапазона. Линии поглощения газовых компонентов весьма характерны и обусловлены переходами под действием электромагнитного излучения электронов внешней оболочки атомов или молекул в более высокие энергетические состояния, возбуждением новых уровней колебательного или вращательного движения атомов молекулы. Спектральное положение линий поглощения, их интенсивность дает информацию о типе анализируемого вещества, его концентрации. Абсорбционный метод анализа является наиболее распространенным благодаря ряду преимуществ: высокой чувствительности, высокой селективности, универсальности.

Высокая чувствительность метода обусловлена большим значением поперечного сечения процесса, которое на несколько порядков выше, чем у других

Таблица 4

Чувствительность детектирования молекул с помощью диодных лазеров на длине оптического пути до 500 м

Молекула	Коэффициент поглощения, $10^5 \text{ см}^{-1} \times$ $\times \text{ Па}^{-1}$	Длина волны		Чувствительность, млрд ⁻¹		Примечание
		см ⁻¹	мкм	при пониженном давлении	при $P=10^5$ Па	
O ₃	2,0	1050	9,525	0,5	—	
NH ₃	20	1050	9,525	0,05	—	
	—	1074	9,311	—	0,75	
CO ₂	$3,5 \cdot 10^{-3}$	1075	9,302	300	—	
H ₂ O	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1135	8,811	50,0	—	
SO ₂	0,35	1140	8,772	3,0	12	
N ₂ O	0,5	1150	8,696	2,0	—	Диод, существующий в установке
CH ₄	30	1300	7,692	0,03	—	
	—	1304	7,669	—	2	
HNO ₃	—	1334	7,496	—	0,35	
SO ₂	3,5	1370	7,295	0,3	—	
	—	1360	7,353	—	3	
NO ₂	50	1600	6,250	0,02	—	
NO	30	1880	5,319	0,03	—	
	—	1890	5,291	—	0,5	Дополнительные диоды
CO	100	2120	4,717	0,01	—	
	—	2111	4,737	—	0,25	
N ₂ O	—	2240	4,464	—	0,1	
CO ₂	1000	2350	4,255	0,001	—	

оптических методов анализа (флуоресценция, комбинационное рассеяние), и высокой спектральной яркостью в случае использования лазерного источника излучения. Метод позволяет проводить анализ следов газа на уровне ПДК. В табл.4 приведена оценка чувствительности детектирования ряда молекул при использовании лазерных диодов и многоходовой кюветы Уайта, оптическая длина пути в которой могла достигать 500 м [18].

Селективность анализа зависит от степени монохроматичности излучения, специфичности спектров поглощения различных веществ. Каждая полоса поглощения состоит из громадного числа спектральных линий, обусловленных колебательным, вращательным движением составных частей молекулы, взаимодействием этих движений (кориолисовы компоненты), взаимодействием моментов электронной оболочки и ядер молекулы. Поэтому спектр поглощения молекулы является как бы отпечатком ее "пальцев". Наибольшая избирательность анализа достигается в средней и дальней ИК областях спектра. С уменьшением длины волн наблюдается сильное перекрытие полос поглощения газов. Однако и в этом случае, за счет применения методов нелинейной лазерной спектроскопии, можно достичь высокой селективности.

Универсальность метода объясняется следующими факторами:

— метод позволяет проводить анализ практически всех газовых компонентов;

— метод работает в широком диапазоне концентраций — от ПДК (при использовании многоходовых кювет) до 100 об. % ;

— не требуется сложной системы обработки результатов измерений, как в случае, например, регистрации слабых сигналов флуоресценции или комбинационного рассеяния.

Монохроматический световой поток $I_0(\nu)$ с частотой ν , проходя бесконечно малый слой поглощающего вещества dl , убывает на величину

$$dl(\nu) = I_0(\nu) \cdot \alpha(\nu, l) dl.$$

Интегрируя по длине l , получим

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp \left[- \int_0^l \alpha(\nu, l) dl \right].$$

Если поглощающее вещество со средней концентрацией x равномерно распределено по анализируемой трассе длиной l , то

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp \left[- (x \alpha_0 l) \right],$$

где α_0 — коэффициент поглощения на частоте ν_0 .

При наличии нескольких поглощающих компонентов

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp \left[- \sum_i x_i \alpha_i(\nu) l \right].$$

Если часть из поглощающих компонентов является измеряемой, а другая часть — мешающей, то оптическая плотность анализируемой среды $D(\nu)$ может быть представлена в виде

$$D(\nu) = D_n(\nu) + D_m(\nu) = l \cdot \left[\sum_i x_i \alpha_i(\nu) + \sum_j x_j \alpha_j(\nu) \right],$$

где i, j — номера измеряемого и мешающего компонентов соответственно.

Во многих типах абсорбционных газоанализаторов использование лазерных источников излучения позволяет достичь качественно новых результатов, создать новые схемные решения приборов. Так, использование He—Ne лазера, генерирующего длину волны 3,39 мкм, в оптико-акустическом газоанализаторе метана позволило детектировать концентрации 10 ppb [19], что на два порядка ниже, чем в обычных газоанализаторах. Особенно эффективно использование перестраиваемых по частоте лазеров. Авторы [20], используя перестраиваемый в магнитном поле He—Ne лазер, провели исследования смеси CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 в воздухе с относительным содержанием компонентов, равным 1:3:50:1000, заполнявшей спектрофон при низком давлении (~ 2 КПа). При этих условиях были исследованы линии тонкой структуры компонентов

смеси. В работе [21] использовали перестраиваемые CO , CO_2 лазеры для измерения большого количества компонентов, загрязняющих атмосферный воздух. Повышение чувствительности метода было получено при помещении спектрофона в резонатор лазера [22].

При поглощении лазерного излучения газом, заполняющим оптико-акустический приемник, сигнал, снимаемый с микрофона, равен

$$U = \alpha k p w,$$

где k — чувствительность оптико-акустического приемника, $\text{В} / (\text{см}^{-1} \cdot \text{Вт})$; α — коэффициент поглощения газа, $\text{атм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; p — давление поглощающего газа; w — мощность лазера.

Достигнутая в настоящее время чувствительность лазерного оптико-акустического приемника составляет около $30 \text{ В} / (\text{см}^{-1} \cdot \text{Вт})$. Для увеличения чувствительности газоанализатора необходимо повышать поглощение лазерного луча в кювете приемника и мощность лазера. Однако значительное повышение мощности лазера может привести к эффекту насыщения рабочего перехода поглощающего газа. Для случая He-Ne лазера ($\lambda = 3,39 \text{ мкм}$) и заполнения приемника метаном оптимальным потоком лазерного излучения является величина $10 \text{ Вт} / \text{см}^2$. Блок-схема оптико-акустических приборов приведена на рис. 4.

Опытные образцы ИК оптико-акустических газоанализаторов на основе CO_2 -лазера низкого давления созданы в ЦКБ уникального приборостроения АН СССР [23, 24] и в МВТУ им. Баумана [25].

Измерение по методу производной в случае применения лазерных источников излучения не требует существенного усложнения методики измерения.

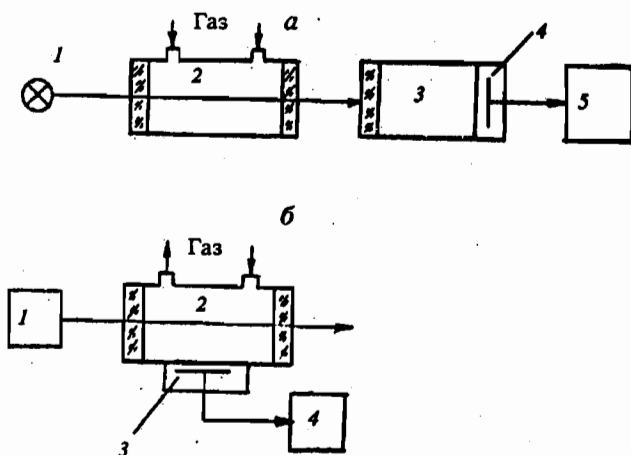


Рис. 4. Блок-схема оптико-акустического прибора с некогерентным (а) и когерентным (б) источником излучения.

1 — источник излучения, 2 — абсорбционная ячейка с исследуемым газом, 3 — оптико-акустический приемник, 4 — преобразователь ОАС, 5 — регистрирующее устройство.

Обычно используют частотно модулированное лазерное излучение He—Ne, CO, CO₂, полупроводниковых источников. Модуляция осуществляется изменением длины резонатора лазера с помощью пьезокерамики или изменением физических параметров лазерной среды (например, температуры, давления, внешнего магнитного поля) [26]. При этом на выходе синхронного детектора, включенного в систему регистрации, получаем первую или вторую производную в зависимости от того, первая или вторая гармоника сигнала модуляции используется в качестве опорного напряжения синхронного детектора. Обычно записывают вторую или третью производную, так как в этом случае спектральная структура исследуемого газа хорошо выделяется даже на сильном, монотонно меняющемся с длиной волны фоне. Кроме того, повышается чувствительность измерений вследствие увеличения отношения сигнал/шум при сужении полосы пропускания электронного тракта прибора. Уменьшается при этом также ширина линий спектральной структуры [27]. Измерения, проведенные по методу производной, показали, что выигрыш в чувствительности достигается при пониженных давлениях исследуемой газовой смеси (1 КПа) и при значительных амплитудах модуляции, сравнимых с шириной линии поглощения [28]. В случае пониженного давления уменьшается также ширина линии поглощения, что повышает селективность анализа [29, 30].

Для получения производной от линии поглощения осуществляют также модуляцию частоты поглощения детектирующих частиц. Для этого кювету, содержащую частицы анализируемого вещества, обладающие постоянным дипольным моментом, помещают в переменное электрическое или магнитное поле, которое смещает линии поглощения частиц. Этот метод использовали для детектирования NO₂, NH₃ [31, 32].

В качестве примера на рис. 5 показаны записи первой (б) и третьей (в) производной контура отдельных поглощений I¹²⁷ (а), полученные с помощью перестраиваемого He—Ne лазера в ячейке длиной 3 см.

После создания лазеров возникла разновидность абсорбционного метода анализа — метод внутррезонаторного поглощения, основанный на помещении внутрь резонатора одномодового [33] или многомодового лазера поглощающей среды [34]. При помещении в резонатор лазера

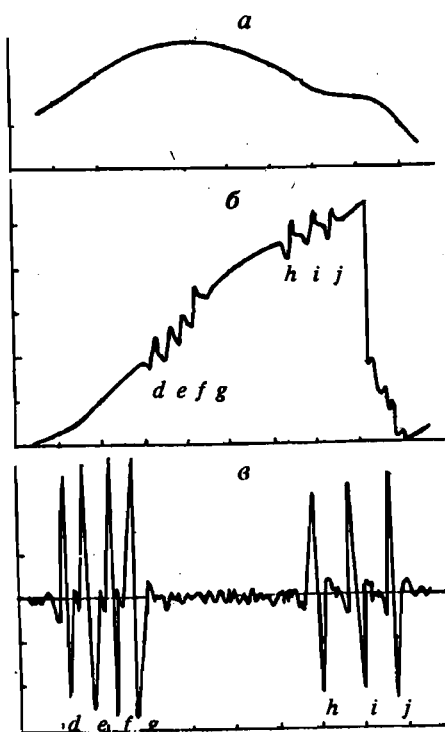


Рис. 5. Зависимость выходной мощности He—Ne лазера ($\lambda=0,63$ мкм) от частоты генерации при наличии в резонаторе I¹²⁷.

исследуемого вещества с оптической плотностью $D_x = \mu_x l_x$ интенсивность излучения будет равна

$$I / I_0 = \mu_a L / D_x \cdot (1 - I / I_0) - \mu_a / (b_0 - \mu_a),$$

где I_0 — интенсивность излучения лазера при отсутствии исследуемого вещества в резонаторе лазера; μ_a , L — показатель ослабления и длина активной среды; b_0 — ненасыщенный показатель усиления. Наличие двух неизвестных b_0 и μ_a приводит к необходимости проведения измерений поглощения исследуемого вещества компенсационным методом — уменьшают собственные неселективные потери резонатора и восстанавливают исходный уровень генерации.

Присутствие внутри резонатора поглощающего вещества изменяет соотношение между коэффициентом усиления b_0 и селективными потерями α (ν) в процессе развития генерации, поэтому интенсивность излучения как функция времени изменяется по закону

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu) ct l_x / L], \quad (4)$$

где ct — длина оптического пути излучения.

Из соотношения (4) следует, что чувствительность внутррезонаторной спектроскопии пропорциональна увеличению интервала времени от начала генерации до момента регистрации изменений интенсивности, вызванных поглощением. Ограничение роста чувствительности при увеличении длительности импульса генерации связано с появлением спонтанного шума и отклонением от линейного закона.

При работе лазера в режиме стационарного модового распределения конкуренция мод, обуславливающая наибольшую чувствительность, приводит к нелинейной зависимости $I = f(\nu, t)$ вследствие нарушения стационарности распределения мод исследуемыми линиями поглощения

$$I(\nu) = 2 I_0 / c \alpha(\nu) \cdot \exp[-\alpha(\nu) ct / 2] \cdot \text{sh}[\alpha(\nu) ct / 2],$$

несмотря на постоянство интенсивности генерации $I_0(t)$.

Таким образом, выигрыш в чувствительности измерений по сравнению с внрезонаторными методами тем больше, чем больше длительность импульса генерации [35], чем шире спектр усиления активной среды, выше параметр перекрытия генерируемых мод (больше их конкуренция), и чем меньше собственные потери лазера за проход [36]. Внесение в резонатор исследуемой газовой смеси, обладающей слабыми линиями поглощения в диапазоне генерируемых лазером частот, приводит к частичному или полному гашению мод, частоты которых соответствуют этим линиям поглощения. При этом глубина провала линейно зависит (в пределах малых концентраций) от вносимых поглощением потерь, что положительно отличает многомодовый режим от одномодового, где эта зависимость нелинейна [37]. Для лазеров на красителях с непрерывной или ламповой накачкой внутррезонаторные методы обеспечивают измерение оптических плотностей от 10^{-5} до 10^{-8} [38].

Поскольку лазерные источники излучения характеризуются большим уровнем технических шумов и флуктуации и их параметры нестабильны, то

внутрирезонаторный метод носит в основном качественный характер и служит для обнаружения слабых линий поглощения. Правда, существует метод калиброванных потерь, который позволяет проводить абсолютные измерения концентрации вещества [39]. В этом случае в резонатор лазера вносится ячейка Поккельса с известной зависимостью пропускания от подаваемого на нее напряжения. С помощью этого метода был получен относительный предел обнаружения, равный $5 \cdot 10^{-11}$ [40].

Нелинейное поглощение наблюдается, как правило, в газовой среде низкого давления (0,1 Па) при прохождении через нее мощного лазерного излучения. При этом все молекулы поглощающего газа переводятся в возбужденное состояние, и газ становится прозрачным. Таким образом, для наблюдения эффекта просветления газа необходимо пробное лазерное излучение той же частоты, что и мощное излучение, и проходящее через ту же среду. Чаще всего анализируемая газовая среда помещается в резонатор лазера. В центре доплеровски уширенной линии поглощения (при низком давлении однородная ширина линии намного меньше доплеровской) две волны лазера, принадлежащие одной и той же его моде и распространяющиеся в прямом и обратном направлениях, взаимодействуют с одной и той же группой молекул (доплеровский сдвиг частоты в центре линии равен нулю). Следовательно, одна волна насыщает линию поглощения, вторая волна является пробной и ее мощность в центре линии поглощения увеличивается вследствие эффекта насыщения поглощения. Таким образом, на центральной частоте линии поглощения в спектре излучения лазера наблюдается обратный провал Лэмба [41].

Впервые этот провал наблюдался в работе [42] при насыщении линии поглощения Ne. Поскольку ширина провала равна однородной ширине линии, а при низком давлении она на несколько порядков меньше доплеровской, то метод нелинейного поглощения позволяет устранить доплеровское уширение линий и обнаружить перекрывающиеся между собой линии поглощения [43, 44] (см. рис. 5). Так, в работе [45] исследовалась газовая смесь низкого давления, состоящая из CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 с помощью перестраиваемого в магнитном поле He—Ne лазера. Были обнаружены однородно уширенные линии поглощения этих газов, представляющие собой кориолисовы компоненты сверхтонкой структуры спектра. Таким образом, селективность анализа в случае метода нелинейного поглощения значительно выше, чем при каком-либо другом методе. Однако чувствительность анализа низкая, так как давление исследуемой газовой смеси необходимо уменьшить до значений 0,1 Па. Кроме того, зависимость амплитуды обратного провала от концентрации анализируемого вещества носит довольно сложный характер. Следовательно, метод можно применять в настоящее время лишь для качественного анализа газовой смеси.

Дистанционные приборы газового анализа, или, как их часто называют, лидары (аббревиатура слов Light Detection and Ranging), характеризуются введением в атмосферу излучения от искусственного источника излучения. В качестве такового наиболее часто применяется излучение лазерных источников, ксеноновых импульсных ламп. В лидарах, работающих на методе КРС, чаще всего используют мощные источники ультрафиолетового лазерного излучения, так как сечение рассеяния растет $\sim 1/\lambda^4$. Этими источниками могут быть эксимерные лазеры, азотные, 2, 3-я гармоника Nd^{3+} , 2-я гармоника рубинового лазера, работающего в режиме модуляции добротности [46, 47].

Для наблюдения резонансной флуоресценции загрязнителей атмосферного воздуха применяются лазеры на красителях с ламповой накачкой и мощные

стью в импульсе ~ 1 Дж [48]. В случае лидаров, работающих по методу дифференциального поглощения, наиболее перспективными являются диодные лазеры, перестраиваемые лазеры на красителях, мощные CO_2 , CO и He-Ne лазеры [49—53]. Для сбора излучения рассеяния или флуоресценции используются телескопы с диаметром большого зеркала 0,2—0,9 м. Выделение спектральных линий КРС и флуоресценции осуществляется с помощью монохроматоров, интерферометров Фабри—Перо, светофильтров [54].

В случае абсорбционного дистанционного анализатора для оценки сигнала, доходящего до фотоприемника после поглощения и рассеяния светового потока на трассе, используют уравнение лидара [55]

$$E(\lambda) = A / L \Pi_0 \cdot \exp \left[- \int_0^l \int_0^l E_0(\lambda) \mu(r, \lambda) dr d\lambda \right], \quad (5)$$

где $E(\lambda)$ и $E_0(\lambda)$ — принимаемая и излучаемая плотность светового потока; Π_0 — коэффициент передачи оптической системы; A — площадь приемного телескопа; L — расстояние от источника излучения до фотоприемника; $\mu(r, \lambda)$ — коэффициент ослабления светового потока на расстоянии r от лидара.

Коэффициент $\mu(r, \lambda)$ в (5) учитывает все виды ослабления светового сигнала в атмосфере. Это ослабление обусловлено как прямым поглощением исследуемым загрязнителем, так и другими видами потерь: рассеянием Ми, Релея, поглощением другими газовыми компонентами. Учитывая этот факт, показатель экспоненты в (5) можно записать в виде

$$\int_0^l \int_0^l \mu(r, \lambda) dr d\lambda = \int_0^l \alpha_0(\lambda) d\lambda \int_0^l X(r) dr + \int_0^l \sigma_0(r) dr,$$

где $\alpha_0(\lambda)$ — коэффициент поглощения в резонансной полосе детектируемого загрязнителя; $X(r)$ — концентрация молекул в единице объема для детектируемого загрязнителя; $\sigma_0(r)$ — коэффициент ослабления светового потока за вычетом резонансного поглощения анализируемым газом.

Лидары можно разделить на две группы — с моностатической системой и бистатической системой. В случае моностатической системы источник излучения и приемный телескоп находятся в одном месте. Полезный сигнал получают за счет обратного рассеяния излучения на аэрозолях (рассеяние Ми), комбинационного рассеяния, резонансной флуоресценции. Причем, в случае использования метода дифференциального поглощения рассеяния Ми (рассеяние от облаков, дымок) служит в качестве обратного сигнала на двух длинах волн, одна из которых совпадает с линией поглощения анализируемого вещества, другая на поглощается этим веществом. Поскольку эти длины волн выбираются близкими, то сечение аэрозольного рассеяния оказывается для них практически равным. По разностной величине эхо-сигнала на этих длинах волн судят о поглощении излучения анализируемым компонентом, а значит, и о его концентрации [56].

В диодных лазерах вследствие нагрева $p-n$ перехода при прохождении через него импульса тока частота генерации лазера свипируется. Использование лазера со свипированием частоты дает возможность просканировать контур линии поглощения анализируемого газа или даже нескольких линий [57],

что, конечно, повышает селективность анализа. Длина трассы в методе дифференциального поглощения задается величиной задержки момента анализа относительно момента посылки лазерного импульса на трассу (задержкой строб импульса). В качестве отражателей для получения эхо-сигнала могут применяться также топографические объекты и специальные ретрорефлекторы, установленные на другом конце трассы.

По этому принципу работают трассовые измерители концентрации окиси углерода в атмосфере [58] (ФГЛТ 02-1 на основе полупроводникового соединения PbSe), и углеводородов [59] (на основе двухчастотного He—Ne лазера).

В случае бистатической системы источник излучения и телескоп разделены между собой некоторым расстоянием. Они могут быть нацелены на одну точку атмосферы и таким образом достигается пространственное разрешение. Кроме того, варьируя расстояние между ними, можно снять зависимость величины сигнала рассеяния от угла рассеяния, что дает информацию о геометрических размерах и высоте шлейфа загрязнителя и позволяет определить величину валового выброса в атмосферу [60]. Источник излучения и приемный телескоп могут быть также разнесены, но направлены навстречу друг другу. Подобное размещение элементов трассового лидара позволяет уменьшить потери светового потока, так как от топографических объектов или ретрорефлектора возвращается очень малая часть светового потока. Кроме того, отпадает необходимость в рефлекторе, что уменьшает массу и габариты лидара. Преимуществом бистатической системы является также отсутствие фонового сигнала обратного рассеяния из ближней зоны, как в случае моностатических систем.

Таким образом, мы видим, что приборы газового анализа на основе лазерных источников излучения имеют неоспоримые преимущества по сравнению с традиционными приборами в плане селективности и чувствительности анализа, универсальности методов. Широкое использование лазерных источников излучения в приборах подобного типа сдерживается рядом нерешенных технических проблем и достаточно высокой стоимостью лазеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лазерная спектроскопия атома и молекул*/ Под. ред. Г. Вальтера. М., 1979.
2. *Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях*/ Под. ред. А. Вебера. М., 1982.
3. *Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света*/ Под. ред. М. М. Сушинского. М., 1978.
4. *Brinkman U.* / Air pollution studies using laser // *Laser 75: Opto-Electr. Conf. Proc*/ Ed. W. Waidelich - Munich, 1975. P. 268—270.
5. *Ахманов С. А., Коротеев Н. И.* // *Успехи физич. наук.* 1977. Т. 123, N 3. С. 405—471.
6. *Hall R. I., Eckbreth A. C.* // *Laser Applications.* New-York (Academic), 1984. Vol. 5. P. 114—118.
7. *Ахманова М. В., Бункин А. Ф., Иванов С. Г.* // Тезисы докл. 1 Всес. конф. по анализу неорг. газов. Л., 1983. С. 60.
8. *Chabay I., Klauwinzer G. K., Hudson B. S.* // *Appl. Phys. Lett.* 1976. Vol. 28. P. 27—30.
9. *Rosen H., Robrish P., Chaberlain O.* // *Appl. Opt.* 1975. Vol. 14, N 11. P. 2703—2706.

10. Бобович Я. С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 21, N 3. С. 567—572.
11. Балыкин В. И., Летохов В. С., Мишин В. И., Семчишен Р. А. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 26, N 6. С. 492—495.
12. Birnbaum M. // Modern Fluorescence Spectroscopy. Vol. 1. Ed. E. L. Vehry. New-York, 1976. P. 121—157.
13. Аналитическая лазерная спектроскопия. Пер. с англ. / Под ред. Н. Омонетто. М., 1982. 606 с.
14. Fincher C. L., Tucker A. W., Birbaum N. e. a. // Appl. Opt. 1977. Vol. 16, N 5. P. 1359—1365.
15. Schwarz F., Okabe H., Whittaker J. H. // Anal. Chem. 1974. Vol. 46, N 8. P. 1024—1028.
16. Козубовский В. Р., Эрдевди Н.М., Перчи З. И. и др. // Приборы и системы управления. 1984. N 1. С. 28.
17. Автоматический газоанализатор двуокиси серы для передвижных лабораторий контроля загрязнения атмосферы 667ФФ03: Пояснительная записка / Всесоюз. НИИ аналитического приборостроения (ВНИИАП). Киев, 1986. 51 с.
18. Буткевич В. И., Привалов В. Е. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48, N 1. С. 7—26.
19. Kreuzer L. B. // J. Appl. Phys. 1971. Vol. 42, N 9. P. 2934—2943.
20. Антипов А. Б., Сапожников В. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28, N 3. С. 636—641.
21. Kreuzer L. B., Kenyon N. D., Patel C. K. N. // Cience. London. 1972. Vol. 177. P. 347.
22. Shtrikman S., Slatkine M. // Appl. Phys. Lett. 1977. Vol. 31, N 12. P. 830—831.
23. Жаров В. П. // Новые методы спектроскопии / Под. ред. С.Г.Раутиана. Новосибирск, 1982. С. 126—202.
24. Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М., 1984. 320 с.
25. Разработка и исследование лазерно-акустических анализаторов многокомпонентных газовых смесей. Отчет о НИР / МВТУ им. Н.Э.Баумана. М., 1980. 233 с.
26. Melugailis J., Moradian A. // Laser Applications to Optics and Spectroscopy/Ed. S. Jakobs, M. Sargent III, J. F. Scott, M. O. Scully. London, Amsterdam, Don Mills, Ontario, Sydney, Tokyo. 1975. P.1—51.
27. Perrner S. S., Sulzmann K. G. P., Chen H. K. // J.Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer. 1973. Vol. 13. P. 705—707.
28. Antcliffe G. A., Wrobel T. S. // Appl.Opt. 1972. Vol. 11. P. 1548.
29. Hincley E. D. // Opto-electronics. 1972. Vol. 4, N 5. P. 69—86.
30. Козубовский В. Р., Перчи З. И. // Состояние и перспективы развития систем и приборов анализа состава веществ: Тезисы докл. Республ. научно-техн. конф. Ужгород, август, 1978 г. Киев, 1978. С. 98—99.
31. Friend S. M., Sweger D. M., Travis J. C. // Anal. Chem. 1976. Vol. 48, N 13. P. 1944—1946.
32. Sasada H. // Opt. Lett. 1984. Vol. 9, N 10. P. 448—450.
33. Бурмистров А. Ч., Попов А. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 37, N 2. С. 205—209.
34. Peterson N. C., Kurylo M. J., Braun N., Bass A. M., Keller R. A. // J.Opt.Soc.Amer. 1971. Vol. 61, N 6. P. 746—750.

35. Летохов В. С. // Успехи физич. наук. 1976. Т. 118, N 2. С. 119—250.
36. Белохонь М. В. Применение лазеров на красителях различных типов для внутривибронной спектроскопии: Автореф. канд. дис. Минск, 1978. 17 с.
37. Харрис Т. Д. // Сверхчувствительная лазерная спектроскопия: Пер. с англ. / Под ред. Д.Клайджера М., 1986. С. 412—441.
38. Баев В. М., Беликов Т. П., Свириденко Э. А., Сучков А. Ф. Внутривибронная лазерная спектроскопия с использованием лазеров непрерывного и квазипериодического действия: Препринт. М., Физический ин-т АН СССР. 91. 1977. 25 с.
39. Shirk J. S., Mitchel J. W., Herris T. S. // Anal. Chem. 1980. Vol. 52, N11. P. 1701—1705.
40. Harris T. D., Mitchel J. W. // Ibid. P. 1706—1708.
41. Летохов В. С., Чеботоаев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. М., 1975. 280 с.
42. Lee P. H., Skolnic M. L. // Appl. Phys. Lett. 1977. Vol. 10. P. 303—305.
43. Беленов Э. М., Данилейко М. В., Козубовский В. Р. и др. // ЖЭТФ. 1976. Т. 71, N 1 (7). С. 78—87.
44. Hall J. L., Borde C. // Phys. Rev. Lett. 1973. Vol. 30, N 22. P. 1101—1104.
45. Радлофф В. // Квантовая электроника. 1978. Т. 5, N 11. С. 2358—2368.
46. Inaba H., Kobayasi T. // Optoelectronics. 1972. Vol. 4, N 4. P. 101—123.
47. Вайнер Ю. Г. и др. // Квантовая электроника. 1979. Т. 6, N 3. С. 494—499.
48. Хатматов В. У. // Лазерные абсорбционные методы анализа микроконцентраций газов: Сб. науч. трудов МИФИ / Под ред. В. М. Колобашникова, А. И. Попова. М., 1984. С. 62—77.
49. Галактионов В. В. Разработка метода определения окиси углерода в атмосфере с помощью полупроводниковых лазеров. Автореф. канд. дис. Долгопрудный, 1985. 20 с.
50. Uchino O., Maeda M., Hirono M. // JEEE J. Quant. Electron. 1979. Vol. QE-15, N 10. P. 1094—1107.
51. Fredriksson K., Galle B., Nyston K., Svanberg S. // Appl. Optics. 1981. Vol. 20. P. 4181—4189.
52. Murray E. R., Van der Laan J. E. // Ibid. 1978. Vol. 17. P. 814—817.
53. Grant W. B. // Ibid. 1986. Vol. 25. P. 709—749.
54. Abrean U. J. // Optical Engineer. 1980. Vol. 19. P. 489—493.
55. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование: Пер с англ. М., 1987. 550 с.
56. Козубовский В. Р., Перчи З. И., Романко Г. Д. // Квантовая электроника. Киев, 1980. N 18. С. 86—107.
57. Жижин Г. Н., Попова М. Н. // Спектроскопические методы исследования атмосферных газов: Сб. науч. трудов, Вильнюс. ИФ АН Лит.ССР. Вильнюс, 1977. С. 30—175.
58. Прибор ФГЛТ 02-1. Техническое описание и инструкция по эксплуатации ДБВ 2.840.00. Утв. СКБ средств аналитической техники / Разраб. СКБ средств аналитической техники. Ужгород, 1983. 38 с.
59. Голдовский В. Л., Козубовский В. Р., Крайслер О. Д. и др. // Приборостроение: Республ. межвед. научно-техн. сб. Киев, 1984. вып. 36. С. 36—41.
60. Huang A. A., Ellis E. C., Games L. U. e. a. // Science of Total Environ. 1983. Vol. 29. P. 87—99.