

Разработка и моделирование оптико-акустического газоанализатора с тепловым источником для анализа изотопического отношения углерода

К.Ю. Осипов^{1,2}, В.А. Капитанов¹, Ю.Н. Пономарев¹,
А.И. Карапузиков^{3*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

³Институт лазерной физики СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика М.А. Лаврентьева, 13/3

Поступила в редакцию 12.02.2014 г.

Предложена схема и выполнено численное моделирование работы оптико-акустического газоанализатора с тепловым источником и интерференционным фильтром первого порядка изотопического отношения углерода. Для реализации предлагаемого подхода проведен выбор оптимального спектрального диапазона для работы газоанализатора. В выбранном диапазоне длин волн проанализированы спектральные характеристики атмосферы, а также газы, наличие которых в составе исследуемых проб может оказывать влияние на результаты измерения. Разрабатываемый газоанализатор позволяет определять изотопическое отношение углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в CO_2 исследуемых пробах с погрешностью около 0,5‰ и может быть использован для определения содержания молекул таких газов, как SO_2 , CO , NH_3 , линии поглощения которых попадают в выбранный спектральный диапазон.

Ключевые слова: газоанализ, изотопическое отношение углерода, оптико-акустический детектор, спектр поглощения, интерферометр Фабри–Перо; gas analysis, carbon isotope ratios, photoacoustic detector, absorption spectrum, Fabry–Perot interferometer.

Введение

Измерение отношения концентраций стабильных изотопов углерода $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ (изотопическое отношение углерода (ИОУ)) необходимо для многих приложений, например, таких как экология (наблюдения долголетнего тренда изменения ИОУ по его содержанию в спилах хвойных деревьев [1], предсказание извержений вулканов [2]), медицина (неинвазивная диагностика различных заболеваний [3]) и других.

Эти приложения требуют использования методов и приборов, обеспечивающих высокую точность измерений ИОУ. Например, для медицинских применений требуемая погрешность должна составлять ~0,5‰. Высокую точность обеспечивают, в частности, методы лазерной абсорбционной спектроскопии [4–6], а также масс-спектрометры, которые обладают высоким спектральным разрешением [7]. Однако большим недостатком приборов на основе этих мето-

дов является их высокая стоимость: около 20 000 евро за приборы на оптических принципах и до 100 000 евро за оборудование для газовой хроматографии. Одним из чувствительных методов лазерной спектроскопии является оптико-акустический (ОА) метод, и для его удешевления вместо дорогостоящих лазерных источников можно применять тепловые [8, 9].

Целью исследования являлись разработка и численное моделирование оптической схемы оптико-акустического газоанализатора изотопического отношения углерода с заменой активного элемента (лазера) недорогим тепловым источником.

Анализ спектроскопической информации по теме исследования

Предварительный анализ спектров поглощения известных атмосферных газов, а также изотопов углекислого газа показал, что наиболее сильные линии молекул CO_2 , включая изотопную модификацию $^{13}\text{CO}_2$, преимущественно располагаются в области 2240–2380 cm^{-1} (4,46–4,2 μm). Именно эта область наилучшим образом подходит для детектирования углекислого газа оптическими методами на основе нелазерных источников излучения, отличающихся

* Константин Юрьевич Осипов (osipov@iao.ru); Венидикт Андреевич Капитанов (venedikt@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (uiron@iao.ru); Александр Иванович Карапузиков (ir@laser.nsc.ru).

более широким спектральным диапазоном, задаваемым полосой пропускания используемого спектрального фильтра.

Более детальные спектры линий поглощения углекислого газа и его основной изотопической модификации $^{13}\text{CO}_2$, которая всегда присутствует в атмосферном воздухе на уровне 1%, представлены на рис. 1, синтезированном с помощью информационной системы «Спектроскопия атмосферных газов» (<http://spectra.iao.ru>) по последним данным, содержащимся в спектроскопической базе HITRAN [10]. Фундаментальная полоса CO_2 в ИК-диапазоне $00011 \leftarrow 00001$ обладает наибольшей интенсивностью и состоит из изолированных линий, отстоящих на $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ друг от друга. Центр полосы $00011 \leftarrow 00001$ для $^{12}\text{CO}_2$ расположен вблизи 2349 см^{-1} , а для $^{13}\text{CO}_2$ — сдвинут в область меньших частот на $\sim 65,5 \text{ см}^{-1}$. В спектральном диапазоне $2290\text{--}2305 \text{ см}^{-1}$ наблюдается перекрытие P -ветви $^{12}\text{CO}_2$ и R -ветви $^{13}\text{CO}_2$.

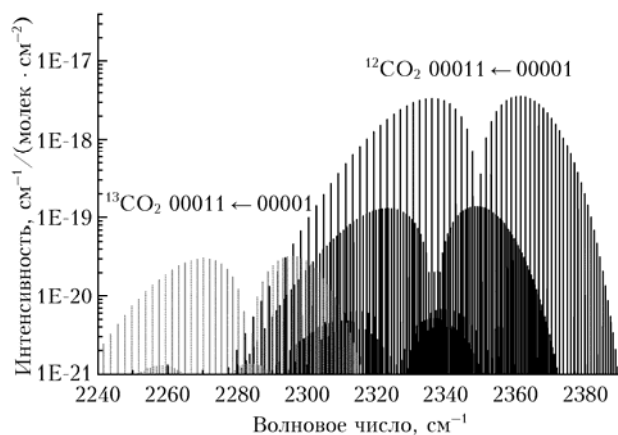


Рис. 1. Линии поглощения $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$

Для более детального анализа выбранного нами спектрального диапазона рассмотрим рис. 2, также синтезированный по данным HITRAN [10]. На рисунке показаны коэффициенты поглощения атмосферных газов, спектральные линии которых, наряду с линиями изотопов углекислого газа $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$, также находятся в выбранном нами спектральном диапазоне. Спектры приведены для средних концентраций газа (ppm), которые могут наблюдаться в выдохе человека, значения этих концентраций также указаны на рисунке.

Как видно из рис. 2, в спектральном диапазоне $1900\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$ значительный коэффициент поглощения (большое сечение поглощения или большая концентрация) имеют атмосферные газы $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ и H_2O , CO , N_2O , SO_2 . Анализ спектров в диапазоне $2200\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$ позволяет сделать вывод об отсутствии серьезных мешающих вкладов от других атмосферных газов на результаты измерения $\delta^{13}\text{C}$. Однако для полноты картины, особенно при моделировании аппаратно-программного комплекса (АПК), необходимо предусмотреть в алгоритме расчета наличие этих атмосферных газов. Кроме того, возможно появление указанных компонентов в процессе измерений в повышенных концентрациях, что также

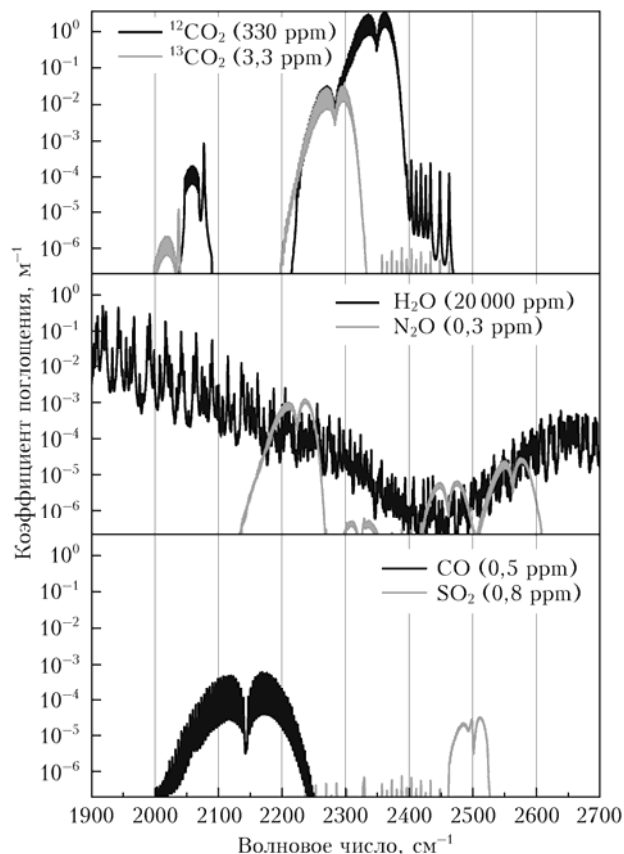


Рис. 2. Коэффициенты поглощения атмосферных газов в выбранном спектральном диапазоне

может повлиять на результаты измерений даже при работе в узком спектральном диапазоне. Учесть влияние водяного пара достаточно трудно, поэтому тестируемые пробы желательно осушать [11]. По результатам анализа спектроскопической информации можно сделать следующие выводы.

1. Разрабатываемый газоанализатор должен работать в диапазоне $1900\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$. Такой спектральный диапазон позволяет полностью учесть влияние основных атмосферных газов, хотя и усложняет практическую реализацию прибора с учетом возможностей спектральных интерференционных фильтров.

2. Сканирование по частоте с использованием наклона интерференционного фильтра не обеспечит перестройку в области $1900\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$ и может применяться только в ограниченном спектральном диапазоне [12]. Однако такой подход нельзя исключить из рассмотрения как более быстрый и дешевый в реализации и экспериментальной проверке.

3. Главной особенностью интерферометра Фабри–Перо (ИФП) являются относительно большой спектральный интервал или возможный диапазон перестройки. Так, изменяя расстояние между зеркалами (базу интерферометра) всего на $0,15 \text{ мкм}$ в диапазоне от $2,1$ до $2,25 \text{ мкм}$, можно сместить положение центральной частоты ν от 2380 до 2220 см^{-1} , перекрывая весь спектральный интервал, в котором расположены характерные линии изотопов $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$. Таким образом, использование ИФП первого порядка будет обеспечивать сканирование в нужном

диапазоне и оптимальные параметры излучения для работы оптико-акустического детектора (ОАД).

Принципиальная схема спектрометра

Анализ вышеприведенных данных позволил предложить принципиальную блок-схему газоанализатора (рис. 3) и алгоритм его работы. Излучение теплового источника проходит через отрезающий фильтр и телескоп. Интерферометр Фабри–Перо выделяет узкий спектральный интервал $\delta\nu$ на центральной частоте ν . Излучение попадает в ячейку ОАД, выполненную в виде цилиндра. Ячейка ОАД закрыта с одной стороны окном, внутренняя поверхность ячейки покрыта отражающим покрытием. В боковой стенке цилиндра расположен конденсаторный или электретный микрофон.

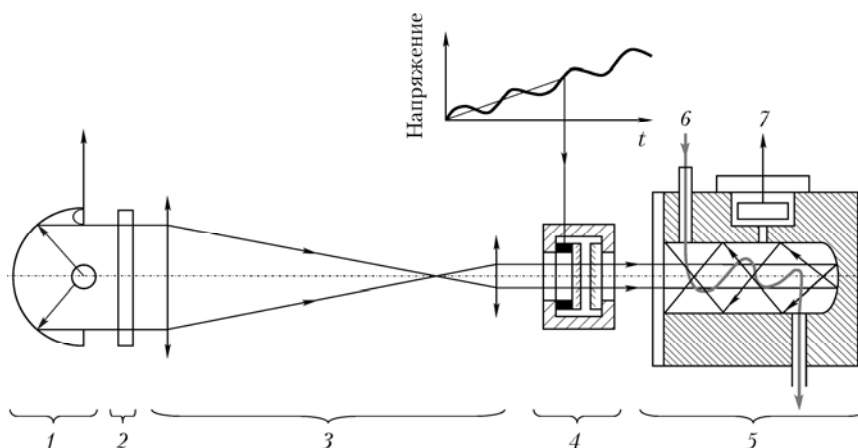


Рис. 3. Принципиальная блок-схема газоанализатора: 1 – ИК-источник; 2 – фильтр; 3 – телескоп; 4 – ИФП; 5 – ОАД; 6 – забор пробы; 7 – ОА-сигнал

Одно из зеркал ИФП закреплено на пьезокерамическом элементе, на который подается сумма пилообразного и синусоидального напряжений (рис. 4).

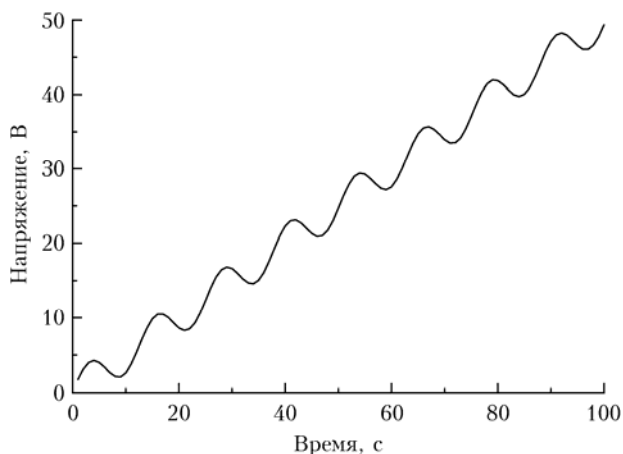


Рис. 4. Временная развертка напряжения на пьезокерамическом актуаторе

Таким образом, пилообразное напряжение обеспечивает плавную перестройку центральной частоты

излучения, падающего на ОАД, а синусоидальное – его частотную модуляцию. Синхронное детектирование сигнала ОАД, обусловленного таким излучением, позволяет реализовать режим регистрации дифференциального сигнала (производной спектра поглощения). Теоретическая модель работы газоанализатора с тепловым источником достаточно подробно описана в работе [8].

В приближении оптически тонкого поглощающего слоя ($C_i \delta(\nu)L \ll 1$) в ячейке ОАД выражение для ОА-сигнала, регистрируемого микрофоном, имеет вид [13]:

$$U_{\text{ОАД}} = A \alpha_M \alpha \int_{\Delta\nu} W_0(\nu) \left[\sum_i (C_i \sigma_i(\nu) + \beta) \right] d\nu, \quad (1)$$

где C_i – концентрация (молек \cdot м $^{-3}$) и $\sigma_i(\nu)$ – сечение поглощения i -й поглощающей молекулы (м 2 \cdot молек $^{-1}$)

соответственно; α_M – чувствительность микрофона, В \cdot Па $^{-1}$; α – чувствительность ОА-детектора, Па \cdot Вт $^{-1}$ \cdot м; $W_0(\nu)$ – мощность излучения, падающего на поглощающий слой, Вт; β – коэффициент фонового поглощения, м $^{-1}$; ν – волновое число, м $^{-1}$.

В случае если внутренняя поверхность ячейки покрыта отражающим покрытием с коэффициентом отражения R_c , излучение многократно проходит через ячейку и ОА-сигнал возрастает в $A = \frac{1 - R_c^m}{1 - R_c}$ раз (m – число отражений) [14].

Согласно [8] чувствительность ОАД определяется как

$$\alpha = \frac{U_{\text{ОАД}}}{W_0(\nu)\sigma(\nu)C_i} = Z I_0. \quad (2)$$

Здесь $Z = \frac{\rho V_s^2}{2\pi f V}$ – акустический импеданс ячейки,

V_s – скорость звука, м/с, V – объем ячейки, м 3 , f – частота модуляции центральной длины волны пропускания ИФП; $I_0 = \frac{(\gamma - 1)L}{2,22\rho V_s^2}$ (ρ – плотность

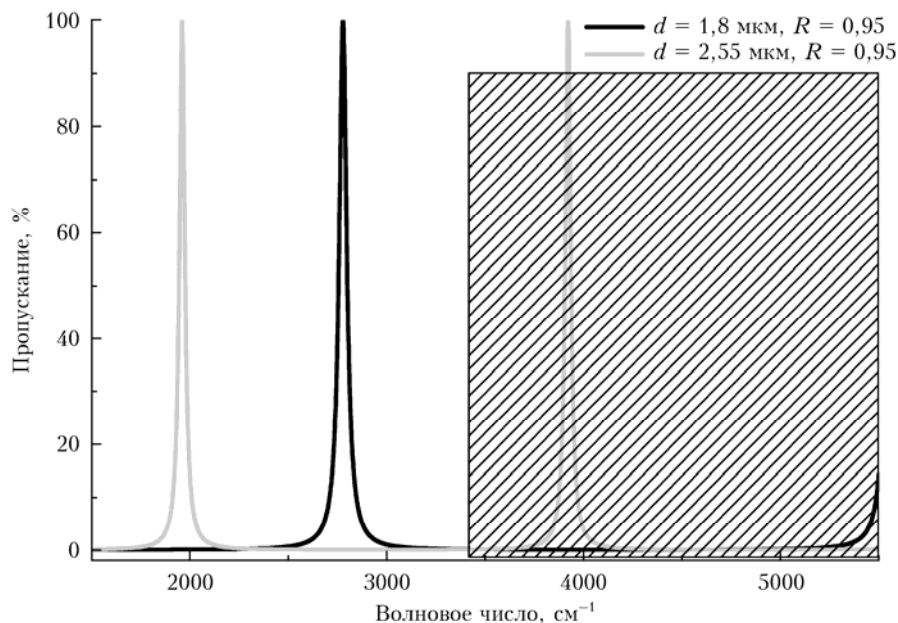


Рис. 5. Функция Эйри ФП первого порядка в зависимости от расстояния между зеркалами

газа в ячейке, $\text{кг}/\text{м}^3$; γ – показатель адиабаты, L – длина ОА-ячейки, м).

При использовании теплового источника мощность излучения, падающего на ОА-детектор, можно оценить из соотношения

$$W_0(\nu) = \varepsilon W_b(\nu, T) T(\nu, t) T_w, \quad (3)$$

где ε – коэффициент эффективности осветительной системы – параболического зеркала, в фокусе которого находится тепловой источник, отрезающего фильтра и телескопа; T_w – пропускание окна ОАД; $T(\nu, t)$ – спектральное пропускание ИФП первого порядка;

$$W_b(\nu, T) = \frac{2\pi h c^2 \nu^3 S}{e^{hc\nu/kT} - 1} \quad (4)$$

– функция Планка (мощность излучения, Вт) черного тела площадью поперечного сечения S , м^2 , при температуре T , К; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; c – скорость света.

В предположении, что расходимость излучения мала, пропускание $T(\nu, t)$ ИФП первого порядка запишется через функцию Эйри

$$T(\nu, t) = T_{IFP} \left[1 + \frac{4R}{(1-R)^2} (\sin 2\pi n \nu d(t))^2 \right]^{-1}, \quad (5)$$

где T_{IFP} – коэффициент пропускания ФП (по данным [12, 15] $T_{IFP} \sim 0,5$); R – коэффициент отражения зеркал ИФП; n – показатель преломления среды между зеркалами;

$$d(t) = d_0 - k_p U_0 t + k_p U_s \sin 2\pi f t \quad (6)$$

– расстояние между зеркалами; k_p – чувствительность пьезокерамического элемента; U_0 , U_s и f – наклон пилю, амплитуда (В) и частота синусоидального

напряжения (Гц) соответственно. На рис. 5 приведен спектр пропускания ИФП (функция Эйри) первого порядка для расстояния между зеркалами 1,8 и 2,55 мкм. Серой штриховкой отмечена область частот $> 3700 \text{ см}^{-1}$, которую необходимо убрать отрезающим фильтром.

Пропускание ИФП с высокой точностью аппроксимируется контуром Лоренца (рис. 6), который далее использовался в моделировании АПК.

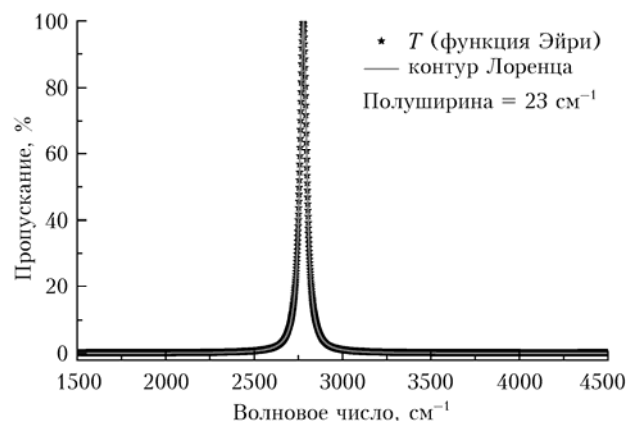


Рис. 6. Аппроксимация пропускания ИФП первого порядка контуром Лоренца

Для регистрации ОА-сигнала применен высокочувствительный метод синхронного детектирования [16], и в качестве аналитического сигнала регистрируется сигнал, пропорциональный первой производной спектра, что позволяет исключить влияние фонового сигнала β :

$$\frac{U_{\text{ОАД}}(\nu)}{dt} = \int U_{\text{ОАД}}(\nu, t) \sin(2\pi f t + \varphi) dt \quad (7)$$

(φ – подгоняемая фаза).

Моделирование работы макета АПК

Моделирование работы макета АПК проводилось в среде графического программирования LabVIEW. В программе производился расчет сигнала ОАД на основе соотношений (1)–(7). На вход программы подавался синтетический спектр анализируемой смеси газов и рассчитывался выходной сигнал $U(\nu) = U_{\text{ОАД}}(\nu)/dt$ спектрометра-газоанализатора, который в дальнейшем использовался для восстановления концентраций газов.

Программа позволяла менять параметры элементов спектрометра, амплитуду, наклон и частоту модулирующего напряжения, а также напряжение шумов, и по максимуму отношения сигнал/шум результирующего выходного сигнала ОАД рассчитывались оптимальные параметры элементов АПК.

Решение обратной задачи по определению концентраций газов, содержащихся в анализируемом образце, производится минимизацией функционала

$$\sum_1^n \zeta_i^2 = \sum_1^n [U(\nu) - C_i \cdot F_i(\nu)]^2. \quad (8)$$

Здесь C_i – концентрация i -го газа, а $F_i(\nu)$ – производная спектра смеси i -го газа концентрацией 1 ppm с N_2 при давлении 1 атм и заданных параметрах спектрометра (рис. 7).

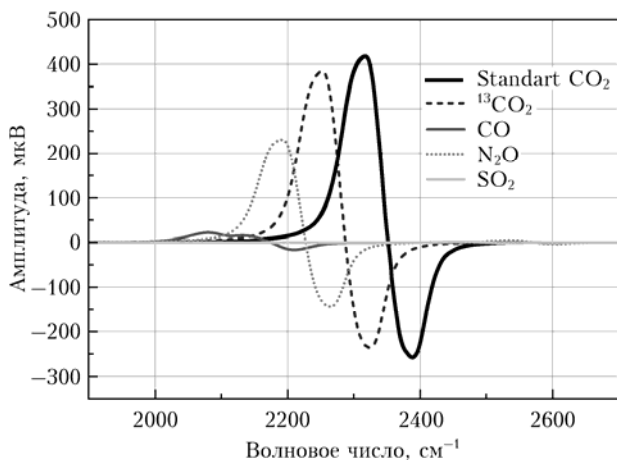


Рис. 7. Производные смесей атмосферных газов с N_2 . Концентрация газов – 1 ppm

На рис. 8 приведен пример моделирования сигнала АПК при входном спектре CO_2 естественного изотопического состава по данным [9] ($^{16}O^{12}C^{16}O$: 98,420347; $^{16}O^{13}C^{16}O$: 1,105739; $^{16}O^{12}C^{18}O$: 0,394707; $^{16}O^{12}C^{17}O$: 0,073399; $^{16}O^{13}C^{18}O$: 0,004434; $^{16}O^{13}C^{17}O$: 0,000825; $^{18}O^{12}C^{18}O$: 0,000396; $^{17}O^{12}C^{18}O$: 0,000147; $^{18}O^{13}C^{18}O$: 0,000004; $^{18}O^{13}C^{17}O$: 0,000002%), а также уровень добавленных шумов, характерных для электретного микрофона. При указанном уровне шумов восстановление отношения концентраций $^{13}CO_2/^{12}CO$ в образце и газе естественного изотопического состава возможно с относительной погрешностью $\sim 0,5\%$.

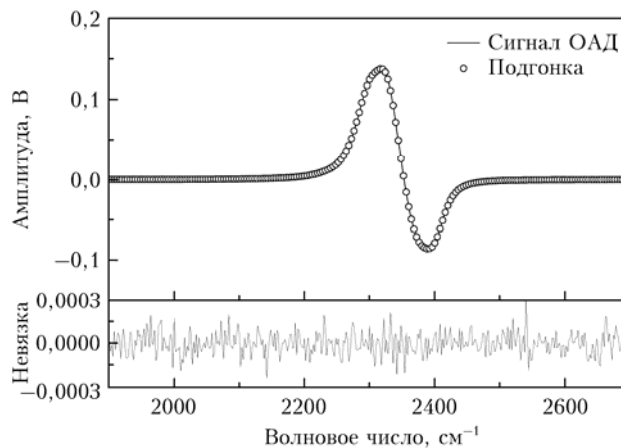


Рис. 8. Сигнал ОАД синтетического спектра: «Standart CO_2 » – 330 ppm; $^{13}CO_2$ – 3,3 ppm; CO – 0,5 ppm; N_2O – 0,3 ppm; SO_2 – 0,15 ppm; уровень шума $\sqrt{U_{\text{noise}}^2} = 10^{-6}$ В

Заключение

Предложены оригинальная оптическая схема оптико-акустического газоанализатора изотопического отношения $^{13}C/^{12}C$ с тепловым источником излучения и методики его работы, разработана теоретическая модель.

Моделирование работы макета аппаратно-программного комплекса, включающего как оптическую часть, так и блоки управления, регистрации и обработки данных, в среде графического программирования LabVIEW позволило определить оптимальные параметры его элементов: оптико-акустической ячейки, ИФП, источника инфракрасного излучения и микрофонов. Рассмотрено влияние основных поглощающих компонентов атмосферного воздуха на величину ОА-сигнала, и проведена оценка погрешности измерений изотопического отношения углерода. Для атмосферного воздуха с концентрациями CO_2 естественного изотопического состава и уровня шумов электретного микрофона 1 мкВ погрешность оценки ИОУ ($\sim 9,9\%$) составила $\sim 0,5\%$.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований СО РАН (Проект VIII.80.1.3.).

1. Агеев Б.Г., Зотикова А.П., Падалко Н.Л., Пономарев Ю.Н., Савчук Д.А., Сапожникова В.А., Черников Е.В. Вариации содержания воды, CO_2 и изотопного состава углерода CO_2 в годичных кольцах кедров сибирского // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 2. С. 149–154.
2. Erdélyi M., Richter D., Tittel F.K. $^{13}CO_2/^{12}CO_2$ isotopic ratio measurements using a difference frequency-based sensor operating at 4.35 μm // Appl. Phys. B. 2002. V. 75, N 2–3. P. 289–295.
3. Modak A.S. Stable isotope breath tests in clinical medicine: A review // J. Breath Res. 2007. V. 1, N 1. P. R1–R13.
4. Stepanov E.V. Laser analysis of the $^{13}C/^{12}C$ isotope ratio in CO_2 in exhaled air // Quantum Electron. 2002. V. 32, N 11. P. 981–986.

5. *Gagliardi G., Castrillo A., Iannone R.Q., Kerstel E.R.T., Gianfrani L.* High-precision determination of the $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ isotope ratio using a portable 2.008- μm diode-laser spectrometer // *Appl. Phys. B.* 2003. V. 77, N 1. P. 119–124.
6. *Степанов Е.В., Глушко А.Н., Касоев С.Г., Коваль А.В., Лапшин Д.А.* Лазерный спектрофотометр ближнего ИК-диапазона для сравнительного анализа изотопического содержания CO_2 в пробах выдыхаемого воздуха // *Квант. электрон.* 2011. Т. 41, № 12. С. 1124–1130.
7. *Meier-Augenstein W.* Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry // *J. Chromatog. A.* 1999. V. 842, N 1–2. P. 351–371.
8. *Осипов К.Ю., Капитанов В.А.* Моделирование оптико-акустического анализатора SF6 в атмосферном воздухе с частотной модуляцией излучения теплового источника // *Оптика атмосфер. и океана.* 2012. Т. 25, № 9. С. 810–814.
9. *LumaScience Technologies.* SF6 Leak Detector 3434i. URL: <http://www.lumasenseinc.com/EN/products/gas-monitoring/gas-monitoring-instruments/sf6-leak-detector.html>
10. *Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y., Barbe A., Benner D.C., Bernath P.F., Birk M., Bizzocchi L., Boudon V., Brown L.R., Campargue A., Chance K., Cohen E.A., Couderc L.H., Devi V.M., Drouin B.J., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R.R., Harrison J.J., Hartmann J.M., Hill C., Hodges J.T., Jacquemart D., Jolly A., Lamouroux J., Le Roy R.J., Li G., Long D.A., Lyulin O.M., Maciek C.J., Massie S.T., Mikhailenko S., Muller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Orphal J., Perevalov V., Perrin A., Polovtseva E.R., Richard C., Smith M.A.H., Starikova E., Sung K., Tashkun S., Tennyson J., Toon G.C., Tyuterev V.I.G., Wagner G.* The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2013. V. 130. P. 4–50.
11. *Нукифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н., Карпузииков А.И.* Учет влажности пробы выдыхаемого воздуха при детектировании газов-биомаркеров // *Оптика атмосфер. и океана.* 2013. Т. 26, № 4. С. 336–341.
12. *Electro optical components, inc.* Infrared Optical Filters. IR Interference Filters: 1.5–20 μm . URL: http://www.eoc-inc.com/noc/angular_shift.htm
13. *Зенинари В., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Куртуа Д.* Резонансная фотоакустическая ячейка Гельмгольца для спектроскопии слабо поглощающих газов и газоанализа // *Оптика атмосфер. и океана.* 1999. Т. 12, № 10. С. 968–980.
14. *Song K., Cha H.K., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Rostov A.P., Courtois D., Parvite B., Zeninari V.* Differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for spectroscopy and gas analysis with room-temperature diode lasers // *Appl. Phys. B.* 2002. V. 75, N 2–3. P. 215–227.
15. *Kurth S., Hiller K., Neumann N., Heinze M., Doetzel W., Gessner T.* Tunable Fabry–Perot Interferometer for 3–5 μm wavelength with bulk micromachined reflector carrier // *Proc. SPIE 4983, MOEMS and Miniaturized Systems III*, 215 (January 21, 2003). P. 215–226.
16. *Max J.A.L., Audaire L. et al.* Methodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques / par J. Max; avec la collab. de L. Audaire. [et al.]. Masson, Paris, New York: Masson, 1981.

K. Yu. Osipov, V.A. Kapitanov, Yu.N. Ponomarev, A.I. Karapuzikov. **Design and modeling of a photoacoustic gas analyzer with a thermal source for carbon isotope ratio analysis.**

It is represented the scheme of work and numerical modeling of a photoacoustic gas analyzer with IR-source and 1-st order interference filter for carbon isotope ratios analysis. An optimal spectral range for gaz analyzer operation is selected. In the selected wavelength range, the spectral characteristics of the atmosphere and some additional gazes are analyzed, which could affect the measurement results. The proposed gas analyzer allows us to measure carbon isotope ratios $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in CO_2 samples with a minimal error of about 0.5%, and could be useful for detection of such gases as SO_2 , CO , NH_3 , absorption lines of which exist in the selected spectral range.