

Л.Е. Бакарев, Е.Н. Бондарчук, В.Н. Разваляев, Л.М. Синюков

**ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ
МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ CH_3OH , CH_3CN , SO_2**

Описывается конструкция опτικο-акустического детектора (ОАД) с резонатором Гельмгольца. Приводятся данные по измерению частотной и фазовой характеристик ОАД, снятые при давлении 0,5 Торр чистого CH_3OH на линии 9Р (16) CO_2 -лазера, величины крутизны вольт-ваттовых характеристик в чистом CH_3OH и при разбавлении CH_3OH атмосферой. Оцениваются пороговая и концентрационная чувствительность спектрофона.

Получено $C_{\min} = 2,9 \cdot 10^{-6}$ для CH_3OH , линия CO_2 -лазера 9Р(16); $C_{\min} = 5,8 \cdot 10^{-4}$ для SO_2 , линия CO_2 -лазера 9R (18). Представлены результаты по измерению столкновительного уширения линий поглощения молекул CH_3OH , CH_3CN и SO_2 . Их величины оказались соответственно (14 ± 2) МГц/Торр, (17 ± 3) МГц/Торр и (12 ± 2) МГц/Торр.

Введение

Разработка новых методов и приборов контроля дымозых выбросов промышленных объектов (например, теплоэлектростанции) в настоящее время представляет практический интерес. Известно большое количество методов анализа состава газовых смесей с чувствительностью на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК). Такие стандартные методы, как химический или оптические с тепловым источником излучения, имеют характерные недостатки — большое время анализа, невысокое разрешение, недостаточную воспроизводимость при анализе многокомпонентных газовых смесей.

Необходимой чувствительностью обладает метод, сочетающий опτικο-акустический детектор (ОАД) с лазерным источником излучения. Для сильно поглощающих газов с помощью ОАД получена чувствительность на уровне единиц ррв [1, 2].

В данной статье на основе анализа [3] описан простой, компактный ОАД с резонатором Гельмгольца, приведены результаты спектральных измерений в SO_2 , CH_3OH , CH_3CN . Кроме того, обсуждаются возможности применения детекторов такого типа для определения SO_2 в реальном дымовом выбросе ТЭС. Основное внимание уделялось надежности ОАД и уменьшению чувствительности к внешним вибрациям и акустическим шумам, что особенно важно для применений в производственных или полевых условиях.

Экспериментальные результаты

Конструкция разработанного ОАД показана на рис. 1. Акустический резонатор представлял собой канал длиной 15 мм и диаметром 6 мм, закрытый с торцов окнами из КВr и соединялся с полостью, в которой находился микрофон, участком длиной 5 мм и диаметром 4 мм. Для выравнивания давлений с обеих сторон мембраны при откачке (в капсуле от серийного микрофона МКЭ-3) были сделаны отверстия диаметром 1 мм. Сигнал с микрофона усиливался предварительным усилителем, смонтированным вместе с ОАД в общем экранированном корпусе.

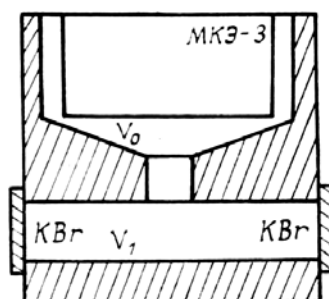


Рис. 1. Конструкция детектора с резонатором Гельмгольца: V_0 — объем резонатора; V_1 — объем канала для проходящего излучения лазера

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. В работе использовался волноводный CO_2 -лазер 1 с селекцией линий дифракционной решёткой, который описан в [4]. При записи спектров перестройка лазера по частоте осуществлялась изменением длины резонатора с помощью пьезо-

керамического корректора. Диапазон перестройки частоты лазера — 300 МГц, давление рабочей смеси — 70–90 Торр и выходная мощность — 1 Вт. Излучение лазера модулировалось по амплитуде электрооптическим модулятором МЛ-7 2 и попадало непосредственно в канал ОАД 3. Модулятор управлялся звуковым генератором 5, усилителем 4. Частота модуляции контролировалась частотомером 6. Глубина модуляции достигла 70%, средняя мощность лазерного излучения измерялась на выходе ОАД измерителем мощности 7 и была около 300 мВт в центре линии. Ячейка ОАД соединялась с вакуумным постом. При записи спектров сигнал с синхронного детектора подавался на вход «Y» самописца 8. На вход «X» самописца и на пьезокорректор через высоковольтный усилитель с генератора 9 подавалось пилообразное напряжение с периодом 1–10 мин.

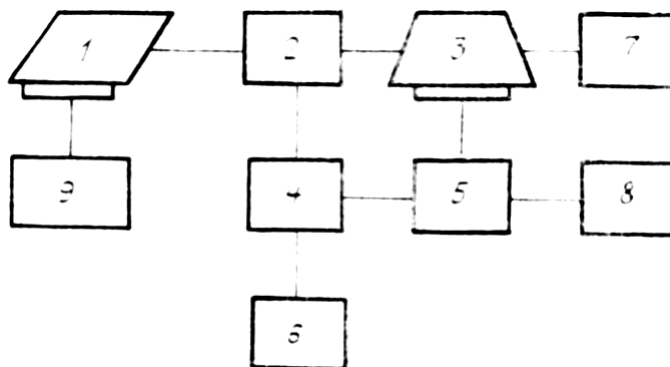


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки (описание в тексте)

Оценка резонансной частоты ОАД была сделана на основе [5] и равнялась 6,15 кГц. Реальная резонансная частота была близка к расчетной ($f \sim 6,4$ кГц). Частотная и фазовая характеристика ОАД, снятые при давлении 0,5 Торр чистого CH_3OH на линии 9Р (16) CO_2 -лазера, показаны на рис. 3. Крутизна «вольт-ваттовской» характеристики ОАД χ составляла $60 \text{ В} \cdot \text{см}/\text{Вт}$ в чистом CH_3OH и $63 \text{ В} \cdot \text{см}/\text{Вт}$ при разбавлении CH_3OH атмосферой. Измеренное значение слабо менялось в области давлений, где уширение линии является однородным (20–760 Торр), и поэтому может служить характеристикой ОАД. Шумовой сигнал $u_{\text{ш}}$ на выходе ОАД с временем интегрирования синхронного детектора 10 с составлял 0,5 мВ, что соответствует пороговой чувствительности спектрофона [6]

$$(\alpha \cdot W)_{\text{min}} = \frac{u_{\text{ш}}}{\chi} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ Вт/см},$$

где α — коэффициент поглощения; W — средняя мощность излучения.

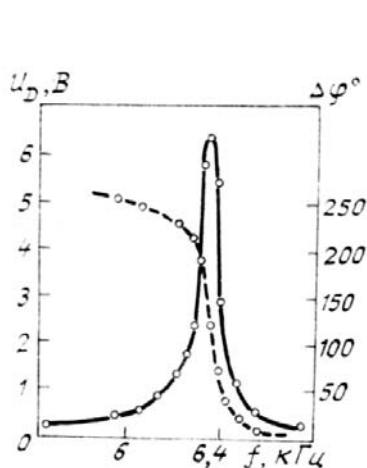


Рис. 3. Частотная (сплошная линия) и фазовая (штриховая) характеристики ОАД, снятые при давлении 0,5 Торр чистого CH_3OH на линии 9Р (16) CO_2 -лазера. U_D — напряжение на выходе детектора, $\Delta\phi$ — фаза оптико-акустического сигнала

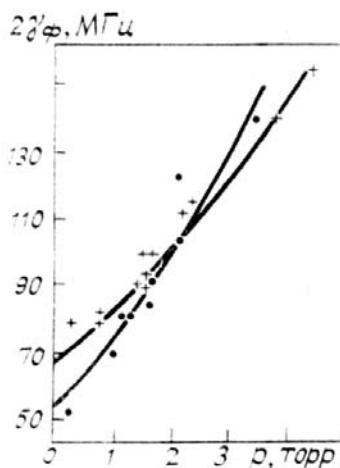


Рис. 4. Зависимость ширины линии от давления. «Крестики» — для чистого CH_3OH , линия CO_2 -лазера 9Р (24); «точки» — для чистого CH_3CN , линия CO_2 -лазера 10Р (20)

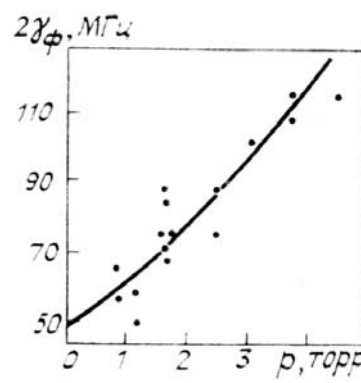


Рис. 5. Зависимость ширины линии от давления для смеси ($\text{SO}_2 + \text{воздух}$). Давление SO_2 — 0,9 Торр, p — общее давление. Линия CO_2 -лазера 9Р (18)

Концентрационная чувствительность (предельно обнаруживаемая концентрация примеси в исследуемой смеси) оценивалась по формуле [1.6]

$$C_{\min} = \frac{u_{\text{ш}}}{\alpha \cdot \alpha_0 \cdot p \cdot W},$$

где α_0 — коэффициент поглощения примеси при атмосферном давлении на данной длине волны лазерного излучения, p — общее давление смеси. В нашем случае ($W \sim 200$ мВт) для CH_3OH на 9P(16), $\alpha_0 = 13,68 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [7], $C_{\min} = 2,9 \cdot 10^{-6}$. Для SO_2 на линии 9R (18), $\alpha_0 = 0,068 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [8], $C_{\min} = 5,8 \cdot 10^{-4}$.

Фоновый сигнал из-за поглощения излучения окнами и стенками ячейки в данном случае не превышал электрических шумов на выходе ОАД. Экспериментально полученные значения концентрационной чувствительности невелики, но могут быть увеличены до уровня ПДК при использовании более мощного CO_2 -лазера (~ 10 Вт) и более чувствительного микрофона.

Для анализа состава газовой смеси необходимо знать основные спектральные характеристики исследуемых газов — частоту центров линий поглощения и коэффициенты столкновительного уширения. С помощью разработанного ОАД были определены ширины линий поглощения газов CH_3OH , CH_3CN и SO_2 в области давлений 0,3–5 Торр. Для записи спектров поглощения были выбраны линии CO_2 -лазера, для которых отстройка центра линии поглощения от центра линии лазера минимальна. Наблюдаемый контур хорошо совпадает с произведением фойгтовского контура на функцию, описывающую зависимость мощности лазера от частоты. Измеренные зависимости ширин линий (на уровне 0,5 от максимального коэффициента поглощения) от давления показаны на рис. 4, 5. Для CH_3OH и CH_3CN измерялось уширение в собственном газе, а для SO_2 — уширение воздухом. Начальное давление SO_2 равнялось 0,9 Торр. Частота лазера определялась по напряжению на пьезоэлементах CO_2 -лазера, при этом учитывалась нелинейность ее характеристики, а чувствительность калибровалась по известному межмодовому интервалу лазера.

Коэффициент ударного уширения вычислялся по приведенным на рис. 4, 5 экспериментальным зависимостям с помощью МНК (метод наименьших квадратов). При обработке результатов использовалось следующее выражение, связывающее ширину наблюдаемого контура линии поглощения $2 \cdot \gamma_{\text{ф}}$ с ее доплеровской $2 \cdot \gamma_D$ и лорентцевской $2 \cdot \gamma_L$ шириной [1, стр. 76].

$$\gamma_{\text{ф}} = \gamma_D (0,729 + 0,526a + 0,95a^2)^{1/2} / \sqrt{\ln 2},$$

где $a = \sqrt{\ln 2} \cdot \gamma_L / \gamma_D$, $\gamma_L = \gamma_{L0} \cdot p$, γ_{L0} — коэффициент ударного уширения, p — давление газа.

Были получены следующие коэффициенты ударного уширения γ_{L0} : CH_3OH — (14±2) МГц/Торр, CH_3CN — (17±3) МГц/Торр (в собственном газе), SO_2 — (12±2) МГц/Торр (смесь SO_2 + воздух).

Точность значения ширины линии определялась погрешностями в калибровке пьезоэлемента и нормировке оптико-акустического сигнала на мощность лазера и равнялась (±10 МГц). Сплошной линией на рис. 4, 5 показана зависимость ширины линии от давления, рассчитанная по приведенной выше формуле.

Заключение

Из вышеизложенного следует, что резонатор Гельмгольца позволяет изменять в широких пределах резонансную частоту при практически постоянных общих размерах ОАД. Это достигается, например, изменением геометрических размеров соединительного канала, причем частота резонанса может быть выбрана в области, где минимальны внешние акустические шумы. ОАД можно применять в качестве детектора загрязнений атмосферы и лазерного спектрометра. Компактность, простота и помехоустойчивость ОАД данного типа делает возможным применение его в производственных условиях.

1. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов/Антипов А.Б., Капитанов В.А., Пономарёв Ю.Н., Сапожникова В.А. Новосибирск: Наука, 1984. 128 с.
2. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. 320 с.
3. Бондарчук Е.Н., Разваляев В.Н. К вопросу о лазерной диагностике выбросов ТЭС. Новосибирск, 1990. 30 с. (Препринт/Ин-т теплофизики СО АН СССР, № 235).
4. Бакарев А.Е., Макасы А.Л., Чаповский П.Л. Зависимость эффекта СИД молекул CH_3F от частоты излучения. Новосибирск, 1985. 15 с. (Препринт/Ин-т автоматики и электрометрии СО АН СССР, № 273).
5. Клайджер Д. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия. М.: Мир, 1986. 520 с.
6. Гандурин А.Л., Герасимов С.Б., Желтухин А.А. и др. //ЖПС. 1986. Т. XLV. № 2. С. 337–342.
7. Гайко О.Л., Орлов Л.Н., Некрашевич Н.И. Параметры линий поглощения молекул спиртов на частотах генерации CO_2 -лазера. Минск, 1986. 11 с. (Препринт/Ин-т физики АН БССР, № 417).
8. Maue A. et al. //Appl. Opt., 1978. V. 17. № 3. P. 391–393.
9. Бакарев А.Е., Ишикаев С.М., Чаповский П.Л. Обращенный светоиндуцированный дрейф. Дрейф молекул метилового спирта. Новосибирск, 1987. 8 с. (Препринт/Ин-т автоматики и электрометрии СО АН СССР, № 349).

Институт автоматики и электрометрии СО АН СССР,
Новосибирск
Институт теплофизики СО АН СССР, Новосибирск

Поступила в редакцию
10 октября 1990 г.

A. E. Bakarev, E. N. Bondarchuk, V. N. Razvalyaev, A. M. Sinyukov. **Opto-Acoustic Detection of Low Number Densities of CH₃OH, CH₃CN and SO₂.**

This paper presents the description of an opto-acoustic detector (OAD) with Helmholtz resonator. Different data are reported in this paper on measurements of the OAD frequency and phase characteristics, which were made under 0.5 Torr pressure of pure CH₃OH on the line 9P(16) of a CO₂-laser, volt-watt characteristics steepness value in pure CH₃OH and when CH₃OH is diluted by the atmospheric air. The threshold and concentration sensitivities of the spectrophone are also estimated. Following data were obtained in this work: $C_{\min} = 2.9 \cdot 10^{-6}$ for CH₃OH, line of CO₂-laser 9P(16); $C_{\min} = 5.8 \cdot 10^{-4}$ for SO₂, line of CO₂-laser 9R(18).

Some results of measurements of the collision at broadening of the CH₃OH, CH₃CN and SO₂ molecular absorption lines are presented. These values are, (14±2) MHz/Torr, (17±3) MHz/Torr, (12±2) MHz/Torr, respectively.