

Портативный газоанализатор на основе волоконного рамановского спектрометра

А. Б. Ваньков, С. И. Губарев, В. Е. Кирпичев, Е. Н. Морозова, М. Н. Ханнанов,
Л. В. Кулик, И. В. Кукушкин

Реализована конструкция портативного устройства на основе рамановского спектрометра и полого оптоволокна, позволяющая более чем на два порядка повысить уровень сигнала неупругого рассеяния света на различных газовых смесях, по сравнению с сигналом с открытого объема газа. Предложены варианты дальнейшего увеличения чувствительности системы, что позволит использовать ее для онлайн-мониторинга состава газовых смесей с концентрацией компонентов до 100 ppb.

Ключевые слова: рамановская спектрометрия, газоанализатор, мониторинг газа, экспресс-анализатор.

Ссылка: Ваньков А. Б., Губарев С. И., Кирпичев В. Е., Морозова Е. Н., Ханнанов М. Н., Кулик Л. В., Кукушкин И. В. // Прикладная физика. 2019. № 4. С. 87.

Reference: A. B. Van'kov, S. I. Gubarev, V. E. Kirpichev, E. N. Morozova, M. N. Hannanov, L. V. Kulik, and I. V. Kukushkin, Prikl. Fiz., No. 4, 87 (2019).

Введение

Онлайн-мониторинг газового состава в экологии, промышленности, медицине и других областях очень важен для решения многих задач. Известно, что результаты исследований выдыхаемого воздуха высокоинформативны для диагностики ряда воспалительных и онкологических заболеваний желудочно-кишечного тракта, дыхательных путей, мочевыделительной системы и других органов и систем [1–6].

Ваньков Александр Борисович, с.н.с., к.ф.-м.н.
Губарев Сергей Иванович, в.н.с., д.ф.-м.н.
Кирпичев Вадим Евгеньевич, с.н.с., к.ф.-м.н.
Морозова Елена Николаевна, инженер.
Ханнанов Максим Наилевич, с.н.с., к.ф.-м.н.
Кулик Леонид Викторович, в.н.с., д.ф.-м.н.
Кукушкин Игорь Владимирович, гл.н.с., академик РАН.
Институт физики твердого тела РАН.
Россия, 142432, г. Черноголовка, Московская обл.,
ул. Академика Осипяна, 2.
Тел. (49652) 4-40-94. E-mail: elena.morozova@gmail.com

Статья поступила в редакцию 27 мая 2019 г.

© Ваньков А. Б., Губарев С. И., Кирпичев В. Е.,
Морозова Е. Н., Ханнанов М. Н., Кулик Л. В.,
Кукушкин И. В., 2019

С точки зрения экологии, важное значение имеют различные примеси газообразных и капельно-жидких частиц, попадающих в атмосферу из локальных источников, в том числе вблизи промышленных объектов. Таким образом, экологический мониторинг газового состава воздуха важен для понимания динамических взаимодействий между участниками экосистем.

Из-за сложного компонентного состава атмосферных газов и низких критических концентраций газовых маркеров, газовый анализ требует высокой селективности и чувствительности метода. Наиболее часто используемый метод для селективной количественной оценки простых газов – масс-спектрометрия, которая часто сочетается с газовой хроматографией. Хотя масс-спектрометрия является точным и чувствительным методом, пригодным для быстрого мониторинга одновременно нескольких простых газов, соответствующая техника дорогая, громоздкая и трудно калибруемая.

Колебательная спектроскопия является одним из ключевых методов фундаментальных молекулярных исследований. Это также мощный метод для количественного анализа.

Методы прямого инфракрасного (ИК) поглощения имеют то преимущество, что молекулы обычно имеют высокие сечения поглощения, особенно для фундаментальных колебаний в среднем ИК-диапазоне (3–50 мкм). Однако источники света и детекторы в этой области не очень эффективны, а главное, ИК-спектроскопия не восприимчива ко многим симметричным молекулам, например, таким как азот, кислород, водород, хлор. В то же время рамановская спектроскопия позволяет исследовать практически все виды молекул и обладает высокой разрешающей способностью для определения многокомпонентных газовых смесей. В основе метода рамановской спектроскопии лежит комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) – неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения (стоксовым и антистоксовым). Однако до сих пор практическое применение рамановской спектроскопии для анализа газов ограничено из-за низкого уровня сигнала спонтанного рамановского рассеяния.

В последнее десятилетие активно совершенствуются различные методические подходы для увеличения чувствительности рамановских газоанализаторов. Так, многообещающие усиления сигнала рассеяния получены методом стимулированного комбинационного рассеяния, в схемах когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии, фотоакустической рамановской спектроскопии [8–10]. Эффективное увеличение сигнала рассеяния до 3-х порядков величины удалось получить также методом резонаторного усиления рамановского рассеяния. Однако все эти технические приемы требуют одномодовых стабилизированных лазерных источников и весьма уязвимы к разъюстировкам.

Более практичным в использовании может оказаться рамановский детектор с усилением чувствительности за счет наращивания длины формирования сигнала рассеяния. Эффективная геометрия рассеяния света на газе может быть реализована в полном световоде, заполненном газом, по которому распространяется накачивающее лазерное излучение. Длина формирования оптического сигнала в такой реализации ограничивается только па-

раметрами затухания на длинах накачивающей и рассеянной волн света. Для появившихся сравнительно недавно полых фотонно-кристаллических световодов она может достигать 50–100 метров, что оборачивается многообещающим увеличением сигнала относительно однопроходной конфигурации измерения в открытой кювете. Это составляет суть эффекта волоконно-усиленного рамановского рассеяния (ВУРР) на газах.

Целью данной работы является разработка портативного устройства, на порядки увеличивающее чувствительность рамановского газоанализатора за счет увеличения полезной длины рассеяния света на газе в полном фотонно-кристаллическом оптоволокне.

Экспериментальная часть

На рис. 1 представлена схема разработанного газоанализатора на основе портативного рамановского спектрометра, полого фотонно-кристаллического оптоволокна и газовой обвязки. Экспериментальная установка для измерения спектров неупругого рассеяния на газовых смесях создана на основе рамановского спектрометра EnSpectr R532, реализованного в конфигурации Черни-Тернера со светосилой $A = 1/6$, разрешением 4 см^{-1} , длиной волны лазерного источника 532 нм и выходной мощностью $\sim 15 \text{ мВт}$. Оптическая накачка и сбор сигнала осуществлялись при фокусировке лазерного луча в центр полой фотонно-кристаллической жилы с торца световода. Заведение накачивающего лазерного излучения в оптическую систему осуществлялось при помощи дихроического зеркала (10), отражающего свет на длине волны лазера и пропускающего свет более длинных волн (стоксову компоненту рамановского рассеяния). Фокусное расстояние $f_{12} = 18 \text{ мм}$ линзы (12), осуществляющей фокусировку накачивающего излучения в торец световода и сбор сигнала, выбиралось исходя из числовой апертуры световода $NA_{\text{СВВ}} = 0,02$ и диаметра $d \sim 0,8 \text{ мм}$ лазерного луча $f_{12} \sim d/2 NA_{\text{СВВ}}$ так, чтобы эффективность заведения излучения в световодную жилу составляла не менее 70 % по мощности. Это проверялось измерением мощности на входе и выходе из световода. Линза (11), фокусирующая собранный сигнал

на щель спектрометра, имела фокусное расстояние $f_{11} = 40$ мм и была согласована по светосиле со спектрометром.

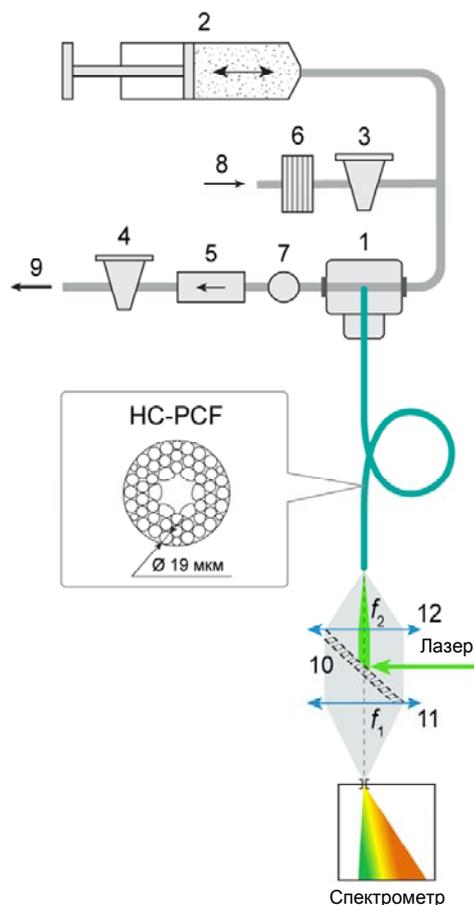


Рис. 1. Конструктивная схема газо-анализатора.

Позиционирование торца световода при фокусировке излучения лазера осуществлялось с помощью механической 3-координатной подвижки. Референсный сигнал рамановского рассеяния газов измерялся этим же спектрометром при сборе сигнала этой же линзовой оптикой при смещении точки фокусировки накачивающего излучения с торца световода на открытое пространство, что позволяло прямым образом измерить коэффициент усиления метода ВУРР как отношение интенсивностей сигналов газовых линий в двух указанных реализациях эксперимента.

Для заполнения (или обновления) полой световодной жилы газом была собрана газовая обвязка, включающая оптическую муфту (1), шприцевый насос (2), шаровые краны (3, 4), обратный клапан (5), фильтр мелких частиц (6), манометр (7), разъемы для забора (8) и

выпуска (9) газа. Элементы были соединены между собой тефлоновым трубопроводом $d = 6$ мм, а предельное проектируемое рабочее давление газовой системы ограничено ~ 15 бар. Измерения проводились при номинальных давлениях на манометре 0,5–3 бар. Напуск газа в шприцевый насос производился из разъема (8) при открытом кране (3), а фильтр мелких частиц с пористостью 2–5 мкм исключал появление крупных пылинок в забираемом газе. Последующее нагнетание газа в фотонно-кристаллический капилляр проводилось при закрытых кранах (3) и (4) под избыточным давлением, определяемым усилием на насосе (2). Для обновления газового состава в обвязке использовался многократный продув системы с поочередно открытыми кранами (3) и (4) при напуске и выпуске из (8) и (9) соответственно.

Профиль поперечного сечения фотонно-кристаллического световода показан на вставке к рис. 1. Это ФК-световод типа Кагома с гипоциклоидной формой жилы производства GLO photonics с диапазоном прозрачности 480–630 нм (затухание < 40 дБ/км). Средний диаметр полой жилы ~ 25 мкм, длина волокна – 2 м. Важно, что диаметр локализации световодной моды существенно меньше и составлял ~ 19 мкм, что обеспечивало отсутствие паразитного сигнала рассеяния от кварцевых стенок световода.

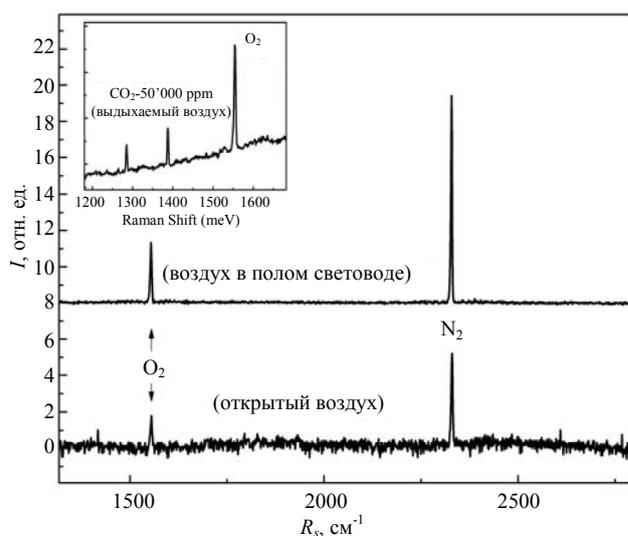


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния воздуха: а – в полом световоде; мощность накачки на входе в световод 15 мВт, на выходе 11 мВт; б – в открытом пространстве; мощность накачки 15 мВт. Вставка – спектр выдыхаемого воздуха.

Учитывая малое сечение фотонно-кристаллического капилляра, время его газового наполнения при разнице давлений ~ 1 бар составляло ~ 40 секунд, что регистрировалось по временной динамике рамановского сигнала. Это время согласуется с оценками по гидродинамическим формулам при учете диаметра полости ~ 20 мкм и длины капилляра ~ 2 м [7].

На рис. 2 приведены характерные спектры рамановского рассеяния света на воздухе, измеренные рамановским спектрометром в конфигурации с фокусировкой в открытом пространстве (нижний график) и фокусировкой в фотонно-кристаллическое волокно при давлении 1 бар (верхний). Актуальные параметры мощности лазерного излучения указаны в подписи, а интенсивность приведена на графике в единицах, нормированных на мощность 1 мВт и время экспозиции 1 с. Для прямого визуального сравнения интенсивность на верхнем графике поделена на 100. Для линии кислорода, измеренной в конфигурации открытой оптики, отношение сигнал/шум порядка 3. В оптоволокне абсолютное усиление сигнала составило ~ 200 раз. На вставке к рис. 2 показан фрагмент спектра выдыхаемого воздуха (состав $N_2 - 80\%$, $O_2 - 16\%$, $CO_2 - 4\%$), измеренный в полом световоде, где видны относительные интенсивности линий CO_2 и O_2 .

Для демонстрации возможностей прибора для задач эко-мониторинга были составлены газо-воздушные смеси с примесями углеводородных газов (рис. 3).

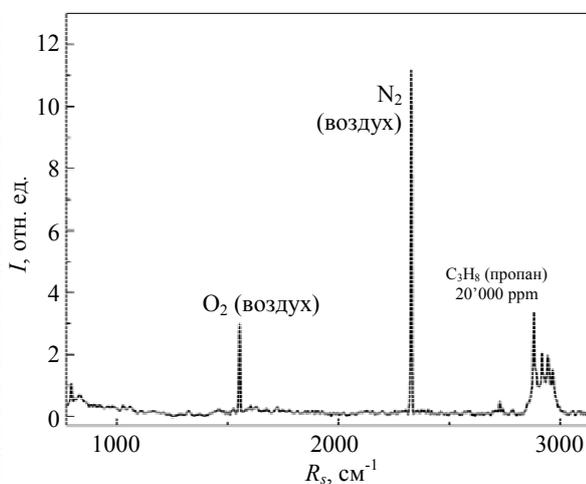


Рис. 3. Спектр ВУРП смеси пропана и воздуха. Концентрация пропана $n \sim 20'000$ ppm, мощность накачки на выходе из световода 11 мВт.

Для количественного определения концентрации примесей необходимо отталкиваться от интенсивности присущих им рамановских пиков относительно линии азота, доля которого в атмосферном воздухе примерно постоянна. Разные газы при этом имеют, вообще говоря, различные сечения рассеяния ввиду различия поляризуемостей молекул, которые нужно учитывать при расчете концентрации из рамановских спектров.

На рис. 3 представлен рамановский спектр пропана (концентрация $n \sim 20'000$ ppm) в воздухе.

Обсуждение результатов и оценки

Экспериментально полученный коэффициент усиления сигнала рамановского рассеяния в 200 раз набирается, как уже было отмечено, за счет увеличенной эффективной полезной длины рассеяния света в газовой среде. Оценку эффекта можно провести в терминах произведения эффективной длины рассеяния на телесный угол сбора сигнала. Интенсивность рамановского рассеяния пропорциональна эффективной длине, с которой собирается сигнал, и квадрату числовой апертуры сбора. Таким образом, коэффициент усиления метода ВУРП

$$K = (L_{\text{свв}}/L_{\text{откр}}) (NA_{\text{свв}}/NA_{12}), \quad (1)$$

где $NA_{\text{свв}} = 0,02$ числовая апертура световода, которая ограничивала телесный угол сбора сигнала ВУРП; $NA_{12} = 0,25$ числовая апертура линзы (12); $L_{\text{свв}} = 2$ м – длина полого световода; $L_{\text{откр}}$ – эффективная длина, с которой собирался сигнал в конфигурации измерений из открытого пространства. $L_{\text{откр}}$ можно представить как длину перетяжки накачивающего излучения в фокусе линзы (12), полностью перерисовываемую в щель спектрометра (в нашем случае щелью была круглая диафрагма диаметром $D = 30$ мкм). Как известно, продольное увеличение системы линз (11) и (12) (см. рис. 1) равно квадрату отношения фокусных расстояний этих линз. Таким образом, имеем выражение

$$L_{\text{откр}} = (f_{12}/f_{11})^2 2 L_{\text{сп}}, \quad (2)$$

где $L_{\text{сп}} = D/A \sim 180$ мкм – глубина резкости спектрометра, т. е. предельное расстояние

точки фокусировки сигнала от щели спектрометра вдоль его оптической оси, на котором размер кружка нерезкости сравнивается с размером щели D . Из формулы (2) получаем $L_{\text{откр}} \sim \sim 70$ мкм. Подставляя полученные величины в (1), получаем ожидаемое значение коэффициента усиления $K \sim 180$, что достаточно хорошо согласуется с экспериментально измеренным отношением 200÷250.

Важным преимуществом метода ВУРР является масштабируемость его чувствительности, поскольку ее можно наращивать мультипликативно различными способами. Так, для компактных твердотельных лазеров выходная мощность коммерчески доступных одномодовых лазеров может быть увеличена еще на порядок относительно использованной в настоящей работе; рабочие давления для газоздушных смесей могут быть увеличены (до 10 раз), применение малошумных охлаждаемых фотодетекторов (отношение С/Ш увеличивается до 30-ти раз для термоэлектрических ПЗС-матриц). Если сейчас для волоконно-усиленного детектора газов предельная концентрация детектирования простейших углеводов составляет 300 ppb, то увеличение мощности лазера и выигрыш в шумовых характеристиках детектора позволят достичь предела в 1–2 ppb. В тех газовых смесях, где допустимо измерение с повышенным давлением, чувствительность метода по примесным газам может дойти до уровня 100 ppb – на уровне ПДК по большинству газов.

Заключение

Метод ВУРР потенциально может стать новым стандартным методом количественного мониторинга состава газа в промышленных и медицинских применениях, в частности, для детектирования абсолютных концентраций как токсичных многоатомных газов, так и не-

видимых для иных методов спектроскопии гомоядерных газов – азота, кислорода, водорода или хлора.

Одновременный многокомпонентный анализ газовых смесей с высокой разрешающей способностью возможен за счет детализации рамановских спектров. Возможные аналитические применения включают в себя мониторинг концентрации водорода, исследования изотопных индикаторов (например, соотношения $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$) и наблюдение за изотопами газами газообразного водорода, а также множество иных задач, недоступных для других методов газового анализа.

Работа выполнена при поддержке
Российского Научного Фонда
грант РНФ № 19-72-30003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buszewski B., Kęsy M., Ligor T., Amann A. // *Bio-med. Chromatogr.* 2007. Vol. 21. No. 6. P. 553.
2. Peng G., Tisch U., Adams O., Hakim M. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2009. Vol. 4. No. 10. P. 669.
3. Houghton A. M. // *Nat. Rev. Cancer.* 2013. Vol. 13. No. 4. P. 233.
4. Horvath I., Loukides S., Wodehouse T., Khari-
tonov S. A., Cole P. J., Barnes P. J. // *Thorax.* 1998. Vol. 53. No. 10. P. 867.
5. Olson J. W., Maier R. J. // *Science.* 2002. Vol. 298. P. 1788.
6. Simren M., Stotzer P. O. // *Gut.* 2006. Vol. 55. P. 297.
7. Henningsen J., Hald J. // *APPLIED OPTICS.* 2008. Vol. 47. No. 15. P. 2790.
8. Lavorel B., Millot G., Rotger M., Rouille G., Ber-
ger H., Schrotter H. W. // *J. Mol. Struct.* 1992. Vo. 273. P. 49.
9. Shutov A., Pestov D., Altangerel N. et al. // *Appl. Sci.* 2017. Vol. 7. P. 705.
10. Spencer C. L., Watson V., Hippler M. // *Analyst.* 2012. Vol. 137. P. 1384.

Portable gas analyzer based on fiber-enhanced Raman scattering

*A. B. Van'kov, S. I. Gubarev, V. E. Kirpichev, E. N. Morozova,
M. N. Hannanov, L. V. Kulik, and I. V. Kukushkin*

Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences
2 Academician Ossipyan st., Chernogolovka, Moscow District, 142432, Russia
E-mail: elena.morozova@gmail.com

Received May 27, 2019

The design of a portable device based on a Raman spectrometer and a hollow-core optical fiber has been implemented, allowing more than two orders of magnitude increase in the signal of inelastic light scattering on gas mixtures, compared to the signal from the open gas volume. Options have been proposed to further increase the sensitivity of the system, which will make it suitable for the online monitoring of gaseous mixtures with a limit of detection down to 100 ppb.

Keywords: raman spectroscopy, gas analyzer, fiber optic systems.

REFERENCES

1. B. Buszewski, M. Kęsy, and T. Ligor, Amann A. Biomed. Chromatogr. **21** (6), 553 (2007).
2. G. Peng, U. Tisch, O. Adams, M. Hakim et al., Nat. Nanotechnol. **4** (10), 669 (2009).
3. A. M. Houghton, Nat. Rev. Cancer. **13** (4), 233 (2013).
4. I. Horvath, S. Loukides, T. Wodehouse, S. A. Kharitonov, P. J. Cole, and P. J. Barnes, Thorax **53** (10), 867 (1998).
5. J. W. Olson and R. J. Maier, Science **298**, 1788 (2002).
6. M. Simren and P. O. Stotzer, Gut **55**, 297 (2006).
7. J. Henningsen and J. Hald, APPLIED OPTICS **47** (15), 2790 (2008).
8. B. Lavorel, G. Millot, M. Rotger, G. Rouille, H. Berger, and H. W. Schrotter, J. Mol. Struct. **273**, 49 (1992).
9. A. Shutov, D. Pestov, N. Altangerel et al., Appl. Sci. **7**, 705 (2017).
10. C. L. Spencer, V. Watson, and M. Hippler, Analyst. **137**, 1384 (2012).