

Трассовый метод определения паров химических соединений на базе фурье-спектрорадиометра

12, декабрь 2011 Наука в образовании: Электронное научное издание
авторы: Башкин С. В., Морозов А. Н., Фуфурин И. Л., Башкина Ю. А.

УДК 533.9.082.5

no.veritas@gmail.com

igfil@mail.ru

amor@mx.bmstu.ru

Введение

Проблема дистанционного беспробоотборного анализа загрязнений атмосферы и обнаружения экологически вредных веществ в рабочей зоне производственных объектов, станций метро и в других объектах повышенной опасности является нерешенной на сегодняшний день. В связи с этим разработка и создание систем, обеспечивающих автоматический контроль и оповещение о возможных выбросах в атмосфере, становится актуальной задачей.

Целью данной работы являются оценка принципиальной возможности применения инфракрасного фурье-спектрорадиометра (ИК ФСР), работающего в активном режиме для мониторинга воздушной среды на объектах; определение путем математического моделирования минимально обнаружимых концентраций паров некоторых веществ.

Методика проведения эксперимента

Прямым способом получения информации о распределении и концентрациях молекул является сопоставление расчетного и экспериментального энергетического спектров, основанного на процедурах последовательного их приближения [1,2]. Подобный алгоритм работоспособен и эффективен, но требует применения сложных физических моделей, знания распределения плотности и температуры по трассе, а также базы спектроскопических данных по сечениям поглощения всех молекул (включая фоновые и загрязняющие вещества), составляющих трассу наблюдений, в том числе и зависимость сечений от температуры. Требуется также мощная вычислительная техника, чтобы обеспечить обработку данных в режиме реального времени.

Альтернативой является вычисление коэффициента пропускания облака загрязняющих веществ, представляющий собой сложную итерационную задачу, поскольку при неизвестных температурах трассы и облака загрязняющего вещества (ЗВ) необходимо их нахождение путем последовательных приближений.

Пусть облако ЗВ имеет температуру T_1 , близкую или равную температуре трассы наблюдения T_2 , что характерно для приземных открытых трасс, то выражение упростится и приобретет следующий вид:

$$\tau_{\text{ЗВ}}(\nu) = \exp(-D_1) = \exp\left(-\sum_i \sigma_i n_i l\right) = \frac{B(\nu) - P(\nu, T)}{B_0(\nu) - P(\nu, T)}$$

Наблюдение спектра поглощения или излучения возможно лишь при ненулевом яркостном контрасте $\Delta B(\nu, T) = B_0(\nu) - P(\nu, T) \neq 0$. При наличии трех спектров: спектра излучения трассы наблюдения с облаком ЗВ – $B(\nu)$; спектра “чистой” трассы (при концентрации ЗВ равной нулю – $B_0(\nu)$); предельного спектра – спектра абсолютно черного тела (АЧТ), соответствует бесконечно большой концентрации ЗВ, когда подобный спектр описывается уже расчетной функцией Планка $P(\nu, T)$.

Спектральные свойства загрязняющих веществ (ширина их линий (полос) поглощения) задают необходимое спектральное разрешение $\delta\nu$, а их положение – рабочий диапазон. Для подавляющего большинства загрязняющих веществ, важных в экологическом плане, характерные ширины полос поглощения составляет значение от 15 см^{-1} и более [3,4], поэтому необходимое спектральное разрешение на уровне нескольких обратных сантиметров оправдано.

Трассовый метод определения паров химических соединений

Для решения задач экологического мониторинга атмосферы методами Фурье-спектроскопии принципиально могут быть использованы два основных способа беспробоотборного контроля – активный и пассивный (см. рис.1 а, б).



а)



б)

Рис.1. Иллюстрация методик обнаружения газообразных веществ
а) пассивный метод регистрации; б) активный метод.

Активная методика предполагает применение внешних источников излучения в качестве подсвечивающих на трассах заданной протяженности и направления и, в итоге, приводит к последующему анализу получаемого спектра поглощения. При всей простоте данной активной методики необходимо отметить и ее существенные недостатки, прежде всего это необходимость использования стабилизированного, высокотемпературного мощного источника ИК-излучения с источником питания, применение высокоапертурной формирующей оптики, сложностью организации и аппаратной поддержки требуемых трасс наблюдений.

Более широкими экспериментальными возможностями обладает пассивная методика наблюдения. Так фурье-спектрометрический (ФСР) пассивного типа способен регистрировать собственное тепловое излучение различных подстилающих поверхностей – атмосферы, земли, зданий, растений, облаков, а также и произвольную спектральную комбинацию их потоков излучения и, что самое главное – собственное тепловое излучение газов-загрязнителей [5].

Современное состояние инфракрасной фурье-спектрометрии

Сегодня на мировом рынке представлено достаточное количество образцов мобильных или перевозимых ФСР, предназначенных для дистанционного зондирования состава воздуха. Большинство из представленных ниже моделей снабжены одноэлементным фотоприемником и ручной системой наведения на объект исследования. Среди представителей этого класса в первую очередь стоит упомянуть изделия фирм MIDAC (США) серия спектрометров AM Systems и EDO Corporation (США) спектрометр RAM 2000.

Касаясь технических характеристик, стоит отметить их высокое спектральное разрешение – до $0,5 \text{ см}^{-1}$ в рабочем диапазоне $700 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$. Как правило, подобные системы комплектуются двумя фотоприемными устройствами – фоторезисторами InSb – на ближний ИК диапазон спектра и HgCdTe – на диапазон спектра $700 \dots 2000 \text{ см}^{-1}$. Все оптические компоненты изделий изготовлены из селенида цинка (ZnSe). Основа

оптической схемы спектрометров – классический интерферометр Майкельсона с ретрорефлекторами в качестве зеркал последнего, что обеспечивает дополнительную защиту системы от разъюстировок при воздействии внешних механических вибраций. Время скана интерферограммы при максимальном спектральном разрешении составляет около 2 с. При использовании активной методики наблюдения утверждается, что минимально обнаружимые концентрации токсикантов лежат в диапазоне от 0.1 ppb до 15 ppb при длине трассы наблюдения около 100 м. Ориентировочная масса только оптико-механического блока составляет около 50 кг.

Представленные модели обеспечивают спектральное разрешение от 1 см^{-1} до 16 см^{-1} (модель K300 – от 0.2 см^{-1}) при скорости сканирования от 0.5 до 10 спектров в секунду при максимальном спектральном разрешении. Рабочий диапазон спектра – от 1 мкм до 20 мкм, что обеспечивается использованием двух типов фотоприемных устройств – InSb и HgCdTe. При уменьшении спектрального разрешения до 16 см^{-1} скорость сканирования для модели MR200 возрастает до 65 спектров/с, что позволяет использовать данную модель уже для проведения кинетических экспериментов. Рекомендуемые длины трасс измерения для активной методики – от 5 до 500 метров.

Оптико-механический блок (ОМБ) – интерферометр Майкельсона с ретрорефлекторами в качестве зеркал и маятниковым подвесом, материал светоделителя - ZnSe. Входной телескоп – Кассегрен диаметром 20...25 см. Поле зрения – от 25 мрад до 75 мрад.

Размеры ОМБ составляют для серии MR100 (MR200) – 400x525x425 мм, для модели K300 – 540x540x460 мм. Масса ОМБ спектрометров составляет около 45 кг при потребляемой мощности около 75 Вт.

Тем не менее, при задачах мониторинга атмосферы на объектах, применение активной методики является наиболее оправданной, поскольку применением активной подсветки позволяет повышать отношение сигнал/шум в регистрируемых спектрах, и, как следствие, позволяет получать более точные результаты измерений и определять вещества с меньшими концентрациями.

Алгоритм нахождения минимально обнаружимых концентраций с помощью моделирования атмосферной трассы

Для расчетов химического состава газовой смеси необходимо сделать следующие предположения: среда - изотропная и термодинамически равновесная, влиянием рефракции пренебрегаем, должно отсутствовать рассеянное излучение, показатель поглощения постоянен по пространству, интенсивность излучения, падающего перпендикулярно слою, существенно выше собственного излучения среды, которым можно пренебречь, необходимо рассматривать оптически тонкий слой газовой смеси, т.е. интенсивность прошедшего через среду излучения прямо пропорциональна коэффициенту поглощения.

Запишем основные этапы математического моделирования атмосферной трассы с облаком ЗВ и без него. Необходимыми исходными данными будут являться смоделированный спектр “чистой” атмосферной трассы (без облака ЗВ), спектры из базы данных различных веществ полученных в лабораторных условиях при некоторой известной концентрации c_0 , аппаратная функция прибора α , температуры атмосферной трассы, облака ЗВ и

подстилающей поверхности и концентрация вещества c , при которой мы хотим получить спектр.

Этапы математического моделирования “чистой” атмосферной трассы и трассы с облаком ЗВ и последующее нахождение минимально обнаружимой концентрации вещества можно сформулировать так: сначала приводим спектр вещества из базы данных с концентрацией c_0 к некоторой концентрации c по формуле:

$$\tau|_c = (\tau|_{c_0})^{\frac{c}{c_0}},$$

затем рассчитываем спектр фона и спектр сигнала с учетом аппаратной функцией прибора, используя следующие выражения:

$$B(\nu) = (P_0 e^{-D_2} + P_2(1 - e^{-D_2})) \times \alpha, \quad (1)$$

$$B(\nu) = (P_0 e^{-D_1} e^{-D_2} + P_1(1 - e^{-D_1}) e^{-D_2} + P_2(1 - e^{-D_2})) \times \alpha. \quad (2)$$

где D_1, D_2 – оптические плотности облака загрязняющего вещества и трассы соответственно; $P_0(\nu, T_0), P_1(\nu, T_1), P_2(\nu, T_2)$ – расчетные функции Планка с температурами T_0, T_1 и T_2 (температуры подстилающей поверхности, облака ЗВ и атмосферной трассы соответственно), накладываем 10% белый шум, записываем полученные спектры в файлы. Полученные таким образом спектры обрабатываем с помощью специализированного программного обеспечения идентификации веществ в атмосфере для ИК ФСР, основные алгоритмы работы которого приведены в [5, 6]. По завершении работы программное обеспечение выдает коэффициент корреляции и рассчитанную концентрацию идентифицированных веществ. Далее, постепенно уменьшая концентрацию вещества до тех пор, пока происходит его обнаружение при помощи программного обеспечения, можно определить минимально обнаружимую концентрацию исследуемого вещества.

Результаты математического моделирования

Приведем некоторые спектры, полученные с помощью данного алгоритма. Во всех случаях рассматривалась атмосферная трасса длиной 100 м при температурном контрасте 10° .

Спектр атмосферной трассы использованные при расчетах приведены на рис.2.

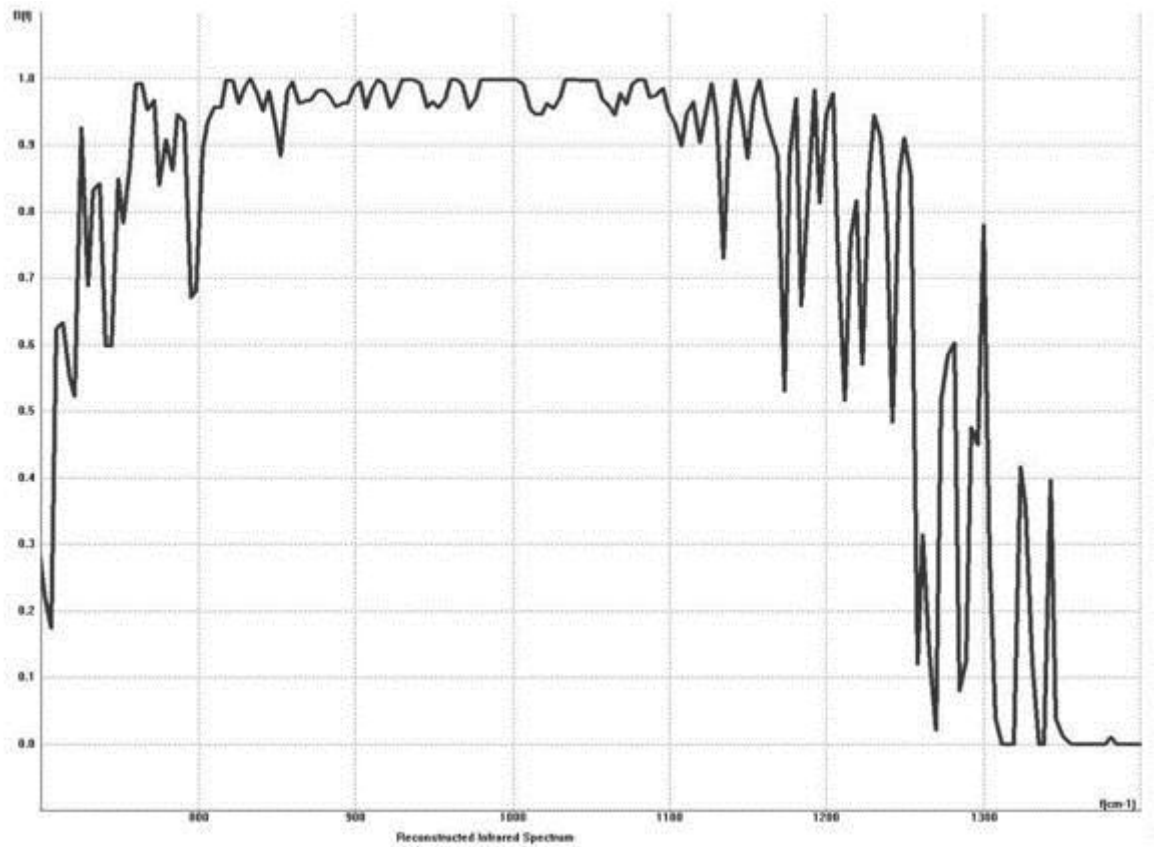
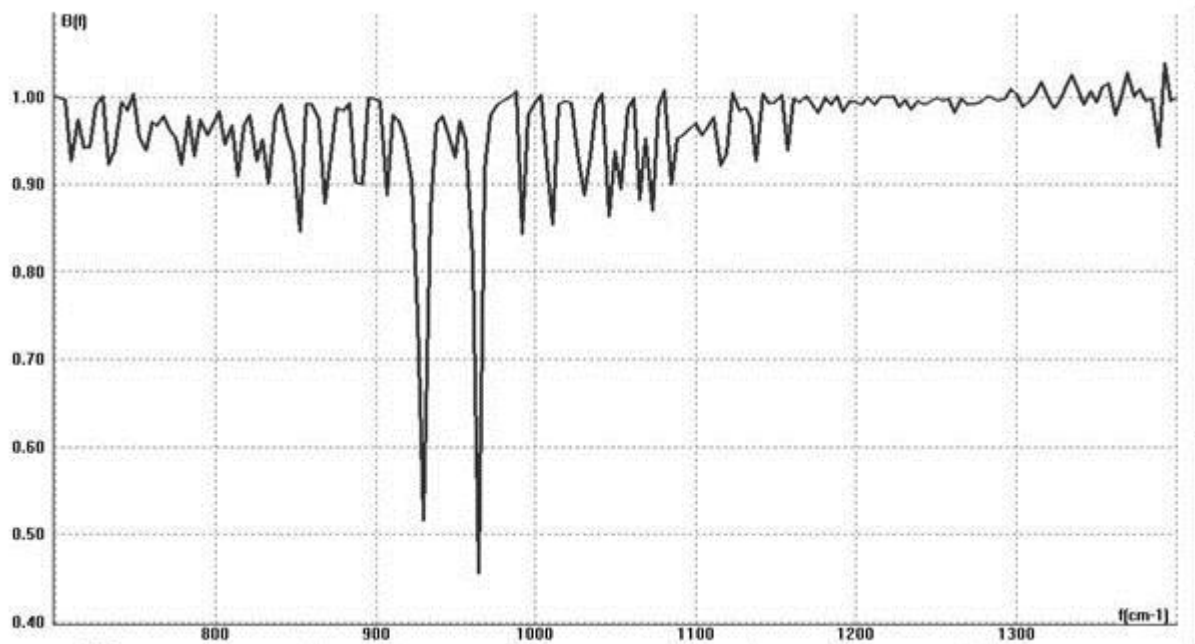
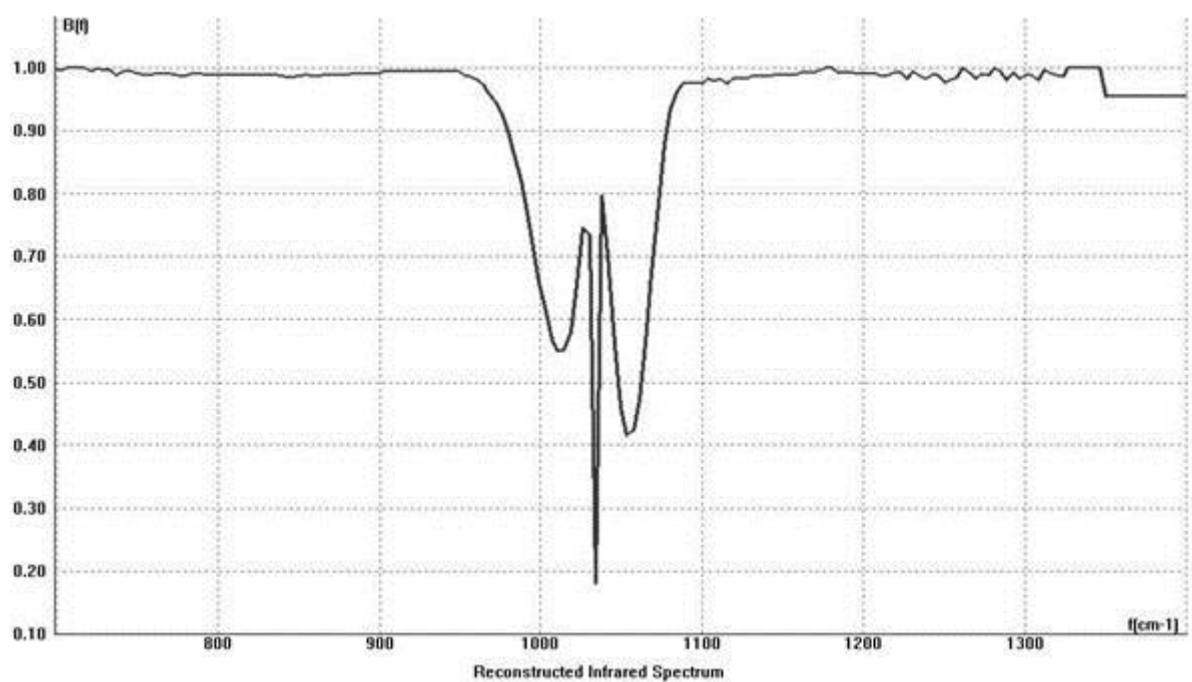


Рис.2. Спектр атмосферной трассы протяженностью 100 м

При моделировании использовались спектры веществ из базы данных полученные в лабораторных условиях, такие как аммиак, метанол. Спектры данных веществ представлены на рис. 3.



а) спектр паров аммиака при интегральной концентрации 400 мг/м^2



б) спектр паров метанола при интегральной концентрации 1850 мг/м^2

Рис.3. Спектры веществ полученные в лабораторных условиях

Используя соотношения (1) и (2), получили следующие энергетические спектры атмосферных трасс длиной 100 м, содержащих пары аммиака и метанола. Рассчитанные спектры приведены на рисунках 4, 5. На рисунках цифрой 1 указаны спектры трассы с веществом, цифрой 2 – спектры трассы без вещества.

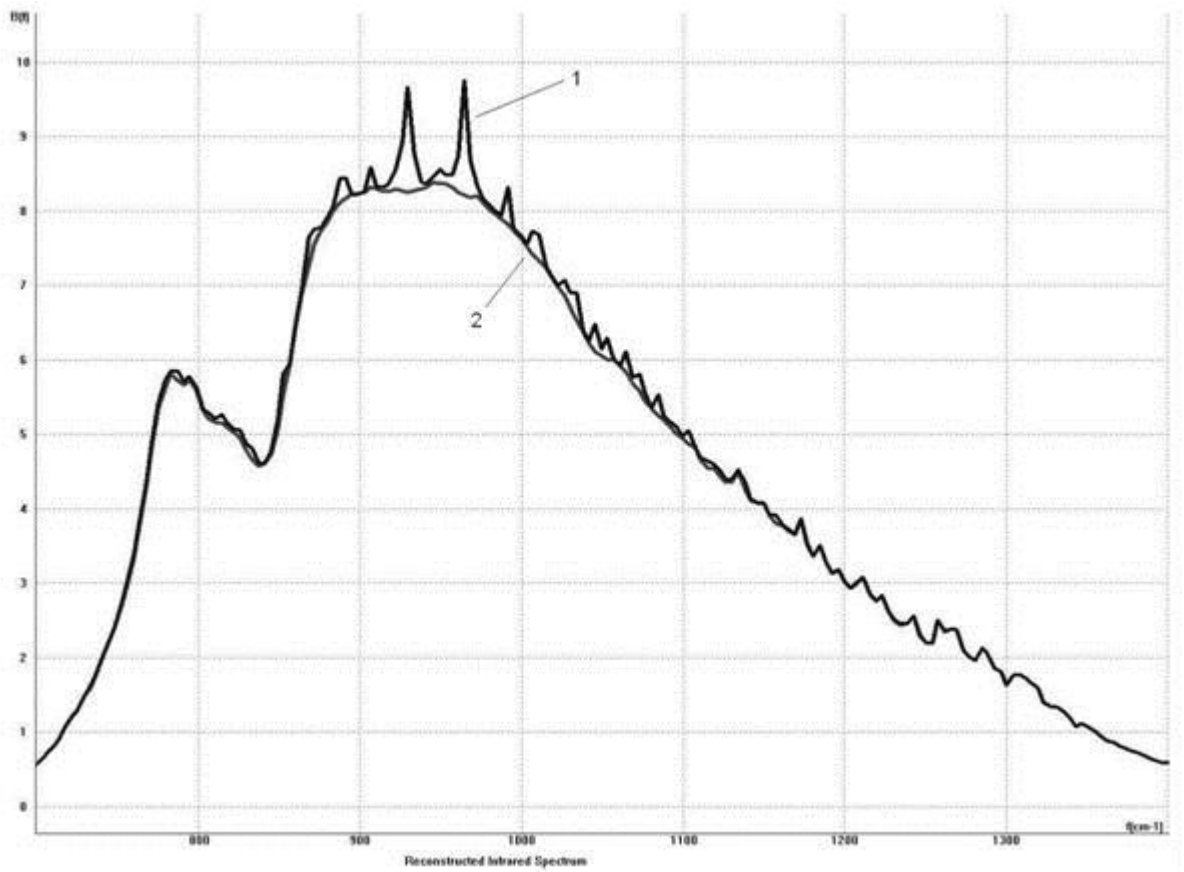


Рис.4. Расчетный энергетический спектр паров аммиака с расчетной концентрацией 400 мг/м^2

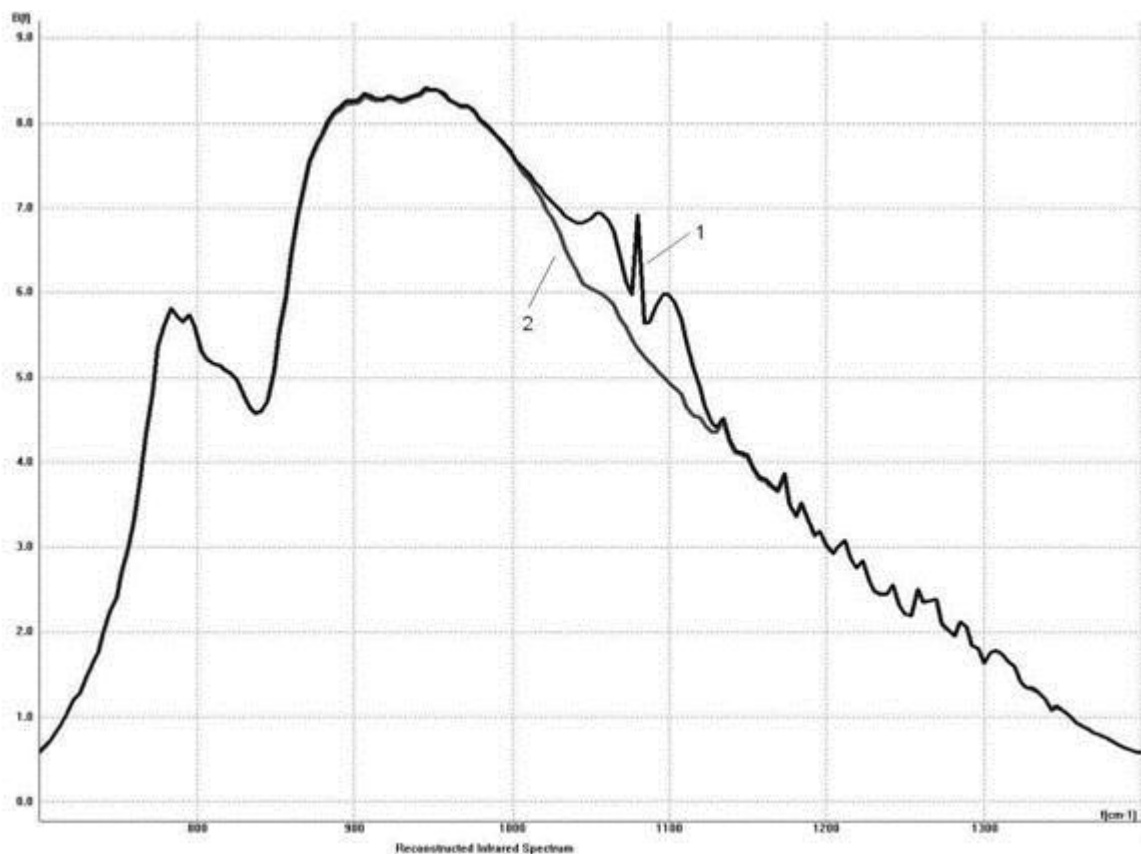


Рис. 5 Расчетный энергетический спектр паров метанола, с расчетной концентрацией 1500 мг/м^2

При обработке данных спектров с помощью специализированного программного обеспечения идентификации вещества в атмосфере для ИК ФСР среднего спектрального разрешения получены данные, представленные в следующей таблице.

Таблица 1. Результаты распознавания спектров, полученных в результате математического моделирования

Название вещества	Расчетная интегральная концентрация, мг/м^2	Определенная интегральная концентрация, мг/м^2	Коэффициент корреляции
Аммиак, NH_3	400	326	0,86
	200	148	0,88
	100	79	0,87
	50	37	0,84

	15	3	0,55
Метанол, CH₃OH	1500	1235	0,78
	1000	803	0,80
	500	384	0,79
	200	156	0,76
	120	76	0,63

Таким образом, мы получили оценочные значения минимально обнаружимых интегральных концентраций веществ: аммиак – 0,015 г/м², метанол – 0,12 г/м². Сравним эти значения с предельно допустимыми концентрациями соответствующих веществ в рабочей зоне.

Таблица 2. Сравнение полученных значений минимально обнаружимых концентраций с предельно допустимыми концентрациями в рабочей зоне

Название вещества	Минимально обнаружимая интегральная концентрация, г×К /м²	Минимально обнаружимая концентрация при размере облака L ~ 10 м, г/м³. Температурный контраст ~10°	Предельно допустимая концентрация, г/м³
Аммиак, NH₃	1,5·10 ⁻²	1,5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻²
Метанол, CH₃OH	1,2·10 ⁻¹	1,2·10 ⁻³	1,5·10 ⁻²

Как видно из таблицы значения оценочных минимально обнаружимых концентраций на порядок меньше предельно допустимых концентраций, что дает основание для заключения о принципиальной возможности применения методик и аппаратных средств активной ИК Фурье-спектроскопии для мониторинга атмосферы объектов, на которых возможны выбросы опасных химических соединений.

Проведение эксперимента в закрытом помещении

С помощью макетного прибора с неохлаждаемым фотоприемным устройством оценивалась возможность проведения экспериментов по определению веществ в атмосфере. Испытания проведены с использованием активной ИК подсветки.

Эксперимент проводился в режиме непрерывной записи результатов обнаружения и измеренных спектров в файл. При этом регистрировалась интегральная концентрация обнаруженного вещества, текущее время и коэффициент корреляции между экспериментальным спектром и спектром обнаруженного вещества из базы данных.

Макетный образец ФСР представляет собой единый модуль размером 280x120x90 мм с оптическим визиром (см. рис. 6). Рабочий спектральный диапазон 700-1400 см⁻¹; спектральное разрешение, не хуже 8 см⁻¹; тип ФПУ – неохлаждаемый.



Рис. 6. Общий вид макетного ФСР с неохлаждаемым ФПУ на штативе

При проведении эксперимента на трассе между прибором и подстилающей поверхностью распыляли некоторое количество этилового спирта C₂H₅ОН. Длина трассы составляла расстояние порядка 30 м.

На приведенных спектрах: 1 – спектр трассы с веществом, 2 – спектр трассы.

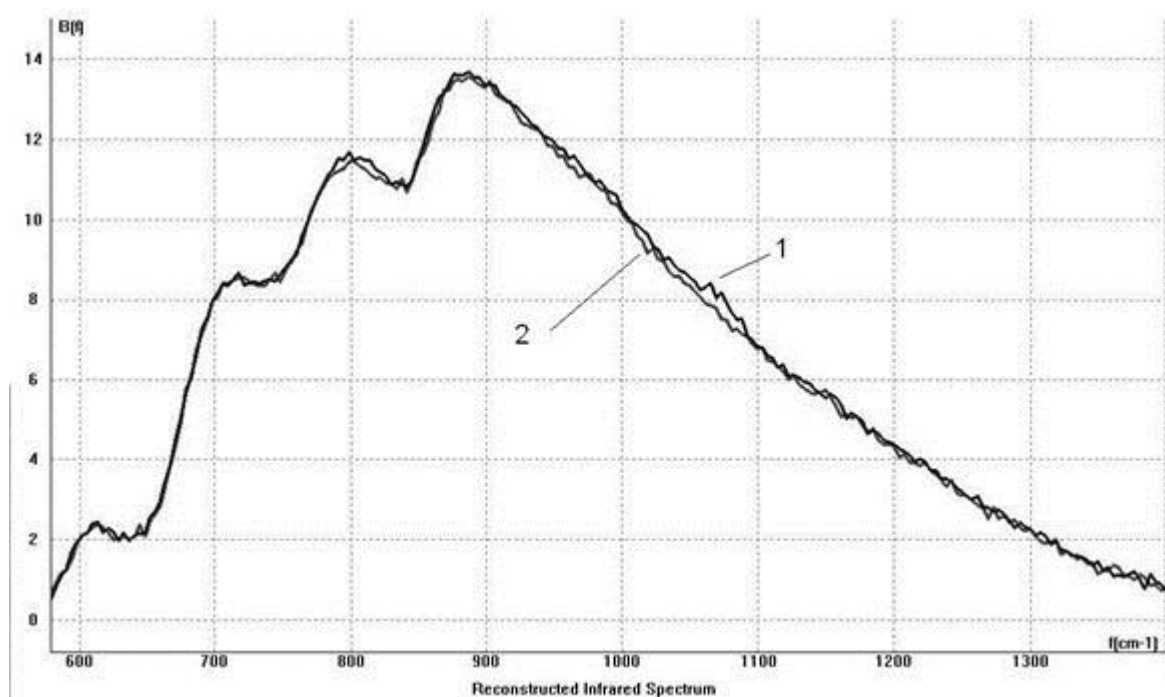


Рис. 7. Зарегистрированы пары этанола с коэффициентом корреляции 0,40 и восстановленным значением интегральной концентрацией 2616мг/м²

Данный тип ФСР обладает несколько меньшей спектральной чувствительностью и большим спектральным разрешением, по сравнению с ФСР с охлаждаемыми ФПУ. Тем не менее, за счет меньших размеров, массы и энергопотребления ФСР с неохлаждаемым ФПУ может найти свою нишу среди приборов дистанционного беспроботборного мониторинга атмосферы. Благодаря своим небольшим размерам, данный прибор может быть с легкостью использован для мониторинга атмосферы на платформах и эскалаторах станций метрополитена и других объектах.

Заключение

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Разработан и реализован алгоритм моделирования атмосферной трассы заданной протяженности.
2. Найдены минимально обнаружимые концентрации для аммиака и метанола для атмосферной трассы длиной 100 м и температурном контрасте 10°.

Список литературы

1. A. Beil, R. Daum, G. Matz. Remote sensing of atmospheric pollutants by passive FTIR spectrometry // Proc. of SPIE. – 1998. - Vol. 3493. - P. 32-43.

2. J. Heland, K. Schaffer Analysis of aircraft exhaust with Fourier-transform infrared emission spectroscopy // *Appl. Optics*. - 1997. - Vol. 36. - P. 4922-4931.
3. Р.Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил. / Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: «Мир», 1977.
4. Hoffland L., Piffath R., Bouk J. Spectral signature of chemical agents and simulants // *Optical Engineering*. – 1985. - Vol. 24. – No 6. - P. 982-984.
5. А.Н. Морозов, С.И. Светличный; [отв. ред. Г.К. Васильев] / Основы Фурье-спектрорадиометрии. Институт энергетических проблем химической физики РАН – М.: Наука, 2006. – 275с.
6. Кочиков И.В., Морозов А.Н., Светличный С.И., Фуфурин И.Л. Распознавание веществ в открытой атмосфере по единичной интерферограмме фурье-спектрорадиометра // *Опт. и спектр.* 2009. Т. 106, №5. С. 743-749