



Wewnątrzimpulsowa spektroskopowa detekcja tlenku azotu z wykorzystaniem lasera kaskadowego

MIROSŁAW KWAŚNY, MARCIN MICZUGA

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki,
00-908 Warszawa, ul. gen. S. Kaliskiego 2, mkwasny@wat.edu.pl, mmiczuga@wat.edu.pl

Streszczenie. Praca przedstawia budowę i zasadę działania laserowego spektrometru do detekcji tlenku azotu przy niskich stężeniach (na poziomie sub-ppm). Opracowany przyrząd oparty jest na wewnątrzimpulsowej spektroskopii, laserze kaskadowym (1902 cm^{-1}) i komórce wielokrotnych przejść. Przedstawiono podstawowe charakterystyki kalibracyjne spektrometru, wpływ stężenia, temperatury i ciśnienia gazu na mierzone wartości transmisji promieniowania laserowego. Dla komórki o długości drogi 36 m, granica wykrywalności NO w powietrzu wynosi 14 ppb.

Słowa kluczowe: tlenek azotu, spektroskopia, laser kaskadowy

1. Wprowadzenie

Tlenek azotu (NO) jest bezbarwnym, niestabilnym i reaktywnym gazem, mającym jeden niesparowany elektron. W powietrzu samorzutnie reaguje z tlenem, tworząc trujący ditlenek azotu (NO_2). Źródłem NO w powietrzu są wyładowania atmosferyczne, procesy spalania w silnikach samochodowych i elektrowniach wykorzystujących paliwa kopalne oraz przemysł chemiczny. Zwiększona ilość tlenków azotu w powietrzu stanowi groźne zanieczyszczenie prowadzące do powstawania smogu, kwaśnych deszczy i niszczenia układów biologicznych. Tlenki azotu należą do gazów odpowiedzialnych za niszczenie ozonu w stratosferze.

Jednocześnie gaz jest produkowany przez organizmy ssaków i odgrywa ważną rolę jako biologiczny regulator w dziedzinie neurologii, fizjologii i immunologii. Ze względu na niewielkie rozmiary cząsteczki i lipofilowość, gaz łatwo przenika przez błony biologiczne bez pośrednictwa układów transportujących. Tlenek azotu

działa rozkurczowo na naczynia krwionośne, reguluje ciśnienie krwi, zmniejsza skłonność do tworzenia się skrzeplin, hamuje agregację płytek krwi i leukocytów. W wyniku takiego oddziaływania poprawia się zaopatrzenie tkanek w tlen i substancje odżywcze, zmniejsza się ryzyko zawału serca, udaru, zylaków. W ośrodkowym układzie nerwowym pełni funkcję neuromodulatora w mechanizmach drgawek, przekazywaniu bólowym, uczeniu się i pamięci. W obwodowym układzie nerwowym działa jako neurotransmitter i wpływa na motorykę przewodu pokarmowego, funkcje neuroendokrynne i lokalny przepływ krwi. Podwyższony poziom tlenu azotu w wydychanym powietrzu jest czułym bio-markerem astmy [1].

Ze względu na ważne znaczenie biologiczne NO istnieje duże zapotrzebowanie na szybkie i czułe metody analityczne. Można je podzielić na chemiczne i optyczne. Jedną z najczulszych jest klasyczna metoda chemiluminescencyjna, w której wykorzystuje się reakcję NO z nadmiarem ozonu prowadzącą do powstawania NO₂ i O₂. Reakcji towarzyszy silna emisja światła, której natężenie jest proporcjonalne do ilości oznaczanego gazu w próbce [2]. Wykrywanie NO w tkankach biologicznych jest szczególnie trudne ze względu na krótki czas życia i stężenia tych rodników w tkankach. Jedną z niewielu metod praktycznych jest wykorzystanie reakcji NO z ditiokarbaminianem żelaza i późniejsze wykrywanie kompleksu z elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) [3]. W metodzie fluorymetrycznej wykorzystuje się reakcję NO z barwnikiem fluoryzującym do obrazowania obszarów występowania gazu w organizmach [4]. Do oznaczania NO w płynach ustrojowych używa się metod elektrochemicznych [5].

Największe zainteresowanie wzbudzają metody absorpcyjnej spektroskopii laserowej w zakresie spektralnym (5,25-5,50) μm. Użyteczność tych technik ograniczona była dostępnością źródeł promieniowania pokrywających pasma absorpcji gazu. Przełomem w rozwoju spektroskopii było odkrycie w latach 90. XX wieku laserów kaskadowych QCL (*Quantum Cascade Laser*). Są to unipolarne źródła półprzewodnikowe, w których emisja fotonów jest wynikiem zmiany stanu nośnika jednego typu — elektronu. Długość generowanej fali jest dobierana poprzez wykonanie warstw o odpowiedniej grubości tworzących studnie kwantowe i rozdzielających ich barier. Charakteryzują się one zintegrowaną konstrukcją, wąskimi liniami emisyjnymi i dużą mocą promieniowania. Ważną właściwością laserów QCL jest możliwość osiągnięcia wysokiego stopnia spójności emitowanego promieniowania przy zastosowaniu układu z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym DFB (*Distributed Feedback*). Umożliwia to stosowanie ich w spektroskopii o wysokiej rozdzielczości do wykrywania gazów o ściśle określonych liniach absorpcyjnych.

W metodach absorpcyjnej spektroskopii laserowej do osiągnięcia dużych czułości stosowane są komórki wieloprzejściowe typu White'a lub Herriota o długości drogi optycznej do 210 m. Osiągane maksymalne wartości czułości detekcji są rzędu ppb (*part per billion*). Innym sposobem zwiększenia drogi optycznej jest zastosowanie wnęk optycznych z dielektrycznymi zwierciadłami o bardzo wysokich

współczynnikach odbicia (0,99999), co zapewnia osiągnięcie drogi optycznej rzędu kilometrów i czułości detekcji ppt (*part per trillion*).

Obecnie rozwinęło się wiele technik, które noszą polską nazwę spektroskopii strat we wnęce optycznej. Najczęściej stosowana jest metoda P-CRDS (*Pulsed Cavity Ring Down Spectroscopy*), w której wykorzystuje się lasery impulsowe. Impuls promieniowania laserowego wprowadzany do wnęki rezonansowej przez jedno ze zwierciadeł ulega wielokrotnemu odbiciu. Po każdym odbiciu część promieniowania opuszczającego wnękę jest rejestrowana przez fotodetektor. Wyznaczając szybkość zaniku promieniowania we wnękę, można określić stężenie gazu. Technikę tę zastosowano do wykrywania NO, używając lasera o długości fali 5,2 μm . Czułość analizatora była na poziomie kilku ppb [6]. Inna metoda CEAS (*Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy*) polega na pomiarze sygnału w czasie, gdy laser przestrajany jest w zakresie jednej lub kilku częstości własnych wnęki. Sygnał absorpcji uzyskiwany jest z pomiaru zintegrowanej w czasie intensywności promieniowania wychodzącego z rezonatora, uśrednionej względem kilku modów wnęki. Wykorzystywany jest tu wzrost intensywności promieniowania. Metoda ta została wykorzystana do wykrywania NO w powietrzu. W układzie zastosowano chłodzony termoelektrycznie laser QCL-DFB o długości fali 5,47 μm , uzyskując czułość detekcji równą 3,6 ppb [7]. W Polsce metodą oznaczania NO₂ i NO metodami CRDS zajmują się grupy Stacewicza i Bieleckiego [8, 9]. Absorbpcję promieniowania IR laserów kaskadowych wykorzystuje się w metodzie fotoakustycznej. Czułość detekcji zależy od mocy lasera. Przy mocy wynoszącej 8 mW przy długości fali 5,25 μm poziom detekcji NO wynosi 0,5 ppm [10].

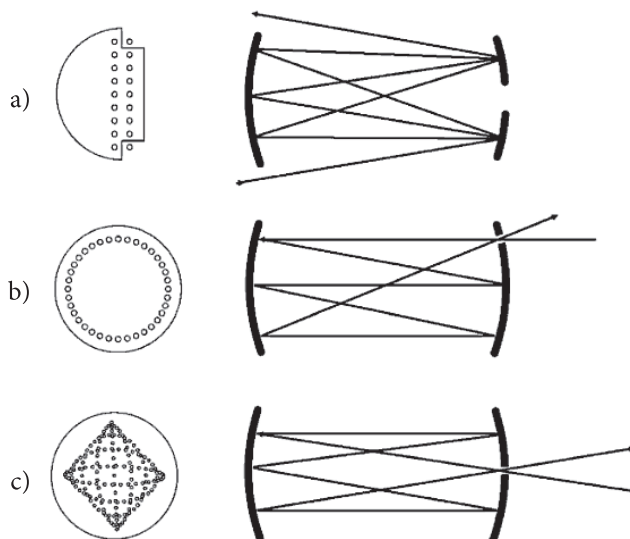
Dostępny w handlu analizator NO wykorzystujący lasery QCL impulsowe lub o pracy ciągłej o długości fali 5,25 μm oferuje firma Aerodyne Research [11]. Przestrajanie lasera wokół linii absorpcyjnej NO odbywa się poprzez zmianę natężenia prądu zasilającego dla kolejnych krótkich, o czasie trwania od 5 do 10 ns, impulsów lasera. Technika ta nosi nazwę spektroskopii międzyimpulsowej (*inter pulse spectroscopy*).

Obecna praca dotyczy techniki przestrajania wewnątrzimpulsowego (*intra pulse spectroscopy*) [12, 13]. Technika ta była wykorzystana w firmie Cascade Technologies do oznaczania m.in. dwutlenku węgla i etylenu [14]. Długość fali promieniowania emitowanego przez laser kaskadowy zmieniana jest w trakcie trwania jednego, długiego impulsu (1-1,5 μs). W analizatorze wykorzystano laser QCL o liczbie falowej promieniowania 1902 cm^{-1} (5,258 μm), komórki wieloprzejściowe typu White'a, a następnie Herriotta o długościach drogi optycznej odpowiednio 14 i 36 m. Przeprowadzono badania spektrofotometryczne NO i porównano je z wynikami otrzymanymi za pomocą zbudowanego analizatora laserowego. Przeprowadzono badania kalibracyjne układu, przeanalizowano wpływ ciśnienia i temperatury na wielkość absorpcji promieniowania NO.

2. Badania spektroskopowe NO

Badania właściwości absorpcyjnych NO w zakresie IR przeprowadzono za pomocą spektrofotometru FTIR Optica 2000 firmy Perkin-Elmer. Maksymalna dostępna rozdzielczość mierzonych widm wynosiła $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Pomiary przeprowadzono w komorze wieloprześciowej typu White'a o drodze optycznej 14 m. W zbudowanym laserowym analizatorze NO wykorzystano także astygmatyczną komórkę Herriotta o drodze optycznej 36 m. Budowę tych komórek pokazano na rysunku 1. Komórkę White'a tworzą trzy zwierciadła wklęsłe, z czego dwa pierwsze to półokrągłe zwierciadła mniejsze, ułożone naprzeciw większego zwierciadła trzeciego. Większe zwierciadło posiada dwa nacięcia — jedno wprowadzające promieniowanie do komórki oraz drugie wyprowadzające promieniowanie na zewnątrz. Liczba przejść w komórce White'a ściśle determinowana jest przez charakterystykę zastosowanych zwierciadeł oraz ich wzajemne ułożenie. Otrzymywana długość drogi optycznej w tego typu komórkach zazwyczaj wynosi kilka metrów.

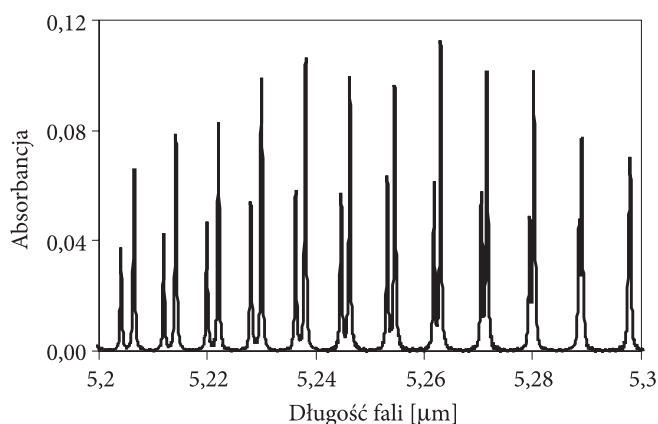
Komórkę wynalezioną przez A. Herriotta tworzą dwa ułożone naprzeciwgle zwierciadła wklęsłe. Wzajemne położenie zwierciadeł jest tutaj czynnikiem kontrolującym uzyskiwaną długość drogi optycznej. Promieniowanie dostaje się do wnętrza komory przez mały otwór w jednym ze zwierciadeł i przez ten sam otwór komórkę opuszcza.



Rys. 1. Schemat budowy najpopularniejszych komórek wieloprześciowych oraz kształt powierzchni odbijania promieniowania: a) komórka White'a; b) komórka Herriotta; c) komórka ze zwierciadeł astygmatycznych

Komórka ze zwierciadeł astygmatycznych to modyfikacja komórki Herriotta, w której promieniowanie rozprzestrzenia się po całej powierzchni zwierciadeł. Zwiększa to znacznie ilość przejść, które typowo dla tej metody osiągają liczbę 90-238. Powoduje to spore zwiększenie drogi optycznej, która wynosić może nawet 18-210 m.

Mieszanki wzorcowe NO z czystym azotem o stężeniach 0,1-100 ppm przygotowywano w firmie Air-Products. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe widmo absorpcji NO o stężeniu 10 ppm w temperaturze 298 K i drodze optycznej 14. Dla NO charakterystyczne są wąskie, wyraźnie rozdzielone linie absorpcji, oddalone od siebie w równych odstępach.



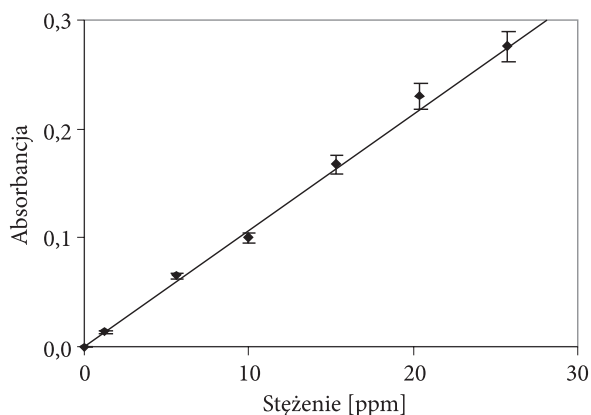
Rys. 2. Widmo absorpcji NO ($T = 298 \text{ K}$, $c = 10 \text{ ppm}$, $l = 14 \text{ m}$)

Zależność absorbancji od stężenia NO przedstawiono na rysunku 3. W zakresie stężeń do 30 ppm uzyskano zależność liniową przy współczynniku korelacji równym 0,99. Obliczony współczynnik absorpcji (α) dla NO przy częstotliwości $1900,08 \text{ cm}^{-1}$, temperatury 293 K i ciśnienia 1008 hPa wynosi $7,65 \times 10^{-4} (\text{ppm} \times \text{m})^{-1}$. Dla tej częstotliwości wartość α jest maksymalna w całym zakresie widmowym.

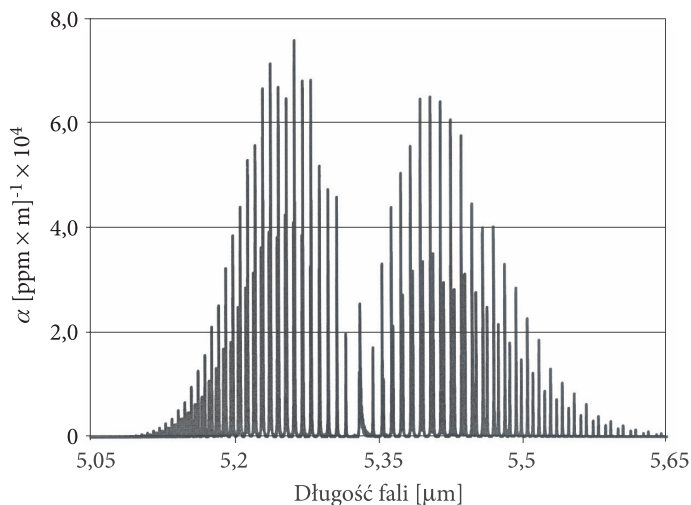
Na rysunku 4 przedstawiono wartości współczynnika absorpcji (α) NO dla całego zakresu spektralnego.

Z danych przedstawionych na rysunku 4 wynika, że istnieje duża liczba linii o podobnych absorpcjach w pobliżu 5,25 i 5,40 μm , są więc duże możliwości doboru odpowiednich laserów.

Wielkość absorpcji gazów zależy od ciśnienia i temperatury. Na rysunku 5 przedstawiono wpływ ciśnienia na współczynnik transmisji NO przy częstotliwości $1900,08 \text{ cm}^{-1}$, długości drogi optycznej 14 m i stężeniu 10 ppm. Dane opracowano, korzystając z programu HITRAN.

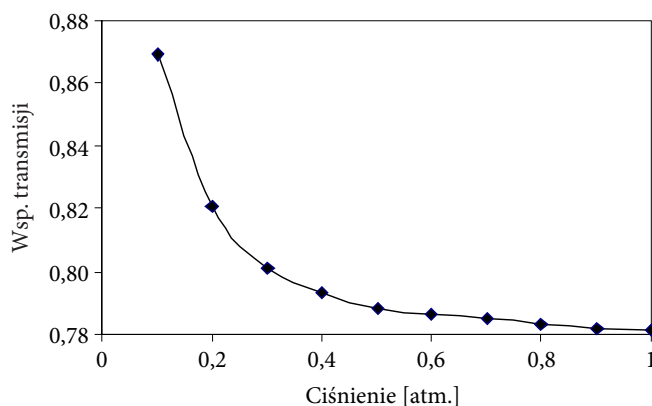


Rys. 3. Zależność absorbancji od stężenia NO ($l = 14$ m, $T = 293$ K, $p = 1008$ hPa, $\nu = 1900,08$ cm $^{-1}$)

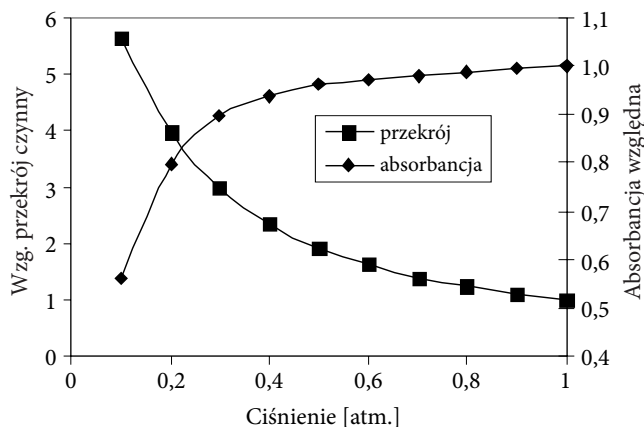


Rys. 4. Zależność współczynnika absorpcji NO od długości fali ($T = 298$ K, 1013 hPa)

Z obniżaniem ciśnienia do 0,3 atm. współczynnik transmisji rośnie liniowo, przy czym wzrost ten jest na tyle mały, że wielkość absorpcji pozostaje praktycznie stała. Spowodowane jest to wzrostem przekroju czynnego na absorpcję na skutek zwężenia szerokości linii absorpcyjnych przy mniejszych ciśnieniach. Ekspontencjalny wzrost transmisji obserwuje się dla niższych ciśnień, poniżej 0,3 atm. Wpływ ciśnienia na względną absorbancję i względny współczynnik absorpcji przedstawiono na rysunku 6. Przy obniżeniu ciśnienia od 1 do 0,1 atm. przekrój czynny absorpcji rośnie prawie sześciokrotnie. Oznacza to, że dziesięciokrotne obniżenie ilości absorbujących cząsteczek gazu powoduje obniżenie wartości absorbancji jedynie o 45%.



Rys. 5. Wpływ ciśnienia na współczynnik transmisji NO ($T = 296 \text{ K}$, $c = 10 \text{ ppm}$, $l = 14 \text{ m}$, $\nu = 1900,08 \text{ cm}^{-1}$)



Rys. 6. Wpływ ciśnienia na względny przekrój czynny absorpcji i absorbcję NO

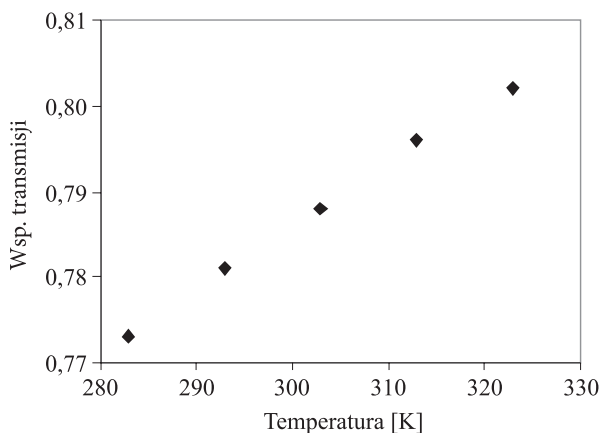
Wybór ciśnienia pracy w komorze pomiarowej jest istotny ze względu na rozdzielczość. Szerokość linii absorpcyjnych maleje liniowo wraz z obniżaniem się ciśnienia, co powoduje wzrost rozdzielczości i lepsze odseparowanie poszczególnych linii absorpcyjnych.

Ciśnienie rzędu 0,1 atm. (77 Torr) jest odpowiednie dla pracy z laserami kaskadowymi impulsowymi o szerokości linii około $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

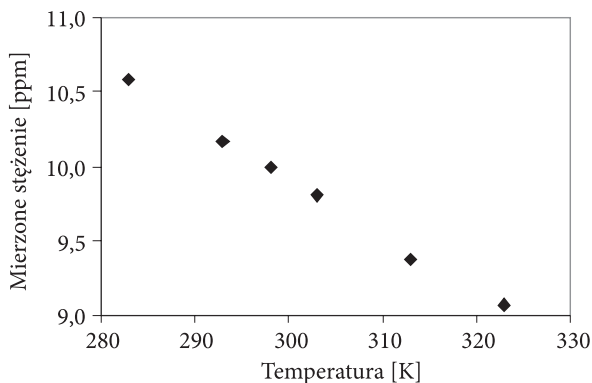
Dla laserów o pracy ciągłej, ze wzrostem temperatury liniowo rośnie wartość współczynnika transmisji (rys. 7). Mierząc stężenie gazu w warunkach zmiennej temperatury, należy wprowadzić poprawki do otrzymywanych wartości. Na rysunku 8 przedstawiono wartości wskazywanego stężenia gazu dla różnej temperatury.

Rzeczywiste stężenie NO wynosiło 10 ppm, punktem odniesienia jest temperatura 298 K. Zakres zmiany wskazywanego stężenia przy przyjęciu stałego

współczynnika absorpcji wynosi 1,5 ppm dla przedziału temperatur 283-323 K, co oznacza względny błąd równy około 0,3% przy zmianie temperatury o 1°.



Rys. 7. Wpływ temperatury na współczynnik transmisji NO ($p = 1 \text{ atm.}$, $c = 10 \text{ ppm}$, $l = 14 \text{ m}$, $\nu = 1900,08 \text{ cm}^{-1}$)

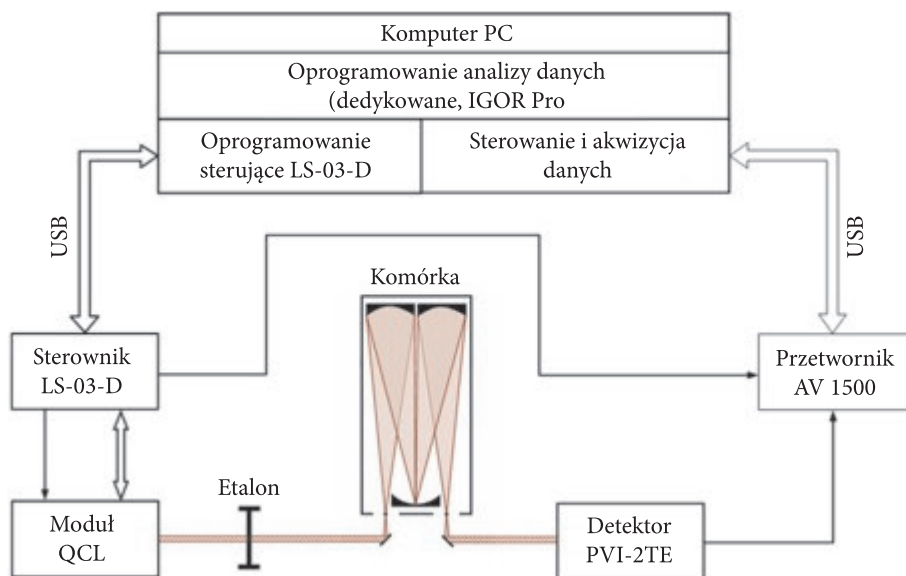


Rys. 8. Wpływ temperatury na wartość mierzonego stężenia przy przyjęciu stałego współczynnika absorpcji

3. Budowa laserowego analizatora NO

Schemat blokowy wykonanego demonstratora układu detekcji NO przedstawiono na rysunku 9.

Źródłem promieniowania o długości fali $5,25 \mu\text{m}$ jest moduł laserowy LM-03-D firmy Cascade Technologies. Moduł laserowy składa się z lasera QCL (model # 0338), chłodziarki termoelektrycznej, układu optycznego, konstrukcji mechanicznej



Rys. 9. Schemat blokowy demonstratora układu detekcji NO

umożliwiającej justowanie oraz doprowadzeń elektrycznych. Z przodu modułu laserowego znajdują się śruby regulacyjne, które umożliwiają justowanie układu optycznego lasera. Z boku głowicy laserowej zamontowane są złącza umożliwiające: obserwację napięcia na złączu laserowym, doprowadzenie impulsów sterujących laserem, interfejs pomiędzy modułem laserowym a sterownikiem oraz monitorowanie prądu lasera.

Moduł wyposażony jest na wyjściu w optykę wykonaną z ZnSe zapewniającą otrzymanie skolimowanej wiązki laserowej o średnicy 4 mm.

Struktura laserowa zasilana jest prądem w zakresie wartości 0-20 A, szerokość generowanego impulsu może wynosić od 20 ns do 2 μ s, natomiast czas narastania i opadania impulsu jest mniejszy niż 5 ns. Maksymalna częstotliwość powtarzania impulsów wynosi 5 MHz. W przypadku chłodzenia powietrznego za pomocą elementu Peltiera, temperatura struktury laserowej może zawierać się w granicach od -30 do +50°C. Jednostopniowa chłodziarka Peltiera zapewnia maksymalną różnicę temperatur pomiędzy okładkami wynoszącą 60°C. Maksymalna moc szczytowa generowana przez laser wynosi 546 mW (cykl pracy 5%). Typowa częstotliwość powtarzania impulsów wynosi 100 kHz, maksymalna natomiast 5 MHz. W przypadku gdy laser generuje wiązkę promieniowania o mocy 100 mW, wartość prądu przepływającego przez strukturę lasera jest równa 0,86 mA, natomiast napięcia 6,48 V. Maksymalna wartość prądu pobieranego przez laser jest równa 2,05 A, a napięcia 9,23 V.

Moduł laserowy sterowany jest za pomocą fabrycznego sterownika LS-03-D. Poszczególne gniazda modułu sterującego służą odpowiednio do: obserwacji kształtu impulsu sterującego laserem, synchronizacji, sterowania lasera, wyzwalania lasera z zewnętrznego generatora, zasilania lasera i chłodziarki termoelektrycznej, połączenia z komputerem. Sterownik LS-03-D i moduł laserowy LM-03-D pokazano na rysunku 10.



Rys. 10. Widok sterownika LS-03-D i modułu laserowego LM-03-D

Maksymalna rozdzielczość, jaką można uzyskać wykorzystując sterownik LS-03-D w spektroskopii laserowej, wynosi $0,01 \text{ cm}^{-1}$. Sterownik umożliwia ciągłe przestrajanie długości fali promieniowania generowanego przez laser kaskadowy w zakresie do 8 cm^{-1} (50 nm). Wykonany jest on w technologii *plug-and-play* — sterowanie wszystkimi parametrami odbywa się za pośrednictwem oprogramowania pracującego w systemie operacyjnym Windows®. Urządzenie ma także sterowniki umożliwiające jego kontrolę za pośrednictwem oprogramowania LabVIEW.

Wiązka promieniowania IR generowanego przez laser kaskadowy kierowana jest do komórki o wielu przejściach, w której zachodzi jego absorpcja przez badany gaz. W torze optycznym demonstratora, na drodze pomiędzy laserem kaskadowym a komórką o wielu przejściach, umieszczono etalon germanowy o średnicy 10 mm oraz długości 25 mm. Jego zadaniem jest wydzielenie z szerokiej linii widmowej lasera wąskich prążków widmowych, które mogą zostać wykorzystane do detekcji gazów.

Wiązka promieniowania IR z komórki o wielu przejściach kierowana jest do detektora PVI-2TE-5 firmy VIGO. Detektor jest chłodzony za pomocą termoelektrycznej chłodziarki STCC-04. Stabilność temperatury detektora wynosi $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Chłodziarka dostarcza niskoszumowego zasilania do zintegrowanych przedwzmacniaczy VPAC-1000F. Obszar aktywny detektora wynosi $0,25 \text{ mm} \times 0,25 \text{ mm}$. Temperatura detektora podczas pracy to 234 K, natomiast rezystywność równa jest 1310Ω . Odpowiedź prądowa detektora równa jest $4,5 \text{ A/W}$, a gęstość szumów

wynosi $3,1 \text{ pA/Hz}^{1/2}$. Detekcyjność detektora równa jest $5,0\text{E}^{+10} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$. Detektor ten jest zintegrowany ze wzmacniaczem VPAC1000F. Wzmacniacz charakteryzuje się transimpedancją równą $36\text{E}^{+3} \text{ V/A}$, trzydecybelowym pasmem równym $0,01\text{-}1000 \text{ MHz}$ oraz odpowiedzią napięciową równą 159900 V/W . Detekcyjność detektora wraz z przedwzmacniaczem wynosi $3,3\text{E} + 10 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$. Detektor zamontowany jest na stoliku mikrometrycznym umożliwiającym precyzyjną zmianę położenia w płaszczyźnie poziomej i pionowej.

Następnie sygnał z detektora przesyłany jest do szybkiego przetwornika A/C AV1500, który ma możliwość uśredniania sygnału. Jest to jednokanałowy przetwornik o ośmiobitowej rozdzielczości z możliwością przetwarzania sygnału wejściowego w zakresie od $\pm 10 \text{ mV}$ do $\pm 1,5 \text{ V}$. Układ może przetwarzać sygnał o paśmie do 650 MHz . Maksymalna częstotliwość próbkowania wynosi 1 GS/s . Dodatkowo urządzenie ma możliwość sumowania z wykorzystaniem wbudowanego układu FPGA 65 655 danych po 2048 punktów, co daje efektywną rozdzielczość 16-bitową. Przetwornik ma możliwość regulowania wzmocnienia w zakresie od -10 do 35 dB , zasilany jest napięciem $+12 \text{ V}$, ma wyprowadzony sygnał wyzwania w standardzie TTL oraz możliwość zewnętrznego wyzwania.

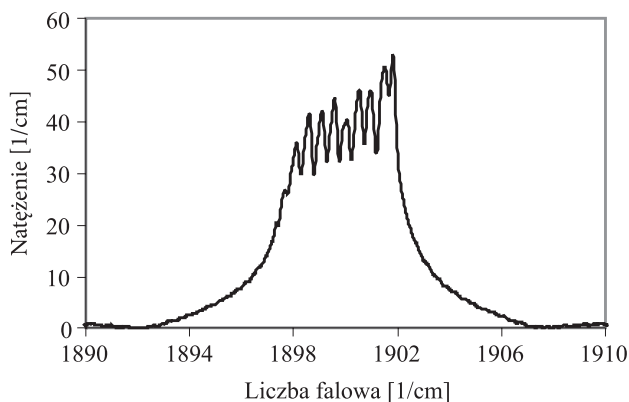
Do przetwornika przesyłany jest sygnał synchronizujący ze sterownika LS-03-D. Przetworzony na postać cyfrową sygnał jest przesyłany następnie do komputera PC, gdzie jest poddawany analizie za pomocą dedykowanego oprogramowania analizy danych w celu wyznaczenia widm absorpcyjnych badanych gazów oraz określenia ich stężenia.

Sygnał analogowy z detektora IR można monitorować na czterokanałowym oscyloskopie cyfrowym DSO 7054A.

4. Pomiary z wykorzystaniem analizatora laserowego

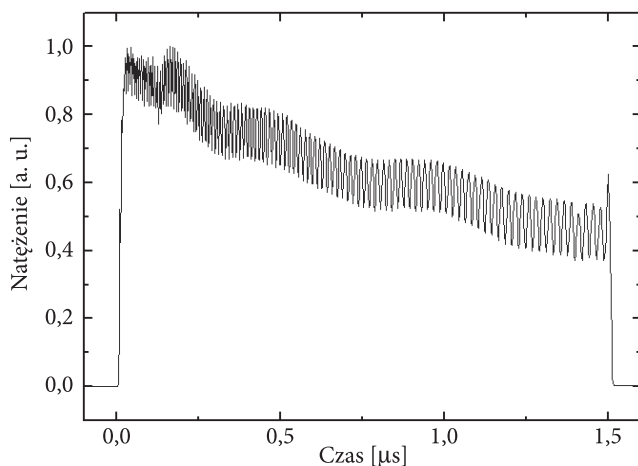
Przy długości impulsu 20 ns lasera QCL szerokość spektralna promieniowania wynosi około $0,01 \text{ cm}^{-1}$. W spektroskopii wewnątrzimpulsowej stosuje się znacznie dłuższe czasy trwania impulsu, o wartościach z zakresu $0,5\text{-}1,5 \mu\text{s}$. Na rysunku 11 przedstawiono charakterystykę spektralną lasera o czasie trwania impulsu $1,5 \mu\text{s}$ i napięciu zasilania 14 V . Pomiary przeprowadzono metodą FTIR z rozdzielczością $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Szerokość spektralna emisji wynosi około 5 cm^{-1} . Zmianę natężenia promieniowania laserowego w czasie trwania impulsu przeprowadzono, wykorzystując zbudowany analizator. W trakcie wykonywania pomiarów laser kaskadowy $5,25 \mu\text{m}$ generował impulsy o czasie trwania $1,5 \mu\text{s}$. Temperatura struktury lasera stabilizowana była na wartości równej 23°C . W czasie trwania impulsu liniowo zmienia się częstość promieniowania.

Na rysunku 12 przedstawiono zmianę znormalizowanego natężenia promieniowania lasera w czasie trwającym $1,5 \mu\text{s}$ po przejściu przez etalon. Pomiar dokonany



Rys. 11. Widmo emisji lasera QCL o długości fali $5,25 \mu\text{m}$ (czas impulsu $1,5 \mu\text{s}$)

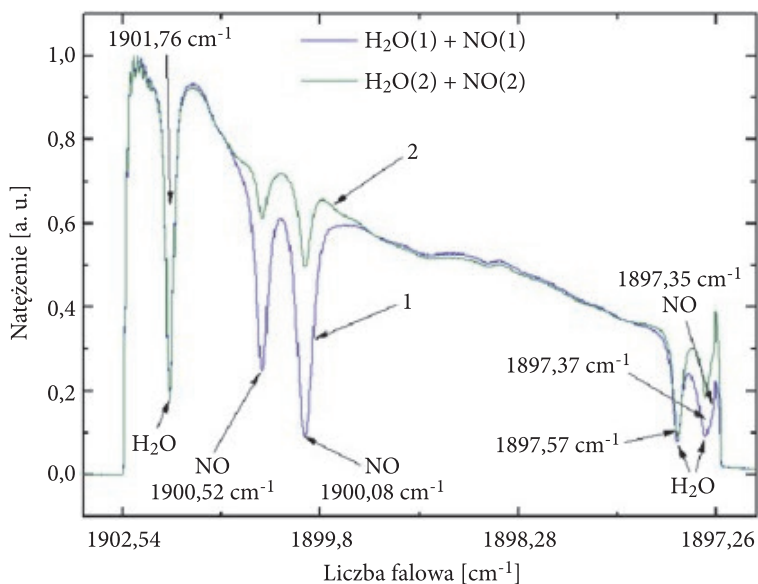
został na drodze optycznej równej $1,5 \text{ m}$, sygnał był uśredniany czterokrotnie. W czasie trwania impulsu laser przestrajał się w zakresie $5,28 \text{ cm}^{-1}$ (od $1902,54 \text{ cm}^{-1}$ do $1897,26 \text{ cm}^{-1}$). Odległość pomiędzy pikami własnymi etalonu zmniejsza się wraz z czasem trwania impulsu lasera, co świadczy o tym, iż wraz z czasem trwania impulsu zwiększa się długość fali generowanej przez laser. Z rysunku wynika, że maleje także amplituda impulsu generowanego przez laser. Przedstawiony przebieg otrzymany w wyniku przejścia impulsu lasera przez etalon umożliwia przyporządkowanie czasu odpowiedniej wartości liczby falowej. Należy dodać, że przy utrzymaniu stałych wartości parametrów sterujących laserem (temperatura struktury,



Rys. 12. Znormalizowane natężenie lasera kaskadowego w czasie po przejściu przez etalon. W czasie trwania impulsu laser zostaje przestrojony w zakresie $5,28 \text{ cm}^{-1}$, od wartości $1902,54 \text{ cm}^{-1}$ do $1897,26 \text{ cm}^{-1}$

czas trwania impulsu, okres powtarzania impulsów, napięcie zasilania) zakres jego przestrajania nie ulega zmianie.

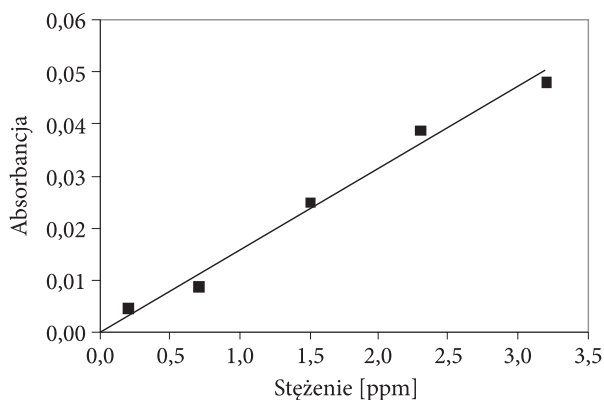
Na rysunku 13 przedstawiono zmiany unormowanej amplitudy impulsu lasera wywołane obecnością w powietrzu w komórce przejść wielokrotnych pary wodnej oraz NO dla dwóch stężeń gazu. Pomiarów dokonano przy drodze optycznej w komórce przejść wielokrotnych równej 14 m, ciśnieniu równym 1020 hPa oraz temperaturze mieszanki gazów równej 298 K. Dla poszczególnych linii absorpcyjnych określono wartości liczby falowej, przy której one występują. W prezentowanym na rysunku zakresie liczby falowej zaobserwowano trzy minima związane z parą wodną oraz trzy związane z NO. Minima linii absorpcyjnych związanych z parą wodną występują dla wartości liczby falowej równej $1897,35\text{ cm}^{-1}$, $1897,57\text{ cm}^{-1}$ oraz $1901,76\text{ cm}^{-1}$. Minima linii absorpcyjnych związanych z NO występują dla wartości liczby falowej równej $1897,37\text{ cm}^{-1}$, $1900,08\text{ cm}^{-1}$ i $1900,52\text{ cm}^{-1}$. Należy dodać, że linie absorpcyjne NO przy $1900,08\text{ cm}^{-1}$ i $1900,52\text{ cm}^{-1}$ są wyraźnie oddzielone od linii absorpcyjnych związanych z parą wodną. Zmniejszanie się amplitudy impulsu lasera wraz z czasem jego trwania wynika z właściwości lasera kaskadowego. Przedstawione na rysunku przebiegi były czterokrotnie uśredniane przed rejestracją na podstawie wartości transmisji dla linii absorpcyjnych związanych z tlenkiem azotu (II) — i $1900,52\text{ cm}^{-1}$. Obliczone na podstawie współczynnika transmisji NO przy liczbie falowej $1900,08\text{ cm}^{-1}$ stężenia badanego gazu wynoszą 73,1 ppm (krzywa 1)



Rys. 13. Widmo transmisji powietrza z domieszkami NO oraz NO zarejestrowane w trakcie przestrajania lasera kaskadowego w zakresie od $1897,26\text{ cm}^{-1}$ do $1902,54\text{ cm}^{-1}$ ($l = 14\text{ m}$, $p = 1020\text{ hPa}$, $T = 298\text{ K}$)

oraz 13 ppm (krzywa 2). Na podstawie przeprowadzonych badań obliczono, że granica wykrywalności NO w powietrzu, jakie możliwe jest zastosowanie komórki przejść wielokrotnych o drodze optycznej równej 14 m, ciśnieniu mieszanki gazów 1020 hPa i temperaturze 25°C, wynosi 37 ppb, co odpowiada absorbcji próbki 4×10^{-4} .

Wykorzystując do pomiarów komórkę przejść wielokrotnych AMAC-36, o drodze optycznej 36 m, przy tym samym ciśnieniu i temperaturze, granica detekcji NO w powietrzu jest na poziomie 14 ppb. Na rysunku 14 przedstawiono stężeniową krzywą kalibracyjną przyrządu dla końcowych parametrów: drogi optycznej równej 36 m i ciśnienia 0,1 atm. Wyniki były uśrednione z 50 pomiarów. Dalsze zwiększenie czułości detekcji możliwe jest przy wykorzystaniu lasera o pracy ciągłej. Przy zastosowaniu komórki o drodze optycznej 210 m, lasera CW i uśrednianiu pomiarów tła i próbki w ciągu 100 s, osiągnięto dla metody międzyimpulsowej granicę wykrywalności NO na poziomie 20 ppt, co odpowiada absorbcji 1×10^{-6} [15].



Rys. 14. Stężeniowa krzywa kalibracyjna spektrometru ($l = 36$ m, $p = 0,1$ atm., $T = 296$ K). Linia ciągła przedstawia teoretyczne dane programu HITRAN

5. Podsumowanie

Spektrometr z wykorzystaniem impulsowego lasera kaskadowego o długości fali $5,25 \mu\text{m}$ jest bardzo czułym i selektywnym przyrządem do wykrywania NO w powietrzu. Granica wykrywalności gazu przy wykorzystaniu komórki wielokrotnych przejść o długości drogi optycznej 36 m jest na poziomie 14 ppb. Czułszą jest jedynie metoda z wykorzystaniem lasera CW i metody CRDS. Przyrząd charakteryzuje się liniowością wskazań w szerokim zakresie stężeń — 0,01-100 ppm. Zdolność rozdzielcza spektrometru wynosi $0,01 \text{ cm}^{-1}$ i jest dziesięciokrotnie wyższa niż klasycznej spektrometrii FTIR. Zdolność rozdzielcza przyrządu uwarunkowana jest czasową, a nie spektralną rozdzielczością. Pokazano, że linie absorpcji NO i pary

wodnej są wyraźnie rozdzielone nawet przy pomiarach pod ciśnieniem normalnym i możliwe są czułe oznaczenia bez konieczności obniżenia ciśnienia. Wartość względnego błędu pomiaru przy zmianie temperatury o 1° wynosi około 0,3%. Do zalet spektrometru należy również jego prostota działania, szybka akwizycja i analiza wyników, wysoka precyzja, stabilność mechaniczna, małe wymiary i zwartość konstrukcji. Jedynymi elementami optycznymi są soczewki formujące wiązkę laserową i optyka detektora. Wewnątrzimpulsowe przestrajanie lasera upraszcza sterowanie i pozwala na jednoczesną rejestrację całego pasma absorpcyjnego. Mała objętość komórki wielokrotnych przejść ($0,5 \text{ dm}^3$) umożliwia szybką wymianę mierzonego gazu. Przyrząd może znaleźć zastosowanie w ochronie środowiska i medycynie do oznaczania podwyższonego poziomu NO w gazach oddechowych.

LITERATURA

- [1] J.H. SHORTER, D.D. NELSON, J.B. MC MANUS, M.S. ZAHNISER, D.K. MILTON, *Multicomponent breathanalysis with infrared absorption using room-temperature quantum cascade lasers*, IEEE Sens. J., 10(1), 2009, 76-84.
- [2] A. FONTJIN, A. SABADELL, R. RICHARD, *Homogeneous chemiluminescent measurements of nitric oxide with ozone. Implications for continuous selective monitoring of gaseous air pollutants*, Analytical Chemistry, 42(6), 1970, 575-580.
- [3] A. VANIN, A. HUISMAN, E. VANFAASSEN, *Ironedithiocarbamate as spin trap for nitric oxide detection: Pitfalls and successes*, Methods in Enzymology, 359, 2002, 27-42.
- [4] T. NAGANO, T. YOSHIMURA, *Bioimaging of nitric oxide*, Chem. Rev., 102(4), 2002, 1235-1270.
- [5] M. RIEVAJ, J. LIETAVA, D. BUSTIN, *Electrochemical determination of nitric oxide in blood samples*, Chem. Pap. 58(5), 2004, 306-310.
- [6] F. TITTEL, Y. BAKHIRKIN, A. KOSTEREV, G. WYSOCKI, *Recent advances in trace gas detection using quantum and interband cascade lasers*, Review of Lasers Engineering, 34(4), 2006, 275-282.
- [7] M. MCCURDY, Y.A. BAKHIRKIN, F.K. TITTEL, *Quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy of exhaled nitric oxide*, Appl. Phys. B.85, 2006, 445-452.
- [8] J. WOJTAS, A. CZYZEWSKI, T. STACEWICZ, Z. BIELECKI, *Sensitive detection of NO₂ with cavity enhanced spectroscopy*, Optica Applicata, 36, 2006, 461-467.
- [9] J. WOJTAS, Z. BIELECKI, T. STACEWICZ, J. MIKOŁAJCZYK, R. MĘDRZECKI, B. RUTECKA, *Application of quantum cascade lasers in nitric oxide and nitrous oxide detection*, Acta Physica Polonica A, 120 (4), 2011, 794-797.
- [10] A. ELIA, P.M. LUGARA, C. GIANCASPRO, *Photoacoustic detection of nitric oxide by use of a quantum-cascade laser*, Opt. Lett. 30(9), 2005, 988-90.
- [11] J.B. MC MANUS, D.D. NELSON, S.C. HERNDOWN, J.H. SHORTER, M.S. ZAHNISER, S. BLAZER et al., *Comparison of CW and pulsed operation with TE-cooled quantum cascade infrared laser for detection of nitric oxide at 1900 cm⁻¹*, Applied Physics B 85 (2-3), 2006, 235-241.
- [12] J.B. MC MANUS, D.D. NELSON, J.H. SHORTER, M.S. ZAHNISER, D.E. GLEEN, R.M. MCGOVERN, *Pulsed quantum cascade laser instrument with compact design for rapid, high sensitivity measurements of trace gases in air*, Applied Physics B 92 (3), 2008, 387-392.
- [13] E. NORMAND, M. MCCULLOCH, G. DUXBURY, N. LANGFORD, *Fast, real-time spectrometer based on a pulsed quantum-cascade laser*, Opt.Lett., 28(1), 2003, 16-18.

- [14] M. MCCULLOCH, N. LANGFORD, G. DUXBURY, *Real-time trace level detection of carbon dioxide and ethylene in car exhaust gases*, Applied Optics, 44(14), 2005, 2887-2894.
- [15] M.S. ZAHNISER, D.D. NELSON, J.B. MC MANUS, S.C. HERNDOWN, E.C. WOOD, J.H. SHORTER et al., *Infrared QC laser applications to field measurements of atmospheric trace gas sources and sinks in environmental research: enhanced capabilities using continuous wave QCLs*, Proc. SPIE, 7222, 2009, 7220H-1-9.

M. KWAŚNY, M. MICZUGA

Intra pulse spectroscopic detection of nitric oxide with using cascade laser

Abstract. This work presents construction and principle of operation of the spectrometer for nitric oxide detection at low concentration (at ppb level). Designed instrument is based on intra pulse spectroscopy, quantum cascade laser (1900 cm^{-1}) and multipass cell. Main calibration characteristics of the spectrometer, effects of concentration, temperature and pressure of nitric oxide on transmission of laser radiation are presented. For a cell with a path length of 36 m, the limit of detection is 14 ppb.

Keywords: nitric oxide, spectroscopy, cascade laser