

Marcin MICZUGA¹, Jan PIETRZAK¹, Krzysztof KOPCZYŃSKI¹, Robert OWCZAREK²

¹WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, ul. Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

²AM TECHNOLOGIES POLSKA SP. Z O. O., Al. Jerozolimskie 146C, 02-305 Warszawa

Zastosowanie laserów kaskadowych do wykrywania śladowych zanieczyszczeń gazowych atmosfery

Dr inż. Marcin MICZUGA

Adiunkt Instytutu Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej. Specjalista w dziedzinie metrologii laserowej i spektroskopii absorpcyjnej. Autor blisko 70 publikacji z zakresu charakterystyki centrów defektowych w półprzewodnikach wysokorezystywnych o szerokiej przerwie energetycznej oraz zastosowania kwantowych laserów kaskadowych w systemach detekcji i identyfikacji substancji chemicznych.



e-mail: mmiczuga@wat.edu.pl

Dr inż. Jan PIETRZAK

Starszy specjalista w Instytucie Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej. Specjalizuje się w systemach ostrzegania o oświetleniu promieniowaniem laserowym. Autor wielu publikacji z dziedziny szerokopasmowych i wielospektralnych detektorów podczerwieni, detekcji promieniowania laserowego i systemów ostrzegania przed takim promieniowaniem. Kierownik i realizator krajowych projektów badawczych z dziedziny wykrywania promieniowania laserowego.



e-mail: jpietrzak@wat.edu.pl

Dr inż. Krzysztof KOPCZYŃSKI

Dyrektor Instytutu Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej. Autor i współautor wielu publikacji z zakresu fizyki i technologii laserów, systemów lidarowych do zdalnej detekcji skażeń chemicznych i biologicznych, wojskowych systemów optoelektronicznych oraz systemów bezpieczeństwa. Członek zespołu ekspertów NATO i EDA, członek SPIE. Kierownik i realizator wielu krajowych i europejskich projektów naukowo-badawczych i wdrożeniowych.



e-mail: kkoczynski@wat.edu.pl

Dr inż. Robert OWCZAREK

Dyrektor oddziału badawczo-rozwojowego w firmie AM Technologies Polska. Od 16 lat zajmuje się projektowaniem, tworzeniem i wdrażaniem urządzeń pomiarowych do zastosowań specjalnych, przede wszystkim w zakresie monitoringu widma elektronicznego. Szczególnie indywidualne dokonania to opracowanie wielokryterialnych algorytmów przetwarzania i analizy sygnałów radarowych oraz ich identyfikacja, które z sukcesem zostały wdrożone i są obecnie używane w większości wykorzystywanych w Polsce urządzeń EW.



e-mail: robert.owczarek@amt.pl

Streszczenie

Spektroskopowe systemy detekcji gazów, w których jako źródła promieniowania IR wykorzystuje się kwantowe lasery kaskadowe, są coraz powszechniej wykorzystywane do monitorowania poziomu zanieczyszczenia atmosfery gazami przemysłowymi. W pracy omówiono system wykrywania i monitorowania poziomu amoniaku w atmosferze. System charakteryzuje się dużą czułością umożliwiającą wykrywanie i monitorowanie amoniaku o stężeniu w powietrzu na poziomie pojedynczych ppb.

Słowa kluczowe: kwantowe lasery kaskadowe, wykrywanie i monitorowanie zanieczyszczeń atmosfery, ochrona środowiska.

Application of cascade lasers to detection and monitoring of trace contaminants in gas atmosphere

Abstract

Spectroscopic gas detection systems, in which quantum cascade lasers are used as IR radiation sources, are increasingly being applied to monitoring the level of air pollution by industrial gases. These systems allow the detection and long-term monitoring of toxic gases in the atmosphere, the minimum concentration of which may be equal to a single ppt. The paper describes a system capable to detect and monitor the level of ammonia in the atmosphere. In this measuring system the advantages of a quantum cascade laser and spectroscopic detection methods are combined. Its main components are: a quantum cascade laser and a multipath cell. Operation of the system is exemplified by monitoring the natural level of ammonia in the ambient air. The paper presents the advantages of using cascade lasers in detection systems of gaseous pollutants. The first section discusses the construction of the system and presents the block diagram (Fig. 1). The second section contains the results of the studies of natural concentration of ammonia in the ambient air (Fig. 3). Based on these results, it was found that the system has a high sensitivity sufficient to detect a concentration of ammonia in the air at the level of individual ppb. It also allows continuous, long-term monitoring of the concentration of this gas in the air. The sensitivity of the system depends mainly on the optical path used in the multiple-pass cell and the power of the cascade laser beam.

Keywords: quantum cascade lasers, infrared radiation, detection and monitoring of the air pollutants, environment protection.

1. Wprowadzenie

Wykorzystanie w procesach produkcji przemysłowej coraz większej ilości i liczby gazów przemysłowych, ich składowanie i transport są przyczynami obserwowanego na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci znacznego wzrostu poziomu zanieczyszczeń gazowych atmosfery. Coraz bardziej realna staje się także groźba gwałtownego wzrostu skażenia atmosfery na danym obszarze będąca skutkiem wycieku gazu w wyniku katastrofy przemysłowej.

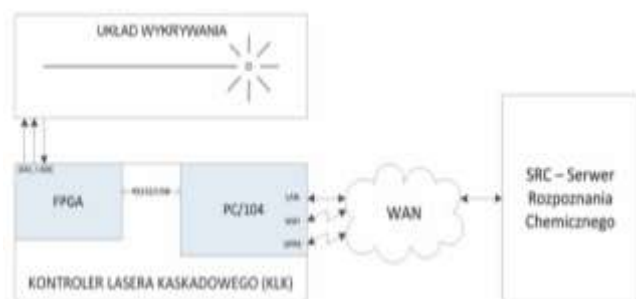
Wyniki badań wpływu zanieczyszczeń na atmosferę ziemską oraz wzrost poziomu świadomości ekologicznej przyczyniły się do zintensyfikowania wysiłków mających na celu ograniczenie emisji gazów do atmosfery. Prowadzone są także działania, których celem jest ciągłe monitorowanie poziomu wybranych gazów na określonych obszarach, zwłaszcza wokół zakładów przemysłowych i na terenach dużych skupisk ludności.

Wykrywanie i stałe monitorowanie poziomu szkodliwych gazów przemysłowych w atmosferze wymaga stosowania czułych i niezawodnych systemów detekcji. Na przestrzeni kilku ostatnich lat obserwowany jest znaczny wzrost zastosowania do tego celu optycznych systemów wykrywania gazów. Jedną z przyczyn wzrostu zainteresowania tymi systemami było zastosowanie w nich jako źródła promieniowania IR laserów kaskadowych. Znaczny postęp w technologii produkcji laserów kaskadowych, jaki dokonał się w ciągu kilku ostatnich lat, sprawił, iż lasery te charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami technicznymi oraz długim czasem ciągłej, bezawaryjnej pracy [1]. Ponadto, lasery te nie wymagają chłodzenia kriogenicznego oraz wysokonapięciowych układów zasilania. Dzięki temu stało się możliwe zbudowanie niewielkich, autonomicznych systemów detekcji mogących pracować przez bardzo długi okres czasu bezobsługowo [2]. Sieć złożona z takich systemów może monitorować stężenie wykrywanych gazów na znacznym obszarze i bezprzewodowo transmitować informacje o nich w czasie rzeczywistym do dowolnych wybranych ośrodków lub instytucji.

Lasery kaskadowe jako źródła promieniowania IR w połączeniu ze spektroskopowymi metodami detekcji umożliwiają wykrywanie i ciągle monitorowanie poziomu gazów zanieczyszczających atmosferę, których stężenie w niej jest na poziomie pojedynczych ppt [2].

2. Opis systemu detekcji

System umożliwiający wykrywanie i monitorowanie śladowych zanieczyszczeń gazowych atmosfery wykonany został we współpracy AMT Polska oraz Instytutu Optoelektroniki WAT [3, 4]. Jego głównymi elementami są: Kontroler Lasera Kaskadowego (KLK), Układ Wykrywania (UW) oraz Serwer Rozpoznania Chemicznego (SRC). Schemat blokowy wykonanego systemu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat blokowy systemu wykrywania i monitorowania śladowych zanieczyszczeń gazowych atmosfery

Fig. 1. Block diagram of the measuring system dedicated to detection and monitoring of trace atmospheric gas pollutants

Kontroler Lasera Kaskadowego jest układem sterownia i analizy, którego zadaniem jest generowanie sygnałów o odpowiednich parametrach, które sterują pracą Układu Wykrywania, akwizycja sygnałów pomiarowych z niego (sygnał z detektora IR, temperatura i ciśnienie mieszanki gazów w komórce przejść wielokrotnych) oraz ich analiza.

KLK wyposażony jest ponadto w moduły komunikacyjne (LAN, WiFi, modem GSM) umożliwiające przesyłanie danych do SRC. Do celu określenia lokalizacji detektora skażeń (KLK + UW) układ posiada wbudowany moduł GPS.

W wyniku tej analizy sygnałów z UW KLK wykrywa poszukiwany gaz oraz określa jego stężenie w powietrzu. Informacje te są transmitowane, poprzez układ transmisji danych, do Serwera Rozpoznania Chemicznego. Serwer może współpracować z wieloma detektorami skażeń, przez co możliwe jest monitorowanie poziomu zanieczyszczeń na wybranym obszarze terenu.

Serwer Rozpoznania Chemicznego (SRC) odbiera dane pomiarowe z detektorów skażeń i umożliwia ich gromadzenie i wizualizację. Przy rozbudowanej bazie detektorów oraz zapewnieniu poprawnej konfiguracji sieciowej SRC stanowi miejsce centralizacji wszystkich elementów demonstratora, zapewnienie aktualnych pozycji detektorów, alarmowania o przekroczonych stężeniach substancji.

Zadaniem Układu Wykrywania jest generacja sygnału IR o odpowiednich parametrach oraz jego zamiana na sygnał elektryczny (na wyjściu detektora IR) odpowiadający widmu transmisyjnymu w zadanym zakresie liczby falowej. Dodatkowo elementy UW muszą zapewnić odpowiednie warunki pracy lasera w głowicy laserowej, zasilanie wszystkich elementów demonstratora, zapewnić właściwe ciśnienie mieszanki gazów w komórce przejść wielokrotnych oraz przesłać informacje o wartości ciśnienia i temperatury mieszanki gazów do KLK.

System wykonano jako Układ Wykrywania i określania stężenia amoniaku w powietrzu. Opracowany i wykonany system charakteryzuje się budową modułową, z możliwością szybkiej wymiany głowicy laserowej z zamontowanym źródłem IR i przystosowaniem systemu do wykrywania innych gazów lub par

związków ciekłych lub stałych. Ilość i rodzaj wykrywanych gazów zależy jedynie od parametrów zastosowanego w Układzie Wykrywania lasera kaskadowego. Należy zaznaczyć, że przystosowanie systemu do wykrywania innych substancji nie wymaga żadnych zmian w jego konstrukcji, wymieniana jest tylko głowica laserowa oraz do oprogramowania systemu wprowadzane są dane o rodzaju wykrywanego gazu i parametrach sygnałów sterujących pracą lasera w głowicy laserowej. Należy także dodać, iż parametry (długość fali emitowanego promieniowania IR i zakres przesłajania) produkowanych obecnie komercyjnie laserów kaskadowych pozwalają na wykrycie praktycznie każdego gazu zanieczyszczającego atmosferę.

3. Wyniki badań

Działanie systemu przedstawiono na przykładzie monitorowania stężenia amoniaku w powietrzu atmosferycznym na terenie należącym do Instytutu Optoelektroniki.

Wysoka czułość systemu umożliwia wykrycie bardzo niskiej zawartości amoniaku w powietrzu. W trakcie prowadzenia badań system wykrywania (UW + KLK) został zainstalowany na terenie Instytutu Optoelektroniki i działał w trybie automatycznym. Przesyłał on bezprzewodowo dane o aktualnym stężeniu amoniaku w powietrzu do SRC umieszczonego w siedzibie firmy AM Technologies. Umieszczenie elementów systemu w terenie w trakcie badań przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Umieszczenie elementów systemu podczas monitorowania stężenia amoniaku w powietrzu atmosferycznym

Fig. 2. Location of the system elements while monitoring the concentration of ammonia in the ambient air

Człowiek, dzięki narządowi powonienia wykrywa pary amoniaku o stężeniu 5 ppm. Jest to dolna granica stężenia amoniaku w powietrzu, która nie wpływa destruktywnie na stan ludzkiego ciała. Amoniak w wyższych stężeniach działa silnie drażniąco na błony śluzowe dróg oddechowych, oczy i skórę. Wywołuje przykre uczucie pieczenia w gardle, kaszel, ślinotok, nudności, łzawienie i bóle głowy. Szczególnie niebezpieczny jest amoniak dla rogówki oka powodując jej nieodwracalne zmętnienie i owrzodzenie prowadzące w krańcowych przypadkach do przebiccia. Wówczas do zmian rogówki dołączają się ciężkie uszkodzenia tęczęwki, ciała szklistego i siatkówki, powodujące całkowitą utratę wzroku. Przy znacznych stężeniach amoniaku (lub przy dłuższym okresie narażenia) powstały na skutek kontaktu amoniaku z błonami śluzowymi wodorotlenek amonowy powoduje obrzęknięcie i nadżerki śluzówek, obrzęk głośni, nieżyty oskrzeli, a jako dalsze następstwa - obrzęk płuc, niewydolność krążenia, zapaść i śmierć.

Emisja amoniaku do atmosfery przyczynia się w około 50% do zakwaszania środowiska i przewiduje się, że udział emisji amoniaku w tym procesie będzie wzrastał w ciągu najbliższych dziesięcioleci.

W opracowanym systemie zaimplementowano bazę AEGL (Acute Exposure Guideline Levels), która definiuje graniczne wartości stężeń oraz dopuszczalne czasy ekspozycji dla wybranych gazów przemysłowych. W trakcie badań wykorzystywane są dane dotyczące aktualnie wykrywanego gazu (w naszym przypadku amoniaku). Baza AEGL uwzględnia kilka poziomów narażenia, poniżej których nie występują lub są mało prawdopodobne określone efekty zdrowotne dla ludzi oraz różne czasy ekspozycji na działanie toksycznych gazów, od 10 minut do 8 godzin. Stosuje się w niej trzy poziomy narażenia: AEGL-1, AEGL-2 i AEGL-3 dla każdego z pięciu czasów ekspozycji: 10 min., 30 min., 1 h, 4 h oraz 8 h. Poziomy te różnią się stopniem zagrożenia efektami oddziaływania na organizm ludzki przez dany gaz.

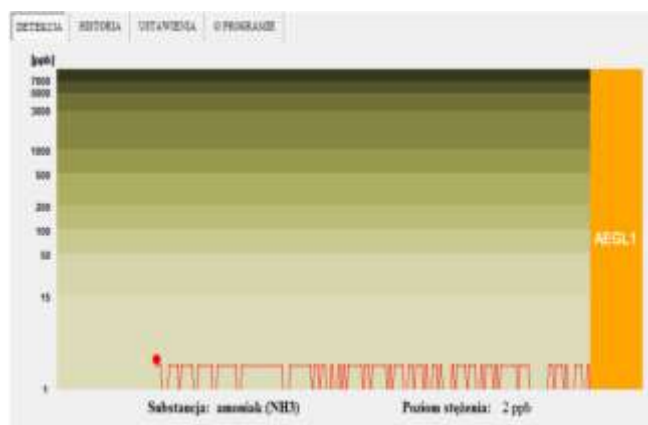
Poziom AEGL-1 jest koncentracją w powietrzu (wyrażaną w ppm lub mg/m^3) substancji chemicznej, powyżej której prawdopodobne jest odczuwanie przez ogół ludności znacznego dyskomfortu, podrażnienia lub występowanie pewnych efektów bezobjawowych.

Poziom AEGL-2 jest koncentracją w powietrzu (wyrażaną w ppm lub mg/m^3) substancji chemicznej, powyżej której przewiduje się doznanie przez ogół ludności nieodwracalnych lub innych poważnych, długotrwałych skutków zdrowotnych lub ograniczenia zdolności do ewakuacji ze skażonego terenu.

Poziom AEGL-3 jest koncentracją w powietrzu (wyrażaną w ppm lub mg/m^3) substancji chemicznej, powyżej której przewiduje się doznanie przez ogół ludności długotrwałych efektów zdrowotnych, włączając przypadki śmiertelne.

Operator systemu może także z poziomu użytkownika określić wartość progową stężenia amoniaku w powietrzu, po przekroczeniu której system będzie alarmował graficznie (na ekranie KLIK) oraz dźwiękowo. Informacja o przekroczeniu progu będzie także przesyłana do Serwera Rozpoznania Chemicznego.

Stężenie amoniaku w powietrzu atmosferycznym na zewnątrz budynku monitorowane było w czasie 3 godzin. Wyniki monitorowania stężenia amoniaku na zewnątrz budynku instytutu przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Pomierzone stężenie amoniaku w powietrzu atmosferycznym
Fig. 3. Measured concentration of ammonia in the ambient air

Jak można zaobserwować na rysunku 3 pomierzone chwilowe stężenie amoniaku na zewnątrz budynku zmienia się w zakresie od $\sim 1,1$ ppb do $\sim 2,7$ ppb, natomiast jego średnia wartość wynosi $\sim 1,9$ ppb. Naturalna zawartość amoniaku w powietrzu atmosferycznym uzależniona jest od miejsca pomiaru i zmienia się w granicach od ułamków ppb do kilkunastu ppb. Należy zazna-

czyć, iż w przypadku występowania silnych źródeł amoniaku, np. hodowle zwierząt, zwłaszcza trzody chlewnej, zakłady przemysłowe produkujące lub wykorzystujące amoniak w procesach produkcyjnych, itp., zawartość tego gazu w powietrzu może być znacznie większa.

Należy dodać, iż duży rozrzut pomierzonych chwilowych wartości stężenia wynika z faktu pomiaru bardzo małych wartości stężenia oraz krótkiego czasu dokonywania pojedynczych pomiarów (równego 0,1 s, bez uśredniania wyników).

4. Wnioski

W pracy zaprezentowano system wykrywania i monitorowania śladowych zanieczyszczeń gazowych atmosfery, w którym jako źródło promieniowania IR zastosowano kwantowy laser kaskadowych. Działanie systemu przedstawiono na przykładzie monitorowania naturalnego strzeżenia amoniaku w powietrzu atmosferycznym.

System charakteryzuje się dużą czułością umożliwiającą wykrycie amoniaku o stężeniu w powietrzu na poziomie pojedynczych ppb. Umożliwia on także nieprzerwane, długookresowe monitorowanie stężenia tego gazu w powietrzu. Czulość systemu uzależniona jest w głównej mierze od drogi optycznej zastosowanej w nim komórki wieloprzejściowej oraz mocy lasera kaskadowego.

Konstrukcja sprzętowa i oprogramowanie systemu pozwala na szybką wymianę źródła promieniowania IR oraz wprowadzeniu zmian w oprogramowaniu i przystosowaniu układu do wykrywania innych rodzajów gazów, a także par związków ciekłych lub stałych.

Praca została częściowo wykonana w ramach Projektu Badań Stosowanych Nr PBS1/B3/2/2012 pod tytułem: „Emitory i detektory podczerwieni nowej generacji do zastosowań w urządzeniach do detekcji śladowych ilości zanieczyszczeń gazowych” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

5. Literatura

- [1] Tuzson B., Zeyer K., Steinbacher M., McManus J. B., Nelson D. D., Zahniser M. S., Emmenegger L.: Selective measurements of NO, NO₂ and NO_y in the free troposphere using quantum cascade laser spectroscopy, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 5, s. 8969–8993, 2012.
- [2] Kosterev A., Wysocki G., Bakhrkin Y., So S., Lewicki R., Fraser M., Tittel F., Curl R. F.: „Application of quantum cascade Lasers to trace gas analysis”, *Applied Physics B*, No.90, s. 165-176, 2008.
- [3] Miczuga M., Kopczyński K., Pietrzak J., Owczarek R.: Wykrywanie i identyfikacja zagrożeń chemicznych, XXVI Międzynarodowa Konferencja Naukowo - Techniczna EKOMILITARIS, Inżynieria Bezpieczeństwa - Ochrona Przed Skutkami Nadzwyczajnych Zagrożeń, Praca zbiorowa, s. 416 - 423, 2012.
- [4] Miczuga M., Kopczyński K., Pietrzak J., Owczarek R.: Measuring system for detection and identification of hazardous chemicals, *SPIE Proceedings Vol. 8703, Laser Technology 2012: Applications of Lasers*, Editors: Woliński W. L., Jankiewicz Z., Romaniuk R. S., 87030E, 2013.

otrzymano / received: 12.06.2014

przyjęto do druku / accepted: 01.08.2014

artykuł recenzowany / revised paper