

Jan KUBICKI

MONOCHROMATYCZNY PROMIENNIK DO DETEKcji CO₂

STRESZCZENIE *Praca zawiera analizę możliwości emisji i rezonansowej absorpcji promieniowania przez dwutlenek węgla w postaci czystej i w mieszaninach z innymi gazami. Rozważania zostały uzupełnione badaniami eksperymentalnymi, w których pobudzając określonymi metodami dwutlenek węgla w rurze wyladowniczej, uzyskiwano intensywną emisję spontaniczną promieniowania w zakresie 4,3 μm dokładnie pokrywającego się z pasmem absorpcji przez CO₂. Pokazano również możliwość praktycznego wykorzystania otrzymanych wyników do budowy promiennika emitującego skolimowaną wiązkę monochromatycznego światła do zdalnego wykrywania CO₂ na większych odległościach.*

Słowa kluczowe: *promiennik, dwutlenek węgla, absorpcja promieniowania*

1. WPROWADZENIE

Dwutlenek węgla należy do najpopularniejszych związków chemicznych występujących w przyrodzie. Jak powszechnie wiadomo, powietrze zawiera 79 procent azotu, 20,9 procent tlenu i tylko 0,04 procent dwutlenku węgla. Pomimo tak małej zawartości, praktycznie z dwutlenkiem węgla związane są wszystkie procesy życiowe. Powietrze wydychane przez człowieka zawiera około 16 procent tlenu, 4 procent dwutlenku węgla i zwiększone ilości pary wodnej. Jest to spowodowane zabieraniem tlenu i wydalaniem dwutlenku węgla przez krew w pęcherzykach płucnych. Dlatego bardzo ważna jest znajomość zawartości dwutlenku węgla w sprawdzanej przez nas przestrzeni. Na jej podstawie można decydować między innymi o potrzebie wietrzenia pomieszczeń, w których przebywają ludzie lub zwierzęta co jest istotne szczególnie w czasie mrozów, by nie wyziębiać niepotrzebnie pomieszczeń. Sprawdzając zawartość dwutlenku węgla w okolicach ust i nosa konkretnych osób, można wnioskować o ich procesach życiowych (czy oddychają, czy są zmęczone itp.).

dr inż. Jan KUBICKI
e-mail: jkubicki@wat.edu.pl

Wojskowa Akademia Techniczna, 00-908 Warszawa, ul. Kaliskiego 2

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 269, 2015

W ostatnich czasach dwutlenek węgla został uznany przez wiele ośrodków jako gaz cieplarniany powodujący ocieplenie na Ziemi. W związku z tym wykrywanie i pomiar stężenia CO₂ w powietrzu są niezwykle ważne.

Obecnie znanych jest wiele metod wykrywania dwutlenku węgla. Do najpopularniejszych należą metody chemiczne lub tak zwana metoda NDIR (Non-Dispersive Infrared) [1] wykorzystująca zjawisko pochłaniania promieniowania podczerwonego w sprawdzanym powietrzu. Najczęściej źródłem tego promieniowania jest promiennik z rozgrzaną ceramiką emitującą promieniowanie o ciągłym widmie.

Z promieniowania tego odpowiedni filtr wycina pasmo 4,3 μm absorbowane przez wykrywany dwutlenek węgla.

W metodach tych wymagane jest zasysanie sprawdzanego powietrza do odpowiedniego pojemnika w celu przebadania i dlatego są to metody kłopotliwe w użyciu.

W przypadku innych gazów, powszechnie stosowany jest system zdalnego monitorowania typu „stand-off” [2] pozwalający wykrywać zanieczyszczenia (gazy, aerozole, dymy, pyły) ze znacznej odległości bez kontaktu z obszarem występowania tego zanieczyszczenia. Najczęściej wykorzystywane są w nim aktywne systemy laserowe (lidary z laserami przestrajalnymi i systemami obróbki danych pozwalającymi wyznaczyć absorpcję różnicową – Difference Absorption Lidar DIAL). Opisane metody pozwalają analizować ośrodek w sposób niezwykle szybki i dyskretny.

System taki mógłby być bardzo przydatny dla wykrywania i pomiaru stężenia dwutlenku węgla, ale problemem w tym przypadku jest brak skolimowanej wiązki światła monochromatycznego, mogącego prześwietlać kontrolowany obszar z odpowiednio dużej odległości. Obecnie prowadzone są prace nad wykrywaniem dwutlenku węgla w różnych układach „stand-off”, ale wykorzystywane są do tego złożone laboratoryjne układy laserowe [3, 4], nienadające się do powszechnego użytku.

W związku z tym w pracy przeprowadzono analizę możliwości wykonania prostego promiennika emitującego monochromatyczne promieniowanie silnie absorbowane przez dwutlenek węgla. Stosunkowo mała rozbieżność wiązki tego promieniowania powinna pozwolić prześwietlać sprawdzany obszar z odpowiednio dużej odległości [5].

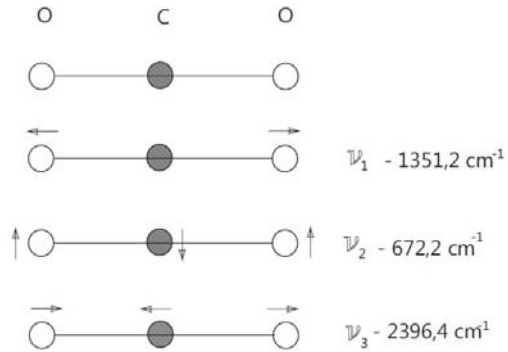
2. SPEKTRALNE WŁASNOŚCI DWUTLENKU WĘGLA

Spektroskopia molekuly CO₂ wynika z systemu poziomów energetycznych typowych dla molekuł symetrycznych. Jak powszechnie wiadomo, molekula dwutlenku węgla jest molekulą liniową składającą się z dwóch atomów tlenu i jednego atomu węgla, które wykonują względem siebie ruchy oscylacyjne (rys. 1).

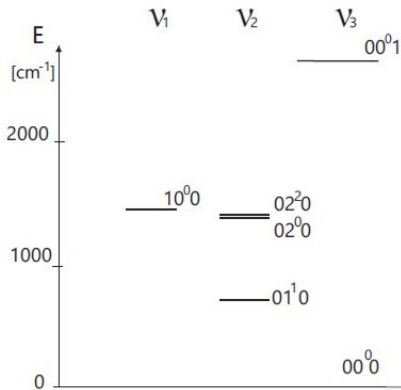
Należy zauważyć, że w przypadku stanów nieustalonych, na obsadzenie poszczególnych poziomów oscylacyjnych CO₂ duży wpływ mają molekuly lub atomy gazów znajdujących się w mieszaninie z tym gazem. Tak na przykład molekula N₂ posiada poziomy energetyczne położone blisko poziomom ν_3 a ponieważ sama nie może emitować promieniowania, swoją energię oddaje do CO₂, zwiększając populację tego stanu.

Molekula CO₂ wykonuje oczywiście również ruchy rotacyjne powodując tym samym rozbieżność poziomów oscylacyjnych na podpoziomy oscylacyjno-rotacyjne.

Rys. 1. Ruchy oscylacyjne w molekułe CO₂



Schemat poziomów oscylacyjnych przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat poziomów oscylacyjnych molekuły CO₂

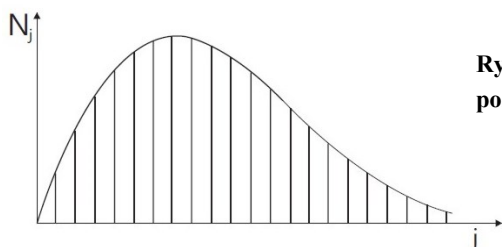
Rozkład obsadzeń molekuł CO₂ na poziomach rotacyjnych n_{vj} (v – numer stanu oscylacyjnego, j – numer stanu rotacyjnego) można opisać wyrażeniem [6]:

$$n_{vj} = N_v (2hcB_v / kT) (2j + 1) \exp\{-[B_v j(j + 1) - D_v j^2(j + 1)^2] (hc / kT)\} \quad (1)$$

gdzie:

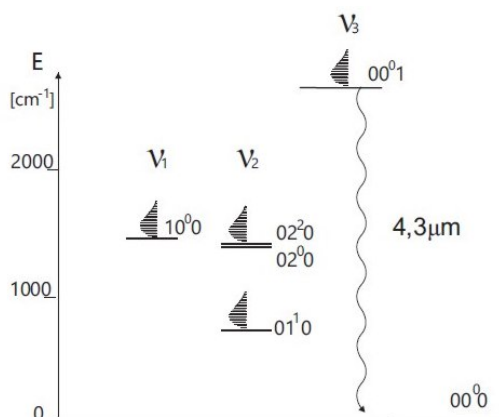
- N_v – całkowite obsadzenie poziomu oscylacyjnego v ,
- h – stała Plancka,
- c – prędkość światła,
- k – stała Boltzmanna,
- T – temperatura,
- B_v i D_v – stałe rotacyjne.

Przykładowy rozkład obsadzeń poziomów rotacyjnych dla molekuł CO_2 w temperaturze 400 K przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Rozkład obsadzeń molekuly CO_2 na poziomach rotacyjnych

Ostatecznie diagram oscylacyjno-rotacyjnych poziomów energetycznych przyjmie postać przedstawioną na rysunku 4.



Rys. 4. Diagram poziomów oscylacyjno-rotacyjnych

Istnienie tego typu struktury stanów energetycznych objawia się bogatym widmem molekuly CO_2 . Przejściami oscylacyjno-rotacyjnymi rządzą oczywiście reguły wyboru ($\Delta v = 1, \Delta j = \pm 1$). Wynika z nich, że widmo ma charakter dyskretnych linii oscylacyjno-rotacyjnych, w których można wyróżnić dwie gałęzie P dla $\Delta j = -1$ i R dla $\Delta j = +1$.

Odległość pomiędzy poszczególnymi liniami zawiera się w granicach od około 30 do 60 GHz. Każda linia oscylacyjno-rotacyjna ma oczywiście swój profil na który najbardziej wpływa temperatura i ciśnienie. Dla niskich ciśnień można go opisać wzorem:

$$S(\nu, \nu_0) = \frac{c}{\nu_0} \left(\frac{M}{2\pi kT} \right) \exp\left(-\frac{Mc^2}{2kT\nu_0^2} (\nu - \nu_0)^2 \right) \quad (2)$$

gdzie

M – masa molekuly

ν_0 – częstotliwość centralna linii.

Poszerzenie jest niejednorodne, o szerokości połówkowej określonej wyrażeniem:

$$\Delta v_D = 2v_0 \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2}} \ln 2 \quad (3)$$

Dla wyższych wartości ciśnienia linia jest poszerzona jednorodnie i w przypadku mieszanek gazowych wykorzystywanych w laserach CO₂, określana formułą [7]:

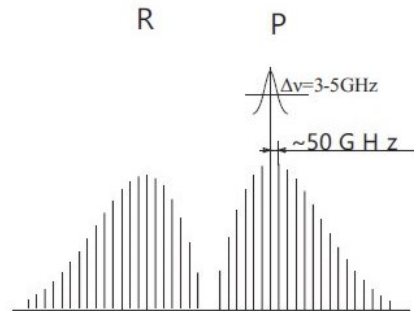
$$\Delta v = 10,11(\psi_{CO_2} + 0,73\psi_{N_2} + 0,64\psi_{He})p\left(\frac{300}{T}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{MHz}] \quad (4)$$

w której:

ψ_x – frakcja x -go komponentu,

p – ciśnienie całkowite.

Praktycznie przy ciśnieniu atmosferycznym szerokość emitowanej linii wynosi $3 \div 5$ GHz. Można to zilustrować na rysunku:

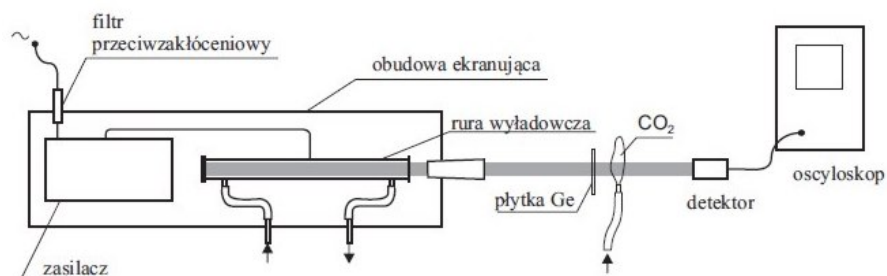


Rys. 5. Poglądowy rysunek widma emitowanego (lub absorbowanego) przez dwutlenek węgla

Z przedstawionych rozważań wynikają duże możliwości zarówno wykrywania dwutlenku węgla poprzez absorpcję promieniowania o odpowiedniej długości fali jak i możliwości emisji tego promieniowania.

3. OPIS EKSPERYMENTU

Celem eksperymentu było sprawdzenie możliwości zbudowania promiennika emitującego promieniowanie o długościach fal dokładnie odpowiadających liniom absorpcyjnym dwutlenku węgla. W związku z tym został zestawiony układ eksperymentalny przedstawiony na schemacie (rys. 6).



Rys. 6. Schemat układu eksperymentalnego



Rys. 7. Widok modelu promiennika

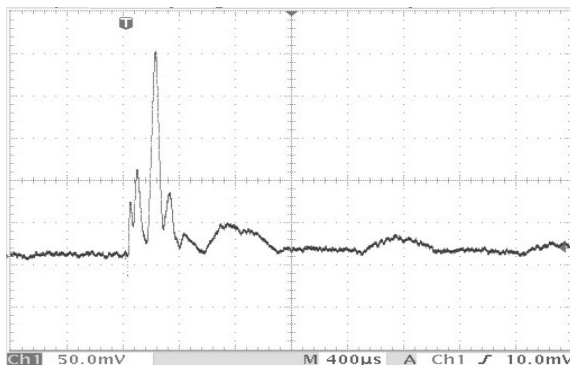
Najważniejszym elementem układu była kwarcowa rurka wyładowcza o długości 30 cm i średnicy 20 mm zamknięta z jednej strony zwierciadłem metalowym a z drugiej oknem z selenku cynku. Wewnątrz rurki były wstawione trzy metalowe elektrody. Ponadto rurka posiadała na końcach końcówki odpowiednio do pompy próżniowej i do butli z mieszką gazową zawierającą dwutlenek węgla. Wyładowanie elektryczne w rurze było realizowane przy pomocy odpowiedniego zasilacza. Całość została zamknięta w odpowiedniej obudowie ekranującej z filtrem przeciwzakłóceńowym w przepuście zasilającym, przepustami gazowymi do pompy próżniowej i butli z gazem oraz z odpowiednią tubą wyprowadzającą promieniowanie emitowane z rury wyładowczej na zewnątrz. Promieniowanie to po przejściu przez płytkę germanową i strumień dwutlenku węgla wypływający z dodatkowej butli, padało na chłodzony detektor PbSe a następnie sygnał z niego był rejestrowany na oscyloskopie. Widok modelu promiennika pokazano na rysunku 7.

W pierwszym etapie eksperymentu odpompowano rurkę wyładowczą z powietrza do ciśnienia ~ 1 Tr i przy zamkniętym zaworze butli z mieszką gazową realizowano impulsowe wyładowanie w rurce. Z toru wiązki światła usunięto płytkę germanową i bez zewnętrznego strumienia dwutlenku węgla oświetlano detektor. Na oscyloskopie obserwowano przebieg przedstawiony na rysunku 8.

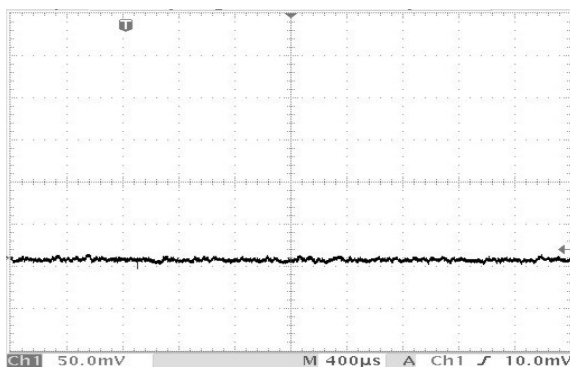
Następnie w tych samych warunkach wstawiono płytkę germanową w tor wiązki. Otrzymano przebieg przedstawiony na rysunku 9.

Na podstawie tego przebiegu widać że przy wyładowaniu w rurce w powietrzu, przez płytkę germanową nie przechodzi promieniowanie na detektor. Oznacza to, że mamy w tym przypadku jedynie do czynienia z promieniowaniem o stosunkowo krótkich długościach fal.

Rys. 8. Przebieg na oscyloskopie przy braku płytki germanowej

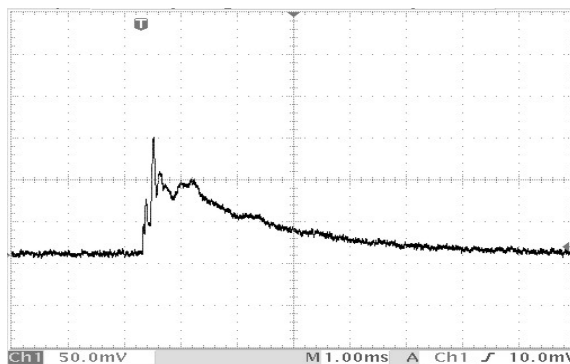


Rys. 9. Przebieg na oscyloskopie po wstawieniu płytki germanowej

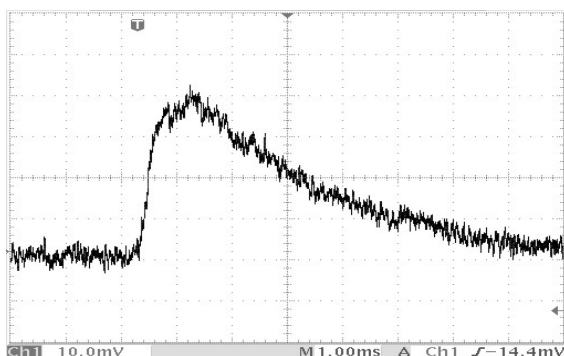


W kolejnym eksperymencie został otwarty zawór w butli i przez rurkę wyladowniczą przepływała mieszanka gazowa o składzie CO₂:N₂:He = 1:1:3 pod ciśnieniem ~ 2 Tr. Podobnie jak w pierwszym eksperymencie, usunięto płytkę germanową. Otrzymano przebieg przedstawiony na rysunku 10.

Rys. 10. Przebieg na oscyloskopie przy wyladowaniu w mieszance gazowej i braku płytki germanowej



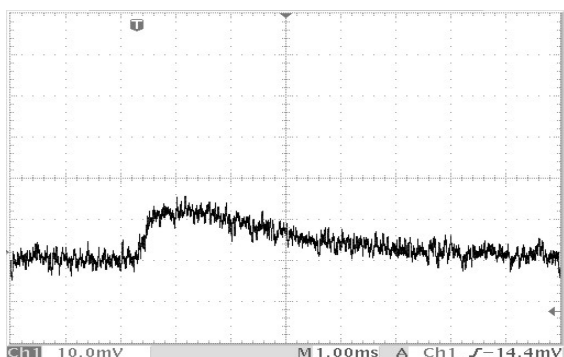
Porównując przebiegi na rysunku 8 i 10, widzimy że przy wyładowaniu w powietrzu mamy do czynienia z promieniowaniem widzialnym odpowiadającym przejściom elektronowym i emitowanym jedynie w czasie wyładowania, natomiast przy wyładowaniu elektrycznym w mieszance dwutlenku węgla i azotu pobudzony azot oddawał stosunkowo wolno swoją energię do CO_2 i w związku z tym mieliśmy do czynienia z emisją promieniowania podczerwonego ($\sim 4,3 \mu\text{m}$) w znacznie dłuższym czasie po zakończeniu wyładowania. W kolejnym doświadczeniu, po wstawieniu płytki germanowej w tor wiązki, otrzymano przebieg przedstawiony na rysunku 11.



Rys. 11. Przebieg na oscyloskopie przy wyładowaniu w mieszance gazowej i po wstawieniu płytki germanowej

Płytki germanowa przepuszczała dużą część promieniowania $4,3 \mu\text{m}$, natomiast nie przepuszczała promieniowania krótkofalowego odpowiadającego przejściom elektronowym.

Następnie otwarto zawór w butli i skierowano strumień dwutlenku węgla w tor wiązki światła, otrzymując przebieg przedstawiony na rysunku 12.



Rys. 12. Przebieg na oscyloskopie po wpuszczeniu w tor wiązki światła strumienia dwutlenku węgla

Z dwóch ostatnich rysunków widać, że po wpuszczeniu dwutlenku węgla w tor wiązki światła, amplituda sygnału zmalała z $\sim 40 \text{ mV}$ do $\sim 15 \text{ mV}$. Biorąc pod uwagę stosunkowo krótką drogę wiązki świetlnej w strumieniu dwutlenku węgla, widzimy że mamy do czynienia z bardzo dużą absorpcją przechodzącego promieniowania.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Bardzo silne pochłanianie emitowanego przez zbudowany promiennik promieniowania w dwutlenku węgla wynika przede wszystkim z dokładnego pokrywania się widma tego promieniowania z widmem pochłaniania. Emisja i absorpcja występuje w takich samych molekułach a ponadto z uwagi na małe ciśnienie gazu w rurce wyładowczej, linie promieniowania emitowanego są znacznie węższe od linii absorpcyjnych dwutlenku węgla będącego pod ciśnieniem atmosferycznym i tym samym są przez nie „obejmowane”. Ponadto promieniowanie jest absorbowane przez molekuły CO₂ na wszystkich liniach oscylacyjno-rotacyjnych. Możliwości takich nie mają klasyczne promienniki, w których rozgrzana ceramika emituje promieniowanie o widmie ciągłym. Tym samym, biorąc pod uwagę że szerokość linii przy ciśnieniu atmosferycznym wynosi ~ 4 GHz a odstęp między liniami jest powyżej 50 GHz, pokrycie widma promieniowania z widmem absorpcji jest dla takich promienników mniejsze od 10%. Jeszcze gorzej przedstawia się wykorzystanie laserów, gdyż ich promieniowanie o bardzo wąskiej linii może się pokryć co najwyżej z jedną linią rotacyjną.

Przedstawiony komunikat zawiera wstępne prace nad omawianym tematem. Należy dopracować przede wszystkim zagadnienia związane z kolimacją wiązki, ze zwiększeniem mocy i oczywiście z miniaturyzacją urządzenia aby było to urządzenie przenośne. Pozwoliłoby to na prześwietlanie obszarów znacznie oddalonych. Jak już wspomniano we wstępie, zdalne wykrywanie dwutlenku węgla mogłoby być wykorzystane we wielu dziedzinach. Można je wykorzystać np. w ratownictwie medycznym w trudnodostępnych miejscach, upewniając się że poszkodowana osoba oddycha. Może być również wykorzystane przy zdalnej kontroli trzeźwości osób, gdzie również musimy być pewni, że sprawdzana osoba wydycha powietrze. Ponadto moglibyśmy przy pomocy tego urządzenia badać rozkład stężenia dwutlenku węgla w atmosferze, co jest niezwykle ważne z punktu widzenia potrzeby przeprowadzenia poważnych badań nad rzekomym efektem cieplarnianym spowodowanym przez dwutlenek węgla w atmosferze.

LITERATURA

1. Nieradka G., Mocny W.: Pomiar stężenia dwutlenku węgla przy wykorzystaniu absorpcji promieniowania podczerwonego techniką NDIR. II Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna EKOLOGIA W ELEKTRONICE Warszawa, 5-6.12.2002.
2. Mierczyk Z., Maziejuk M., Mielczarek G., Kwaśny M., Kopczyński K., Kałdoński G.: Optoelektroniczny monitoring emisji zanieczyszczeń w instalacjach utylizacji odpadów. Konferencja EKOMILITARIS, 2004.
3. W. Ming , Ray M., Hang Fung K., Mark W., Harder D., Sedlacek A.: Stand-off Detection of Chemicals by UV Raman Spectroscopy, Applied Spectroscopy, Vol. 54, Issue 6, s. 800-806, 2000.
4. Frish M.B., Wainner R.T.: Standoff gas leak detectors based on tunable diode laser absorption spectroscopy, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers. Copyright©2005.

5. J. Kubicki, K. Kopczyński: Urządzenie do emisji skolimowanej wiązki promieniowania absorbowanego przez dwutlenek węgla, patent nr P.401265.
6. Witteman W.J.: The CO₂ laser, Springer Series in Optical Sciences. Nowy Jork, 1987.
7. Abrams R. L.: Broadening coefficients for the P(20) CO₂ laser transition, Appl. Phys. Lett., vol. 25, s. 609 – 611, 1974.

Rękopis dostarczono dnia 16.04.2014 r.

MONOCHROME RADIATOR TO DETECT CO₂

Jan KUBICKI

ABSTRACT *The paper contains an analysis of the possibility of the emission and resonant absorption of radiation by carbon dioxide in pure form and in mixtures with other gases. The analysis was supplemented with experimental studies, where using particular methods to stimulate carbon dioxide in a pipe intense spontaneous emission of radiation was obtained in the range of 4.3 microns which exactly coincides with the CO₂ absorption band. The possibility of the practical use of the results to build a radiator emitting a collimated beam of monochromatic light for remote detection of CO₂ at greater distance was shown.*

Keywords: *radiator, carbon dioxide, the absorption of radiation*



Dr inż. Jan KUBICKI – absolwent Wydziału Fizyki Technicznej Wojskowej Akademii Technicznej. W 1980 r. obronił pracę doktorską z dziedziny laserów molekularnych. Obecnie pracuje w Instytucie Optoelektroniki WAT. Jest autorem lub współautorem kilkudziesięciu publikacji naukowych z dziedziny fizyki laserów, układów laserowych dużej mocy, spektroskopii laserowej, oddziaływania promieniowania laserowego z materią oraz wykorzystania impulsowych wyładowań elektrycznych do modyfikacji powierzchni metalowych. Autor lub współautor opracowań technologicznych i patentów z zakresu wykorzystania impulsów laserowych dużej mocy, impulsowych wyładowań elektrycznych w gazach i w cieczy oraz zagadnień dotyczących zdalnego wykrywania par alkoholu. Obecnie zajmuje się zdalną detekcją par i gazów w przestrzeniach otwartych i zamkniętych.