

# Detektor gazów z wykorzystaniem absorpcji fal elektromagnetycznych w zakresie środkowej podczerwieni

*Jedną z najefektywniejszych metod badania składu chemicznego gazów wykorzystuje absorpcję fal elektromagnetycznych w zakresie podczerwieni (infrared - IR). Przyrządy wykorzystujące to zjawisko od dawna są powszechnie stosowane w laboratoriach i umożliwiają wykrycie równocześnie bardzo wielu związków. Niestety są to urządzenia o dużych wymiarach i nie są przystosowane do pracy w atmosferze wybuchowej. Detektor gazów, którego koncepcja zostanie przedstawiona w niniejszym artykule, umożliwi oznaczenie stężenia tylko kilku wybranych związków w atmosferze np. metanu, lecz jednocześnie będzie się cechował mniejszymi wymiarami oraz dużo mniejszym poborem mocy w stosunku do urządzeń laboratoryjnych. Ponadto może zostać zaadaptowany do pracy w atmosferze wybuchowej. Projektowany detektor będzie pracował w zakresie środkowej podczerwieni, gdzie metan wykazuje najsilniejszą absorpcję promieniowania IR. Rozwiązanie to umożliwi uzyskanie większej czułości przyrządu w stosunku do dostępnych w handlu urządzeń tego typu wykorzystujących bliską podczerwień. Na podstawie przeprowadzonych badań, stanie się możliwe skonstruowanie w przyszłości komercyjnego nowoczesnego czujnika różnych gazów, konkurencyjnego wobec standardowych technologii.*

## 1. WSTĘP

---

Absorpcja w podczerwieni jest jedną z najpopularniejszych metod analizy składu chemicznego nie tylko gazów. Zjawisko to polega na pochłanianiu fal elektromagnetycznych o określonych częstotliwościach charakterystycznych dla danych grup funkcyjnych (związków chemicznych). Pochłonięta energia powoduje wzrost amplitudy drgań atomów molekuli. Drgania te mogą być rozciągające symetryczne i asymetryczne, nożycowe, wahadłowe, wachlarzowe, skręcające. W oparciu o zjawisko absorpcji w podczerwieni dostępne są nowoczesne przyrządy pomiarowe m.in. Fourierskie spektrometry podczerwieni (FTIR), które umożliwiają jednoczesne wykrywanie wielu związków chemicznych. Zagadnienia te zostały obszernie omówione w pracach [1,2]. W większości gazów występuje w charakterystyce widmowej wiele prążków lub pasm absorpcyjnych. Związane jest to z występowaniem lub nakładaniem się różnych rodzajów drgań molekuli. W zakresie podczerwieni

przyjęło się rozgraniczać trzy podzakresy: bliską podczerwień (NIR) dla długości fal do 3  $\mu\text{m}$ , środkową (Mid-IR) od 3  $\mu\text{m}$  do 30  $\mu\text{m}$  oraz daleką (FIR) powyżej 30  $\mu\text{m}$ .

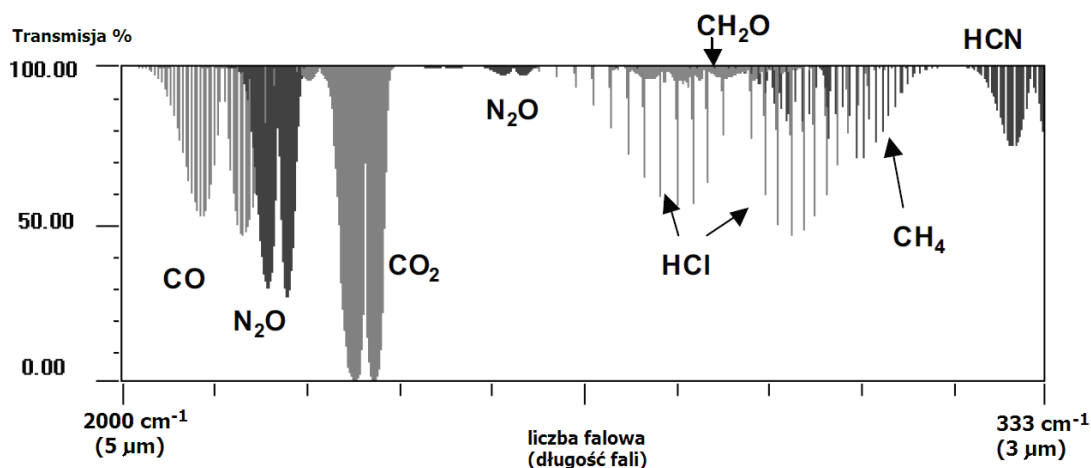
Wykorzystując obszar MIR możliwe jest dokonanie detekcji m.in. takich gazów jak metan, dwutlenek węgla, tlenek węgla, podtlenek azotu, chlorowódór, cyjanowódór (związek silnie toksyczny).

Charakterystykę widmową współczynnika transmisji w zakresie środkowej podczerwieni dla różnych gazów przedstawiono na rysunku 1. W spektroskopii w podczerwieni, oprócz długości fali, często stosowaną jednostką jest odwrotność długości fali (liczba falowa) wyrażona w  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2. DETEKCJA METANU Z WYKORZYSTANIEM ABSORPCJI IR

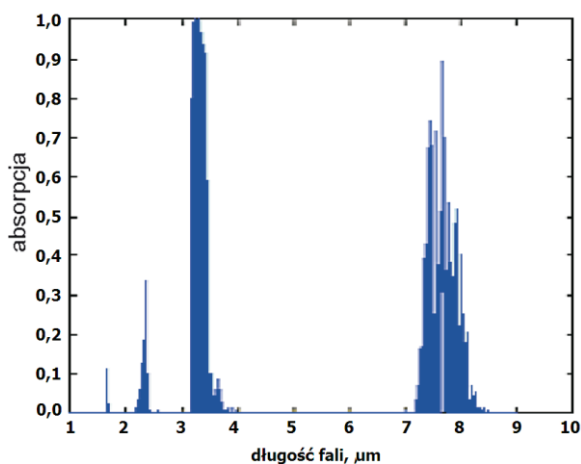
---

Szczególnie istotnymi gazami z punktu widzenia przemysłu wydobywczego są metan, tlenek węgla oraz dwutlenek węgla.



Rys. 1. Charakterystyka widmowa współczynnika transmisji podczerwieni przez ośrodek zawierający różne gazy [3] na drodze 50 cm przy koncentracji cząsteczek 250 ppm

Układy służące do detekcji metanu z wykorzystaniem absorpcji w bliskiej podczerwieni budowano w USA już w latach 40. XX wieku [4]. Bliska podczerwień jest nadal często wykorzystywana w różnego rodzaju detektorach gazów ze względu na dużą dostępność i sprawność energetycznych elementów z tego zakresu. W przypadku metanu występują cztery silne pasma absorpcyjne. Charakterystykę widmową absorpcji w tym gazie przedstawiono na rysunku 2. Najsilniejsza absorpcja zachodzi dla środkowej podczerwieni w paśmie od 3,2  $\mu\text{m}$  do 3,4  $\mu\text{m}$ .



Rys. 2. Charakterystyka widmowa unormowanego współczynnika absorpcji dla metanu [5]

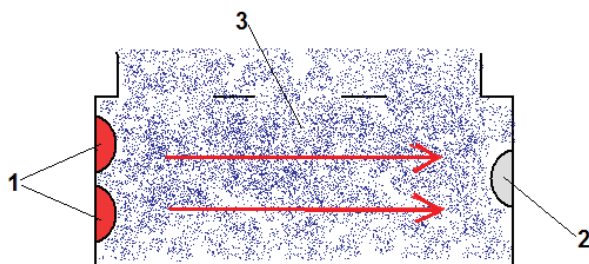
Na podstawie analizy zmierzonej charakterystyki widmowej dokonywana jest detekcja danego gazu. Obecnie w praktyce laboratoryjnej polega to na automatycznym porównaniu otrzymanej charakterystyki z wzorcem zapisanym w bibliotece. Możliwe jest także określenie jakie izotopy pierwiastków składowych tworzą dany gaz (związek chemiczny). Przykładowo dla metanu zidentyfikowano widma

w podczerwieni dla różnych izotopów węgla i wodoru [6], tzn.:  $^{12}\text{CH}_4$ ,  $^{13}\text{CH}_4$ ,  $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ . Innym rozwiązaniem niż analiza widmowa w podczerwieni jest pomiar absorpcji dla jednej wybranej długości fali lub kilku wybranych długości fal. Urządzenie wykorzystujące tę metodę wymaga prostszej konstrukcji w stosunku do standardowych urządzeń laboratoryjnych. Należy również oczekiwać znacznie mniejszego poboru mocy. Dzięki temu możliwe jest zbudowanie przenośnego, przemysłowego detektora wybranego gazu lub kilku gazów. Najistotniejszą wadą metody polegającej na pomiarze tylko jednej długości fali jest wpływ gazów innych niż badany na wskazania przyrządu. Istnieje jednak wiele praktycznych zastosowań, gdzie efekt ten jest mało istotny. Przykładowo wskazania czujnika metanu pracującego w zakresie od 3,2  $\mu\text{m}$  do 3,4  $\mu\text{m}$  mogą zostać zakłócone (zawyżone) przez obecność metanolu lub etanolu. Wiadomo jednak, iż w atmosferze np. kopalnianej związki te praktycznie nie występują. Wpływ różnych gazów na poprawność wskazań występuje również w metanomierzach pellistorowych, gdzie wykorzystywane jest zjawisko katalitycznego spalania gazu [11]. Przyrządy wykorzystujące w swojej zasadzie działania absorpcję w podczerwieni są w porównaniu do detektorów pellistorowych zdecydowanie bardziej odporne na zniszczenie wskutek działania różnych związków chemicznych.

Należy również zwrócić uwagę, iż czujniki pellistorowe faktycznie mierzą stosunek stężenia np. metanu do stężenia tlenu. Wskazania przyrządu są wówczas pewną funkcją tego stosunku. W przypadku detektorów IR, pomiar stężenia metanu odbywa się niezależnie od stężenia tlenu. Oznacza to, że przyrząd ten może w szczególności pracować w atmosferze całkowicie beztlenowej. Dzięki temu znacząco rozszerza się obszar jego potencjalnych zastosowań.

### 3. KOMORA POMIAROWA DETEKTORA NA PODCZERWIĘ

Komora pomiarowa IR, którą schematycznie przedstawiono na rysunku 3, zbudowana jest z dwóch diod nadawczych podczerwieni, odbiornika podczerwieni oraz soczewek i filtrów optycznych zintegrowanych z tymi elementami. Badany gaz wnika do komory pomiarowej dyfuzyjnie.



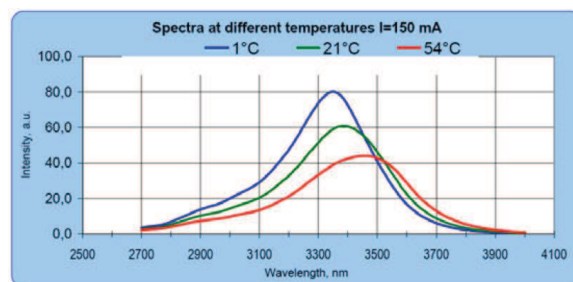
Rys. 3. Schemat komory pomiarowej IR.  
1 – nadajniki podczerwieni, 2 – odbiornik podczerwieni, 3 – gaz wewnątrz komory

Zastosowanie dwóch diod nadawczych umożliwia autokalibrację detektora w ten sposób, że jedna z diod emituje falę o długości nieabsorbowanej przez badany gaz, natomiast druga dioda jest źródłem fali absorbowanej przez gaz. Rozwiązanie to zostało zaproponowane m.in. przez firmę IBSG z Sankt Petersburga [12]. Natomiast zastosowanie więcej niż dwóch nadajników podczerwieni w komorze pomiarowej może pozwolić na pomiar stężenia wielu gazów.

Z punktu widzenia praktycznych zastosowań, najistotniejszymi parametrami przemysłowego detektora IR gazów są czas odpowiedzi, stabilność pracy oraz niepewność pomiarowa. Pierwszy z wymienionych parametrów jest w dużej mierze zależny od kształtu komory pomiarowej, rozmieszczenia w niej elementów optoelektronicznych oraz od długości fali IR. Kształt i wymiary komory pomiarowej mają decydujący wpływ na szybkość dyfuzji badanego gazu do jej wnętrza. Dla metanu wykorzystanie pasm absorpcyjnych w zakresie NIR w otoczeniu 1,6  $\mu\text{m}$  oraz 2,3  $\mu\text{m}$  wymaga dłuższej drogi optycznej (większych wymiarów komory pomiarowej) niż w przypadku zastosowania środkowej podczerwieni, gdzie absorpcja jest zdecydowanie silniejsza i osłabienie wiązki IR następuje na krótszej drodze. Wykorzystanie pasm w zakresie NIR było dotychczas podyktowane m.in. dostępnością elementów optoelektronicznych z tego obszaru. Czas odpowiedzi dostępnych w handlu przemysłowych gazometrów

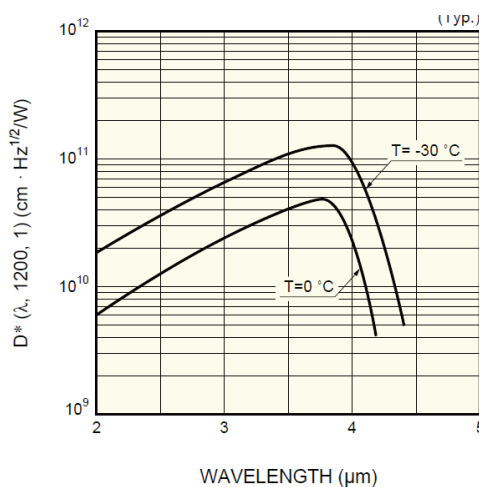
IR, w których  $t_{90} < 30$  s, jest znacznie dłuższy od czasu odpowiedzi urządzeń pellistorowych. Skrócenie czasu odpowiedzi jest zatem jednym z nierozwiązanych dotychczas problemów w konstrukcji przemysłowych detektorów IR.

Kolejnymi istotnymi parametrami są stabilność pracy oraz niepewność pomiarowa. Największy negatywny wpływ na te czynniki ma zmiana temperatury. Na rysunku 4 przedstawiono charakterystykę widmową natężenia emitowanej fali podczerwieni dla diody LED34HIGH-TEC-PR, na podstawie charakterystyk udostępnionych przez firmę Roithner Laser Technik z Wiednia [7].



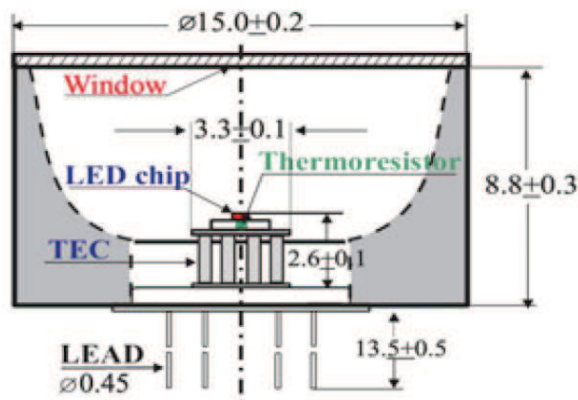
Rys. 4. Charakterystyka widmowa nadawczej diody IR LED34HIGH-TEC-PR [7] dla różnych temperatur przy nieaktywnym module Peltiera

Wzrost temperatury powoduje dwa negatywne skutki: obniżenie natężenia fali podczerwieni oraz dryf pików emisyjnego w kierunku większych długości fal. Powoduje to istotne pogorszenie stabilności (zmiany czułości i położenia zera) przyrządu. Temperatura wpływa również na czułość odbiornika podczerwieni. Na rysunku 5 zaprezentowano charakterystykę widmową fotodetektora IR P3981 firmy Hamamatsu [10].



Rys. 5. Charakterystyka widmowa czułości fotodetektora IR P3981 firmy Hamamatsu [10] przy nieaktywnym module Peltiera

Rozwiązaniem problemu dryfu punktu pracy jest zastosowanie elementów optoelektronicznych zintegrowanych z modułem Peltiera i termistorem. Przykładem takiej konstrukcji jest przytoczona wcześniej dioda LED34HIGH-TEC-PR (schemat budowy wewnętrznej zaprezentowano na rysunku 6) oraz fotodetektor P3981.



Rys. 6. Schemat budowy wewnętrznej diody LED34HIGH-TEC-PR [7]

Element emitujący podczerwień (LED chip) został umieszczony wraz z termistorem na module Peltiera (TEC). Dzięki temu, sterując prądem płynącym przez moduł TEC, utrzymywana jest stała temperatura elementu emitującego podczerwień. Analogiczne rozwiązanie zostało zastosowane w fotodetektorze. Dzięki obecności modułu Peltiera, zmiany temperatury otoczenia nie powodują dryfu charakterystyk elementów optoelektronicznych i punkt pracy komory jest stabilny. Pobór mocy modułu Peltiera zależy od różnicy temperatur na jego końcach. Na podstawie danych technicznych fotodetektora P3981 firmy Hamamatsu można wykazać, iż pobór mocy zintegrowanego modułu Peltiera jest silnie nieliniowy w funkcji różnicy temperatur pomiędzy jego końcami. Uzyskanie nieznacznego obniżenia temperatury elementu nadawczego lub odbiorczego wymaga dostarczenia niewielkiej ilości energii, natomiast zapewnienie różnicy temperatur ok. 65°C wymaga już mocy ponad 1 W.

#### 4. PODSUMOWANIE

Dzięki postępowi naukowemu, jaki dokonał się w ostatnich latach, dostępne są obecnie w handlu nowoczesne elementy optoelektroniczne, wyposażone w moduł Peltiera i termistor, pracujące w środkowej podczerwieni. W zakresie tym m.in. metan wykazuje najsilniejszą absorpcję. Dzięki temu możliwe jest zbu-

dowanie bardziej czułego detektora tego gazu. Ponieważ natężenie emitowanej podczerwieni w diodzie IR oraz czułość fotodetektora IR zwiększają się wraz ze spadkiem ich temperatury, możliwe jest skonstruowanie czujnika pracującego w różnych trybach czułości i poboru mocy. W trybie standardowym przy niewielkim poborze mocy uzyskiwanoby dokładność porównywalną z dokładnością obecnie stosowanych detektorów pellistorowych. Natomiast w trybie o dużej dokładności, obniżana zostałaby temperatura elementów IR kosztem większego poboru mocy. Prace konstrukcyjne nad detektorami gazów wykorzystującymi absorpcję w środkowej podczerwieni są prowadzone w wielu ośrodkach na świecie [8, 9], także w Instytucie Technik Innowacyjnych EMAG [13, 14]. Obecnie rozpoczęto nowy projekt badawczy w Instytucie EMAG, w ramach którego powstają założenia konstrukcyjne nowego detektora wykorzystującego wymienione w artykule nowoczesne elementy optoelektroniczne [15]. Niewątpliwie największym wyzwaniem jest skrócenie czasu odpowiedzi detektora IR na zmianę stężenia metanu.

#### Literatura

1. Atkins P.W.: Chemia fizyczna PWN 2008.
2. Kęcki Z.: Podstawy spektroskopii molekularnej. PWN 1992.
3. Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy. Solid-State Mid-Infrared Laser Sources, Topics Appl. Phys. 89, 445–516 (2003) Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003.
4. Richard C. Nelson, Earle K. Plyler, and William S. Benedict: Research Associate, Northwestern University, Absorption Spectra of Methane in the Near Infrared, National Bureau of Standards Research Paper RP1944 Volume 41, December 1948.
5. Demusiak G.: Nowe metody kontroli szczelności sieci i instalacji gazu ziemnego, z wykorzystaniem ręcznych detektorów laserowych do zdalnego wykrywania wycieków metanu, Instytut Nafty i Gazu, Kraków 2010.
6. Methane line parameters in HITRAN. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer 82 (2003) 219–238.
7. www.roithner-laser.com
8. http://optosense.ru
9. Development of the detection system of methane leakage using 3.2  $\mu\text{m}$  Mid-Infrared LED and PD. Institute of Gas Safety R&D, Korea Gas Safety Corporation
10. www.hamamatsu.com, P3981
11. Kasprzyczak L., Cuber J., Maślankiewicz G.: Katalityczne i termokonduktometryczne czujniki stężenia metanu – zasada działania, wymagania i badania. Mechanizacja i Automatyza Górnictwa 2008, nr 12, s. 32-39.
12. www.ibsg-st-petersburg.com, methane detection
13. Nowak D., Gralewski K., Maślankiewicz G.: Badanie nowej generacji komór opartych na detektorach NDIR do pomiaru metanu i dwutlenku węgla, Mechanizacja i Automatyza Górnictwa 2009, nr 10, s. 5-10.
14. Kasprzyczak L., Krzykowski D., Mirek G.: Pomiar stężeń trujących i wybuchowych gazów przy użyciu mobilnego robota górniczego w atmosferach niskotlenowych o dużej wilgotności, Materiały konferencyjne EMTECH 2009, 10-13 maja 2009, s. 115-121.
15. Nowrot A., Krzystanek Z., Maślankiewicz G., Korsi W.: Zbadanie przydatności różnych konstrukcji komór pomiarowych do budowy detektora gazów na przykładzie metanu z wykorzystaniem absorpcji fali elektromagnetycznych w zakresie środkowej podczerwieni. Praca statutowa prowadzona w Instytucie EMAG, Etap pierwszy, 03/2010.