Marcin MICZUGA Piotr GŁOGOWSKI Jan KUBICKI Krzysztof KOPCZYŃSKI Mirosław KWAŚNY

UKŁAD DETEKCJI METANU Z LASEREM KASKADOWYM ORAZ KOMÓRKĄ WIELOKROTNYCH PRZEJŚĆ

STRESZCZENIE *W* artykule przedstawiono budowę oraz zasadę działania optoelektronicznego układu przeznaczonego do detekcji śladowych ilości metanu (na poziomie ppm oraz sub-ppm). Podstawowymi elementami układu są komórka wielokrotnych przejść (komórka White'a) oraz laser kaskadowy QCL. W trakcie badań wykorzystano laser kaskadowy emitujący promieniowanie o długości fali 7,85 μm. Zastosowanie laserów kaskadowych umożliwia dopasowanie parametrów emitowanego promieniowania laserowego do widma absorpcji metanu.

W artykule przedstawiono także podstawowe charakterystyki kalibracyjne układu, wpływ stężenia, temperatury oraz ciśnienia gazu na mierzone wartości transmisji promieniowania przez próbkę. Dzięki wysokiej czułości, selektywności oraz stabilności pracy układy detekcji metanu zbudowane na bazie laserów kaskadowych mogą znaleźć zastosowanie w ochronie środowiska, diagnostyce medycznej oraz systemach ostrzegania w kopalniach

Słowa kluczowe: Laserowa Spektroskopia Absorpcyjna, lasery kaskadowe, detekcja metanu, spektroskopia w podczerwieni, optoelektronika

> mgr inż. Marcin MICZUGA, mgr inż. Piotr GŁOGOWSKI e-mail: mmiczuga@wat.edu.pl, pglogowskiski@wat.edu.pl

dr inż. Krzysztof KOPCZYŃSKI, dr inż. Jan KUBICKI, dr inż. Mirosław KWAŚNY e-mail: kkopczynski@wat.edu.pl, jkubicki@wat.edu.pl, mkwasny@wat.ed.pl

> Instytut Optoelektroniki Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 245, 2010

1. WSTĘP

Laserowa Spektroskopia Absorpcyjna LAS (z ang. *Laser Absorption Spectroscopy*) jest techniką detekcji i pomiaru koncentracji związków chemicznych wykorzystującą szczególne właściwości promieniowania laserowego. Źródłom laserowym stosowanym w metodzie LAS stawiane są bardzo wysokie wymagania dotyczące zarówno parametrów generowanego promieniowania laserowego, jak i rozmiarów, a także warunków i trybu pracy. Niejednokrotnie najbardziej odpowiednimi źródłami stają się lasery kaskadowe (Quantum Cascade Lasers – QCL). Lasery QCL charakteryzuje duża moc generowanego promieniowania, jednoczęstotliwościowa praca, szeroki zakres spektralny generowanych długości fal (3-24 µm), brak konieczności głębokiego chłodzenia kriogenicznego, dobre parametry związane z przestrajaniem długości fal generowanego promieniowania [3], [6], [8], [12]. Prezentowany w artykule system detekcji wykorzystujący metodę laserowej spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni zoptymalizowany został do potrzeb pomiaru stężenia metanu w powietrzu.

Metan (CH₄), znany także jako gaz błotny lub gaz kopalniany, jest najprostszym węglowodorem nasyconym. W temperaturze pokojowej jest bezwonnym i bezbarwnym gazem. Stanowi główny składnik gazu ziemnego, stosowany jest jako gaz opałowy i surowiec do syntezy wielu innych związków organicznych. Mieszanina metanu z powietrzem w stosunku objętościowym 1:10 ma własności wybuchowe (mieszanina piorunująca). Tworzenie się tej mieszaniny w kopalniach węgla kamiennego o proporcji 4,5 – 15% stanowi mieszaninę wybuchową. W proporcji powyżej 15% pali się płomieniowo. Metan jest najczęstszą przyczyną groźnych w skutkach eksplozji w zakładach górniczych [11].

W polskich kopalniach z pokładów metanowych wydobywa się ok. 80% węgla, 44% wydobycia pochodzi z miejsc zaliczanych do czwartej, najwyższej kategorii zagrożenia metanowego.

Z badań prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa (GIG) w Katowicach wynika [10], że zmniejszenie produkcji węgla w ostatnich latach nie spowodowało znaczącego spadku ilości metanu, wydzielającego się z węglowych pokładów. Z danych Wyższego Urzędu Górniczego (WUG) [13] wynika, że w roku 2008 z górotworu objętego eksploatacją górniczą uwolniło się 878 mln m³ metanu. Oznacza to, że w każdej minucie ze złóż węgla uwalnia się średnio 1,673 m³ metanu. Instalacje odmetanowania funkcjonują w 20 kopalniach. W zeszłym roku ujęto w nie 268 mln m³, a zagospodarowano energetycznie 165 mln m³. Dane wskazują, że zaledwie 30% wydzielającego się przy wydobyciu węgla metanu jest ujmowana w instalacje odmetanowania. W ciągu minionych blisko 35 lat w polskim górnictwie węgla kamiennego doszło do kilkunastu poważnych katastrof i wypadków zbiorowych, w każdym z nich zginęło od kilku do ponad 30 osób - w sumie życie straciło w nich ponad 200 górników. Z powyższych względów wykrywanie metanu jest bardzo ważne.

W tabeli 1.1 zestawiono dane dotyczące praktycznego wykorzystania układów wykorzystujących komórki wielokrotnych przejść.

TABELA 1.1

Przegląd rozwiązań konstrukcyjnych układów detekcji metanu zbudowanych na bazie komórek wielokrotnych przejść i laserów kaskadowych

Autor	Zakres pomiarowy	Limit detekcji	Parametry metody
Natale [2]	8,06 µm	Brak danych	komórka typu Herriotta; długość komórki: 17 cm; długość drogi optycznej: 50 m
Kosterev [5, 6]	8 µm	2,5 ppbv	Komórka typu Herriotta; długość drogi optycznej: 100 m; precyzja metody: 120ppb;
Peach [9]	7,9 μm (1270cm ⁻¹)	1 ppbv	komórka typu Herriotta; długość drogi optycznej: 36-72 m ;
Coffey [1]	7,9 µm (1270 cm⁻¹)	1,9 ppbv	zakres przestrajania: 1265-1274 cm ⁻¹ ; komórka typu White'a; długość drogi optycznej: 140 m ;
Harman [4]	7,9 µm	2,5 ppbv	Komórka typu Herriotta; długość drogi optycznej: 100 m;
Kroon [7]	1270,8 cm ⁻¹	Brak danych	Komórka typu Herriotta; długość drogi optycznej: 76 m; precyzja metody: 0,5 ppb Hz ^{-1/2}

2. BUDOWA UKŁADU DETEKCJI METANU

Układ detekcji metanu z laserem kaskadowym i komórką wielokrotnych przejść wykorzystuje metodę spektroskopii z przestrajaniem wewnątrz impulsowym, tzn. długość fali promieniowania IR emitowanego przez laser kaskadowy zmieniana jest w trakcie trwania impulsu laserowego. W metodzie tej laser generuje długie impulsy promieniowania (rzędu 500 ns – kilku µs), a rejestrowane widmo absorpcyjne badanego ośrodka uzyskiwane jest podczas trwania jednego impulsu lasera. Metoda ta wymaga zastosowania szybkiego detektora.

Schemat blokowy opracowanego układu detekcji przedstawiono na rysunku 2.1. Źródłem promieniowania IR w układzie jest laser kaskadowy LM-03-D firmy Cascade Technologies.



Rys. 2.1. Schemat blokowy układu detekcji gazów

Zintegrowanie modułów struktury lasera kaskadowego z obwodami impulsowymi oraz odpowiednim ekranowaniem RF pozwala osiągnąć wysoką stabilność czasu trwania generowanego impulsu, jego amplitudy, częstotliwości powtarzania oraz cyklu roboczego. Na wyjściu głowicy lasera kaskadowego zastosowano układ mikro optyki wykonanej z ZnSe z odpowiednimi pokryciami cienkowarstwowych warstw antyrefleksyjnych. Średnica wiązki laserowej na wyjściu układu kolimującego wynosi 4mm

Zastosowany w układzie laser kaskadowy generuje wiązkę promieniowania IR o długości fali 7,85 μ m (liczba falowa 1274 cm⁻¹). Laser ten umożliwia wykrycie pary wodnej (H₂O), metanu (CH₄), podtlenku azotu (N₂O), acetylenu (C₂H₂) oraz siarkowodoru (H₂S). Maksymalna moc szczytowa lasera wynosi 102,32 mW dla współczynnika wypełnienia równego 5%. Typowy czas trwania impulsu generowanego przez laser wynosi 500 ns, a maksymalny 2000 ns. Częstotliwość powtarzania impulsów 100 kHz, maksymalna 150 kHz.



Rys. 2.2. Charakterystyka widmowa lasera 7,85 μm dla temperatury: a) 10°C oraz b) 35°C

Wiązka promieniowania IR generowanego przez laser kaskadowy kierowana jest do komórki wielokrotnych przejść, w której zachodzi jej absorpcja przez badany gaz. W torze optycznym pomiędzy laserem kaskadowym a komórką, może zostać umieszczona płytka płasko-równoległa tzw. "etalon", który z szerokiej linii widmowej lasera wydziela wąskie pasmo, wykorzystane do detekcji wybranych gazów. Etalon o średnicy 10 mm oraz długości 25 mm wykonano z germanu. Powierzchnie płasko – równoległe etalonu nie są pokrywane warstwami antyrefleksyjnymi AR. Współczynnik odbicia takiego etalonu na styku powietrze - Ge równy jest 36%.

Zastosowana komórka o wielu przejściach typu White'a, model 16-V firmy Infrared Analysis, Inc posiada trzy lustra z naniesioną warstwą ochronną złota. Maksymalna długość drogi optycznej wynosi 16 m, a całkowita objętość komory komórki 2,5 I. Obudowa komórki ma postać cylindra wykonanego ze szkła borokrzemianowego o wysokości 34 cm i średnicy wewnętrznej 10 cm. Długość drogi optycznej zmieniana jest z krokiem równym 1 m. Wprowadzenie i wyprowadzenie wiązki promieniowania laserowego do komórki odbywa się poprzez okna o średnicy 25 mm wykonane z chlorku potasu. Otwór względny obiektywu komórki równy jest f/4.

Wiązka promieniowania IR z komórki wielokrotnych przejść kierowana jest do detektora PVI-2TE. Jest to szybki detektor fotowoltaiczny wykonany z (HgCdZn)Te z dwustopniowym termoelektrycznym układem chłodzenia o sze-rokim zakresie dynamicznym. Detektor wyposażony został w optykę immersyjną w celu uzyskania wysokiego współczynnika załamania hyperpółko-listych lub półkolistych soczewek wykonanych z GaAs lub CdZnTe. Maksymalna czułość detektora może być optymalizowany na długość fali z zakresu od 2 do 11 µm. Charakterystyki detekcyjne detektorów przedstawiono na rysunku 2.3.

Detektory zintegrowane są z niskoszumowymi, szerokopasmowymi transimpedancyjnymi przedwzmacniaczami typu VPAC-1000F.

Widok układu detekcji metanu wraz z zaznaczeniem jego głównych elementów przedstawiono na rysunku 2.4.



Rys. 2.3. Charakterystyki detekcyjne detektorów serii PVI-2TE



Rys. 2.4. Widok demonstratora układu detekcji gazów wraz z zaznaczeniem jego głównych elementów

3. BADANIA UKŁADU DETEKCJI METANU

Podczas wykonywania pomiarów laser kaskadowy 7,85 μ m generował impulsy o czasie trwania 1,5 μ s. Temperaturę struktury lasera stabilizowano na 25° C. W czasie trwania impulsu laser przestrajano w zakresie 5,472 cm⁻¹ (od 1266,73 cm⁻¹ do 1272,21 cm⁻¹). Na rysunku 3.1 przedstawiono unormo-

waną amplitudę impulsu lasera 7,85 µm trwającego 1,5 µs po przejściu przez etalon. Pomiar dokonany został na drodze optycznej równej 1,2 m, sygnał uśredniano ośmiokrotnie.



Rys. 3.1. Unormowana amplituda impulsu lasera kaskadowego 7,85 µm po przejściu przez etalon. W czasie trwania impulsu laser zostaje przestrojony w zakresie 5,472 cm⁻¹, od wartości 1266,73 cm⁻¹ do 1272,21 cm⁻¹

W prowadzonych badaniach obserwowano, że odległości pomiędzy częstościami własnymi etalonu zmniejszały się wraz ze zmniejszaniem czasu trwania impulsu lasera, co świadczy o tym, iż wraz z czasem trwania impulsu zwiększa się długość fali generowanej przez laser, co wynikało z nagrzewania się struktury. Zjawisku temu towarzyszyło także zmniejszenie amplitudy impulsu generowanego przez laser. Przedstawiony na rysunku 3.1. przebieg otrzymany w wyniku przejścia impulsu lasera przez etalon, po jego nałożeniu na przebieg zawierający minima związane z wykrywanymi gazami, umożliwia przyporządkowanie tym minimom odpowiedniej wartości liczby falowej. Należy dodać, że przy utrzymaniu stałych wartości parametrów sterujących leserem zakres przestrajania lasera jest stały.

Na rysunkach 3.2 i 3.3 przedstawiono zmiany unormowanej amplitudy impulsu lasera 7,85 µm (występowanie minimów) wywołane obecnością w komórce przejść wielokrotnych pary wodnej oraz metanu w powietrzu. Wyniki zaprezentowane na rysunku 3.2 uzyskano dla większego stężenia metanu w powietrzu niż wyniki przedstawione na rysunku 3.3. W obydwu przypadkach pomiarów dokonano przy drodze optycznej w komórce przejść wielokrotnych równej 12 m, ciśnieniu 1012 hPa oraz temperaturze mieszanki gazów 23 °C. Przebiegi uśredniano 32 krotnie.



Rys. 3.2. Minima związane z parą wodną oraz CH₄ zarejestrowane w trakcie przestrajania lasera kaskadowego w zakresie od 1266,73 cm⁻¹ do 1272,21 cm⁻¹. Oś liczby falowej jest odwrócona na skutek przestrajania lasera od większych wartości liczby falowej do mniejszej. Długość drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wynosiła 12 m. Pomiaru dokonano przy ciśnieniu 1012 hPa i temperaturze mieszanki gazów 23°C. Stężenie metanu w mieszance gazów ~ 50 ppm. Zawartość pary wodnej w mieszance równa jest ~ 5630 ppm



Rys. 3.3. Minima związane z parą wodną oraz CH₄ zarejestrowane w trakcie przestrajania lasera kaskadowego w zakresie od 1266,73 cm⁻¹ do 1272,21 cm⁻¹. Oś liczby falowej jest odwrócona na skutek przestrajania lasera od większych wartości liczby falowej do mniejszej. Długość drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wynosiła 12 m. Pomiaru dokonano przy ciśnieniu 1012 hPa i temperaturze mieszanki gazów 23°C. Stężenia metanu w mieszance gazów wynosi ~ 1,6 ppm (przebieg 1) oraz ~ 3,7 ppm (przebieg 2). Zawartość pary wodnej w mieszance równa jest ~ 5630 ppm

Dla poszczególnych linii absorpcyjnych określono wartości liczby falowej. W prezentowanym na rysunku zakresie liczby falowej zaobserwowano trzy minima związane z parą wodną oraz sześć związanych z metanem. Minima linii absorpcyjnych związanych z parą wodną występują dla wartości liczby falowej równej 1268,38 cm⁻¹, 1269,96 cm⁻¹ i 1271,79 cm⁻¹. Minima linii absorpcyjnych związanych z metanem występują dla wartości liczby falowej równych 1267,82 cm⁻¹, 1268,37 cm⁻¹, 1268,98 cm⁻¹, 1270,79 cm⁻¹, 1271,41 cm⁻¹ oraz 1271,59 cm⁻¹. Na podstawie wartości transmisji dla linii absorpcyjnych związanych z parą wodną i metanem określono zawartość pary wodnej w mieszance gazów na ~ 5630 ppm (dla przebiegów przedstawionych na rys. 3.2 i 3.3) oraz zawartość metanu dla danych przedstawionych na rysunkach 3.2 i 3.3 odpowiednio na ~ 50 ppm oraz ~ 3,7 ppm (przebieg 2, rys. 3.3) i ~ 1,6 ppm (przebieg 1, rys. 3.3). Należy zaznaczyć, że w zakresie przestrajania lasera występują dwie linie absorpcyjne związane z metanem, które można dobrze wydzielić: linia 1267,82 cm⁻¹ oraz linia 1268,98 cm⁻¹. Absorpcja promieniowania IR przez metan jest najsilniejsza dla linii absorpcyjnej o minimum przypadajacym na wartość 1267.82 cm⁻¹. Innej linij 1268.37 cm⁻¹ nie można rozdzielić z linia 1268,38 cm⁻¹ związaną z parą wodną, ponieważ są położone zbyt blisko siebie na osi liczby falowej.

Na rysunku 3.4 zobrazowano zależność wartości transmisji dla linii absorpcyjnej 1267,82 cm⁻¹ od stężenia metanu. Stężenie metanu w azocie zmieniane było w zakresie od 2,5 ppm do 100 ppm. Badania przeprowadzono dla temperatury mieszanki gazów równej 23°C, ciśnienia 1000 hPa (1 atm) oraz długości drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wynoszącej 12 m. Jak wskazują dane przedstawione na rysunku 3.4 zmiana stężenia metanu od 2,5 ppm do 100 ppm powoduje zmniejszenie wartości transmisji od 0,959 do 0,396. Należy dodać, że zależność transmisji od stężenia jest zależnością eksponencjalną, co w prezentowanym zakresie zmian stężenia metanu nie jest dobrze uwidocznione.

Rysunek 3.5 przedstawia wpływ ciśnienia mieszanki metan – azot na wartość transmisji dla linii absorpcyjnej 1267,82 cm⁻¹. Badania przeprowadzono dla temperatury mieszanki gazów równej 23 °C, stężenia metanu równego 50 ppm oraz długości drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wyno-szącej 12 m.

Jak można zaobserwować na rysunku 3.5, wraz ze wzrostem ciśnienia gazów w komórce przejść wielokrotnych zmniejsza się wartość transmisji. Zwiększenie ciśnienia o 900 hPa (0,9 atm) powoduje zmniejszenie się wartości transmisji o 0,03. Należy zauważyć, że ciśnienie ma niewielki wpływ na wartość transmisji, ma natomiast duży wpływ na szerokość linii absorpcyjnej, a co się z tym wiąże zdolność rozdzielenia linii absorpcyjnych pochodzących od różnych

gazów. Wpływ ciśnienia na szerokość linii absorpcyjnej metanu 1267,82 cm⁻¹ przedstawiono na rysunku 3.6.



Rys. 3.4. Zależność wartości transmisji dla linii absorpcyjnej metanu 1267,82 cm⁻¹ od stężenia metanu. Badania przeprowadzono dla temperatury mieszanki gazów równej 23°C, ciśnienia 1000 hPa (1 atm) oraz długości drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wynoszącej 12 m



Rys. 3.5. Zależność wartości transmisji dla linii absorpcyjnej metanu 1267,82 cm⁻¹ od ciśnienia mieszanki gazów. Badania przeprowadzono dla temperatury mieszanki gazów równej 23°C, stężenia metanu równego 50 ppm oraz długości drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wynoszącej 12 m



Rys. 3.6. Wpływ ciśnienia na szerokość linii absorpcyjnej 1267,82 cm⁻¹. Badania przeprowadzono dla temperatury mieszanki gazów równej 23°C, stężenia metanu równego 50 ppm oraz długości drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wynoszącej 12 m

Szerokość linii absorpcyjnej mierzona była dla połowy wartości spadku transmisji spowodowanej absorpcją promieniowania IR przez metan. Badania przeprowadzono dla temperatury mieszanki gazów równej 23°C, stężenia metanu równego 50 ppm oraz długości drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wynoszącej 12 m. Jak można zaobserwować na rysunku 3.6 wraz ze wzrostem ciśnienia szerokość linii absorpcyjnej ulega znacznemu zwiększeniu. Wzrostowi ciśnienia od 0,1 atm do 1 atm towarzyszy zwiększenie szerokości linii absorpcyjnej od ~ 0,01 cm⁻¹ do ~ 0,1 cm⁻¹. Zależność szerokości linii absorpcyjnej od ciśnienia jest zależnością prawie liniową.

Rysunek 3.7 przedstawia zależność wartości transmisji dla linii absorpcyjnej metanu 1267,82 cm⁻¹ od temperatury. Badania przeprowadzono dla ciśnienia mieszanki gazów równego 1000 hPa, stężenia metanu równego 50 ppm oraz długości drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wynoszącej 12 m. Temperatura zmieniana była w zakresie od 10 do 50°C. Zakres zmian temperatury wynikał z technicznych możliwości zmiany temperatury gazów w komórce przejść wielokrotnych. Jak można zaobserwować na rysunku 3.7 wraz ze wzrostem temperatury nieznacznie zwiększa się wartość transmisji.

Dla temperatury 10°C transmisja równa jest ~ 0,625, natomiast dla temperatury 50°C wynosi 0,653. Przyrost wartości transmisji jest zatem nieznaczny, natomiast zależność wartości transmisji od temperatury jest zależnością liniową.



Rys. 3.7. Zależność wartości transmisji dla linii absorpcyjnej metanu 1267,82 cm⁻¹ **od temperatury mieszanki gazów.** Badania przeprowadzono dla ciśnienia mieszanki gazów równego 1000 hPa, stężenia metanu równego 50 ppm oraz długości drogi optycznej w komórce przejść wielokrotnych wynoszącej 12 m

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że minimalne stężenie metanu w powietrzu, jakie jest możliwe do wykrycia i określenia przy zastosowaniu lasera 7,85 µm i komórki przejść wielokrotnych o drodze optycznej równej 12 wynosi ~ 1,4 ppm (naturalne stężenie metanu w powietrzu). Przy zastosowaniu komórkę przejść wielokrotnych o drodze optycznej równej 36 m (komórka typu AMAC – 36 LW) można wykryć i określić stężenie metanu w powietrzu na poziomie 0,5 ppm.

Korzystając z wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, iż zależność współczynnika transmisji komórki w funkcji stężenia badanego gazu jest zależnością eksponencjalną.

Wzrost ciśnienia gazów w komórce przejść wielokrotnych wpływa w niewielkim stopniu na zmniejsza się wartości współczynnika transmisji. Zwiększenie ciśnienia o 900 hPa (0,9 atm) powoduje zmniejszenie się wartości transmisji o 0,03. Należy jednakże zauważyć, że pomimo iż ciśnienie ma niewielki wpływ na wartość współczynnika transmisji, ma duży wpływ na szerokość linii absorpcyjnej, a co się z tym wiąże zdolność rozdzielenia linii absorpcyjnych pochodzących od różnych gazów (w tym także pary wodnej). Na podstawie przeprowadzonych badan stwierdzono, iż wzrostowi ciśnienia od 0,1 atm do 1 atm towarzyszy zwiększenie szerokości linii absorpcyjnej od ~ 0,01 cm⁻¹ do ~ 0,1 cm⁻¹. Stwierdzono jednocześnie, że zależność szerokości linii absorpcyjnej od ciśnienia jest zależnością prawie liniową.

Zauważono także liniową zależność transmisji od temperatury gazu, przy czym przyrost wartości transmisji jest nieznaczny.

Zastosowanie laserów kaskadowych w coraz to nowszych technikach pomiarowych, optymalizacja układów w celu polepszenia ich parametrów (zwiększenie selektywności, czułości, precyzji pomiarów oraz zmniejszenie limitów detekcji metod) z jednoczesnym poszerzaniem spektrum analizowanych gazów wyznacza dalszy kierunek badań związany z metodami detekcyjnymi śladowych ilości substancji.

LITERATURA

- 1. V. C. Coffey: Spectroscopy: Quantum-cascade-laser spectrometer measures gases in atmosphere, *Laser Focus World* Vol. 45 Issue 2009.
- P. De Natale, G. De Natale, G. Gagliardi, L. Gianfrani, A. S. D. Rocco: Nowel laser-based techniques for monitoring od wolcanoes, *Annals Of Geophysics*, Vol. 48 No. 4/5, pp.767-773, 2005.
- 3. G. Duxbury, N. Langford: Quantum Cascade Lasers bring sensitivity and speed to infrared gas sensing, *Spectroscopy Europe*, Vol. 18, No. 5, pp.18-23, 2006.
- 4. T. Harman, F. Tittel, R. Curl, J. Graf, A. Kosterev: Novel Trace Gas Detection Techniques With Quantum-Cascade Lasers,24-Y1999-2000-ISSO*UHCL/UH
- A. Kosterev, G. Wysocki, Y. Bakhirkin, S. So, R. Lewicki, M. Fraser, F. Tittel, R. F. Curl: Application of quantum cascade Lasers to trace gas analysis, *Applied Physics* B, No.90 pp. 165-176, 2008.
- A. Kosterev, G. Wysocki, Y. Bakhirkin, S. So, R. Lewicki, M. Fraser, F. Tittel, R. F. Curl: Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis, *Applied Physics* B 90 pp.165-176, 2008.
- P. Kroon, A. Hensen, J. Jonker, M. Zahniser, W. van't Veen, A. Vermeulen: Suitability of quantum cascade laser spectroscopy for CH₄ and N₂O eddy covariance flux measurements, *Biosciences*, Vol. 4, pp. 715-728, 2007.
- 8. O. Malis, C. Gmachl, D. L. Sivco, L. N. Pfeiffer, A. M. Serdent, K. W. West: The Quantum Cascade Laser: A Versatile High-Power Semiconductor Laser for Mid-Infrared Applications, *Bell Labs Technical Journal* No. 10 pp.199-214, 2005.
- 9. L. A. Peach: Environmental Monitoring Laser Focus World Vol. 45 Issue 2009.
- 10. Portal gornictwo.wnp.pl, Metan w kopalniach, PAP, 06-06-2008.
- 11. Rozporządzenie MSWiA z dnia 14 czerwca 2002 r. w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych (Dz.U. z 2002r. nr 94 poz. 841).

- 12. G. Wysocki: Quantum Cascade Lasers- recent advances and future directions, 2'nd International Workshop: Remote Sensing of Emissions, Materiały konferencyjne, 2008.
- 13. Wyższy Urząd Górniczy, Stan bezpieczeństwa i higieny pracy w 2008 roku.

Rękopis dostarczono, dnia 26.03.2010 r. Opiniował: prof. dr hab. inż. Andrzej Zając

QUANTUM CASCADE LASER, MULTIPASS CELL INSTRUMENT DESIGN FOR METHANE DETECTION

Marcin MICZUGA, Piotr GŁOGOWSKI, Jan KUBICKI, Krzysztof KOPCZYŃSKI, Mirosław KWAŚNY

ABSTRACT The article presents construction and principle of operation of the optoelectronic system for methane detection at low gas concentrations (at level of ppm and sub-ppm). Designed instrument is based on quantum cascade laser QCL (wavelength 7,85 μ m) and multipass cell (White cell configuration). Quantum cascade lasers enables adjust parameters of laser radiation to absorption spectrum of measured gas (methane).

Main calibration characteristics of the instrument including: effects of concentration, temperature and pressure of methane on transmission of laser radiation trough the sample was presented.

Instrument based on QC Lasers because of its high responsivity, selectivity and stability can find application in medicinal diagnosis, nature conservation and mining safety systems.