



BIULETYN WAT
VOL. LV, NR 2, 2006

Optoelektroniczne metody detekcji gazów

ZBIGNIEW BIELECKI, JACEK WOJTAS,
MIROSLAW BRUDNOWSKI*

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Techniki Wojskowej, Instytut Optoelektroniki,
00-980 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

*Vigo System S.A., 01-389 Warszawa, ul. Światlików 3

Streszczenie. W artykule omówiono optoelektroniczne metody wykrywania gazów. Szczególną uwagę zwrócono na technikę CRDS (ang. Cavity Ring Down Spectroscopy), którą zastosowano do detekcji NO_2 . Czulość tej metody umożliwia pomiary śladowych ilości gazu, nawet o koncentracji rzędu kilku ppb. W pracy przeprowadzono analizy teoretyczne dotyczące wpływu wybranych czynników konstrukcyjnych na czulość metody CRDS. Opracowano unikatowe stanowisko badawcze, w którym zastosowano wnękę optyczną wyposażoną w zwierciadła sferyczne o dużym współczynniku odbicia, półprzewodnikowy laser impulsowy (414 nm) oraz fotopowielacz współpracujący ze wzmacniaczem fázoczułym i z oscyloskopem cyfrowym.

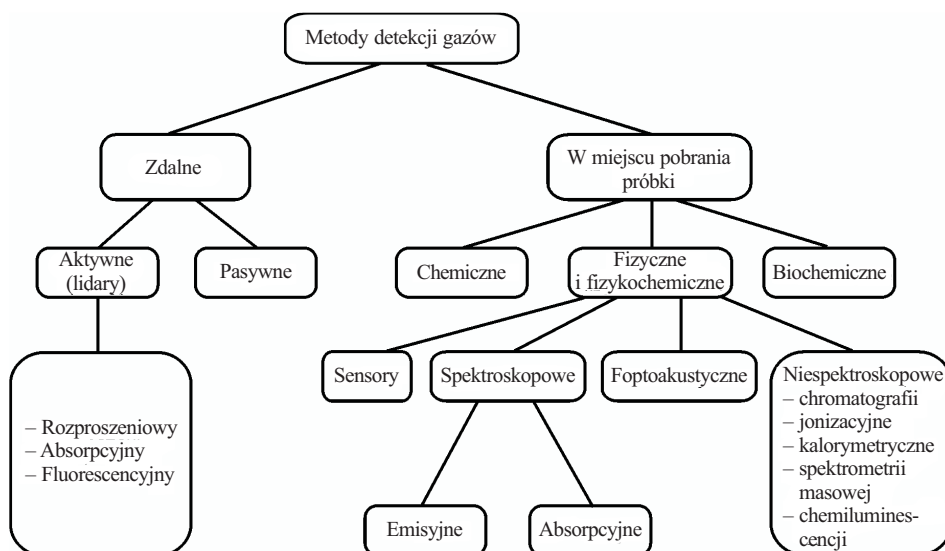
Słowa kluczowe: detekcja gazów, urządzenia optoelektroniczne, czujniki optoelektroniczne, gazy – pomiar stężenia

Symbole UKD: 621.38:535.8

1. Przegląd metod detekcji gazów

Do detekcji i pomiaru stężenia związków chemicznych zawartych w powietrzu można zastosować metody działania miejscowego, tzw. *in situ* oraz metody detekcji zdalnej. Metody wykrywania związków chemicznych w miejscu ich występowania stanowią zdecydowaną większość. Można je podzielić na metody chemiczne, biochemiczne, fizyczne i fizykochemiczne. Metody detekcji zdalnej można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

- metody aktywne — LIDAR (ang. *Light Detection and Ranging*),
- metody pasywne.



Rys. 1. Podział metod służących do wykrywania i pomiaru koncentracji gazów zawartych w powietrzu

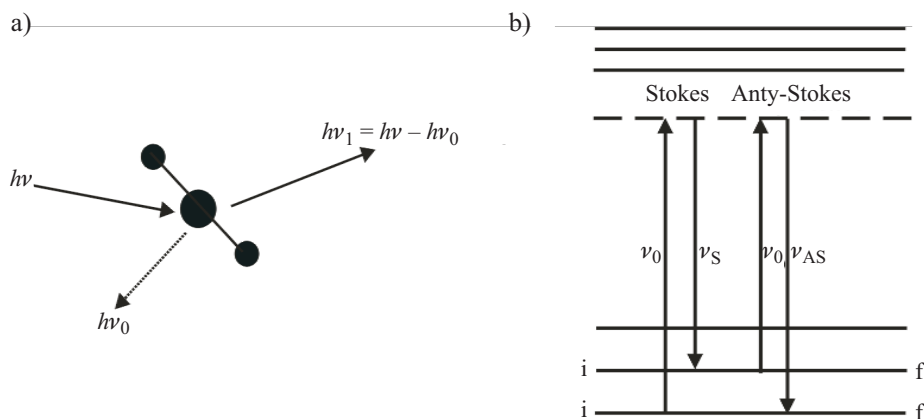
Na rysunku 1 przedstawiono klasyfikację najczęściej stosowanych metod służących do wykrywania i pomiaru koncentracji gazów zawartych w powietrzu.

Od wielu lat do wykrywania gazów stosowane są *metody chemiczne*. Polegają one na wykorzystaniu określonych reakcji chemicznych, których przebieg oraz powstawanie określonych produktów końcowych mogą świadczyć o obecności poszukiwanej substancji.

Najliczniejszą grupę stanowią metody fizyczne i fizykochemiczne wykrywania gazów zawartych w powietrzu. Do grupy tej należy zaliczyć: metody niespektroskopowe, spektroskopowe, fotoakustyczne oraz sensory.

Bardzo popularne są *techniki spektroskopowe*, które można podzielić na dwie grupy: emisyjne (ang. *scattering process*) oraz absorpcyjne. W metodach emisyjnych analizowane jest promieniowanie emitowane przez badaną próbkę, natomiast w metodach absorpcyjnych — promieniowanie przechodzące przez próbkę. O własnościach badanej próbki wnioskuje się na podstawie zmierzonej charakterystyki widmowej promieniowania.

Spróbujmy scharakteryzować metody emisyjne. Do najważniejszych spośród nich należy zaliczyć metodę, która wykorzystuje efekt Ramana oraz metodę z laserowo wzbudzaną fluorescencją. Istotą rozpraszania ramanowskiego jest emisja promieniowania o długości fali różniącej się zarówno od długości fali promieniowania padającego, jak i od długości fali odpowiadającej rezonansowej częstotliwości danej molekule. Ideę zjawiska Ramana przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Idea zjawiska Ramana (a) oraz schemat poziomów energetycznych (b) [1]

W klasycznej spektroskopii absorpcyjnej pochłaniane są tylko te kwanty, których energia jest równa energii częstotliwości rezonansowej, tzn. $h\nu = h\nu_0$. W spektroskopii Ramana kwant zderzający się z cząsteczką nie zostaje ani zaabsorbowany, ani rozproszony sprężysto, wymienia natomiast część swojej energii równej energii rezonansowej. Jeśli cząsteczką jest w stanie niewzbudzonym, to energia kwantu rozproszonego wynosi

$$h\nu_S = h\nu - h\nu_0, \tag{1}$$

stąd
$$\nu_S = \nu - \nu_0. \tag{2}$$

Długość fali rozproszonej λ_S jest w tym przypadku większa od długości fali padającej λ . Widmo rozproszenia o częstotliwości $\nu_S < \nu$ nazywamy widmem stokesowskim. Jeżeli natomiast cząsteczką z którą zderza się kwant o energii $h\nu$ znajduje się w stanie wzbudzonym, to kwant rozproszony będzie miał energię większą od energii kwantu padającego

$$h\nu_{AS} = h\nu + h\nu_0, \tag{3}$$

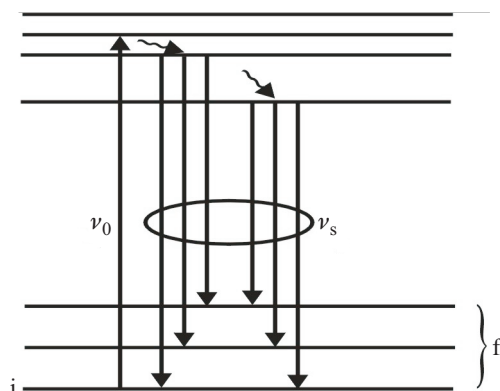
stąd
$$\nu_{AS} = \nu + \nu_0. \tag{4}$$

Długość fali rozproszonej λ_{AS} jest w tym przypadku mniejsza od długości fali padającej λ . Widmo rozproszenia o podanej powyżej częstotliwości $\nu_{AS} > \nu$ nazywamy widmem antystokesowskim.

Spektroskopia ramanowska stanowi bardzo dobre narzędzie badawcze w chemii i ochronie środowiska. Do zalet tej metody należy zaliczyć możliwość detekcji wielu gazów za pomocą lasera generującego promieniowanie o jednej długości fali [2]. Do wad tej metody należy zaliczyć mały przekrój czynny na absorpcję

oraz możliwość interferencji otrzymanej fali rozproszonej z falą powstałą w wyniku zjawiska fluorescencji [3, 4]. Dlatego też metoda ta jest stosowana do detekcji gazów o dużej koncentracji. Przekrój czynny na absorpcję zależy od częstotliwości promieniowania wzbudzającego zgodnie z ν^4 , zatem preferowane są lasery generujące promieniowanie o krótkiej długości fali, np. UV czy też VIS.

W wyniku wzbudzenia próbki światłem o odpowiedniej długości fali może wystąpić zjawisko fluorescencji [5]. Promieniowanie wzbudzające przenosi elektrony na wyższy poziom energetyczny, znajdujący się nad kilkoma pośrednimi poziomami. Powrót ze stanu wzbudzonego może odbywać się na kilka poziomów energetycznych (rys. 3). Otrzymuje się w ten sposób widmo charakterystyczne dla danego gazu.

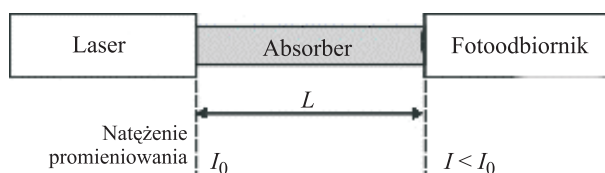


Rys. 3. Idea zjawiska fluorescencji

W metodzie tej przekroje czynne na absorpcję są porównywalne jak w spektroskopii ramanowskiej. Metoda ta jest stosowana do monitoringu zanieczyszczeń w troposferze.

Ważne miejsce w spektroskopowych metodach detekcji gazów zajmuje *metoda absorpcyjna* [6].

Ideę pracy tej metody przedstawiono na rysunku 4. Między źródłem światła a wysokoczułym fotoodbiornikiem przepływa mierzony gaz.



Rys. 4. Zasada pracy metody absorpcyjnej detekcji gazów

Źródłem światła może być nieprzeźralny laser emitujący promieniowanie o długości fali dopasowanej do linii absorpcji mierzonego gazu. W spektroskopii absorpcyjnej częściej jednak używa się laserów przeźralnych.

Natężenie promieniowania otrzymanego na wejściu fotoodbiornika można określić za pomocą prawa Lamberta-Beera

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-L\sigma(\lambda)c), \quad (5)$$

gdzie: $I_0(\lambda)$ jest natężeniem promieniowania emitowanym przez źródło, L jest odległością między źródłem promieniowania a fotoodbiornikiem, c opisuje koncentrację gazu, natomiast $\sigma(\lambda)$ jest przekrojem czynnym na absorpcję.

Przekrój czynny na absorpcję jest wielkością charakterystyczną dla danego gazu i można go wyznaczyć w warunkach laboratoryjnych. Znając natężenie promieniowania emitowanego ze źródła, natężenie promieniowania detekowanego, przekrój czynny na absorpcję oraz odległość L , można obliczyć koncentrację gazu wg wzoru

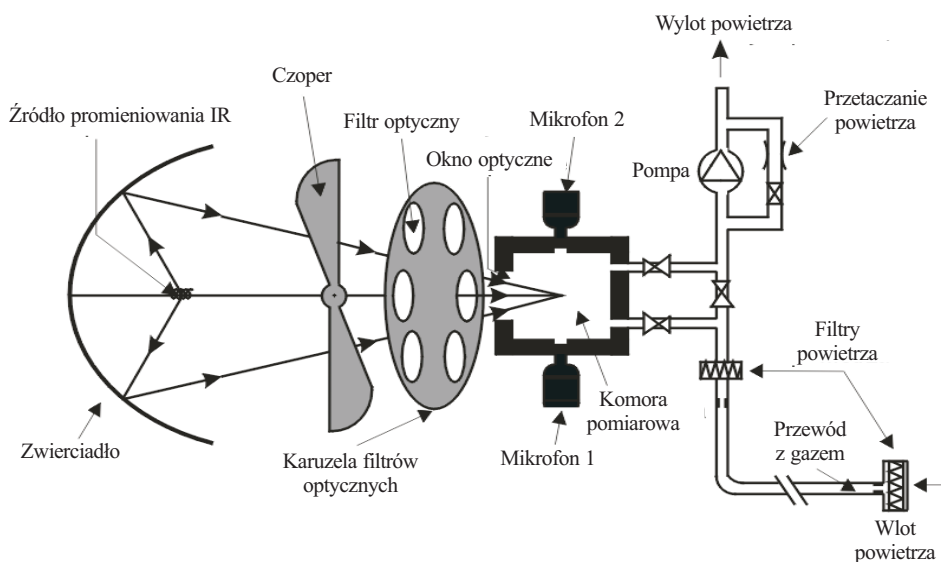
$$c = \log(I_0(\lambda)/I(\lambda)) / (\sigma(\lambda) \cdot L). \quad (6)$$

Do detekcji gazów w miejscu ich występowania stosowane są także metody fotoakustyczne. W metodach tych wykorzystuje się absorpcję promieniowania podczerwonego. Zasada pomiaru polega na określeniu zmian ciśnienia gazu, związanego ze zmianami jego temperatury powstałej w wyniku absorpcji promieniowania. Do pomiaru zmian ciśnienia gazu stosowane są bardzo czułe mikrofony oraz mikroprzepływomierze.

Schemat czujnika fotoakustycznego przedstawiono na rysunku 5. Czujnik ten składa się ze źródła promieniowania podczerwonego, modulatora, karuzeli z interferencyjnymi filtrami optycznymi, komory pomiarowej oraz układu dozowania gazu.

Wiązka promieniowania podczerwonego IR jest modulowana a następnie przechodzi przez filtr. Każdy z filtrów przepuszcza promieniowanie, którego długość jest dopasowana do detekcji określonego związku chemicznego (np. dwutlenku węgla, dwutlenku siarki, itp.). Gaz znajdujący się w komorze pomiarowej powoduje absorpcję padającego promieniowania IR w stopniu wprost proporcjonalnym do jego stężenia. Zaabsorbowane promieniowanie powoduje okresowe zmiany temperatury a w konsekwencji ciśnienia analizowanego gazu. Zmiany ciśnienia mierzone za pomocą mikrofonów są proporcjonalne do współczynnika absorpcji, zatem możliwe jest określenie stężenia analizowanego gazu.

W celu zwiększenia odporności układu pomiarowego na wstrząsy oraz poprawy stabilności wskazań, zamiast mikrofonów stosowane są czujniki mikroprzepływowe [8]. Czujniki zmieniają swoją temperaturę proporcjonalnie do intensywności przepływu gazu w mikrokanale. Intensywność przepływu gazu zależy od chwili



Rys. 5. Schemat czujnika fotoakustycznego [7]

lowej różnicy ciśnień w komorach pomiarowych. Absorpcja promieniowania spowodowana obecnością analizowanego gazu powoduje powstanie różnych ciśnień w komorach. Przepływ gazu między nimi jest proporcjonalny do stężenia.

Metody opisane powyżej, mimo posiadanych zalet, mają poważną wadę, polegającą na konieczności pobrania próbki z interesującego nas obszaru. Wad tych pozbawione są metody zdalnej detekcji gazów.

2. Metody zdalnej detekcji gazów

Jak już wspomniano, metody zdalnej detekcji gazów można podzielić na dwie zasadnicze grupy, a mianowicie na metody aktywne i pasywne. Wśród metod aktywnych dominują systemy lidarowe. Do najważniejszych spośród nich należy zaliczyć:

- LIDAR rozproszeniowy. W systemie tym nadajnik wysyła impulsy laserowe o dużej energii, które po odbiciu od chmur czy pyłów w atmosferze są detekowane w wysokoczułym odbiorniku promieniowania optycznego. System ten jest stosowany do badania składu deszczy, chmur czy dymów wydostających się z kominów [9].
- LIDAR ramanowski. W tym systemie wykorzystywane jest zjawisko przesunięcia częstotliwości promieniowania rozproszonego na cząsteczkach gazu. Przesunięcie częstotliwości jest różne dla różnego typu cząsteczek. Możliwe jest zatem określenie obecności określonego rodzaju cząstek. Jego wadą jest mała czułość oraz zasięg nieprzekraczający kilkuset metrów [10].

- LIDAR absorpcji różnicowej (ang. *Differential Absorption Lidar*). Jest on obecnie najbardziej rozpowszechniony. Idea pracy tego systemu polega na sondowaniu przestrzeni dwiema wiązkami laserowymi. Długość fali λ_1 jednej z wiązek jest dostrojona do pasma absorpcji mierzonego gazu, natomiast długość drugiej fali λ_2 jest nieznacznie przesunięta w stosunku do pasma absorpcji i stanowi wiązkę odniesienia. Jeśli gaz, który chcemy wykryć znajdzie się w obszarze oświetlonym, to promieniowanie o długości fali λ_1 jest absorbowane. Na wyjściu układu detekcyjnego otrzymamy dwa sygnały o różnych natężeniach. Zmierzona różnica amplitud tych sygnałów jest funkcją koncentracji badanego gazu.
- LIDAR fluorescencyjny. W tego typu systemie zawsze mamy do czynienia z promieniowaniem wzbudzającym, dopasowanym do pasm absorpcji substancji i z promieniowaniem emitowanym. Promieniowanie emitowane charakteryzuje się specyficznym dla danej substancji rozkładem widmowym. Ta właściwość fluorescencji pozwala identyfikować różne substancje.
- LIDAR dopplerowski. Stosowany jest do pomiaru prędkości wiatru oraz dynamiki różnego rodzaju turbulencji atmosferycznych. Jego zasada działania wykorzystuje zjawisko przesunięcia częstotliwości promieniowania pod wpływem ruchu cząstek. W systemie tym należy stosować lasery o wąskich liniach oraz heterodynowy układ detekcji sygnałów.

Zastosowanie LIDAR-u do wykrywania zanieczyszczeń atmosfery daje wiele wymiernych korzyści. Możliwe jest między innymi dokonywanie pomiarów emisji różnych gazów bez konieczności wchodzenia na teren badanego przedsiębiorstwa lub trudno dostępnego obszaru. Przy pomocy systemów LIDAR-owych możliwe jest określanie stężenia cząstek w spalinach, zgrubna analiza składu chemicznego spalin, badanie zanieczyszczeń górnych warstw atmosfery, badanie naturalnych źródeł zanieczyszczeń, takich jak np. wulkany, prowadzenie monitoringu z pokładu statków powietrznych, badanie powierzchniowych zanieczyszczeń wód itd.

Pomimo wielu niekwestionowanych zalet, wadą systemów aktywnych jest ich demaskujący charakter. Wad systemów aktywnych pozbawione są pasywne systemy promieniowania optycznego. W tym przypadku odbierane jest promieniowanie własne, emitowane przez dany obiekt termalny. Układy te są powszechnie stosowane w kamerach termowizyjnych oraz czujnikach podczerwieni.

3. Metoda detekcji CRDS — spektroskopia strat we wnętrzu

Metoda CRDS (ang. *Cavity Ring Down Spectroscopy*) jest jedną z najmłodszych metod spektroskopowych. Została ona zaproponowana przez J. M. Herbella na początku lat 80. XX wieku do wyznaczania współczynników odbicia zwier-

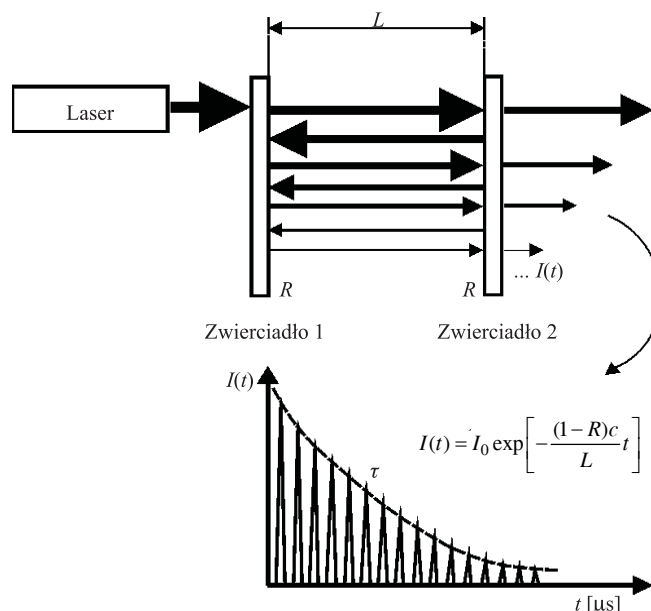
ciadeł [11, 12]. Pomiar strat we wnęcie polegał na analizie przesunięcia fazowego (ϕ) zmodulowanego sygnału świetlnego przechodzącego przez wnękę.

Pierwszy eksperyment z wykorzystaniem techniki CRDS, w którym wartość współczynnika odbicia zwierciadeł była wyznaczana bezpośrednio z czasu zaniku promieniowania we wnęcie, przeprowadził w 1985 roku Anderson [13]. W obydwu eksperymentach wykorzystywany był modulowany laser o pracy ciągłej. Zastosowana przez nich metoda umożliwiała badania „super zwierciadeł”. Zarejestrowali oni rekordowy współczynnik odbicia o wartości $R = 0,9999994$.

W 1988 roku O’Keefe i Deacon [14], w oparciu o wcześniejsze pomiary Herbelina oraz Andersona, przeprowadzili doświadczenie, w którym wykorzystali metodę CRDS do wyznaczenia współczynnika absorpcji gazu wypełniającego wnękę. Był to pierwszy eksperyment przeprowadzony techniką CRDS z zastosowaniem lasera impulsowego.

Obecnie metodę CRDS wykorzystuje się we wszystkich obszarach spektralnych począwszy od nadfioletu aż po daleką podczerwień.

Metoda CRDS charakteryzuje się dużą czułością w porównaniu z wcześniej omówionymi metodami detekcji gazów. Zasadę pracy tej metody przedstawiono na rysunku 6. W metodzie tej impuls światła zostaje wprowadzony do wnęki optycznej, zbudowanej z dwóch zwierciadeł o współczynniku odbicia R . Impuls świetlny wprowadzony do wnęki przez jedno ze zwierciadeł ulega wewnątrz wielokrotnemu odbiciu. Po każdym odbiciu część światła opuszczającego wnękę jest deteko-



Rys. 6. Idea pracy metody CRDS

wana przez detektor. Amplitudy kolejnych impulsów opuszczających wnękę ulegają zmniejszeniu. Szybkość zaniku natężenia światła we wnękę zależy od współczynnika odbicia zwierciadeł, strat dyfrakcyjnych oraz od ekstynkcji, czyli rozpraszania i absorpcji światła zachodzącej w gazie wypełniającym wnękę. Wyznaczając szybkość zaniku promieniowania we wnękę, można określić stężenie gazu.

Korzystając z prawa Lamberta-Beera-Burgera, można opisać zmiany natężenia promieniowania we wnękę następującym równaniem różniczkowym:

$$\frac{dI}{dt} = -I \left(\frac{c(1-R)}{L} + \alpha c \right), \quad (7)$$

gdzie: L jest długością wnęki, c oznacza prędkość światła, natomiast α jest współczynnikiem ekstynkcji dla danej długości fali.

Rozwiązanie równania (7) przyjmuje postać:

$$I(t) = I_0 e^{-\left[\frac{c(1-R) + \alpha L c}{L} \right] t} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (8)$$

gdzie: I_0 jest natężeniem światła wprowadzanego do układu, natomiast stała τ jest czasem zaniku promieniowania we wnękę (ang. *cavity ring down time*). Można ją określić ze wzoru

$$\tau = \frac{L}{c[(1-R) + \alpha L]}. \quad (9)$$

Jeżeli we wnękę brak jest absorbera ($\alpha = 0$), to czas zaniku będzie zależał jedynie od długości wnęki L oraz współczynnika odbicia zwierciadeł R . Dla tego przypadku wzór (9) przyjmie postać

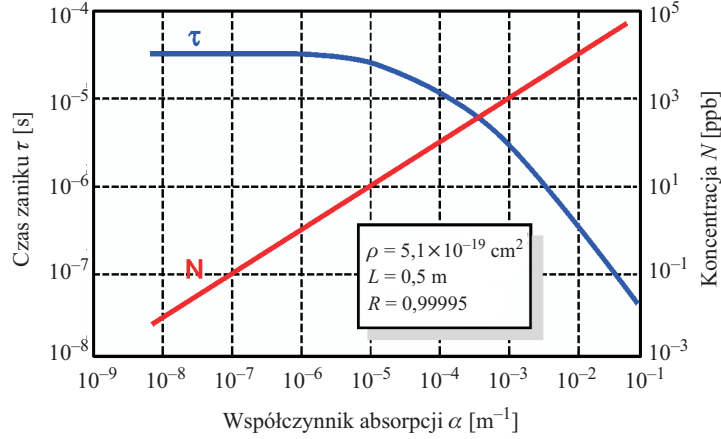
$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}. \quad (10)$$

Po podstawieniu równania (9) do wzoru (10) otrzymamy wyrażenie na współczynnik ekstynkcji α

$$\alpha = \frac{L}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (11)$$

Z wyrażenia (11) wynika, że współczynnik absorpcji można określić, znając czas zaniku natężenia sygnału dla wnęki pustej oraz wypełnionej badanym gazem.

Na rysunku 7 przedstawiono zależność czasu zaniku oraz koncentracji od współczynnika absorpcji dla NO_2 , która została wyznaczona na podstawie powyższych wzorów.



Rys. 7. Zależność czasu zaniku τ oraz koncentracji N od współczynnika absorpcji α

Czułość metody pomiarowej może być również wyrażona najmniejszą koncentracją cząsteczek badanego gazu N_{GR} , przy której widoczna jest absorpcja. Współczynnik absorpcji wyraża się przez przekrój czynny na absorpcję σ i koncentrację cząsteczek gazu N

$$\alpha = \sigma N. \quad (12)$$

Z porównania wzorów (11) i (12) wynika, że

$$N = \frac{L}{c\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (13)$$

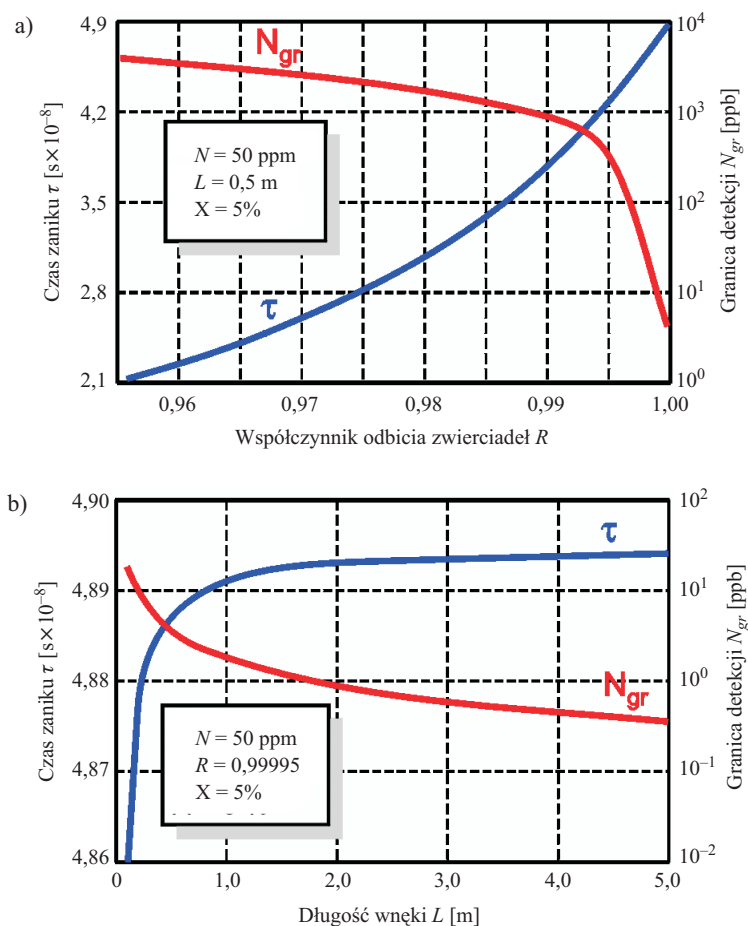
Zdefiniujemy dokładność wyznaczenia czasu zaniku jako

$$X = \frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0}. \quad (14)$$

Graniczna koncentracja wynosi zatem

$$N_{GR} = \frac{1}{c\sigma\tau_0} X = \frac{(1-R)}{\sigma L} X. \quad (15)$$

Granica detekcji w technice CRDS jest więc funkcją dwóch zmiennych: czasu zaniku dla wnęki pustej τ_0 oraz dokładności wyznaczenia czasu zaniku X . Czas zaniku τ_0 , zgodnie ze wzorem (10), zależy od długości rezonatora i współczynnika odbicia zwierciadeł. Im dłuższy jest czas zaniku, czyli dłuższa efektywna droga absorpcji, tym większa jest czułość metody CRDS i mniejsze stężenia absorbera mogą być mierzone (rys. 8).



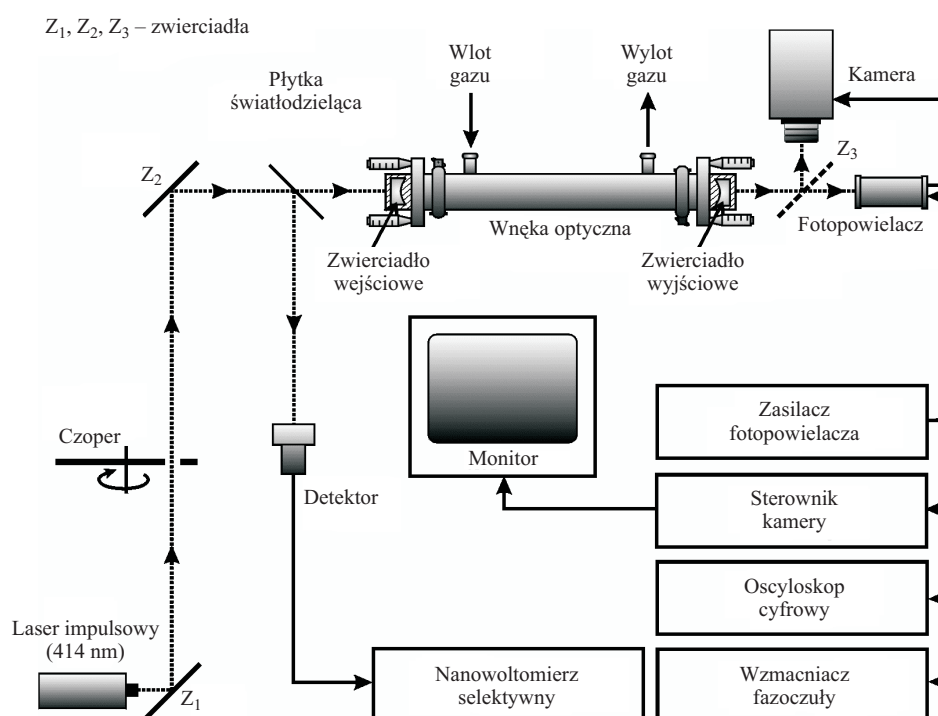
Rys. 8. Zależność czasu zaniku τ oraz granicznej detekcji N_{gr} od współczynnika odbicia zwierciadeł R (a), od długości wnęki L (b) dla NO_2

W monitoringu zanieczyszczenia atmosfery koncentracja K badanej substancji wyrażana jest w jednostkach *ppm* (*part per milion*), lub *ppb* (*part per bilion*). Określa ona liczbę cząsteczek absorbera w stosunku do wszystkich cząsteczek obecnych w danej objętości.

Otrzymywane czułości pomiaru współczynnika absorpcji sięgają 10^{-8} m^{-1} przy zastosowaniu laserów impulsowych oraz 10^{-10} - 10^{-12} m^{-1} przy zastosowaniu modulowanych laserów o pracy ciągłej.

4. Badania eksperymentalne

Technikę CRDS zastosowano do badania śladowych ilości gazu NO_2 . Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 9. W jego skład wchodzi źródło promieniowania UV (laser półprzewodnikowy), modulator mechaniczny (czoper), para zwierciadeł Z_1 - Z_2 , optyczna wnęka rezonansowa, układ detekcyjny.



Rys. 9. Schemat stanowiska pomiarowego wykorzystującego technikę CRDS

Zwierciadła Z_1 i Z_2 służą do odpowiedniego skierowania wiązki promieniowania laserowego. Zwierciadła stosowane do budowy wnęki optycznej w metodzie CRDS powinny charakteryzować się bardzo dużym współczynnikiem odbicia. Zazwyczaj stosowane są zwierciadła, których współczynnik odbicia znacznie przekracza wartość $R = 0,999$. Tak duże współczynniki odbicia uzyskuje się w zwierciadłach dielektrycznych przy całkowitym wewnętrznym odbiciu.

Niezwykle ważnym podzespołem układu detekcji CRDS jest wnęka optyczna. Optyczna wnęka rezonansowa została wypełniona gazem NO_2 . Od jej budowy, jakości wykonania zwierciadeł oraz dokładności justowania zależy czułość omawianej metody.

Promieniowanie z wyjścia wnęki pomiarowej jest kierowane poprzez zwierciadło Z_3 do układów detekcyjnych. Część detekcyjna składa się z dwóch torów. Jeden z nich jest zbudowany z zastosowaniem wysokoczułego fotopowielacza typu PMT H5783-03 oraz wzmacniacza fazoczułego typu SR 850 firmy Stanford Research. Drugi tor stanowi kamera CCD wraz ze sterownikiem i z monitorem. Wyniki pomiarów były obrazowane na monitorze (dla toru z kamerą) oraz odczytywane ze wzmacniacza fazoczułego tzw. *Lock-In 'a* i oscyloskopu — w przypadku drugim. Natężenie impulsu promieniowania optycznego po przejściu przez dwa zwierciadła, przy pominięciu odbicia, maleje o czynnik: $(1 - R)^2$. Jeśli weźmie się pod uwagę, że detekowane są impulsy promieniowania optycznego po wielokrotnym odbiciu od powierzchni zwierciadeł, jego natężenie maleje o wiele rzędów wielkości. Jednakże detekcja sygnału była możliwa dzięki zastosowaniu laserów o energii impulsu wynoszącej około 10^{-3} J oraz wysokoczułych układów detekcyjnych.

Płytką światłodzielną wraz z detektorem oraz nanowoltomierzem selektywnym stanowiła układ kontroli stabilności mocy promieniowania emitowanego przez laser.

Na obecnym etapie prac powyższe stanowisko pomiarowe umożliwiło uzyskanie czułości rzędu pojedynczych ppm, co w głównej mierze jest uwarunkowane jakością zastosowanych zwierciadeł. Przewiduje się natomiast, że po zakończeniu projektu, omawiany układ detekcyjny CRDS umożliwi pomiary stężeń NO_2 na poziomie pojedynczych ppb. Będzie to spowodowane zastosowaniem zwierciadeł o współczynnikach R wynoszących 0,99995.

5. Podsumowanie

Do detekcji oraz pomiaru stężenia gazów i związków chemicznych są stosowane tzw. metody *in situ* oraz metody detekcji zdalnej. Systemy pomiarowe, w których stosowane są metody optyczne należą do najbardziej wiarygodnych i najszerszej używanych. Wymienić tu należy chociażby systemy LIDAR-owe, czy DOAS. Niewątpliwą zaletą tych systemów jest możliwość dokonywania zdalnych pomiarów. W systemach tego typu do określenia stężenia gazu niezbędna jest znajomość ich widm absorpcyjnych.

Metoda CRDS omówiona w niniejszej pracy pozwala badać zmiany natężenia światła opuszczającego wnękę optyczną w funkcji czasu. Dzięki temu zmiany koncentracji absorbera znajdującego się we wnęcie mogą być śledzone z dużą czułością w czasie kilkudziesięciu milisekund. Metoda CRDS należy do najczulszych metod pomiaru absorpcji i umożliwia pomiary stężenia gazu rzędu pojedynczych ppb.

Pracę finansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Informatyzacji PBG nr 0 T00 A 005 27 pt. „Optoelektroniczny czujnik wykorzystujący metodę spektroskopii rezonansowej do wykrywania śladowych ilości NO₂”.

Artykuł wpłynął do redakcji 20.10.2005 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w grudniu 2005 r.

LITERATURA

- [1] M. W. SIGRIST, *Introduction to environmental sensing. In Chemical Analysis*, (Winefordner J. D., Ed.), Vol. 127, Chapter 1, John Wiley & Sons, Inc., New York 1994.
- [2] H. INABA, *Detection of atoms and molecules by Raman scattering and resonance fluorescence. In Laser monitoring of the atmosphere*, (Hinkley E. D., Ed.), Top. Appl. Phys. Vol. 14, Chapter 5. Springer-Verlag, Berlin 1976.
- [3] Y. S. CHENG, E. B. BARR, B. J. FAN, P. J. HARGIS, D. J. RADER, T. J. O’HERN, J. R. TORCZYNSKI, G. C. TISONE, B. L. PREPARNAU, S. A. YOUNG, R. J. RADLOFF, *Detection of Bioaerosols Using Multiwavelength UV Fluorescence Spectroscopy*, *Aerosol Science and Technology* 30, 1999, pp. 186-201.
- [4] M. KWAŚNY, Z. MIERCZYK, *Laser fluorescence spectrometers for medical diagnosis*, *Proc. SPIE*, Vol. 4238, 2000, pp. 69-79.
- [5] E. W. CHAPPELLE, F. M. WOOD, W. W. NEWCOMB, J. E. MCMURTREY, *Laser induced fluorescence of green plants. 3. LIF Spectral studies of five plant types*, *Appl. Opt.* 24, 1985, pp. 74-80.
- [6] E. D. HINKLEY, *Laser monitoring of the atmosphere*, *Top. Appl. Phys.*, Vol. 14, Springer-Verlag, Berlin 1976.
- [7] INNOVA: *Photoacoustic Multi-gas Monitor*, Air Tech. Instruments. Product data, 1312, 2002.
- [8] <http://www.innova.dk>
- [9] H. SHIMIZH, Y. SASANO, H. NAKANE, N. SUGIMOTO, I. MATUSI, N. TAKEUCHI, *Large scale laser radar for measuring aerosol distribution over a wide area*, *Appl. Opt.* 24, 1985, pp. 617-626.
- [10] A. ANSMANN, M. RIEBESELL, U. WANDINGER, C. WEITKAMP, E. VASS, W. LAHMANN, M. MICHAELIS, *Combined Raman elastic backscatter LIDAR for vertical profiling of moisture, aerosol extinction, backscatter, and LIDAR ratio*, *Appl. Phys. B55*, 1992, pp. 18-28.
- [11] J. M. HERBELIN, J. A. MCKAY, M. A. KWOK, R. H. UENTEN, D. S. UREVIG, D. J. SPENCER, D. J. BENARD, *Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method*, *Appl. Optics*. 19, 1980, s. 144-147.
- [12] J. H. HERBELIN., J. A. MCKAY, *Development of laser mirrors of very high reflectivity using the cavity — attenuated phase — shift method*, *Appl. Optics* vol. 19, No 19, 1981, s. 3341-3344.
- [13] D. Z. ANDERSON, J. C. FRISCH, C. S. MASSER, *Mirror reflectometer based on optical cavity decay time*, *Appl. Optics* 23, 1984, s. 1238.
- [14] O’KEEFE, D. A. G. DEACON, *Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources*, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 59, No 12, 1988, s. 2544-2551.
- [15] Z. BIELECKI, A. ROGALSKI, *Detekcja sygnałów optycznych*, WNT, Warszawa 2001.

Z. BIELECKI, J. WOJTAS, M. BRUDNOWSKI

Optoelectronic gas detections methods

Abstract. The paper presents optoelectronic methods of gas detection. Particular attention was given to Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) technique with blue laser diodes-based system for nitrogen dioxide (NO₂) detection. The sensitivity of this method allows to measure trace level of gas concentrations, even at ppb level. Theoretical analyses concerning influence of selected factors on sensitivity of CRDS method were conducted. A unique experimental setup was constructed. The setup includes the resonance optical cavity, which is equipped with spherical and high reflectance mirrors, the pulsed diode laser (414 nm) and photomultiplier which is connected to the digital oscilloscope and the lock-in.

Keywords: gas detection, optoelectronic devices, optoelectronic sensors, gas concentration measurement

Universal Decimal Classification: 621.38:535.8

