



Optoelektroniczny czujnik NO₂

JACEK WOJTAS, ZBIGNIEW BIELECKI, MIROŚLAW NOWAKOWSKI,
JANUSZ MIKOŁAJCZYK

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

Streszczenie. W artykule przedstawiono optoelektroniczny czujnik ditlenku azotu, w którym zastosowano technikę CEAS. Dzięki temu uzyskano dużą czułość, pozwalającą na wykrywanie śladowych koncentracji badanego gazu. W czujniku zastosowano polski niebieski laser półprzewodnikowy firmy TopGaN generujący impulsy o długości fali 414 nm. Koncentracja NO₂ określana była na podstawie czasu zaniku natężenia promieniowania magazynowanego we wnęcie optycznej. Uzyskano czułość detekcji poniżej 1 ppb.

Słowa kluczowe: czujnik optoelektroniczny, CEAS, pomiar koncentracji gazu, wykrywanie NO₂
Symbole UKD: 621.38: 537.533

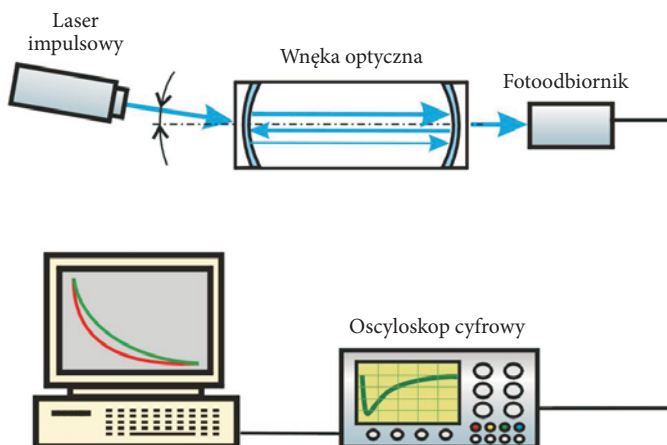
Wstęp

Ditlenek azotu (NO₂) jest jednym z najbardziej niebezpiecznych gazów zanieczyszczających atmosferę, odpowiedzialnym za powstawanie kwaśnych deszczów, które powodują korozje metali, degradację parametrów materiałów budowlanych, zakwaszenie gleby, a w konsekwencji wymieranie lasów.

W ciągu ostatnich kilku dekad opracowano wiele różnych metod monitoringu atmosfery. Związane jest to zarówno z postępowaniem w dziedzinie nowych technologii, jak i z ogólnościowym dążeniem do ograniczenia emisji niebezpiecznych gazów do atmosfery. Obecnie do detekcji i pomiaru koncentracji gazów zawartych w powietrzu stosuje się metody działania miejscowego, tzw. *in situ* oraz metody detekcji zdalnej.

W optoelektronicznym czujniku ditlenku azotu typu *in situ* zastosowano metodę CEAS (ang. *Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy*). Po raz pierwszy została ona zastosowana w roku 1998 przez R. Engelna. Polega ona na wprowadzeniu wiązki

promieniowania pod bardzo małym kątem w stosunku do osi optycznej włęki (ang. *off axis*) (rys. 1).



Rys. 1. Schemat układu CEAS

W metodzie tej impuls promieniowania optycznego zostaje wprowadzony do włęki optycznej, zbudowanej z dwóch zwierciadeł o współczynniku odbicia R . Impuls ten wprowadzony do włęki przez jedno ze zwierciadeł ulega wewnątrz wielokrotnemu odbiciu. Po każdym odbiciu część promieniowania opuszczającego włękę jest rejestrowana przez detektor. Amplitudy natężeń kolejnych impulsów opuszczających włękę zmniejszają się.

Szybkość zaniku natężenia światła we włęcę zależy od współczynnika odbicia zwierciadeł, strat dyfrakcyjnych oraz od ekstynkcji, czyli rozpraszania i absorpcji światła, zachodzącej w gazie wypełniającym włękę [1]. Wyznaczając szybkość zaniku promieniowania we włęcę, można określić stężenie gazu.

Zaletą pozaosiowego wprowadzenia promieniowania do włęki optycznej jest eliminacja sprzężenia zwrotnego z laserem. Dzięki temu, że szerokie widmo lasera obejmuje kilka modów włęki, stała część mocy jest magazynowana we włęcę i układ charakteryzuje się małą wrażliwością na fluktuacje częstości własnych włęki [2]. Te cechy są szczególnie istotne z punktu widzenia możliwości opracowania przenośnego optoelektronicznego czujnika ditlenku azotu.

Metoda pomiaru koncentracji

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

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

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

Rozwiązanie równania (1) przyjmuje postać

$$I(t) = I_0 e^{-\left[\frac{[(1-R)+\alpha L]c}{L} \right] t} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2)$$

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

$$\tau = \frac{L}{c[(1-R) + \alpha L]}. \quad (3)$$

Jeżeli we wnęce nie ma absorbera ($\alpha = 0$), to czas zaniku będzie zależał jedynie od długości wnęki L oraz współczynnika odbicia zwierciadeł R . Dla tego przypadku wzór (3) przyjmie postać

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}. \quad (4)$$

Po podstawieniu równania (3) do wzoru (4) otrzymamy wyrażenie na współczynnik ekstynkcji α

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (5)$$

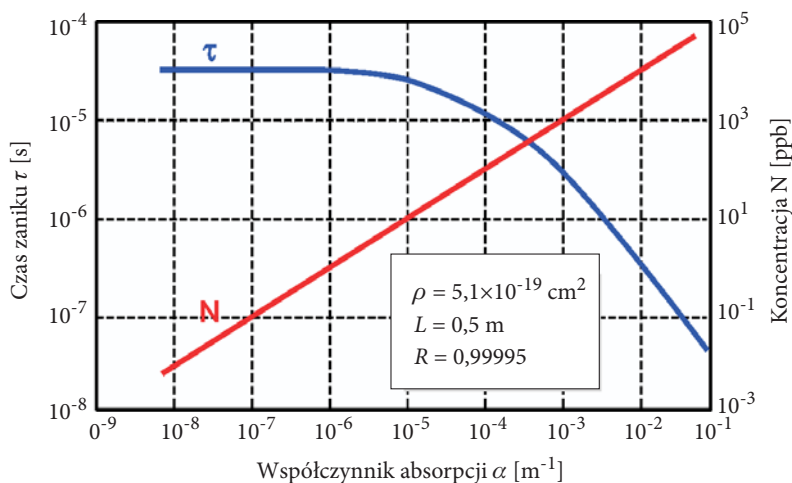
Z wyrażenia (5) wynika, że współczynnik absorpcji można określić znając czas zaniku natężenia sygnału dla wnęki pustej oraz wypełnionej badanym gazem. Ponadto jest on iloczynem przekroju czynnego na absorpcję σ i koncentracji cząsteczek gazu N

$$\alpha = \sigma N. \quad (6)$$

Z porównania wzorów (5) i (6) wynika, że

$$N = \frac{1}{c\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (7)$$

Na rysunku 2 przedstawiono zależność czasu zaniku natężenia sygnału oraz koncentracji od współczynnika absorpcji dla NO_2 .



Rys. 2. Zależność czasu zaniku sygnału (τ) oraz koncentracji N od współczynnika absorpcji α

Analiza czułości czujnika

Czułość metod spektroskopii strat we wnęcie optycznej określa najmniejsza koncentracja cząsteczek badanego gazu, koncentracja graniczna K_{GR} , przy której widoczna jest absorpcja

$$K_{GR} = \frac{1}{c \cdot \sigma \cdot \tau_0} \cdot \delta_\tau = \frac{(1-R)}{\sigma \cdot L} \cdot \delta_\tau, \quad (8)$$

gdzie δ_τ jest względną niepewnością pomiaru czasu zaniku sygnału we wnęcie [3].

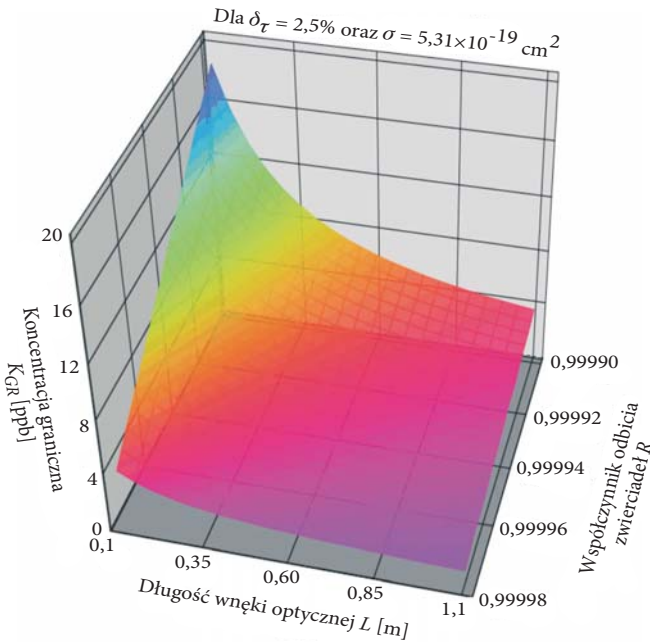
Pomiędzy niepewnością δ_τ a czasem zaniku τ_0 zachodzi następująca zależność

$$\delta_\tau = \frac{\tau_0 - \tau_{GR}}{\tau_0} \cdot 100\%, \quad (9)$$

w której τ_{GR} oznacza czas zaniku sygnału we wnęcie dla koncentracji granicznej.

Granica detekcji jest funkcją dwóch zmiennych: czasu zaniku dla wnęki pustej τ_0 oraz niepewności pomiaru czasu zaniku δ_τ .

Czas zaniku τ_0 zgodnie ze wzorem (4), zależy od długości wnęki optycznej 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. 3).

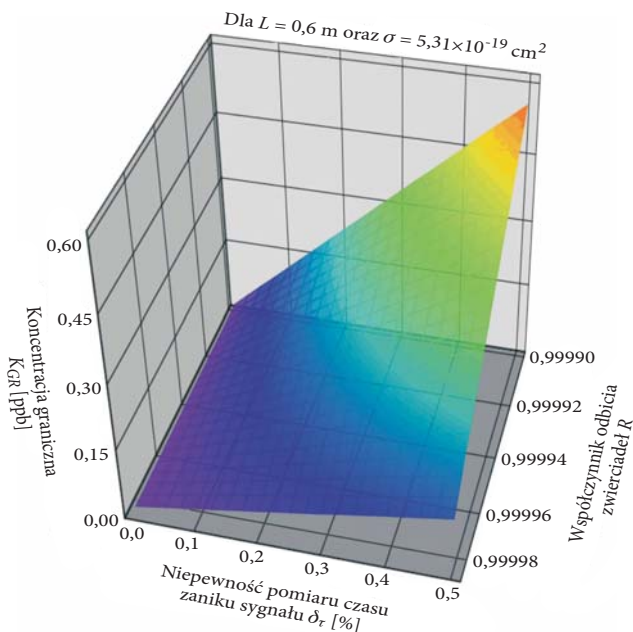


Rys. 3. Zależność koncentracji granicznej K_{GR} dla NO₂ od długości wnęki optycznej L oraz od współczynnika odbicia zwierciadeł R

W obliczeniach założono, że przekrój czynny na absorpcję σ dla ditlenku azotu wynosi $5,31 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ oraz że niepewność pomiaru czasu zaniku sygnału we wnęcie δ_τ wynosi 2,5%. Z przeprowadzonej analizy wynika, że duży wpływ na czułość mają współczynniki odbicia zwierciadeł zastosowanych do budowy wnęki. Dla $R = 99,9976\%$ oraz wnęki o długości $L = 0,6 \text{ m}$ możliwe jest osiągnięcie czułości rzędu 0,7 ppb, natomiast dla wnęki o długości jednego metra — 0,4 ppb.

Istotny wpływ na czułość czujnika ma także niepewność pomiaru czasu zaniku sygnału δ_τ . Na rysunku 4 przedstawiono wykres zależności koncentracji granicznej od niepewności pomiaru czasu zaniku sygnału oraz współczynnika odbicia zwierciadeł.

Można zatem stwierdzić, że zastosowanie wnęki o długości 0,6 m ze zwierciadłami o współczynnikach odbicia równych 99,99% umożliwia dla ditlenku azotu o przekroju czynnym na absorpcję wynoszącym $5,31 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ uzyskanie czułości równej 0,15 ppb. Czułość ta, odpowiadająca współczynnikowi absorpcji na



Rys. 4. Zależność koncentracji granicznej K_{GR} dla NO_2 od niepewności pomiaru czasu zaniku sygnału δ_τ oraz od współczynnika odbicia zwierciadeł R

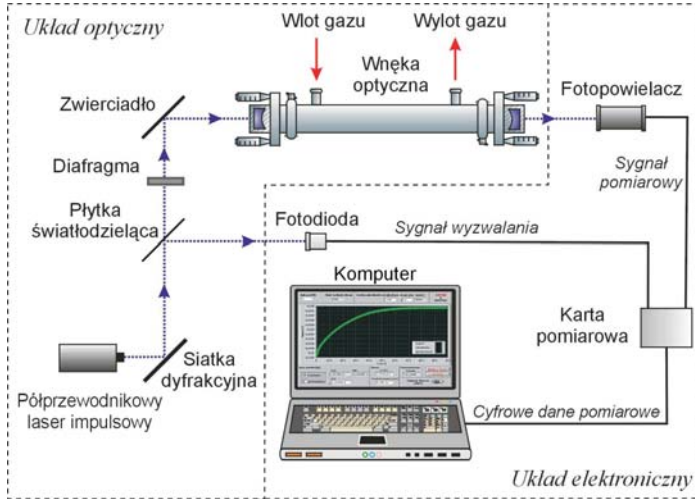
poziomie 10^{-9} cm^{-1} , może być osiągnięta przy zapewnieniu niepewności pomiaru czasu zaniku sygnału wynoszącej 0,1%. W przypadku zastosowania zwierciadeł o współczynnikach odbicia wynoszących 99,9976% czułość czujnika osiąga poziom 0,03 ppb, co odpowiada współczynnikowi absorpcji rzędu 10^{-10} cm^{-1} .

Budowa czujnika

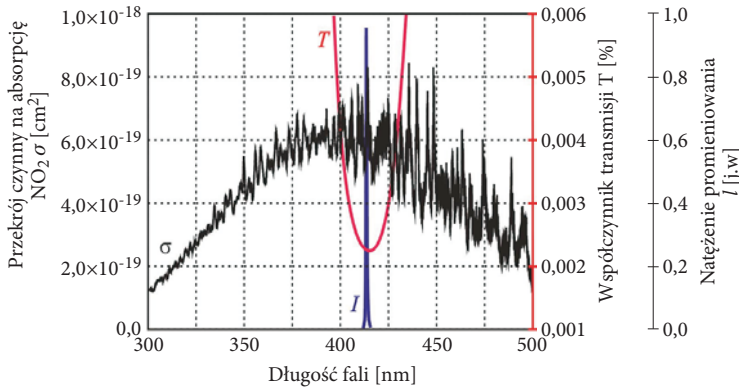
Schemat blokowy optoelektronicznego czujnika ditlenku azotu przedstawiono na rysunku 5. Został on podzielony na dwa układy: optyczny oraz elektroniczny.

W układzie optycznym zastosowano półprzewodnikowy laser impulsowy polskiej firmy TopGaN [4]. Promieniowanie z lasera kierowane jest do wnęki optycznej za pomocą odbiciowej siatki dyfrakcyjnej oraz zwierciadła.

Do budowy wnęki optycznej zastosowano płasko-wklęsłe zwierciadła dielektryczne wyprodukowane przez firmę Los Gatos Research, których współczynniki odbicia dla fali o długości 414 nm wynoszą 99,9976% [5]. Podobnie jak widmo promieniowania laserowego, tak i współczynnik transmisji zwierciadeł został dobrany pod kątem uzyskania maksymalnych wartości przekroju czynnego NO_2 (rys. 6). Dzięki zastosowanym zwierciadłom opracowana wnęka charakteryzuje się dużą dobrocią wynoszącą $3,8 \times 10^{11}$ [8].



Rys. 5. Schemat blokowy optoelektronicznego czujnika NO₂



Rys. 6. Zależność przekroju czynnego na absorpcję NO₂, współczynnika transmisji zwierciadeł węki optycznej (*T*) oraz natężenia promieniowania laserowego (*I*) od długości fali

W układzie elektronicznym czujnika można wyróżnić dwa tory:

- sygnału pomiarowego,
- sygnału wyzwalania.

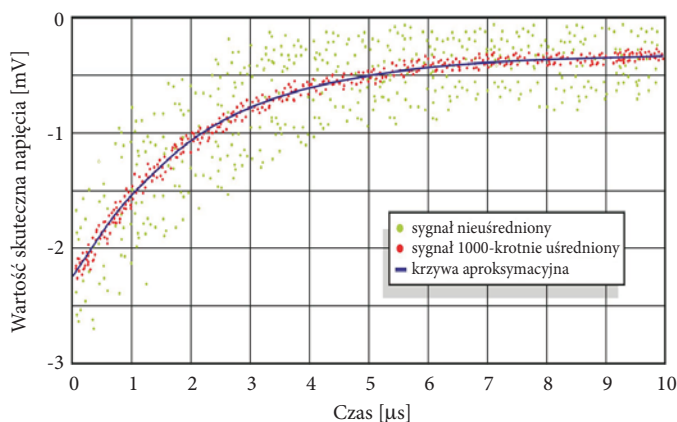
Sygnał pomiarowy otrzymywany jest z fotopowielacza rejestrującego promieniowanie na wyjściu węki optycznej. W kolejnych stopniach układu sygnał ten jest przetwarzany na postać cyfrową i na jego podstawie wyznaczana jest koncentracja ditlenku azotu.

Sygnał wyzwalania niezbędny jest do określenia początku okna czasowego, w którym następuje proces pobierania próbek cyfrowych z analogowego sygnału

pomiarowego. Jest on otrzymywany z fotodiody, która rejestruje promieniowanie odbite przez płytkę światłodzielącą.

Istotną rolę w cyfrowym układzie przetwarzania sygnału pełni oprogramowanie komputerowe. Umożliwia ono zarówno kontrolę procesu pomiarowego jak i przetwarzanie danych pomiarowych (rys. 7). Przetwarzanie danych pomiarowych można podzielić na trzy etapy:

- uśrednianie koherentne,
- aproksymację,
- obliczenie koncentracji badanego gazu.

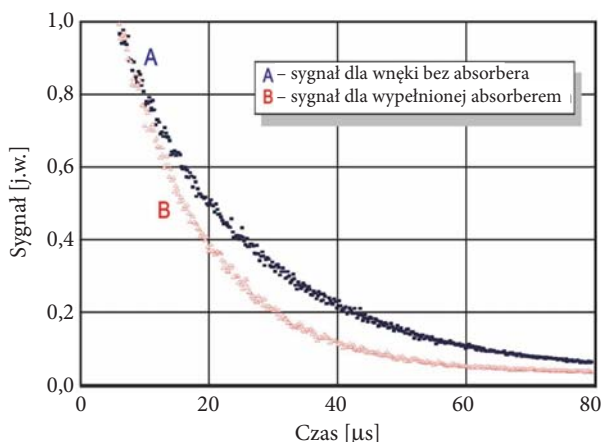


Rys. 7. Przykładowy sygnał napięciowy na wyjściu fotoodbiornika przed uśrednieniem, po 1000-krotnym uśrednieniu oraz jego aproksymacja metodą Levenberga-Marquardta

Główną cechą uśredniania koherentnego jest synchronizacja czasowa podczas próbkowania sygnału. Podczas pobierania kolejnych zbiorów próbek sygnału wejściowego zakłóconego szumem addytywnym wymagane jest, aby faza tego sygnału była identyczna w każdym zbiorze. Jeśli próbki szumu nie są wzajemnie skorelowane oraz nie są skorelowane z szybkością próbkowania, to wartość skuteczna szumu podczas kolejnych uśrednień będzie dążyć do zera. Uśrednianie koherentne redukuje wariancję szumu, zachowując jednocześnie wartości chwilowe sygnału. Dzięki temu możliwa jest poprawa stosunku mocy sygnału do mocy szumów [6].

W celu wyznaczenia czasu zaniku sygnału oprogramowanie wykonuje aproksymację punktową uśrednionych danych nieliniową metodą najmniejszych kwadratów według algorytmu Levenberga-Marquardta. Jest to jedna z najdokładniejszych metod charakteryzująca się dużą stabilnością w szerokim zakresie zmian danych wejściowych. Metoda ta często jest stosowana jako metoda wzorcowa podczas badania dokładności aproksymacji innych metod [7].

W kolejnym kroku oprogramowanie to wyznacza koncentrację badanego gazu. Przebiega to dwuetapowo. Najpierw wykonywany jest pomiar czasu zaniku sygnału τ_0 we wnęce optycznej niezawierającej badanego gazu (rys. 8 — A), a następnie pomiar czasu zaniku sygnału τ we wnęce wypełnionej badanym gazem (rys. 8 — B). Koncentrację gazu wyznacza się ze wzoru (7).



Rys. 8. Przykładowe sygnały na wyjściu wnęki optycznej bez absorbera — A (czas zaniku τ_0) oraz na wyjściu wnęki wypełnionej absorberem — B (czas zaniku τ)

Określenie niepewności pomiaru koncentracji

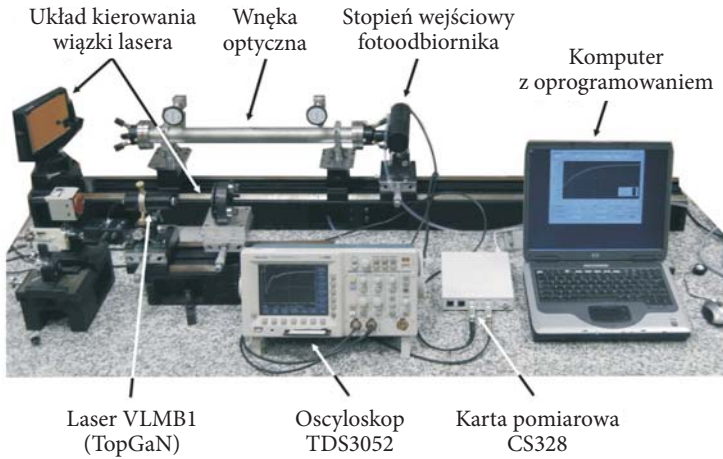
W czujniku koncentracja badanego gazu wyznaczana jest na podstawie pomiaru czasu zaniku sygnału we wnęce optycznej. W związku z tym na wartość niepewności wyznaczenia koncentracji ditlenku azotu wpływa niepewność pomiaru czasu zaniku sygnału.

Na podstawie wzoru (7) określono zależność pomiędzy niepewnością pomiaru czasu zaniku sygnału a niepewnością wyznaczenia koncentracji badanego gazu. Zależność ta jest następująca

$$\delta_K = \sqrt{2} \delta_\tau. \quad (10)$$

Z analiz teoretycznych wynika, że niepewność pomiaru czasu zaniku sygnału δ_τ jest uzależniona od liczby uśrednień próbek sygnału, a ta z kolei od wymaganej czułości systemu. W związku z tym zostały przeprowadzone badania eksperymentalne, mające na celu określenie niepewności δ_τ dla różnej liczby uśrednień próbek sygnału.

Badania te wykonano na stanowisku, którego fotografię przedstawiono na rysunku 9. Dokonano serii pomiarów czasu zaniku sygnału τ_0 dla wnęki niewy-



Rys. 9. Fotografia opracowanego czujnika ditlenku azotu

pełnionej absorberem przy różnej liczbie uśrednień N_p cyfrowych próbek sygnału. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1
Wyniki badań niepewności pomiaru czasu zaniku sygnału

Lp.	N_p	τ_{0sr} [μs]	δ_r [%]
1	1000	3,54	0,47
2	2000	3,53	0,35
3	5000	3,528	0,24
4	10 000	3,507	0,19
5	20 000	3,523	0,17
6	50 000	3,529	0,16
7	100 000	3,559	0,15

Na podstawie otrzymanych wyników, można stwierdzić, że wzrost liczby uśrednianych próbek sygnału powoduje zmniejszenie wartości niepewności pomiaru czasu zaniku sygnału we wnęce optycznej. W przypadku gdy liczba uśrednianych próbek sygnału wynosiła 1000, niepewność pomiaru czasu zaniku wyniosła $\pm 0,02 \mu\text{s}$, natomiast w przypadku zwiększenia liczby uśrednianych próbek do 100 000 wartość niepewności pomiaru czasu zaniku sygnału uległa około 3-krotnemu zmniejszeniu.

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych wyznaczono niepewności pomiaru koncentracji. Wartości niepewności dla różnej liczby uśrednień zamieszczono w tabeli 2.

TABELA 2
Niepewność wyznaczenia koncentracji ditlenku azotu

Lp.	N_p	δ_K [%]
1	1000	0,7
2	2000	0,5
3	5000	0,3
4	10 000	0,3
5	20 000	0,2
6	50 000	0,2
7	100 000	0,2

Podsumowanie

W artykule omówiono optoelektroniczny czujnik ditlenku azotu opracowany w Instytucie Optoelektroniki WAT we współpracy z Instytutem Fizyki Doświadczalnej UW. Zastosowano w nim nowoczesną technikę CEAS, dzięki czemu czujnik umożliwia detekcję śladowych stężeń ditlenku azotu. W odróżnieniu od wielu dotychczasowych rozwiązań, w czujniku tym zastosowano impulsowy laser półprzewodnikowy, który uprościł jego konstrukcję. Pomiar czasu zaniku sygnału we wnęce, a nie amplitudy, uniezależnił końcowy wynik pomiaru od fluktuacji mocy promieniowania laserowego. Z przeprowadzonych analiz wynika, że zastosowanie pięciu tysięcy uśrednień umożliwia pomiar koncentracji ze względną niepewnością 0,3%.

Autorzy składają podziękowania za owocną współpracę Panu Profesorowi Tadeuszowi Stacewiczowi oraz Panu Doktorowi Adamowi Czyżewskiemu, a także MNiSW za wsparcie tej tematyki. Praca jest realizowana w ramach grantu nr R00-O0025/3.

Artykuł wpłynął do redakcji 23.04.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w maju 2008 r.

LITERATURA

- [1] J. M. HERBELIN et al., *Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method*, Appl. Optics., 19, 1980, 144-147.
- [2] G. BERDEN et al., *Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications*, International Reviews In Physical Chemistry, 19, 4, 2000, 565-607.

- [3] J. WOJTAS, *Zwiększenie czułości czujnika NO₂ działającego w oparciu o metodę CEAS*, rozprawa doktorska, Warszawa, 2007.
- [4] <http://www.topgan.fr.pl>
- [5] <http://www.lgrinc.com/>
- [6] R. G. LYONS, *Wprowadzenie do cyfrowego przetwarzania sygnałów*, WKiŁ, Warszawa, 1999.
- [7] D. HALMER et al., *Fast exponential fitting algorithm for real-time instrumental use*, Review of Scientific Instruments, 75, 2004, 2187-2191.
- [8] J. WOJTAS, Z. BIELECKI, *Signal processing system in the cavity enhanced spectroscopy*, Opto-Electron. Rev., 16, no. 4, 2008, 44-51.

J. WOJTAS, Z. BIELECKI, M. NOWAKOWSKI, J. MIKOŁAJCZYK

Optoelectronic NO₂ sensor

Abstract. We present a nitrogen dioxide optoelectronic sensor. One of the most sensitive laser absorption methods, i.e., Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (CEAS) was used in the sensor. The Polish blue diode laser (TopGaN) working at 414 nm as a light source was applied. The absorbing gas concentration was determined by the measurement of the decay time of the light pulse trapped in the optical cavity. The detection limit better than 1 ppb was obtained.

Keywords: optoelectronic sensor, CEAS, gas concentration measurement, NO₂ detection

Universal Decimal Classification: 621.38: 537.533