

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт лазерной физики
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Шерстов Игорь Владимирович

**ЛАЗЕРНЫЕ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ
НА ОСНОВЕ РЕЗОНАНСНОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО
ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА**

1.3.6 – Оптика

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Новосибирск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Актуальность исследования	5
Цели исследования	7
Задачи исследования	7
Методы исследования	8
Положения, выносимые на защиту	9
Степень достоверности	9
Новизна полученных результатов	10
Практическая значимость полученных результатов	11
Апробация результатов	12
Опубликование результатов диссертационного исследования	12
Личный вклад автора	13
Структура и объем диссертации	13
Глава 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ ОПТИКО- АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	14
1.1 Введение	14
1.2 Использование объемных резонансных ОАД	16
1.3 Использование продольных резонансных ОАД	20
1.4 Использование резонаторов Гельмгольца	26
1.5 Использование резонансных дифференциальных ОАД	29
1.6 Использование кварцевых камертонов (технология <i>QEPAS</i>)	36
1.7 Использование кантилеверных датчиков (технология <i>CEPAS</i>)	41
1.8 Размещение ОАД внутри высокодобротных оптических резонаторов	43
1.9 Заключение	44
Глава 2. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ	47
2.1 Введение	47
2.2 Экспериментальная установка	48
2.3 Исследование параметров резонансного дифференциального ОАД	49
2.4 Исследование параметров кольцевого резонансного ОАД	67
2.5 Исследование параметров продольного резонансного ОАД	71
2.6 Исследование параметров дифференциального резонатора Гельмгольца	75
2.7 Анализ экспериментальных результатов по исследованию параметров различных типов резонансных ОАД	80
2.8 Выбор оптимальной конструкции резонансного ОАД	83
2.9 Оперативное измерение низшей резонансной частоты дифференциального ОАД	86
2.10 Допустимая скорости прокачки воздуха через резонансный дифференциальный детектор <i>ОАД-90</i>	91
2.11 Измерение величины минимально детектируемого поглощения	93
2.12 Заключение	95
Краткие выводы к главе 2	97

Глава 3. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕЙСКАТЕЛЯ SF₆	98
3.1 Введение	98
3.2 Предпосылки для создания лазерного ОА-газоанализатора SF ₆	99
3.3 Первые варианты лазерного ОА-газоанализатора SF ₆ с нормировкой по мощности излучения	100
3.4 Новые оптические схемы ОА-газоанализаторов с газонаполненными ОА-ячейками	107
3.5 Экспериментальное исследование лазерного ОА-газоанализатора SF ₆ с газонаполненными ОА-ячейками	116
3.6 Снижение энергопотребления лазерного ОА-газоанализатора SF ₆	122
3.7 Расширение динамического диапазона измерения концентрации до 1000 ppm SF ₆	130
3.8 Разработка лазерного ОА-течейскаателя SF ₆ «KARAT»	135
3.9 Испытания лазерного ОА-течейскаателя SF ₆ «KARAT»	141
3.10 Расширение динамического диапазона измерения концентрации до 100 % SF ₆	145
3.11 Заключение	150
Краткие выводы к главе 3	154
Глава 4. РАЗРАБОТКА МЕДИЦИНСКОГО ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА «ЛазерБриз»	156
4.1 Введение	156
4.2 Комбинированный параметрический генератор света с диапазоном непрерывной перестройки 2,5...10,8 мкм	157
4.3 Разработка медицинского ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»	164
4.4 Разработка новой системы сбора и осушения проб выдоха пациентов	168
4.5 Исследование спектров поглощения различных газов	178
4.6 Заключение	182
Краткие выводы к главе 4	183
Глава 5. РАЗРАБОТКА АЭРОМОБИЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ОПТИКО- АКУСТИЧЕСКОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА МЕТАНА	185
5.1 Введение	185
5.2 Исследование лазерного ОА-газоанализатора метана на длине волны 7,7 мкм	186
5.3 Модернизация резонансного дифференциального детектора ОАД-90	196
5.4 Сравнение полученных результатов с параметрами других ОА-газоанализаторов метана	202
5.5 Приборная реализация аэромобильного лазерного ОА Сенсора метана	205
5.6 Заключение	209
Краткие выводы к главе 5	211
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	212
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	216
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	217

Публикации автора на тему диссертации	227
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Дополнительные материалы по разработке лазерного ОА-течеискателя элегаза серии « <i>KARAT</i> »	234
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Дополнительные материалы по разработке лазерного ОА-газоанализатора « <i>ЛазерБриз</i> »	243
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акты внедрения	254

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Детектирование наличия в пробах воздуха примесей различных газов чрезвычайно важно для обнаружения течей в контейнерах, содержащих различные газы под высоким давлением, а также для обнаружения скрытого вещества, например, взрывчатки, наркотиков, горючих веществ в багаже пассажиров и проч. Также крайне актуально обнаружение метана в сверхмалых концентрациях при геологоразведочных работах, в шахтах, в подземных сооружениях. Для безопасности работников крайне важно оперативное обнаружение накопления углекислого газа, угарного газа и других опасных газов, характерных для данного вида работ. Своевременное обнаружение утечек газа в газифицированных жилых домах может предотвратить трагедию и спасти десятки и сотни жизней. Сфера применения устройств для обнаружения газовых примесей существенно зависит от чувствительности этих приборов, от их стоимости, габаритов, надёжности и от оперативности получения результата измерения. Таким образом, наиболее востребованы газоанализаторы, характеризующиеся высокой чувствительностью, малым временем измерения, малыми габаритами, приемлемой стоимостью и высокой надёжностью. Это делает особенно актуальными исследования, направленные на создание современных методов высокочувствительного детектирования газовых примесей, основанными на спектроскопии, поскольку эти методы обеспечивают наивысшую потенциальную чувствительность, позволяют регистрировать сверхмалые концентрации примесей в различных газовых смесях.

Наиболее чувствительными лабораторными методами газоанализа являются газовая хроматография и масс-спектрометрия, а также комбинация этих методов [1–4], которые обладают непревзойденной чувствительностью и избирательностью, однако практически не могут работать в режиме реального времени и в полевых условиях. С развитием новых лазерных технологий появился ряд методов локального и дистанционного газоанализа атмосферы (например, использование многопроходных ячеек [5–9], диодная лазерная спектроскопия (*TDLS*) [10–15], метод *CRDS* (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*) [16–19] и др. [20–24]), которые позволяют проводить исследования окружающей среды в реальном времени и в полевых условиях, в т. ч. с использованием беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) [25–27].

Метод лазерной оптико-акустической спектроскопии (ЛОАС) [28–35] является одним из наиболее чувствительных методов лазерного газоанализа атмосферы, позволяющий локально измерять микроконцентрации различных примесных и загрязняющих газов в режиме реального времени. В последние ~30...35 лет исследователи из разных стран мира активно работали над

созданием лазерных оптико-акустических (ОА) газоанализаторов, используя различные типы лазеров УФ, видимого, ближнего, среднего ИК и ТГц диапазонов, разрабатывали новые варианты оптико-акустических детекторов (ОАД) [32–35]. С появлением перестраиваемых полупроводниковых лазеров ближнего и среднего ИК диапазонов (диодных, квантово-каскадных и др. [21, 36, 37]) появилась возможность создания портативных высокочувствительных ОА-газоанализаторов, которые по ряду основных параметров (чувствительность, быстродействие, динамический диапазон и проч.) превосходят существующие традиционные переносные газоанализаторы и течеискатели.

При построении лазерных ОА-газоанализаторов используют различные типы резонансных или нерезонансных ОАД или их аналоги: объемные акустические резонаторы, продольные или дифференциальные резонансные ОАД, акустические резонаторы Гельмгольца, кварцевые камертоны (*QEPAS* технология), кантилеверные сенсоры (*CEPAS* технология), и др. [32–35]. Одной из проблем используемых ОАД является их чувствительность к поглощению в окнах детектора, которая приводит к снижению пороговой чувствительности лазерных ОА-газоанализаторов. Для решения этой проблемы разработаны конструкции открытых ОАД без окон [38–41], однако такие детекторы не нашли широкого применения вследствие их повышенной чувствительности к внешнему акустическому шуму. Поэтому поиск технических решений по снижению чувствительности ОАД к поглощению в окнах и повышению пороговой чувствительности лазерных ОА-газоанализаторов является актуальным, полезным и своевременным.

В лазерных ОА-газоанализаторах обычно используется традиционная оптическая схема с нормировкой сигналов поглощения исследуемого газа-маркера в измерительном ОАД по мощности излучения лазера [32–35, 42, 43]. Однако при нестабильности длины волны лазерного излучения ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) (как, например, у CO_2 лазера, работающего в свободном режиме генерации) сечение поглощения газа-маркера испытывает вариации $[\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g]$, что приводит к нарушению концентрационной калибровки отклика лазерного ОА-газоанализатора и снижению точности измерения концентрации газа-маркера. Поэтому чрезвычайно востребована разработка новых оптических схем построения лазерных ОА-газоанализаторов, у которых концентрационная калибровка отклика на поглощения исследуемого газа-маркера слабо зависит от влияния спонтанной перестройки длины волны лазерного излучения.

Цели исследования

1) Разработка компактных высокочувствительных лазерных оптико-акустических газоанализаторов на основе перестраиваемых лазеров среднего ИК диапазона и резонансного дифференциального оптико-акустического детектора, обеспечивающих работу в режиме реального времени и в полевых условиях.

2) Повышение точности и воспроизводимости измерения поглощения газа лазерными ОА-газоанализаторами в условиях нестабильности длины волны лазерного излучения, изменения температуры и состава исследуемых газовых смесей.

3) Расширение сфер применения лазерных ОА-газоанализаторов.

Задачи исследования

1) Сравнение разных подходов и методов лазерной оптико-акустической спектроскопии, создание набора альтернативных устройств на основе различных методов, экспериментальное исследование достоинств и недостатков каждого из устройств. Обоснование выбора оптимального варианта резонансного ОАД для дальнейшего использования его в составе разрабатываемых лазерных ОА-газоанализаторов.

2) Разработка метода оперативного измерения низшей резонансной частоты ОАД в условиях изменения температуры и состава анализируемых газовых смесей.

3) Экспериментальное и теоретическое подтверждение точностных характеристик разработанного лазерного ОА-газоанализатора SF₆ на основе волноводного CO₂ лазера, резонансного дифференциального ОАД, отпаянной газонаполненной ОА-ячейки в условиях нестабильности длины волны излучения лазера.

4) Обоснование выбора параметров режима работы отдельных элементов ОА-газоанализатора, таких как выбор и обоснование типа лазера, оптимизация мощности излучения лазера и других параметров его режима работы.

5) Разработка концепции создания измерительных устройств и экспериментальное подтверждение ее обоснованности путем реализации и исследования высокочувствительного переносного лазерного ОА-газоанализатора SF₆ на основе CO₂ лазера, резонансного дифференциального ОАД, отпаянной газонаполненной ОА-ячейки.

6) Обеспечение возможности применения метода ЛОАС в медицине для проведения в условиях клиники экспресс-диагностики выдоха пациентов за счёт обеспечения многокомпонентности определения газового состава выдыхаемого воздуха, высокой точности, воспроизводимости, достоверности измерений концентрации газовых примесей, экспериментальное доказательство полезности предлагаемых научно-технических решений.

7) Обеспечение применения метода ЛОАС и устройств для геолого-геофизических исследований в полевых условиях за счёт повышения чувствительности, надёжности, малогабаритности, а также разработка, исследование и реализация аэромобильного лазерного ОА-сенсора метана на основе предложенных научно-технических решений.

Методы исследования: теоретический анализ с применением когерентной и физической оптики, математическое моделирование, патентный поиск, реализация физических устройств, исследование и модификация измерительных установок, алгоритмов их работы и оптической схемы, теоретическое и экспериментальное обоснование выбора оптических и физических элементов, лазера, выбора его параметров работы, экспериментальная проверка, статистический анализ и оценка погрешностей измерения.

В ходе работ соискателем исследованы конструкции и параметры различных резонансных ОАД:

- резонансный дифференциальный ОАД [33];
- резонансный кольцевой ОАД [44];
- резонансный продольный ОАД [45];
- дифференциальный резонатор Гельмгольца [46].

Для исследования акустических параметров резонансных ОАД и формирования в них резонансных акустических мод использованы различные типы детекторов, оборудованные рядом микрофонов и малогабаритных пьезоэлектрических звуковых излучателей, установленных в акустических резонаторах и в буферных полостях детекторов. Это позволило раскрыть некоторые важные особенности формирования резонансных акустических мод исследуемых резонансных ОАД, выявить достоинства и недостатки различных типов и моделей исследуемых детекторов, установить ряд закономерностей, которые помогли выбрать и создать оптимальную конструкцию резонансного ОАД с минимальной чувствительностью к поглощению в окнах детектора.

При исследовании параметров ОА-газоанализаторов соискателем использованы различные типы лазеров среднего ИК диапазона:

- волноводный CO_2 лазер с ВЧ возбуждением, работающий в режиме свободной генерации при спонтанной перестройке длины волны излучения вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм;
- автоматизированный перестраиваемый волноводный CO_2 лазер с ВЧ возбуждением, работающий на фиксированных линиях генерации в спектральном диапазоне $\lambda \approx 9,2 \dots 10,8$ мкм;
- широкополосный комбинированный ПГС, плавно перестраиваемый в спектральном диапазоне $\lambda \approx 2,5 \dots 10,8$ мкм;
- квантово-каскадный лазер (ККЛ), работающий на длине волны $\lambda \approx 7,7$ мкм.

Положения, выносимые на защиту

1) В резонансном дифференциальном оптико-акустическом детекторе (ОАД) на низшей резонансной частоте формируется акустическая мода (типа А) с кольцевой траекторией распространения колебаний давления через оба акустических резонатора, у которой узлы выступают в буферные полости на расстояние 1...2 мм и не контактируют с окнами детектора, что снижает влияние поглощения в окнах.

2) В резонансном дифференциальном ОАД при малой длине буферных полостей, равной (1...1,5) диаметра акустических резонаторов, обеспечивается максимальное удаление низшей резонансной частоты кольцевой акустической моды (типа А) от резонансной частоты ближайшей продольной акустической моды (типа В), у которой пучности колебаний давления расположены на окнах детектора.

3) Использование разработанного метода оперативного ($\sim 0,1$ с) и точного ($\pm 0,1$ Гц) измерения низшей резонансной частоты дифференциального ОАД обеспечивает сохранение концентрационной калибровки отклика ОАД на поглощение газа-маркера в условиях изменения температуры и состава исследуемых газовых смесей.

4) Применение отпаянной газонаполненной ОА-ячейки для нормировки сигналов измерительного ОАД вместо измерителя мощности обеспечивает снижение на порядок погрешности измерения концентрации поглощающего газа-маркера в условиях нестабильности длины волны излучения лазера.

5) Оптико-акустический газоанализатор на основе CO_2 лазера, резонансного дифференциального ОАД и отпаянной газонаполненной ОА-ячейки обеспечивает экстремально высокую чувствительность детектирования примеси SF_6 в воздухе на уровне ~ 100 ppt. При этом за счёт специально разработанных методов измерений в одном приборе достигается рекордный динамический диапазон измерения концентрации SF_6 до 10 декад (от 100 ppt до 100 % SF_6).

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается хорошим совпадением теоретических расчетов с результатами экспериментальных измерений, повторяемостью результатов, снижением зависимости точности измерений исследуемых ОА-газоанализаторов от вариации режима работы лазеров в пределах допустимого отклонения от оптимального режима (теоретически и экспериментально обоснованного). Разработанный по итогам проведенных исследований при определяющем участии соискателя высокочувствительный лазерный ОА-течеискатель SF_6 («*KARAT*» / «*SF₆ LaserGasTest*») более 10 лет производится мелкими сериями, официально зарегистрирован в реестре Средств измерений Росстандарта. Другие разработанные образцы лазерных ОА-газоанализаторов также

прошли проверку в различных областях науки и техники, в т. ч. в медицине. При использовании лазерных ОА-газоанализаторов, разработанных при участии соискателя, защищена 1 кандидатская диссертация [47] на медицинскую тематику.

Новизна полученных результатов

1) В резонансном дифференциальном ОАД, содержащем два параллельных продольных акустических резонатора и две буферные полости по краям, на низшей резонансной частоте формируется стоячая звуковая волна (типа А) с кольцевой конфигурацией распространения колебаний давления через оба акустических резонатора, которая выступает из акустических резонаторов в буферные полости детектора на расстояние $\sim 1...2$ мм (где расположены узлы колебаний) и не достигает фланцев (окон) резонансного дифференциального ОАД, что значительно снижает чувствительность данного детектора к поглощению в окнах.

2) В резонансном продольном ОАД, содержащем один продольный акустический резонатор и две буферные полости по краям, в резонансе формируются только продольные стоячие акустические волны (типа С), которые распространяются по всей длине детектора, включая буферные полости, отражаются от фланцев ОАД, где расположены пучности колебаний давления, что существенно повышает чувствительность данного детектора к поглощению в окнах.

3) Разработан специальный метод оперативного измерения низшей резонансной частоты ОАД, обеспечивающий стабильность отклика измерительного детектора в условиях изменения температуры и состава исследуемых газовых смесей и повышение точности измерения поглощения газа.

4) Предложены новые оптические схемы построения лазерного ОА-газоанализатора с использованием отпаянных газонаполненных ОА-ячеек. В условиях спонтанной перестройки длины волны излучения лазера экспериментально и теоретически подтверждены точностные характеристики разработанных оптических схем ОА-газоанализатора с нормировкой сигналов поглощения в измерительном ОАД по сигналам поглощения в отпаянной газонаполненной ОА-ячейке вместо традиционной нормировки по мощности излучения лазера.

5) Экспериментально показана возможность расширения динамического диапазона измерения концентрации гексафторида серы с помощью разработанного лазерного ОА-газоанализатора SF₆ до ~ 10 декад (от ~ 100 ppt до 100 % SF₆), реализованная в одном приборе.

Практическая значимость полученных результатов

1) Разработан вариант резонансного дифференциального ОАД с малой длиной буферных полостей, сравнимой с диаметром акустических резонаторов, который имеет минимальную чувствительность к поглощению в окнах, расширяет сферу и повышает эффективность применения детекторов этого вида; изготовленные образцы по этому варианту детектора активно используются различными группами исследователей в мире.

2) Разработан метод оперативного измерения низшей резонансной частоты ОАД, который позволяет практически в реальном времени ($\sim 0,1$ с) с высокой точностью ($\pm 0,1$ Гц) настроиться на рабочую точку измерительного резонансного ОАД (низшая резонансная частота) в условиях изменения температуры и состава газовых смесей.

3) Для снижения погрешности измерения концентрации газа-маркера, связанной с нестабильностью длины волны излучения лазера, разработаны новые оптические схемы построения ОА-газоанализатора, в которых для нормировки сигналов поглощения в измерительном ОАД используется отпаянная газонаполненная ОА-ячейка, заполненная газовой смесью с примесью исследуемого газа-маркера, вместо измерителя мощности лазера.

4) Для снижения энергопотребления ОА-газоанализатора SF_6 на основе волноводного CO_2 лазера предложено установить частоту повторения импульсов излучения равной одной из субгармоник низшей резонансной частоты измерительного ОАД при оптимальном уровне средней мощности излучения CO_2 лазера не менее 150 мВт.

5) Разработан переносной высокочувствительный лазерный ОА-течеискатель SF_6 с пороговой чувствительностью ~ 100 ppt, которая превышает чувствительность лучших коммерческих течеискателей SF_6 в мире как минимум в 1000 раз. Разработанный лазерный ОА-течеискатель элегаза «KARAT» / « SF_6 LaserGasTest» зарегистрирован в реестре Средств измерения Росстандарта.

6) Разработан лазерный ОА-газоанализатор медицинского назначения на основе широкополосного перестраиваемого ПГС ($\lambda = 2,5 \dots 10,8$ мкм) для проведения многокомпонентного экспресс-анализа выдоха пациентов, страдающих различными заболеваниями, который активно используется по назначению в медицинских клиниках г. Томска.

7) Для сбора и осушения проб выдоха пациентов разработана новая универсальная система пробоподготовки, основанная на вымораживании проб выдыхаемого воздуха в пробоотборном пакете, помещенном на определенное время в низкотемпературный морозильник.

8) Разработан аэромобильный высокочувствительный ОА-газоанализатор метана на основе квантово-каскадного лазера ($\lambda \approx 7,7$ мкм), резонансного дифференциального ОАД,

отпаянной газонаполненной ОА-ячейки, предназначенный для выполнения ряда геолого-геофизических работ в полевых условиях на борту БПЛА.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы были доложены на 24 российских и международных конференциях [A26–A33, A45–A68]: Междунар. симп. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы» (2004, 2005, 2008, 2011, 2013, 2019, 2023); Рабочая группа по сокращению эмиссии метана на предприятиях нефтегазовой промышленности (2005, Томск, Россия); 15th Symp. on High-Resolution Molecular Spectroscopy (2006, Nizhny Novgorod, Russia); IX Российско-китайский симп. по лазерной физике и лазерным технологиям (2008, Томск, Россия); VII Междунар. конф. молодых ученых и специалистов «Оптика-2011» (2011, Санкт-Петербург, Россия); XVI GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme 2012 (Nürnberg, Germany); AMA Conferences 2013 (13th Intern. Conf. on Infrared Sensors & Systems, 2013, Nuremberg, Germany); Int. Symp. on Photonics and Optoelectronics (SOPO-2013, Beijing, China); VIII Int. Forum on Strategic Technology 2013 (IFOST-2013, Ulaanbaatar, Mongolia); Int. Symp. “Modern Problems of Laser Physics” (2013, 2021) (Novosibirsk, Russia); Int. Conf. “Noninvasive express diagnostics of pulmonary diseases based on control of patient's gas emission using methods of IR and Terahertz laser spectroscopy 2013” (г. Пушкин, Санкт-Петербург, Россия); Int. Conf. “Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies 2013” (St. Petersburg, Russia); Int. Conf. on Laser Applications in Life Sciences 2014 (German-Chinese Workshop on Biomedical Photonics); V Russian-Chinese Workshop and School for Young Scientists on Laser Physics and Photonics (RCWLP&P-2015, Novosibirsk, Russia); Науч.-практ. конф. с междунар. участием “Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность 2017” (Севастополь, Россия); Int. Conf. Laser Optics (ICLO 2020, 2022, Saint Petersburg, Russia); 23rd Int. Conf. of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM) (2022, Novosibirsk, Russia).

Опубликование результатов диссертационного исследования

Соискателем опубликовано 84 научных работы, в том числе по теме диссертации – 68 работ [A1–A68], из них: в периодических журналах, входящих в базы Scopus и Web of Science – 25 работ; статей в трудах конференций, входящих в базы Scopus и Web of Science – 8; в журналах, включённых в перечень ВАК – 16 работ (в т.ч. входящих в базы Scopus и Web of Science – 15); патентов – 10; прочих публикаций – 24.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в следующем:

- разработка и анализ различных оптических схем построения лазерных ОА-газоанализаторов с использованием отпаянных газонаполненных ОА-ячеек;
- разработка алгоритмов вычисления измеряемой концентрации исследуемого газа;
- разработка модернизированного варианта резонансного дифференциального ОАД с малой длиной буферных полостей (модель *ОАД-90*);
- расширение динамического диапазона измерения концентрации SF₆;
- разработка новой системы сбора и осушения проб выдоха пациентов для проведения анализа многокомпонентной газовой смеси;
- разработка и исследование параметров аэромобильного лазерного ОА-сенсора метана для выполнения ряда геолого-геофизических работ в полевых условиях на борту БПЛА.

Все выносимые на защиту положения и экспериментальные результаты получены соискателем лично либо при его непосредственном участии или под его руководством. Соискатель внес определяющий вклад в формирование всех задач настоящей диссертации, подготовку и проведение экспериментов, обработку и интерпретацию экспериментальных результатов, написание статей, докладов, отчетов, и проч.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений, списка литературы, трех Приложений, в т. ч. Акты внедрения. Диссертация занимает 257 страниц, содержит иллюстрации, таблицы, формулы, список из 224 литературных источников.

Глава 1.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1.1 Введение

Важное значение в различных областях деятельности человека имеет качественное и количественное определение газовых примесей в воздухе и различных газовых смесях. Для этих целей существует ряд приборов, объединенные под общим названием «газоанализаторы». Принцип работы таких приборов основан на различных физических (оптические, электрические, магнитные и другие), химических (реакции взаимодействия) или совокупных физико-химических свойствах исследуемой среды [48, 49]. Газоанализаторы широко применяются в экологии и защите окружающей среды, при контроле химических и технологических процессов, связанных с использованием или производством газов, в геологоразведке, медицине и т.д.

Метод ЛОАС [28–32] основан на эффекте поглощения исследуемой газовой примесью (газом-маркером) модулированного лазерного излучения. Важным условием реализации метода ЛОАС является совпадение длины волны зондирующего лазерного излучения и полосы поглощения исследуемого газа. Обычно излучение лазера, модулированное по амплитуде или по частоте излучения, проходит через ОАД, заполненный газовой смесью с примесью исследуемого газа-маркера. В результате поглощения молекулами газа-маркера модулированного зондирующего излучения благодаря ОА-эффекту в ОАД формируются колебания давления, которые регистрируются микрофоном, расположенным на стенке ОАД.

Характерными особенностями метода ЛОАС являются [29]:

- Регистрация ОА-сигнала происходит на нулевом фоне; при отсутствии поглощения в газе ОА-сигнал равен нулю.
- Отношение сигнал-шум (S/N) растет пропорционально мощности источника излучения; только насыщение поглощения налагает ограничение на мощность.
- ОА-сигнал пропорционален спектральному коэффициенту поглощения.

- Концентрационная характеристика линейна при измерении концентрации поглощающего газа в пределах 4...5 декад.
- ОА-измерения поглощения в газе проводятся при малых объемах и длине ОАД.
- Принципиальное ограничение предельной чувствительности определяется тепловыми флуктуациями в исследуемой среде.

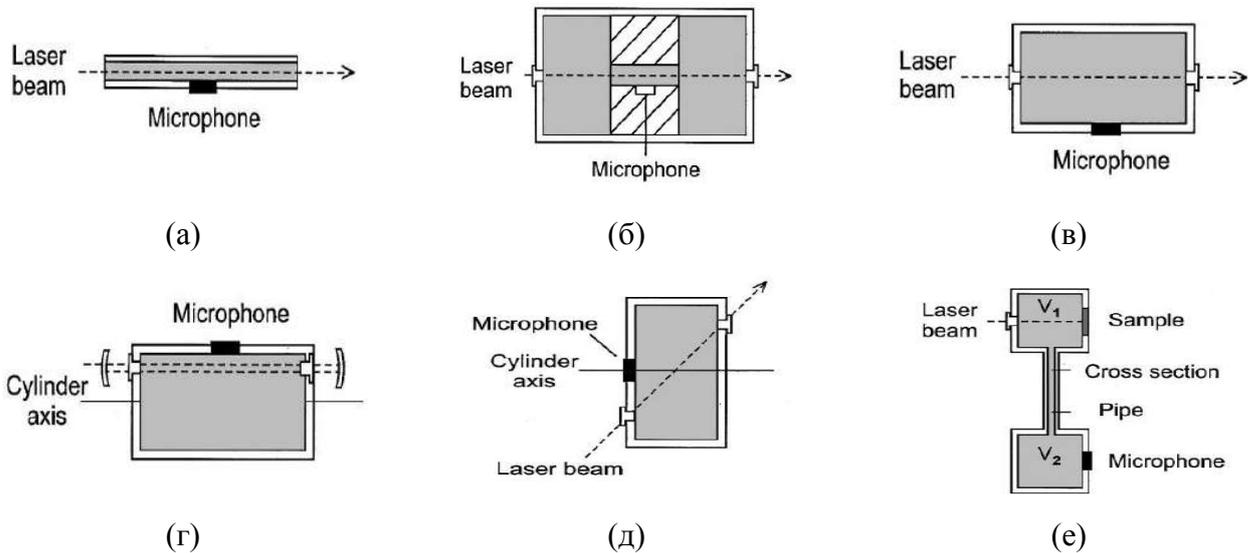


Рисунок 1.1 – Конструкции резонансных акустических ячеек (из работы [33]): (а) – трубка для возбуждения продольных мод; (б) – труба с двумя буферными объемами; (в) – коаксиальное возбуждение радиальных мод в цилиндре (объемный резонатор); (г) – асимметричная многопроходная схема возбуждения азимутальных мод в цилиндре (объемный резонатор); (д) – цилиндрическая ячейка; (е) – резонатор Гельмгольца

На сегодняшний день существует ряд лазерных ОА-газоанализаторов, которые работают в среднем ИК диапазоне ($\lambda = 2...14$ мкм), где расположены основные колебательно-вращательные полосы поглощения интересных для мониторинга газов.

В состав различных лазерных ОА-газоанализаторов входят оптико-акустические детекторы различной конструкции (см. рисунок 1.1), как резонансные, так и нерезонансные [29–33, 50]. Исследователи из разных стран мира предложили и исследовали ряд оригинальных конструкций резонансных ОАД. Для построения ОА-газоанализаторов широко используются объемные акустические резонаторы, продольные и дифференциальные резонансные ОАД, акустические резонаторы Гельмгольца, кварцевые камертоны, кантилеверные датчики, и др. В работах [30–35] приведены обзоры применяемых ОАД различных типов и их аналоги, обсуждены преимущества и недостатки этих детекторов.

К настоящему времени наивысшая пороговая чувствительность лазерных ОА-газоанализаторов достигнута при использовании продольного резонансного ОАД (схема Харрена) [45, 50, 51], резонансного дифференциального ОАД (оригинальная схема Миклоша) [33, 52, A22, A25], кварцевых камертонов (*QTF*) в качестве ОА-детекторов

(технология *QEPAS*) [53–55], а также при использовании кантилеверных сенсоров (технология *CEPAS*) [56, 57]. В данной главе представлен обзор публикаций по достижениям разных групп исследователей в мире в области ЛОАС за последние ~30...35 лет.

1.2 Использование объемных резонансных ОАД

1) В работе [58] (Meyer, Sigrist; 1990) авторы рассмотрели тему мониторинга загрязнения атмосферного воздуха. Обсуждены основные традиционные методы, применяемые для обнаружения газообразных загрязнителей воздуха, а также современное состояние новых схем обнаружения. Авторы работы предложили и использовали новую версию цилиндрического резонансного ОАД (см. рисунок 1.2). Детектор изготовлен из нержавеющей стали без покрытия внутренних стенок, влияние которого (по мнению авторов) на фоновый сигнал ОАД несколько спорно. Детектор состоит из центрального цилиндра, асимметрично соединенного с двумя внешними цилиндрическими буферными полостями. Лазерный пучок входит и выходит из ОАД через окна из ZnSe, установленные на буферных полостях под углом Брюстера.

Данный резонансный ОАД работает на первой радиальной моде центрального цилиндра ($f_1 = 2650$ Гц; $Q_1 = 340$). Микрофон встроен в стенку внутреннего цилиндра ОАД в месте максимальной акустической амплитуды. Высокая добротность резонанса подразумевает полную ширину $\Delta f \approx 8$ Гц, что требует поддержания стабильной температуры и давления в ОАД. Газовые порты ОАД расположены в буферных полостях. Газовый поток входит и выходит из центрального цилиндра в узловых положениях первой радиальной моды, что минимизирует фоновый сигнал, вызванный потоком. Такое расположение обеспечивает скорость потока ~1 л/мин при постоянном фоне. Это важно для непрерывного мониторинга загрязнителей воздуха.

2) В работе [39] (Angeli, Vozóki, Miklós, et al.; 1991) описан резонансный ОАД без окон (см. рисунок 1.3), который состоит из объемного акустического резонатора ($\varnothing 100 \times 42$ мм), буферных полостей, пьезоэлектрического звукового излучателя и селективного электронного усилителя (для определения резонансной частоты ОАД), микрофона (*Brüel&Kjær*). Усилитель с двухполюсным полосовым фильтром (частота 4,67 кГц) контролировал выходной сигнал с микрофона и подавал усиленный сигнал на пьезоэлектрический звуковой излучатель. Выходной

сигнал с микрофона использовался для управления механическим обтюратором, который модулировал лазерное излучение. Использование буферных полостей и акустических фильтров позволило достигнуть затухания внешних шумов до значения -60 дБ на резонансной частоте детектора. Авторы работы [39] утверждают, что данная конструкция детектора отличается нечувствительностью к внешним акустическим шумам. Отсутствие в конструкции ОАД окон обеспечило малый уровень фонового сигнала, связанного с поглощением излучения окнами. Продемонстрирована высокая чувствительность при детектировании этилена (6 pptV). Отметим, что в данной работе впервые использован встроенный пьезоэлектрический звуковой излучатель для определения резонансной частоты ОАД.

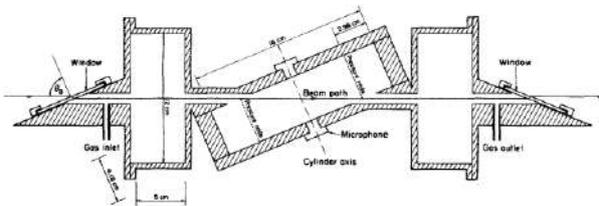


Рисунок 1.2 – Несимметричный цилиндрический ОАД (из работы [58])

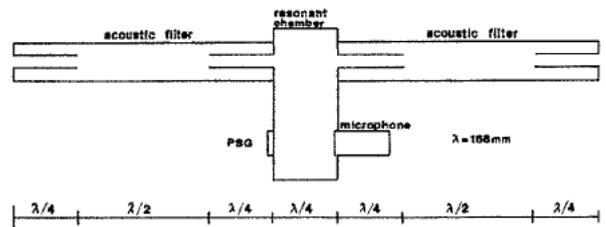


Рисунок 1.3 – Конструкция объемного резонансного ОАД без окон (из работы [39])

3) В работе [42] (Thöny, Sigrist; 1995) обсуждаются новые важные модификации мобильной ОА системы (см. рисунок 1.4) на основе перестраиваемого CO_2 лазера для мониторинга воздуха в полевых условиях. Внесены несколько технических усовершенствований в прежнюю систему, включая создание нового устройства для более быстрой настройки и оптимизации лазера и его мощности, применение лазерных изотопов, а также введение второго микрофона в ОАД. Лазер с дифракционной решеткой (100 штр/мм), управляемой от компьютера (шаговый двигатель) работал в непрерывном режиме на $60 \dots 70$ переходах между $9,2$ и $10,8 \text{ мкм}$ (изотоп $^{12}\text{CO}_2$) и между $9,6$ и $11,4 \text{ мкм}$ (изотоп $^{13}\text{CO}_2$). Для прерывания пучка излучения лазера использован механический обтюратор. Для настройки на максимум мощности излучения на каждой линии использовалась тонкая подстройка длины резонатора CO_2 лазера с помощью пьезоэлектрического преобразователя (*PZT*).

В работе [42] использован резонансный цилиндрический ОАД (см. рисунок 1.2). Настройка на резонансную частоту ОАД производилась при заполнении детектора влажным воздухом и настройке CO_2 лазера на переход $10\text{R}(20)$, где расположен пик поглощения паров воды. Скорость вращения механического обтюратора ступенчато переключалась вблизи ожидаемого значения низшей резонансной частоты с шагом $\pm 7,5 \text{ Гц}$, после чего по результатам измерения интенсивности поглощения паров воды в ОАД вычислялась его резонансная частота. Эта процедура повторялась каждые 20 мин.

С данной мобильной ОА системой [42] (см. рисунок 1.4), установленной в трейлере, выполнены ОА измерения в воздухе сельской местности. Впервые зарегистрированы одновременно пять различных газов в окружающем воздухе, в т.ч. водяной пар, CO_2 , NH_3 , O_3 , C_2H_4 . Временное разрешение составило около 10 мин. В солнечный летний день абсолютная концентрация паров H_2O следовала за дневной температурой в пределах 1...1,6 %, в то время как концентрация CO_2 оставалась примерно постоянной на довольно высоком уровне ~450 ppmV. Измерения проводились рядом с фермой, что привело к повышенным концентрациям NH_3 , достигающим пика ~144 ppbV. Такая высокая концентрация вызвана местной сельскохозяйственной деятельностью. Озон показал типичный профиль концентрации с широким максимумом ~80 ppbV ближе к вечеру. Поскольку измерялся воздух в сельской местности, концентрация O_3 никогда не падала до нуля, а только до ~30 ppbV из-за отсутствия местных источников выбросов. Наблюдались концентрации C_2H_4 , близкие к пределу обнаружения в несколько ppbV, что можно было ожидать вдали от основных маршрутов движения транспорта.

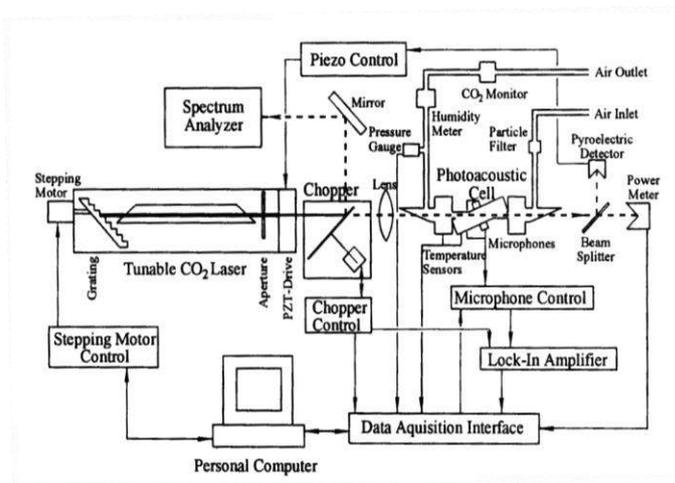


Рисунок 1.4 – Схема мобильной ОА системы на основе перестраиваемого CO_2 лазера для мониторинга воздуха в полевых условиях (из работы [42])

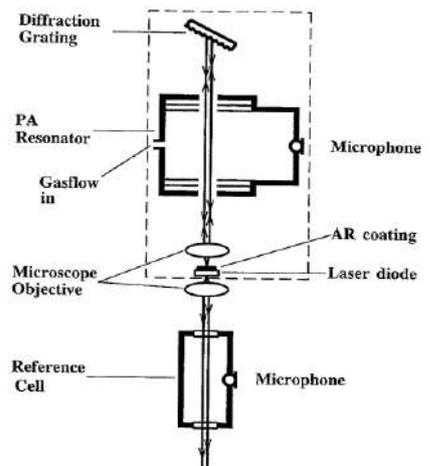


Рисунок 1.5 – Схема ОА-газоанализатора на основе диодного лазера с внешним резонатором, объемного ОАД без окон и отпаянной газонаполненной ОА-ячейкой (из работы [40])

4) В работе [40] (Bozóki, Sneider, et al.; 1996) описана установка для детектирования примесей газа, состоящая из диодного лазера с внешним резонатором и ОАД (см. рисунок 1.5). Использование диодного лазера с внешним резонатором позволило получить одномодовый режим работы при перестройке длины волны в широком диапазоне. Конструкция диодного лазера позволила расположить ОАД внутри оптического резонатора. Такая схема ОА-установки повышает чувствительность, так как отношение сигнал/шум линейно зависит от мощности излучения. Использован объемный детектор без окон для минимизации вносимых потерь и

предотвращения оптических искажений внутри лазерного резонатора. В ОАД возбуждался 2-й азимутальный резонанс на частоте 3,4 кГц с добротностью $Q = 200$. Также в схему установки входила резонансная отпаянная ОА-ячейка в форме «органной трубки», заполненная водяным паром, которая использовалась для оптимизации длины волны излучения лазера и нормировки сигналов поглощения в измерительном ОАД. Лазер сначала грубо настраивался на выбранную линию поглощения водяного пара ($\lambda = 1,13$ мкм), затем подстраивался дифракционной решеткой для достижения максимального сигнала микрофона в отпаянной ОА-ячейке.

Отметим, что в работе [40] впервые использована оптическая схема ОА-газоанализатора с использованием отпаянной газонаполненной ОА-ячейки для нормировки измеряемых сигналов поглощения ОАД по поглощенной в газонаполненной ОА-ячейке мощности (см. рисунок 1.5), что позволило существенно снизить погрешность измерения концентрации газа-маркера, заполняющего ОАД, при нестабильности длины волны излучения лазера. Для демонстрации преимуществ установки ОАД внутри оптического резонатора лазера проведен эксперимент, в котором ОАД установили вне резонатора лазера. Показано, что внутрирезонаторная работа ОАД приводит к 10-кратному увеличению ОА сигнала без увеличения измеряемого шума. Описанная установка обладала чувствительностью ~ 10 ppm при детектировании водяного пара.

5) В работе [59] (Sigrist; 2003) приведен обзор разработок систем обнаружения следовых концентраций примесных газов. В работе обсуждаются рабочие характеристики различных спектроскопических систем с различными лазерами (газовые лазеры, нелинейные оптические источники, такие как ПГС и генерация разностных частот, диодные лазеры ближнего ИК диапазона с внешним резонатором, квантово-каскадные лазеры) и различными схемами обнаружения. Автор подчеркивает, что по сравнению с конкурирующими схемами оптического обнаружения газовых примесей ОА метод имеет явное преимущество, которое заключается в простоте, компактности, надежности и возможности работы при комнатной температуре. Высокая чувствительность ОА метода легко достигается при наличии достаточной падающей мощности лазера.

6) В работе [60] (Sigrist, Bartlome, et al.; 2008) авторы отметили, что успех лазерных методов обнаружения газовых примесей в решающей степени зависит от доступности и эффективности перестраиваемых лазерных источников в сочетании с соответствующими схемами обнаружения. Помимо диодных лазеров ближнего ИК диапазона уже используются непрерывно перестраиваемые квантово-каскадные лазеры (ККЛ) среднего ИК диапазона и нелинейные оптические лазерные источники. Схемы детектирования основаны на чувствительных измерениях поглощения и включают прямое поглощение в многопроходных

ячейках, а также методы ОА спектроскопии и методы *CRDS* (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*) в различных конфигурациях. Авторы работы [60] демонстрируют эффективность нескольких лазерных систем, реализованных в своей лаборатории. К ним относятся:

- измерения многокомпонентного газового выброса транспорта с временным разрешением с помощью мобильной ОА системы на основе перестраиваемого CO_2 лазера;
- устройство кольцевого резонатора на основе диодного лазера для измерения концентрации газовых примесей в управлении промышленными процессами;
- измерения изотопного отношения с помощью лазерного источника разностной частоты (*DFG*) в сочетании со сбалансированным определением длины оптического пути;
- обнаружение метиламинов для анализа дыхания с помощью как диодного лазера ближнего ИК диапазона, так и источника *DFG*;
- измерения ацетона с помощью нагреваемой многопроходной ячейки, предназначенной для исследований паровой фазы легирующих агентов в образцах мочи.

1.3 Использование продольных резонансных ОАД

7) В работе [61] (Bernegger, Sigrüst; 1987) авторы представили ОА систему контроля газообразных загрязнителей воздуха, поглощающих в диапазоне генерации СО-лазеров. Характеристики СО-лазера и интерференция, вызванная поглощением паров воды, требуют специальной конструкции ОАД и экспериментальной установки. Оптимальная конструкция ОАД найдена путем численного моделирования акустических свойств ячеек различной геометрии. Авторы работы [61] утверждают, что чувствительность резонансного ОАД на резонансной частоте обратно пропорциональна добротности резонанса (Q), а когерентный фоновый сигнал, вызванный нагревом окна, уменьшается на добротность, если пучок входит в ячейку в узлах колебаний давления на резонансной частоте. На основе этих результатов разработан новый тип резонансного продольного ОАД в виде «банана» (см. рисунок 1.6) с улучшенными характеристиками. Лазерный пучок входит/выходит из ОАД через окна Брюстера, установленные в узлах колебаний давления. Низшая резонансная частота данного ОАД составляет $f_1 = 555$ Гц; добротность резонанса $Q = 52$; отклик ОАД на резонансной частоте f_1 составляет 2000 Па·см/Вт. Величина нормированного шумового эквивалента поглощения составила ($NNEA$) $\approx 2 \times 10^{-10}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2}, а синхронный фоновый сигнал соответствует

поглощению $\alpha_{\min} \approx 2 \times 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Таким образом, шум микрофона становится доминирующим только при мощности лазера ниже $P_0 = 10 \text{ мВт}$.

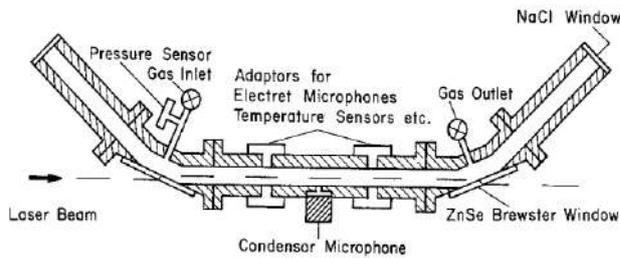


Рисунок 1.6 – Продольный резонансный ОАД оригинальной формы в виде «банана» из работы [61]; окна Брюстера установлены в точках, где находятся узлы колебаний давления на низшей резонансной частоте ОАД

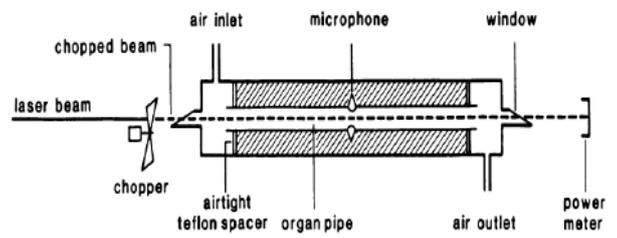


Рисунок 1.7 – Продольный резонансный ОАД из работы [62]

8) В работе [62] (Woltering, Harren, Boerrigter; 1988) для детектирования примеси C_2H_4 в режиме прокачки воздуха использован лазерный ОА-газоанализатор, который состоял из перестраиваемого непрерывного CO_2 лазера и продольного резонансного ОАД (см. рисунок 1.7). Измерения ОА сигнала проводились на двух длинах волн излучения CO_2 лазера (10,51 и 10,53 мкм); средняя мощность лазера достигала 6 Вт. Лазерный пучок прерывался механическим обтюратором. Частота амплитудной модуляции излучения лазера соответствовала низшей резонансной частоте детектора (572 Гц) при его заполнении газовой смесью с примесью C_2H_4 . ОА-сигнал регистрировался четырьмя миниатюрными микрофонами *Knowless*, установленными в середине акустического резонатора. Минимальный предел обнаружения C_2H_4 в воздухе составил 0,03 нл/л; время отклика системы – 10 мин. Авторы работы [62] сделали вывод, что большой объем ОАД является недостатком системы; уменьшение объема ОАД приведет к сокращению времени отклика системы. Для улучшения пороговой чувствительности ОА-газоанализатора необходимо использование более чувствительных микрофонов, более мощного лазера и разместить ОАД внутри оптического резонатора CO_2 лазера.

9) В работе [45] (Harren, Vijnen, et al.; 1990) продольный резонансный ОАД установлен внутри оптического резонатора перестраиваемого волноводного CO_2 лазера (см. рисунок 1.8), исследуемый газ – этилен. Перестраиваемый CO_2 лазер работал на линии 10P(14) ($\lambda = 10,532 \text{ мкм}$), где наблюдается максимальное поглощение C_2H_4 . Прерывание лазерного пучка производилось механическим обтюратором. Мощность излучения внутри оптического резонатора лазера достигала 100 Вт. Авторы работы [45] испытали 3 разные схемы экспериментальной установки по детектированию малой примеси C_2H_4 . Наилучшие результаты получены при умеренной фокусировке лазерного пучка, где использован новый образец

продольного резонансного ОАД (см. рисунок 1.8), имеющий акустический резонатор $\text{Ø}6 \times 100$ мм и две буферные полости $\text{Ø}20 \times 50$ мм (схема Харрена, 1990). На концах продольного резонансного ОАД под углом Брюстера установлены окна из ZnSe. Детектор оснащен микрофоном *Knowles*, который расположен в центре акустического резонатора. Низшая резонансная частота этого ОАД $f_1 = 1653$ Гц (добротность $Q \approx 32$). Пороговая чувствительность ОА-газоанализатора с внутрирезонаторным расположением данного ОАД достигла рекордного значения $\alpha_{\min} = 1,8 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$, что эквивалентно минимально детектируемой концентрации (1σ) = 6 pptV C_2H_4 (время интегрирования не указано).

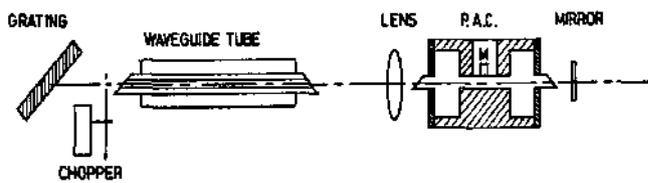


Рисунок 1.8 – Схема ОА-газоанализатора на основе перестраиваемого волноводного CO_2 лазера и внутрирезонаторного резонансного продольного ОАД (схема Харрена) (из работы [45]); P.A.C. – фотоакустическая ячейка (ОАД); M – микрофон

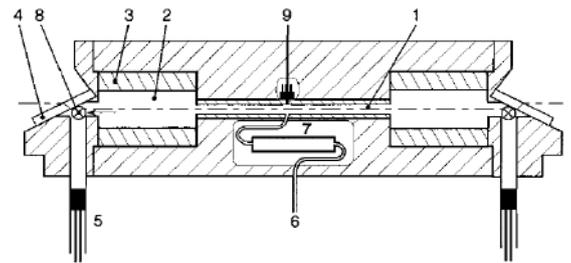


Рисунок 1.9 – Строение резонансного продольного ОАД (схема Харрена, 1996) (из работы [63]): 1 – резонатор ($\text{Ø}3 \times 100$ мм), 2 – буферные полости ($\text{Ø}40 \times 50$ мм), 3 – буферное кольцо для уменьшения радиуса буферных полостей, 4 – окна из ZnSe, 5 – нерегулируемый воздушный капилляр, 6 – отверстие для подачи воздуха, 7 – $\lambda/4$ фильтр, 8 – отверстие для вывода газа, 9 – микрофон (*Knowles*)

10) В работе [63] (Bijnen, Reuss, Harren; 1996) представлен численный анализ теории акустики, относящийся к результатам экспериментов с продольным резонансным ОАД. Описан модернизированный вариант продольного ОАД (схема Харрена) (см. рисунок 1.9), который размещался внутри оптического резонатора волноводного CO_2 лазера. Использование буферных полостей и регулируемого капилляра для подачи воздуха позволило оптимально подавить поглощение излучения окнами ОАД. Экспериментально показано, что оптимальная длина буферных полостей составляет $\lambda_a/4$ (где λ_a – акустическая длина волны на низшей резонансной частоте ОАД). Данная конструкция продольного резонансного ОАД позволила получить пороговую чувствительность ОА-газоанализатора ниже (1σ) = 6 pptV C_2H_4 , в долговременном режиме работы – около 20 pptV C_2H_4 . По результатам экспериментов авторы работы [63] дали практические рекомендации по проектированию новых моделей резонансных ОАД.

11) В работе [64] (Fehér, Jiang, et al.; 1994) авторы разработали резонансную ОА систему мониторинга с использованием лазерных диодов ближнего ИК диапазона. Излучение диодного лазера ($\lambda = 1,5$ мкм) проходило через продольный резонансный ОАД, изготовленный из

боросиликатного стекла (см. рисунок 1.10). Детектор состоял из акустического резонатора ($\text{Ø}3 \times 84$ мм), двух буферных полостей (для минимизации влияния шума от окон), окон из CaF_2 . В середине акустического резонатора установлен микрофон. Низшая резонансная частота продольного ОАД равна $f_1 = 2$ кГц. Проведено исследование работы ОА-системы при частоте повторения импульсов диодного лазера на резонансной частоте f_1 и на частоте $f_1/2$. Авторы утверждают, что для непрерывного контроля концентрации газа-маркера лучше работать на резонансной частоте f_1 , хотя при частоте модуляции $f_1/2$ интенсивность сигнала оказалась выше. Показано, что фазовая модуляция длины волны излучения лазера обеспечивает отношение (S/N) выше, чем амплитудная модуляция, и исключает фоновый шум и колебания. Также проведены исследования зависимости ОА резонанса от давления. Получена чувствительность 8 ppbV NH_3 , (S/N) = 1 при атмосферном давлении, что соответствует минимально обнаружимому коэффициенту поглощения приблизительно $k_{\min} = 3,5 \times 10^{-11} \text{ см}^{-1} \text{ Вт}$.

12) В работе [65] (Vijnen, Harren, et al.; 1996) для исследования выделения CH_4 и H_2O насекомыми применен ОА-газоанализатор с внутрирезонаторным расположением детектора. Использован продольный резонансный ОАД, имеющий акустический резонатор $\text{Ø}15 \times 150$ мм и две буферные полости $\text{Ø}100 \times 100$ мм (схема Харрена). Детектор установлен внутри оптического резонатора охлаждаемого перестраиваемого СО лазера, который работал на ~ 250 переходах в спектральном диапазоне от 1260 до 2000 см^{-1} ($\sim 5 \dots 7,9$ мкм); мощность внутри оптического резонатора лазера достигала $P_0 = 40 \text{ Вт}$ (на $\nu = 1920 \text{ см}^{-1}$). Низшая резонансная частота ОАД $f_1 = 1010$ Гц; время отклика системы 15 с при скорости потока воздуха $\sim 0,8$ л/мин. Данная схема установки обладает пороговой чувствительностью $\sim 1 \text{ ppb CH}_4$, что эквивалентно поглощению $\alpha_{\min} = 3 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$. Также в этой работе исследованы резонаторы ОАД из различных материалов. Наименьшей амплитудой фонового сигнала обладал полированный акустический резонатор из меди с золотым покрытием. Авторы работы [65] объясняют это высокой теплопроводностью и теплоемкостью материала.

13) В работе [30] (Harren, Cotti, et al.; 2000) представлен обширный обзор современного состояния ОА спектроскопии как чувствительного метода контроля концентраций примесей газа в режиме реального времени. Авторы рассмотрели текущие пределы обнаружения по чувствительности и селективности. В заключении обзора [30] авторы утверждают:

- для достижения быстрого отклика системы необходимы небольшие размеры детектора;
- эффективность нерезонансного детектора не зависит от длины резонатора, но уменьшается с увеличением его диаметра, однако для уменьшения влияния поглощения окнами необходимо увеличить длину резонатора;

- для достижения оптимального отношения сигнал/шум (S/N) необходимо учитывать помехи и контролировать уровень шумов;

- теоретически наименьший акустический шум возникает в результате случайных флуктуаций концентрации, т.е. броуновского движения в газе; такой шум распределен по всем частотам звукового спектра, поэтому использование резонансного детектора не улучшает отношение (S/N), однако уровень шума, вызванного броуновским движением, ниже по сравнению с внешними акустическими шумами и шумами усилителя; мощность шума от усилителя изменяется как $1/f$, где f – частота модуляции светового пучка;

- более выгодно работать с резонансным детектором;

- фоновый сигнал также возникает из-за поглощения излучения окнами, рассеяния и отражения света от стенок резонатора; этот сигнал возникает на частоте модулированного излучения и с той же фазой; в резонансных детекторах для подавления данного сигнала используют трубки длиной ($\lambda_a/4$), которые работают как запирающие (полосовые) фильтры для сигналов с окон;

- влияние рассеянного света можно снизить, если использовать отполированный материал с хорошей теплопроводностью.

14) В работе [51] (Herpen, Li, et al.; 2002) разработан перестраиваемый одночастотный параметрический генератор света (ПГС) (холостая волна $\lambda_{id} = 3,0 \dots 3,8$ мкм) на основе кристалла MgO:PPLN («fan-out» структура, длина 5 см) с мощностью излучения $P_0 = 2,2$ Вт. Комбинация высокой мощности ПГС с продольным резонансным ОАД (схема Харрена, см. рисунок 1.9) позволила достигнуть чувствительности (1σ) = 10 ppt C_2H_6 ($\alpha_{min} = 3 \times 10^{-10}$ см⁻¹).

15) В работе [66] (Ngai, Persijn, et al.; 2006) представлен мощный перестраиваемый непрерывный ПГС на основе периодически-поляризованной MgO:PPLN структуры ($\lambda = 2,75 \dots 3,83$ мкм; $P_0 = 2,75$ Вт) с кольцевым резонатором. С помощью продольного резонансного ОАД (схема Харрена, см. рисунок 1.9) измерены спектры поглощения CO_2 шириной 17 см⁻¹ (на $\lambda = 2,8$ мкм) и многокомпонентных газовых смесей метана, этана и паров воды, которые содержатся в выдохе человека. Метан и этан обнаружены с предельной чувствительностью 0,16 и 0,07 ppb, соответственно. Запись спектров поглощения изотопов метана $^{12}CH_4$ и $^{13}CH_4$ показывает способность обнаруживать оба вида одновременно при одинаковой чувствительности.

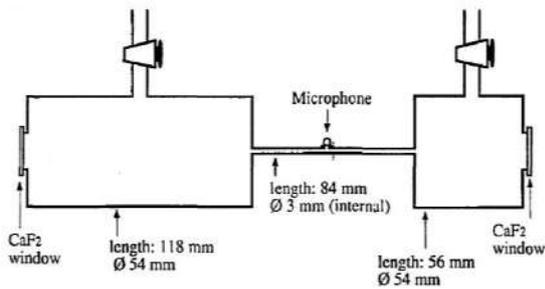


Рисунок 1.10 – Продольный резонансный ОАД (из работы [64])

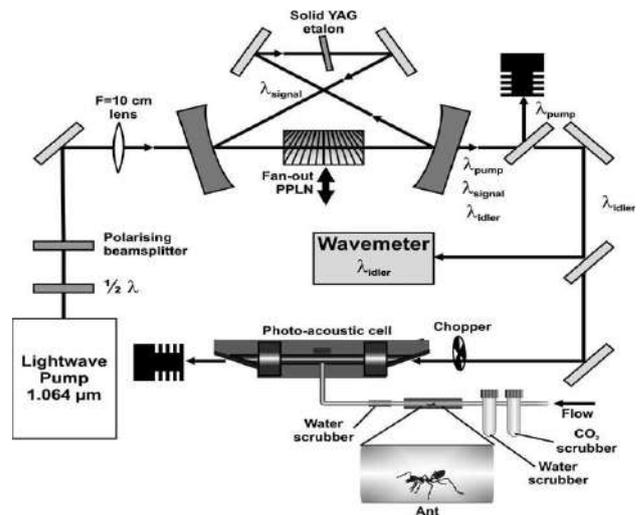


Рисунок 1.11 – Схема ОА-газоанализатора на основе одночастотного непрерывного ПГС (кристалл MgO:PPLN) и продольного резонансного ОАД (схема Харрена) (из работы [67])

16) В работе [67] (Herpen, Ngai, et al.; 2006) использован одночастотный непрерывный ПГС с плавной перестройкой (см. рисунок 1.11) в сочетании с продольным резонансным ОАД (схема Харрена, см. рисунок 1.9) для обнаружения следовых выбросов CO_2 от насекомых в атмосферных условиях. ПГС содержит кристалл MgO:PPLN («fan-out» структура) и перестраивается в спектральном диапазоне $\lambda = 3,9 \dots 4,8$ мкм. Для уменьшения ширины спектра генерации ПГС применен X-образный оптический резонатор с внутррезонаторным эталоном. Благодаря сильной полосе колебательно-вращательного поглощения CO_2 на длине волны $\lambda = 4,23$ мкм с использованием пучка излучения ПГС мощностью 20 мВт можно обнаружить CO_2 вплоть до $(1\sigma) \approx 7$ ppbV. В реальном времени измерены колебания концентрации CO_2 в дыхании одного муравья (*Lasius niger*) и отдельных плодовых мушек (*Drosophila melanogaster*). Авторы работы [67] отметили, что высокая чувствительность и временной отклик ОА спектроскопии в сочетании с возможностью работать с фундаментальными молекулярными колебательными модами газов, обеспечиваемыми использованием ПГС на основе MgO:PPLN структуры, делают эту систему идеальной для применения в науках о жизни. Другие методы, такие как ГХ-МС, хотя и чувствительны, не имеют необходимого временного разрешения для наблюдения таких эффектов.

17) В работе [68] (Gouw, Hekkert, et al.; 2009) представлен ОА-газоанализатор для детектирования C_2H_4 . Прибор состоит из резонансного продольного ОАД (схема Харрена; см. рисунок 1.9) и CO_2 лазера. Детектор расположен вне оптического резонатора CO_2 лазера, который излучал на двух переходах 10P(14) и 10P(16) с частотой повторения импульсов $f_{\text{PRF}} = 1600$ Гц (равна низшей резонансной частоте ОАД). Длина волны излучения CO_2 лазера

изменялась с помощью пьезоэлемента, прикрепленного к зеркалу резонатора лазера. Линия генерации CO₂ лазера 10P(14) ($\lambda = 10,532$ мкм) попадает в полосу поглощения этилена. Прибор обладает быстродействием 20 с и чувствительностью (1σ) = 0,7 ppb по C₂H₄.

1.4 Использование резонаторов Гельмгольца

18) В работе [69] (Sigrist, Kästle; 1996) для контроля поглощения паров жирных кислот в диапазоне температур от 280 до 350 К использовалась CO-лазерная ОА спектроскопия. Поскольку поглощение, а также ОА сигнал, зависят от температуры, измерения выполнены при калибровке ОА сигнала для каждой температуры. Сконструирован специальный ОАД, который работал как резонатор Гельмгольца и подходил для измерений, зависящих от температуры (см. рисунок 1.12). Измерительный ОАД состоял из внутренней полости V_1 ($\varnothing 46 \times 210$ мм), окруженной термостатом, и микрофона (*Bruel&Kjaer*), который расположен вне термостата и соединен с полостью ОАД трубкой-капилляром ($\varnothing 8,1 \times 68$ мм). Между микрофоном и трубкой-капилляром расположена еще одна малая полость V_2 ($\varnothing 24 \times 1,5$ мм). На концах детектора изготовлены отверстия ($\varnothing 12 \times 49$ мм), закрытые окнами из CaF₂ под углом Брюстера. Общий объем детектора равен $V = 361$ см³. Лазерное излучение модулировалось механическим обтюратором с частотой $f_{PRF} = 1200$ Гц. Для определения поглощенной мощности использован пиродетектор. Достигнут предел обнаружения дейтерированной уксусной кислоты $5 \times 10^{-2} \dots 5 \times 10^{-3}$ см⁻¹, который зависел от мощности излучения лазера.

19) В работе [70] (Zeninari, Kapitanov, et al.; 1999) исследован дифференциальный резонатор Гельмгольца (*DHR*) с оригинальной схемой возбуждения (см. рисунок 1.13). *DHR* содержит две полости, соединенные между собой возле концов двумя трубками-капиллярами. На концах полостей *DHR* под углом Брюстера установлены прозрачные окна из BaF₂. В облучаемой импульсами лазерного излучения полости *DHR* при наличии поглощения возникают пульсации давления на частоте повторения импульсов, равной резонансной частоте *DHR*. Это вынуждает воздух в трубках-капиллярах двигаться поступательно туда-сюда подобно поршню. В результате во второй полости *DHR* на резонансной частоте также возникают колебания давления, но в противофазе с колебаниями в первой полости *DHR*. ОА сигнал регистрируется двумя микрофонами (*Knowles EK3024*), расположенными в обеих полостях *DHR*. Предложенная

конфигурация *DHR* позволяет добиться повышения отношения сигнал/шум (S/N) газовых ОА систем как за счет увеличения ОА сигнала, так и за счет устранения дополнительных шумов, создаваемых газовым потоком.

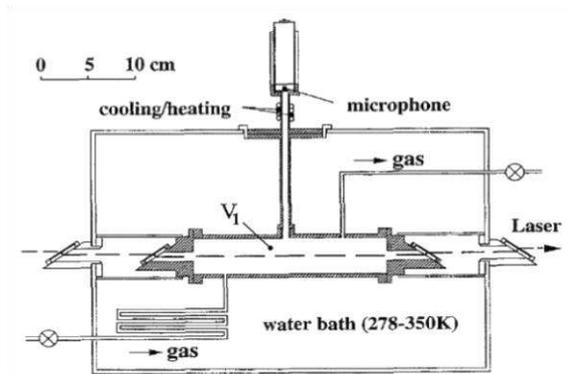


Рисунок 1.12 – Конструкция нагреваемого резонансного ОАД (из работы [69])

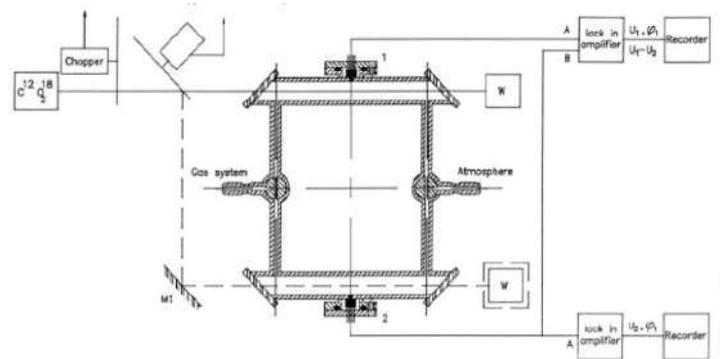


Рисунок 1.13 – Дифференциальный резонатор Гельмгольца с зеркальным прерывателем пучка (из работы [70])

В работе [70] использован непрерывный волноводный $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ лазер, который излучал на линии $9\text{P}(20)$ ($\nu = 1068,94 \text{ см}^{-1}$), мощность $P_0 = 1$ Вт. Использование зеркального обтюратора вместо обычного в конфигурациях *HR* (резонатор Гельмгольца) и *DHR* позволяет использовать полную мощность лазера, т.к. попеременно облучаются оба акустических резонатора *DHR*, что удваивает полезный сигнал с микрофонов детектора. Авторы работы [70] считают, что зеркальный отражатель (см. рисунок 1.13) наряду с плавно перестраиваемыми маломощными диодными лазерами будет очень привлекательным. Исследование чувствительности детектора конфигурации *DHR* с зеркальным прерывателем при пониженном давлении показало, что ОА чувствительность увеличивается за счет увеличения чувствительности микрофона, а акустическая добротность *DHR* составляет $Q > 4$ отн. ед. в интервале давления 100...1000 мбар. Также авторы работы [70] отмечают, что метод расчета эквивалентной электрической цепи оказался очень эффективным методом для изучения акустических резонансов и описания характеристик *HR* и *DHR* с экспериментальной точностью во всех случаях.

20) В монографии [29] (Пономарев, Агеев и др.; 2000) представлены обобщенные и систематизированные оригинальные результаты по развитию методов и техники лазерной ОА спектроскопии межмолекулярных взаимодействий, полученные сотрудниками Института оптики атмосферы СО РАН (г. Томск) за период ~1990–2000 гг. Применение ОА метода в спектроскопии межмолекулярных взаимодействий в газах позволило исследовать поведение контуров спектральных линий, уширенных столкновениями с атомами и молекулами, релаксацию селективно возбужденных колебательных состояний, химические и фотохимические реакции в газах, газообмен биосистем с атмосферой. В монографии дан обзор методов

увеличения чувствительности ОА спектрометров и газоанализаторов. Последовательно рассмотрены обратные задачи линейной и нелинейной ОА спектроскопии контура линии.

21) В работе [71] (Karitanov, Ponomarev, et al.; 2001) представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований чувствительности дифференциального резонатора Гельмгольца (*DHR*) (см. рисунок 1.13) к газу, протекающему через ОАД при пониженном давлении. Измерения чувствительности и предельной чувствительности *DHR* проводились с помощью диодного лазера ближнего ИК диапазона при комнатной температуре. В качестве эталона использована известная линия поглощения паров H_2O ($\nu = 12496,1056 \text{ см}^{-1}$). Измеренное в эксперименте значение чувствительности *DHR* ($S_{DHR} = 600 \dots 1700 \text{ Па} \cdot \text{см}/\text{Вт}$) удовлетворительно согласуется с расчетной величиной ($S \approx 600 \dots 3500 \text{ Па} \cdot \text{см}/\text{Вт}$). Значение предельной чувствительности *DHR*, измеренное экспериментально, составило ($NNEA$) $\approx (3 \dots 5) \times 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$, что обеспечивает измерение концентрации молекул исследуемого газа-маркера на уровне ppb–ppm.

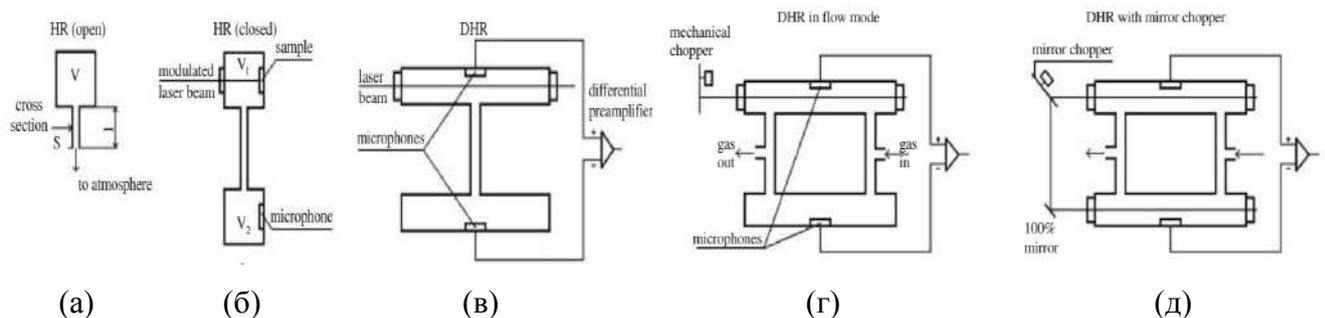


Рисунок 1.14 – Конструкции резонансной акустической ячейки Гельмгольца (из работы [46]): (а) – резонатор Гельмгольца (*HR*), открытый в атмосферу; (б) – *HR* с отдельными камерами для проб и детектирования твердых проб; (в) – дифференциальный резонатор Гельмгольца (*DHR*) с дублированием акустических сигналов и подавлением синфазных акустических шумов; (г) – *DHR* с двумя капиллярами, работающими в режиме прокачки газа; (д) – *DHR* с зеркальным прерывателем и дополнительным дублированием акустических сигналов

22) В работе [46] (Song, Cha, et al.; 2002) подводятся итоги теоретических и экспериментальных исследований и разработки многоцелевого дифференциального резонансного ОА детектора Гельмгольца (*DHR*) и его применения в спектроскопии высокого разрешения молекулярных газов и газовом анализе с диодным лазером комнатной температуры в ближней ИК области. Проведена серия экспериментов и численный анализ чувствительности *DHR* для обоих типов (однопроходных и многопроходных) детекторов в широком диапазоне давлений $0,1 \dots 101 \text{ кПа}$, в том числе в режиме протекания газа через *DHR*. Описаны аппаратная и электронная схемы *DHR* для диодных лазерных спектрометров и газоанализаторов. Рассмотрены различные варианты построения резонаторов Гельмгольца (см. рисунок 1.14).

Получена предельная чувствительность ($NNEA$) $\approx (1 \dots 5) \times 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ для однопроходной ячейки DHR , которая может быть увеличена до значения $3 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ для многопроходной модели ячейки DHR . Такой уровень чувствительности обеспечивает регистрацию слабых спектров поглощения парниковых и загрязняющих газов, а также детальное изучение трансформации формы отдельных спектральных линий под действием давления или температуры. Предельную обнаруживаемую концентрацию на уровне ppb–ppm для различных газов в спектральном диапазоне $\lambda = 0,7 \dots 2,0$ мкм могут обеспечить ОА- DRH -газоанализаторы с перестраиваемыми диодными лазерами со средней мощностью $5 \dots 10$ мВт.

1.5 Использование резонансных дифференциальных ОАД

В 1999 г. А. Миклош и др. [72] предложил инновационную схему резонансного дифференциального ОАД (см. рисунок 1.15). Этот резонансный дифференциальный детектор имеет два параллельных продольных акустических резонатора длиной $L_a = \lambda_a/2$ (где λ_a – акустическая длина волны на низшей резонансной частоте ОАД), разделенных тонкой перегородкой, и две цилиндрические буферные полости длиной $L_b = \lambda_a/4$, расположенные по концам акустических резонаторов. Оригинальная конструкция дифференциального ОАД (схема Миклоша [72]) имеет ряд недостатков, которые позже были устранены соискателем в модернизированной версии резонансного дифференциального ОАД с малой длиной буферных полостей, сравнимой с диаметром акустических резонаторов детектора (конфигурация $ОАД-90$; см. раздел 2.8, рисунок 2.22) (см. наши работы [А05, А19]). Этот вариант резонансного дифференциального детектора с малой длиной буферных полостей стал широко использоваться в лазерных ОА-газоанализаторах различными группами исследователей в мире [73–77].

23) В работе [72] (Miklós, Hess, et al.; 1999 г.) предложена оригинальная конструкция резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша, см. рисунок 1.15), который состоит из двух параллельных продольных акустических резонаторов ($\text{Ø}5,5 \times 40$ мм), которые расположены между двумя цилиндрическими буферными полостями (длиной по 20 мм) и разделены тонкой перегородкой. Отметим, что в основе «схемы Миклоша» лежит схема продольного резонансного ОАД (схема Харрена, см. рисунок 1.9).

При использовании резонансного дифференциального ОАД пучок излучения диодного лазера ($\lambda = 1,53$ мкм) облучал только один из акустических резонаторов детектора. Авторы работы [72] утверждают, что в этом случае ОА сигнал возникает только в одном облучаемом акустическом резонаторе дифференциального ОАД. В середине каждого акустического резонатора дифференциального ОАД на стенках установлены микрофоны (*Knowles*), сигналы которых усиливались дифференциальным усилителем. Оба микрофона имеют одинаковую чувствительность вблизи низшей резонансной частоты дифференциального ОАД $f_1 = 4$ кГц. Таким образом, все шумовые компоненты, которые когерентны в двух акустических резонаторах дифференциального ОАД, эффективно подавляются. Во всех экспериментах выбрана скорость потока воздуха 0,3 л/мин (ламинарный бесшумный поток), при этом время отклика системы составляло не более 0,4 с. Данная конструкция дифференциального ОАД обеспечивает хорошее подавление электрического шума и обладает чувствительностью 300 ppb NH₃. Наименьшая детектируемая концентрация составила 1 ppmV NH₃.

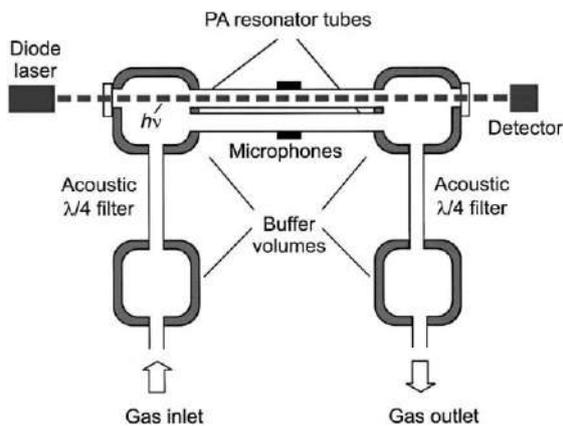


Рисунок 1.15 – Конструкция резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша) (из работ [33, 72])

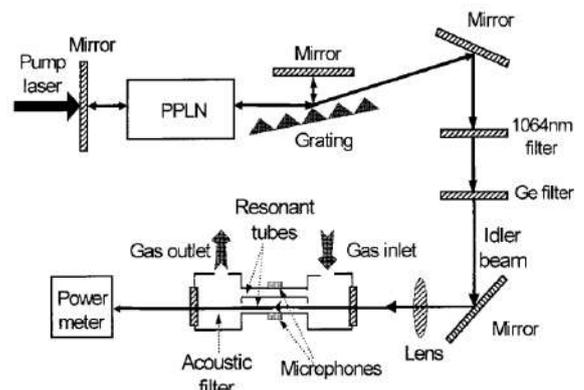


Рисунок 1.16 – Схема ОА-газоанализатора на основе перестраиваемого ПГС с дифракционной решеткой (конфигурация GIOPO) и резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша) (из работы [52])

24) В работе [33] (Miklós, et al.; 2001) дан широкий обзор применения различных конфигураций резонансных ОАД (см. рисунок 1.1). Авторы работы [33] обсудили фундаментальные свойства этих типов резонансных ОАД. Подробно рассмотрены теоретические и практические аспекты высоко- и низкочастотных акустических резонаторов, характеристики имеющихся лазерных источников. В обзоре детально рассмотрены шумовые характеристики разных детекторов. Описана конструкция резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша, см. рисунок 1.15), ее преимущества перед продольным резонансным ОАД (схема Харрена, см. рисунок 1.9). Авторы работы [33] утверждают, что использование резонансного дифференциального ОАД позволяет эффективно подавить шумы прокачки воздуха через

детектор. Чувствительность описанной конструкции резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша) достигает значения $\alpha_{\min} = 1 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт}^{-1}$ при детектировании метана, этилена и аммиака.

25) В работе [52] (Miklós, Lim, et al.; 2002) проведены измерения концентраций метана в окружающем воздухе с помощью ОА-системы (см. рисунок 1.16). Импульсный ПГС на MgO:PPLN структуре ($\lambda \approx 3,3 \text{ мкм}$), работающей в оптическом резонаторе с дифракционной решеткой скользящего падения (конфигурация *GIPOPO*), использован для чувствительного и точного измерения следовых количеств метана в азоте методом ОА спектроскопии с резонансным дифференциальным ОАД (схема Миклоша, см. рисунок 1.15). С помощью этого прибора продемонстрировано измерение на месте концентрации метана в окружающем воздухе в атмосферных условиях. Чувствительность ОА системы $\sim 1,2 \text{ ppbV CH}_4$ получена при прямых калибровочных измерениях без экстраполяции.

26) В работе [78] (Silva, Miklós, et al.; 2006) для чувствительного обнаружения примеси N_2O в воздухе авторы использовали ОА спектроскопию в комбинации с импульсным ПГС ($\lambda = 2,76 \dots 2,91 \text{ мкм}$), где присутствуют линии поглощения CO_2 и паров воды. Для снижения фоновой концентрации CO_2 и паров воды до уровня нескольких ppbV использованы три химических фильтра из KOH , CaCl_2 и P_2O_5 . Авторы использовали ранее разработанный резонансный дифференциальный ОАД (схема Миклоша, см. рисунок 1.15). Частота повторения импульсов лазера накачки ($\lambda_p = 1064 \text{ нм}$) равна низшей резонансной частоте дифференциального ОАД (около 4 кГц). Получена пороговая чувствительность $n_{\min} = 15 \text{ ppbV N}_2\text{O}$.

27) В работе [44] (Kapitanov, Ponomarev, et al.; 2007) авторы описали аппаратное и программное обеспечение высокочувствительного двухканального ОА спектрометра с диодным лазером ближнего ИК диапазона с внешним резонатором ($\nu = 6040 \dots 6300 \text{ см}^{-1}$; $P_0 = 3 \dots 7 \text{ мВт}$; ширина линии генерации $\sim 10 \text{ МГц}$). В спектрометре использована новая конструкция резонансного дифференциального ОАД в виде акустического резонатора кольцевого типа (схема Капитанова, см. рисунок 1.17). Кольцевой резонансный ОАД состоит из двух близко расположенных акустических резонаторов ($\text{Ø}6 \times 120 \text{ мм}$), концы которых соединены между собой двумя полостями, образованными путем удаления фрезеровкой перегородки между акустическими резонаторами на глубину 7,5 мм. В середине обоих акустических резонаторов установлены по электретному микрофону. С торцов кольцевой резонансный ОАД закрыт прозрачными окнами. Авторы работы [44] утверждают, что в кольцевом резонансном ОАД (схема Капитанова) на низшей резонансной частоте пучности колебаний давления расположены

в середине каждого акустического резонатора (в противофазе), а узлы колебаний давления – рядом с окнами (см. рисунок 1.17). Сигналы с микрофонов кольцевого ОАД подключены к дифференциальному усилителю, что позволяет производить удвоение полезного ОА сигнала и вычитание внешнего акустического шума. Авторы работы [44] также утверждают, что расположение узлов колебаний давления рядом с окнами способствует подавлению фонового сигнала, вызванного поглощением излучения окнами. В эксперименте получена предельная чувствительность кольцевого резонансного ОАД ($NNEA$) = $4,2 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ при мощности излучения диодного лазера $P_0 = 5 \text{ мВт}$.

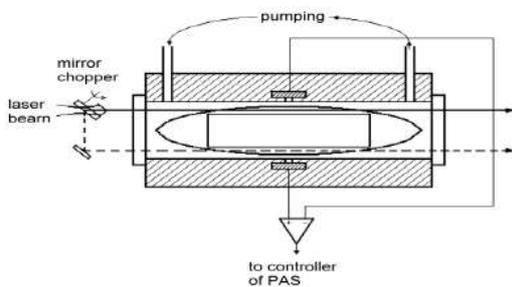


Рисунок 1.17 – Конструкция резонансного дифференциального ОАД кольцевого типа (схема Капитанова) (из работы [44])

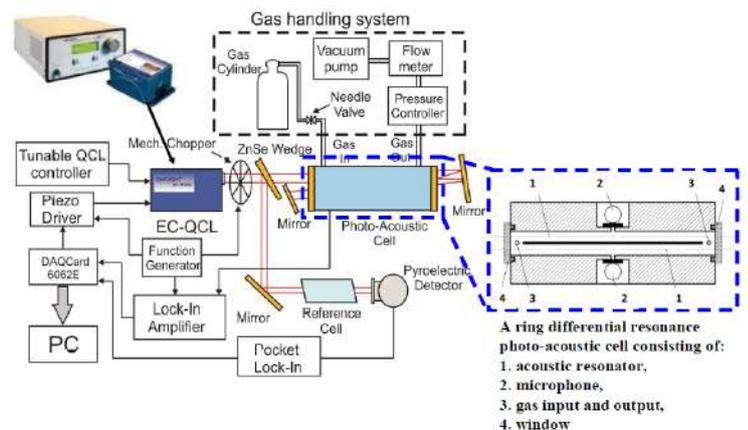


Рисунок 1.18 – Схема лазерного ОА-газоанализатора для измерения концентрации NH_3 в атмосфере крупного промышленного центра (из работы [79])

28) В работе [79] (Gong, Lewicki, Tittel, et al.; 2011) описаны эксперименты по измерению концентрации NH_3 в атмосфере крупного промышленного центра (г. Хьюстон, США; февраль-март и август-сентябрь 2010 г.) с помощью лазерного ОА-газоанализатора (см. рисунок 1.18), установленного на крыше высотного здания. Измерения проводились с помощью датчика на основе ККЛ с внешним резонатором ($EC-QCL$; $\lambda = 10,4 \text{ мкм}$; $P_0 = 72 \text{ мВт}$) с использованием резонансного дифференциального ОАД (конфигурация $ОАД-90$, низшая резонансная частота $f_1 \approx 1800 \text{ Гц}$). Амплитудная модуляция лазерного пучка производилась механическим прерывателем на низшей резонансной частоте измерительного ОАД. Измеренная в эксперименте концентрация NH_3 в воздухе колебалась зимой от 0,1 до 8,7 ppb со средним значением $(2,4 \pm 1,2) \text{ ppb}$ и летом от 0,2 до 27,1 ppb со средним значением $(3,1 \pm 2,9) \text{ ppb}$. Было обнаружено, что автомобили вносят основной вклад в повышение уровня примеси аммиака в воздухе в утренние часы пик зимой.

29) В работе [80] (Rocha, Stiel, et al.; 2010) авторы сравнили два ОА-газоанализатора, в одном из которых в качестве источника излучения использован CO_2 лазер в комбинации с

продольным резонансным ОАД (схема Харрена, см. рисунок 1.9), в другом – ККЛ в комбинации с резонансным дифференциальным ОАД (схема Миклоша, см. рисунок 1.15). Оба устройства разработаны для детектирования малых примесей SF₆. В первом случае использован продольный резонансный ОАД (акустический резонатор Ø18 × 67 мм; $f_1 = 2400$ Гц). Непрерывный перестраиваемый CO₂ лазер ($\lambda = 9,2 \dots 10,6$ мкм) на линии 10P(14) обеспечивал мощность 1,9 Вт. В ходе эксперимента начальная концентрация SF₆ (5 ppmV) разбавлялась чистым азотом до пороговых концентраций. Наименьшая измеренная концентрация составляла 20 ppbV SF₆.

Во втором случае использован резонансный дифференциальный ОАД (размеры акустических резонаторов Ø5,5 × 40 мм) и импульсный ККЛ ($\lambda = 10,51 \dots 10,56$ мкм) при мощности $P_0 = 3,7$ мВт. Наименьшая измеренная концентрация составила 50 ppbv SF₆. Авторы работы [80] показали, что ОА-газоанализатор с CO₂ лазером оказался более чувствительным. Однако было установлено, что использование резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша) обеспечило уровень шумов в ~100 раз меньше по сравнению с продольным резонансным ОАД (схема Харрена).

30) В работе [81] (Rocha, Sthel, et al.; 2012) авторы представили лазерное ОА-устройство для детектирования примеси CH₄, которое состояло из ККЛ ($\lambda = 7,67 \dots 7,71$ мкм; $f_{PRF} = 400$ кГц; $t_{имп} = 50$ нс) и резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша, см. рисунок 1.15). На длине волны излучения ККЛ $\lambda = 7,68$ мкм (пик поглощения CH₄) мощность излучения достигала $P_0 = 2$ мВт. В ходе эксперимента поток анализируемого газа проходил через оба акустических резонатора дифференциального ОАД. Авторы работы [81] утверждают, что шум и фоновый сигнал фиксируются микрофонами в обоих акустических резонаторах дифференциального ОАД. Однако (по мнению авторов) только один микрофон, расположенный в облучаемом акустическом резонаторе детектора, фиксирует колебания давления, вызванные поглощением модулированного излучения лазера (оптико-акустический сигнал). Наименьшая измеренная концентрация составила 45 ppbV CH₄ в азоте.

31) В работе [73] (Zheng, Dong, Wu, et al.; 2017) описан ОА модуль для обнаружения метана, который разработан путем объединения нового межзонного каскадного светоизлучающего диода (ICLED) ($\lambda = 3,2$ мкм; $P_0 \approx 0,7$ мВт) с резонансным дифференциальным ОАД (конфигурация ОАД-90; низшая резонансная частота $f_1 = 1799$ Гц). ICLED имел 22 каскадное межзонное активное ядро. Для увеличения длины поглощения газа в ОАД авторы использовали вогнутый отражатель с алюминиевым покрытием, который расположен позади резонансного дифференциального ОАД (см. рисунок 1.19). Сборка ICLED в композиции с резонансным дифференциальным ОАД и обратным отражателем привела к созданию надежного

и портативного ОА модуля без каких-либо движущихся частей. Достигнут предел обнаружения (1σ) = 3,6 ppmV CH₄ при времени интегрирования 1 с.

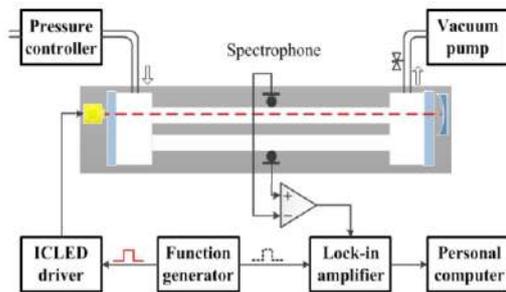


Рисунок 1.19 – Устройство ОА модуля для детектирования метана на основе резонансного дифференциального детектора (из работы [73])

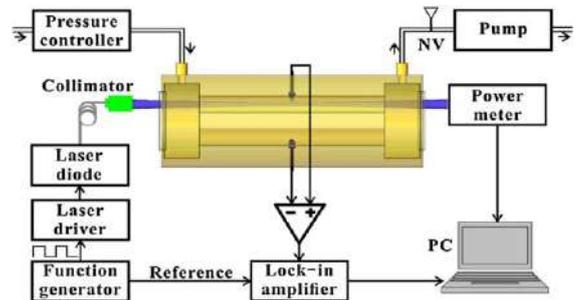


Рисунок 1.20 – Схема сенсорной ОА системы на основе резонансного дифференциального ОАД и мощного синего диодного лазера ($\lambda = 447$ нм) для детектирования NO₂ (из работы [74])

32) В работе [74] (Yin, Dong, Wu, et al.; 2017) описана разработка высокочувствительного ОА датчика для обнаружения NO₂ на уровне менее 1 ppb (см. рисунок 1.20). В качестве источника излучения использован мощный непрерывный многомодовый диодный лазер ($\lambda = 447$ нм; $P_0 = 3,5$ Вт). Для согласования с несовершенным лазерным пучком и уменьшения внешнего акустического и электромагнитного шума использован резонансный дифференциальный ОАД (конфигурация *ОАД-90*; $f_1 = 1752$ Гц). Мощность диодного лазера, расход газа и давление датчика оптимизированы, в результате чего создана ОА система детектирования NO₂ с пределом обнаружения (1σ) ≈ 54 pptV при времени усреднения 1 с и превосходным линейным динамическим диапазоном более трех порядков. Достигнута величина параметра ($NNEA$) = $1,583 \times 10^{-9}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2}.

33) В работе [75] (Yin, Dong, Wu, et al.; 2017) описана разработка компактного ОА датчика SO₂ с пороговой чувствительностью на уровне ~ 100 ppb для обнаружения разложения SF₆ в электроэнергетических системах (см. рисунок 1.21). На основе результатов спектральной селекции линий поглощения SO₂ разработан малогабаритный твердотельный лазер с диодной накачкой УФ-диапазона ($\lambda = 303,6$ нм; $P_0 = 5$ мВт). В качестве детектора использован резонансный дифференциальный ОАД (конфигурация *ОАД-90*; низшая резонансная частота в азоте $f_1 = 1783$ Гц; в SF₆ $f_1^* = 683,6$ Гц). В экспериментах достигнут предел обнаружения (1σ) = 74 ppbV SO₂ при времени интегрирования 1 с, нормированный параметр ($NNEA$) = $1,15 \times 10^{-9}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2}.

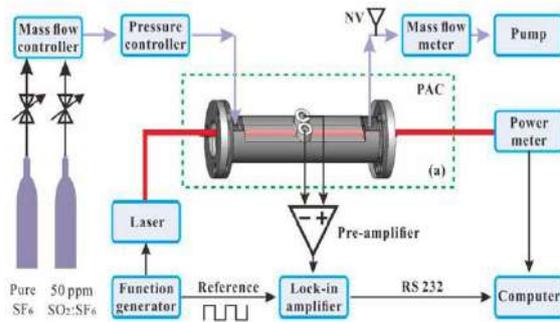


Рисунок 1.21 – Схема ОА датчика на основе резонансного дифференциального ОАД для измерения следовых концентраций SO_2 в присутствии буферного газа SF_6 (из работы [75])

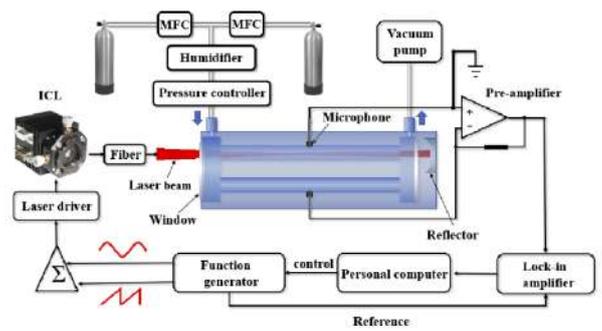


Рисунок 1.22 – Экспериментальная установка ОА-системы зондирования CH_4 : *ICL* – межзонный каскадный лазер; *MFC* – ротаметр (из работы [77])

34) В работе [76] (Yin, Wu, Dong, et al.; 2020) описана разработка чувствительной ОА сенсорной системы для обнаружения SO_2 на уровне единиц ppb. В составе ОА системы использован непрерывный ККЛ ($\lambda = 7,41$ мкм; $P_0 \approx 30$ мВт; мода TEM_{00}) с внешним резонатором и дифракционной решеткой. Длина волны излучения ККЛ попадает на пик линии поглощения SO_2 . Модуляция пучка излучения (по мощности) производилась механическим обтюратором. В качестве детектора использован резонансный дифференциальный ОАД (конфигурация *ОАД-90*), который содержал два параллельных акустических резонатора $\text{Ø}8 \times 90$ мм; низшая резонансная частота $f_1(\text{air}) = 1780$ Гц. Скорость прокачки газа через дифференциальный ОАД составляла до 1,2 л/мин. Экспериментально измерен предел обнаружения данной ОА системы (1σ) = 2,45 ppb SO_2 (время интегрирования 1 с), соответствующий нормированному значению параметра ($NNEA$) = $3,32 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$, который достигнут после принятия мер по подавлению эффекта адсорбции-десорбции.

35) В работе [77] (Zheng, Liu, Lin, et al.; 2020) сообщается о высокочувствительном и надежном датчике CH_4 на основе межзонного каскадного лазера (*ICL*) ($\lambda = 3,3$ мкм; $P_0 = 9,6$ мВт) и малозумящего резонансного дифференциального ОАД (конфигурация *ОАД-90*) (см. рисунок 1.22). Детектор содержит два акустических резонатора $\text{Ø}8 \times 90$ мм, две буферные полости $\text{Ø}20 \times 10$ мм, низшая резонансная частота $f_1 \sim 1800$ Гц. Длина волны излучения *ICL* попадает на пик основной линии поглощения CH_4 ($\nu = 2988,795 \text{ см}^{-1}$). Позади дифференциального ОАД установлен вогнутый отражатель, который обеспечивает два прохода лазерного пучка через детектор (аналогично оптической схеме на рисунке 1.19). Авторы работы [77] утверждают, что двухпроходная и дифференциальная конструкция ОАД эффективно увеличили амплитуду ОА сигнала и уменьшили его фоновый шум. Частота излучения лазера перестраивалась током в диапазоне $2988,62 \dots 2988,98 \text{ см}^{-1}$, чтобы охватить выбранную линию поглощения CH_4 .

При мощности возбуждения $P_0 = 9,6$ мВт и полосе детектирования $\Delta f = 0,25$ Гц достигнута величина нормализованного параметра ($NNEA$) = $1,23 \times 10^{-9}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2}. Авторы работы [77] заметили, что это значение параметра $NNEA$ оказалось примерно в 2,35 раза лучше, чем у аналогичного *QEPAS*-датчика метана ($NNEA = 2,9 \times 10^{-9}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2}) [82]. Данное улучшение величины параметра $NNEA$ авторы работы [77] объясняют низким уровнем шума резонансного дифференциального ОАД (детектор *ОАД-90*) и почти двукратным увеличением ОА сигнала, вызванным двойным оптическим проходом лазерного пучка через детектор. При времени интегрирования 90 с достигнут предел обнаружения (1σ) = 0,6 ppb CH₄.

1.6 Использование кварцевых камертонов (технология *QEPAS*)

В 2002 г. предложена инновационная схема ОА-газоанализатора с использованием кварцевого камертона (*QTF*) вместо традиционного резонансного ОАД с микрофоном. Эта технология получила название *QEPAS* (*Quartz-Enhanced Photo-Acoustic Spectroscopy*) и широко используется для проведения лазерного ОА-газоанализа.

36) В работе [83] (Kosterev, Bakhirkin, et al.; 2002) впервые описан новый перспективный подход к регистрации слабого ОА сигнала в газовой среде. Вместо заполненного газом акустического резонатора звуковая энергия аккумулируется в высокодобротном кристаллическом элементе (малогабаритном кварцевом камертоне; см. рисунок 1.23). Авторы работы [83] провели ряд экспериментов по исследованию ОА системы с использованием камертона кварцевых часов ($f_0 = 32768$ Гц) в качестве аналога ОАД. Достигнута чувствительность детектирования ($NNEA$) = $1,2 \times 10^{-7}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2}. Авторы обсуждают возможные дальнейшие разработки и приложения этой новой техники с применением кварцевых камертонов.

37) В работе [84] (Kosterev, Tittel, et al.; 2005) подробно описан недавно внедренный подход к ОА детектированию газовых примесей с использованием кварцевого камертона в качестве резонансного акустического преобразователя (см. рисунок 1.23). Схема газового сенсора на базе *QEPAS* представлена на рисунке 1.24. Исследования *QEPAS* сенсора проводились с использованием метода модуляции длины волны и $2f$ -детектирования, который подавляет фон, исходящий от спектрально неселективных поглотителей. Лазерный луч фокусируется между

зубцами кварцевого камертона (зазор ~ 300 мкм, что требует достаточно высокого качества пучка лазера), а его длина волны модулируется с частотой $f_m = f_0/2$, где f_0 – резонансная частота кварцевого камертона. Преимущества *QEPAS* метода по сравнению с обычной резонансной ОА спектроскопией (по мнению авторов) включают невосприимчивость *QEPAS* датчика к акустическим шумам окружающей среды, простую конструкцию модуля обнаружения поглощения и его способность анализировать пробы газа объемом менее 1 мм^3 .

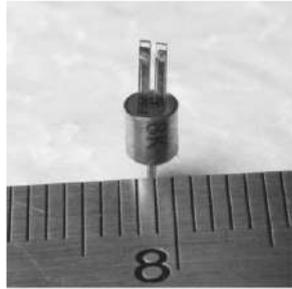


Рисунок 1.23 – Фотография типичного кварцевого камертона от наручных часов, использованного в первых образцах *QEPAS* датчиков газа [83–85]

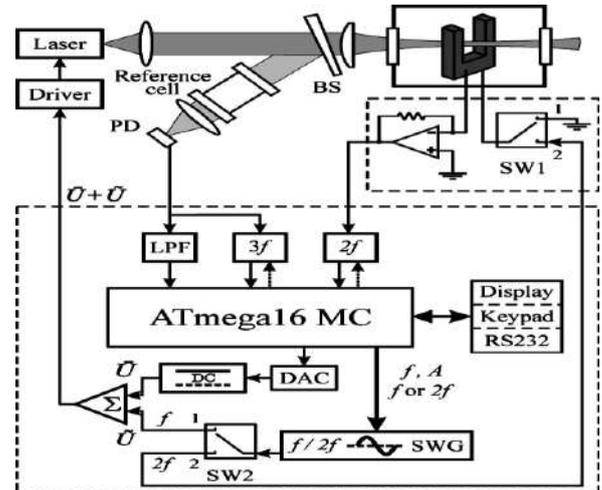


Рисунок 1.24 – Схема газового сенсора на базе *QEPAS* (из работы [84])

В работе [84] проанализированы источники шума и свойства кварцевого камертона в зависимости от давления, температуры и химического состава проб газа. Обобщены ранее опубликованные результаты для обнаружения химических газов на основе *QEPAS*. Достигнутая чувствительность ($NNEA$) = $5,43 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ сравнивается с недавно опубликованными результатами ОА зондирования газа другими исследовательскими группами.

Представлено экспериментальное исследование долговременной стабильности датчика NH_3 на основе *QEPAS*. Результаты этого исследования показывают, что датчик демонстрирует очень низкий дрейф, что позволяет усреднять данные за 0,3 часа непрерывных измерений концентрации. Описана архитектура и практическая реализация автономной электроники контроллера *QEPAS*-датчика, а также будущие разработки ОА техники *QEPAS*.

38) В работе [85] (Kosterev, Bakhirkin, et al.; 2008) описан *QEPAS*-датчик следовых концентраций газов на основе ОА спектроскопии с кварцевым камертоном ($f_0 = 32,768 \text{ кГц}$), который испытан с использованием влажных образцов азота и окружающего воздуха. Исследованы релаксационные процессы при колебательном возбуждении состояния $2\nu_3$ метана (пик поглощения на $\nu_0 = 6057,1 \text{ см}^{-1}$). В работе [85] использован диодный лазер ближнего

ИК диапазона ($\lambda = 1,65$ мкм). Частота излучения лазера плавно сканировалась током вокруг центрального пика поглощения метана с частотой модуляции тока $f_m = (1/2)f_0 = 16,384$ кГц; форма модуляции тока – синусоидальная. При этом за полный период модуляции тока частота излучения лазера (ν) дважды проходила через пик поглощения метана (ν_0). Регистрация поглощения CH_4 проводилась на частоте f_0 . Экспериментально установлено, что эквивалентная шуму концентрация CH_4 составляет $[\text{CH}_4]_{\min} = 66$ ppbV·Вт·Гц^{-1/2}, а величина параметра ($NNEA$) = $2,9 \times 10^{-8}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2}. Авторы работы [85] полагают, что подход *QEPAS* обеспечивает более компактный и легкий датчик и, таким образом, выгоден для приложений, не требующих максимальной чувствительности обнаружения. Например, датчик *QEPAS* может обнаруживать уровни концентрации CH_4 , эквивалентные шуму, равные (1σ) = 0,2 ppmV, при времени сбора данных 1 мин.

39) В работе [43] (Kosterev, Wysocki, et al.; 2008) рассмотрено применение квантово-каскадных лазеров (ККЛ), которые являются практически идеальными источниками излучения среднего ИК диапазона для мониторинга следовых концентраций различных газов. ККЛ могут работать в очень широком спектральном диапазоне от ~3 мкм до ~24 мкм. В данной работе исследовано использование нескольких методов для проведения абсорбционной спектроскопии с излучением ККЛ, в том числе многопроходной абсорбционной спектроскопии, спектроскопии *CRDS*, интегрированной спектроскопии на выходе резонатора (*ICOS*) и ОА спектроскопии с кварцевым камертоном (*QEPAS*).

40) В работе [53] (Spagnolo, Patimisco, et al.; 2012) сообщается о сверхчувствительном спектроскопическом датчике SF_6 на основе ККЛ ($\lambda = 10,54$ мкм; $P_0 = 18$ мВт) и метода *QEPAS* (см. рисунок 1.25). В качестве целевого газа использован SF_6 , имеющий сильную широкую полосу поглощения с центром на $\nu_0 = 947,9$ см⁻¹. Авторы разработали коллимационную оптику для создания лазерного луча со значительно уменьшенным размером перетяжки, чтобы предотвратить засветку кварцевого камертона и трубок микрорезонатора. Минимальная чувствительность обнаружения данной ОА системы составила (1σ) = 50 ppt SF_6 при времени интегрирования 1 с, что соответствует величине нормированного параметра ($NNEA$) = $2,7 \times 10^{-10}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2}.

41) В работе [86] (Sampaolo, Patimisco, et al.; 2016) сообщается о реализации, проверке работоспособности и тестировании оптического датчика утечки газа SF_6 на основе *QEPAS* метода. В работе использован ККЛ среднего ИК диапазона ($\lambda = 10,56$ мкм; $P_0 = 25$ мВт). Длина волны излучения ККЛ попадает на пик сильной широкой полосы поглощения SF_6

($\nu_0 = 947,43 \text{ см}^{-1}$). Сигнал *QEPAS* датчика измерялся при различных уровнях концентрации SF_6 в диапазоне от 132 ppb до 10 ppm. Минимальная обнаруживаемая концентрация *QEPAS* датчика составила $(1\sigma) = 2,75 \text{ ppb SF}_6$ при времени интегрирования 1 с, что соответствует чувствительности детектирования потока утечки $\text{SF}_6 \sim 10^{-9} \text{ атм} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ($\sim 10^{-9} \text{ Вт}$).

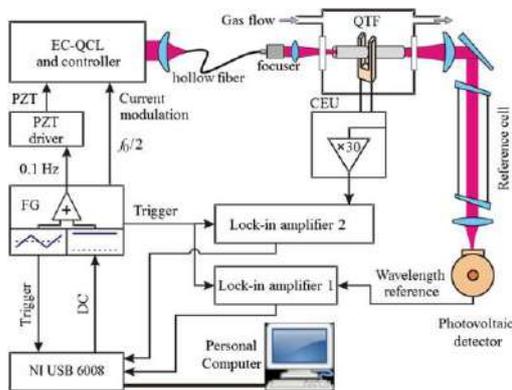


Рисунок 1.25 – Схема экспериментальной установки при использовании ККЛ и *QEPAS* технологии для детектирования SF_6 (из работы [53])

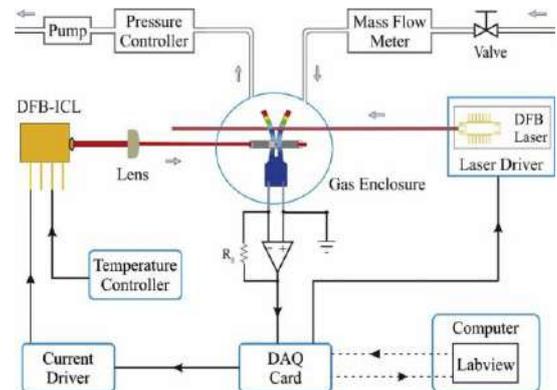


Рисунок 1.26 – Схема *QEPAS* датчика CH_4 с самокалибровкой *V-T* релаксации (из работы [82])

42) В работе [82] (Wu, Dong, Yin, et al.; 2019) разработан *QEPAS* датчик CH_4 на основе одновременной работы в основной моде ($f_1 = 2868 \text{ Гц}$) и моде 1-го обертона ($f_2 = 17,741 \text{ кГц}$) колебаний самодельного кварцевого камертона с длиной ножек 17 мм (см. рисунок 1.26). Расстояние 7,5 мм между положениями двух пучностей для разных мод колебаний (f_1 и f_2) позволяет размещать два лазерных луча для обнаружения сигналов кварцевого камертона, таким образом реализуя *QEPAS* датчик с двумя газами. Основной колебательный канал (f_1) использован для обнаружения паров H_2O ($\lambda_1 = 1,368 \text{ мкм}$; $P_1 = 11,3 \text{ мВт}$), а первый обертоновый колебательный канал (f_2) использован для мониторинга CH_4 ($\lambda_2 = 3,3 \text{ мкм}$; $P_2 = 5,2 \text{ мВт}$). Измеренное значение нормализованного параметра ($NNEA$) = $2,9 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ для обнаружения CH_4 аналогично ранее опубликованным результатам для систем обнаружения метана на основе *QEPAS* датчика, но влияние H_2O на *V-T* релаксацию CH_4 было устранено.

43) В обзоре [34] (Patimisco, Spagnolo; 2021) рассмотрены основные принципы лазерной ОА спектроскопии с обсуждением фотоиндуцированной генерации акустических волн и их обнаружения. ОА спектроскопия с кварцевым камертоном (*QTF*) подробно представлена как усовершенствование традиционной ОА системы на основе микрофона. *QEPAS* технология не требует оптического детектора, требует очень малых объемов, не зависит от длины волны лазера и невосприимчива к шуму окружающей среды. Обсуждение охватывает несколько аспектов резонансных свойств *QTF*, касающихся изгибных мод, процессов диссипации и добротности.

Выделяются и обсуждаются основные преимущества, достижимые за счет использования самодельных *QTF* для *QEPAS* детектирования и новых подходов, таких как возбуждение обертоновых мод. Наконец, рассмотрены наиболее эффективные датчики *QEPAS* для реальных приложений. Мониторинг окружающей среды (CH_4 , CO и N_2O и др.) и датчик *QEPAS* для обнаружения утечек в газовых системах, а также обнаружение углеводородов в нефтехимической промышленности – вот лишь несколько примеров ОА датчиков *QEPAS*, уже протестированных во внелабораторных условиях. Полученные результаты наглядно демонстрируют потенциал ОА датчиков на базе *QEPAS* технологии.

44) В работе [54] (Menduni, Zifarelli, et al.; 2023) продемонстрирована многокомпонентная сенсорная система, основанная на ОА спектроскопии *QEPAS* для одновременного обнаружения CH_4 ($\nu_1 = 1275,04 \text{ см}^{-1}$), N_2O ($\nu_2 = 1275,49 \text{ см}^{-1}$) и NH_3 ($\nu_3 = 1103,44 \text{ см}^{-1}$) в атмосфере. Система включает в себя два модуля обнаружения (см. рисунок 1.27), каждый из которых оснащен ККЛ в качестве источника излучения и спектрофоном, состоящим из кварцевого камертона (*QTF*), соединенного с акустическими резонаторными трубками. Мощности излучения ККЛ для детектирования CH_4 , N_2O , NH_3 составляли 74, 77 и 59 мВт, соответственно. Система датчиков получилась компактной, легкой и портативной, с компьютерным интерфейсом для удобства работы конечного пользователя. Калибровка проводилась в лабораторных условиях с сертифицированными концентрациями примесей. При времени интегрирования 0,1 с достигнуты пределы обнаружения (1σ) = 28 ppb (для CH_4); 9 ppb (для N_2O); 6 ppb (для NH_3). Поскольку эти пределы обнаружения были значительно ниже естественного содержания трех аналитов в атмосфере, датчик использовался для контроля концентраций CH_4 , N_2O и NH_3 в лабораторном воздухе.

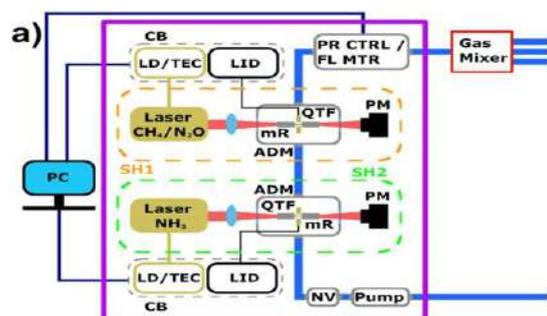


Рисунок 1.27 – Схема многокомпонентной *QEPAS* системы на основе трех ККЛ для детектирования CH_4 , N_2O и NH_3 (из работы [54])

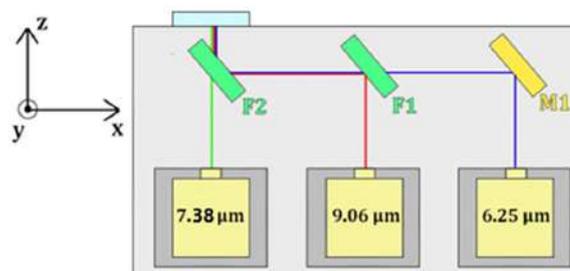


Рисунок 1.28 – Схема модуля излучателей лазерной системы *QEPAS* на основе трех ККЛ для детектирования NO_2 , SO_2 и NH_3 (из работы [55])

45) В работе [55] (Patimisco, Ardito, et al.; 2023) сообщается о многокомпонентной лазерной *QEPAS* системе на основе нескольких ККЛ (*QCL*) для детектирования NO_2 , SO_2 и NH_3 .

Источник излучения состоит из трех различных *DFB-QCL* ($\lambda = 6,25$ мкм; 7,38 мкм; 9,06 мкм; Thorlabs), соединенных с измерительным *QTF*-модулем (кварцевый камертон, $f_0 \approx 12,4$ кГц) с помощью набора дихроичных зеркал (см. рисунок 1.28). Датчик *3-QCL-QEPAS* был протестирован на последовательное обнаружение NO_2 , SO_2 и NH_3 в лабораторных условиях. Чувствительность обнаружения газов NO_2 , SO_2 и NH_3 была достигнута с пределами обнаружения (1σ) = 9 ppb, 9,3 ppb и 2,4 ppb, соответственно (при времени интегрирования 0,1 с). Разработанный датчик *3-QCL-QEPAS* продемонстрировал способность точно определять состав проб газа со средней точностью $>96,6$ %. Компактная сборка *multi-QCL*, а также компактность датчиков *QEPAS* способствуют разработке многокомпонентного датчика *QEPAS* для точного и надежного мониторинга загрязнителей наружного воздуха в режиме реального времени.

1.7 Использование кантилеверных датчиков (технология *CEPAS*)

В 2004 г. в работе [87] (Kauppinen, et al.) для замены традиционных микрофонов, используемых в ОА-ячейках, предложен новый высокочувствительный датчик колебаний давления, представляющий собой микрофон консольного типа (кантилевер) с интерферометрическим измерением смещения язычка датчика (см. рисунок 1.29). Использование подобных ОА-датчиков с кантилеверами получило название «*CEPAS* технология» (*Cantilever Enhanced Photo-Acoustic Spectroscopy*).

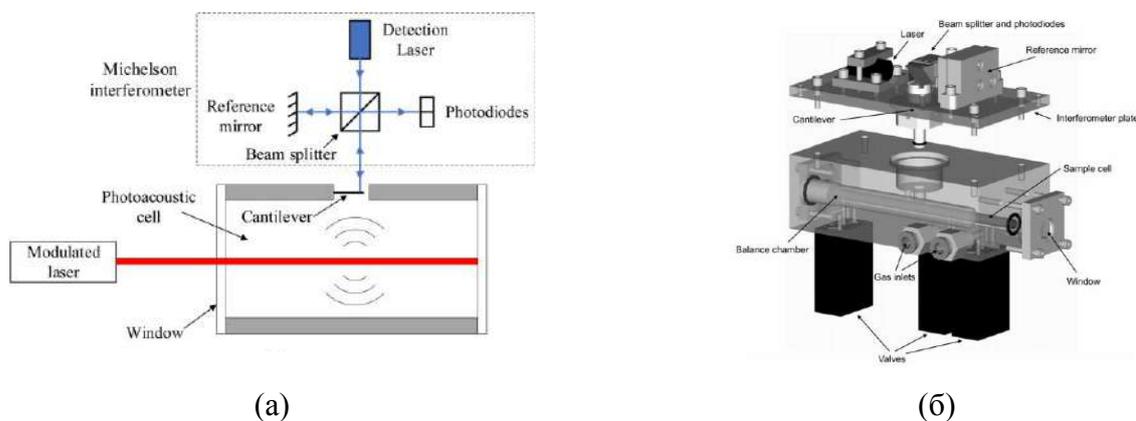


Рисунок 1.29 – (а) – Оптическая схема ОА-ячейки с кантилевером и интерферометром Майкельсона; (б) – Конструкция кантилеверного ОАД (модель *PA-201*; “*Gasera Ltd.*”; Финляндия) (из работы [35])

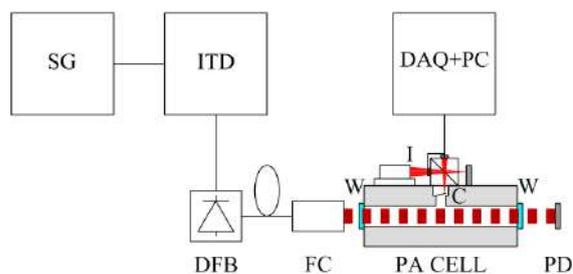


Рисунок 1.30 – Схема установка для OA-измерений (из работы [56]): *SG* – генератор сигналов; *ITD* – контроллер тока и температуры; *DFB* – диодный лазер; *FC* – волоконный коллиматор; *W* – окна CaF_2 ; *I* – интерферометр; *C* – кантилевер; *PD* – детектор мощности

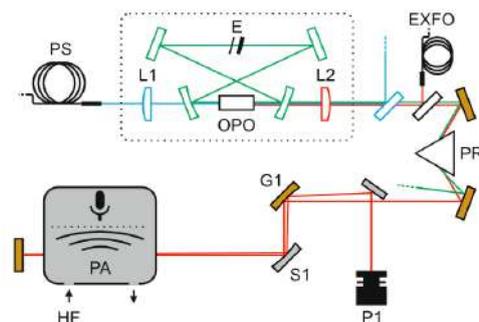


Рисунок 1.31 – Схема экспериментальной установки (из работы [57]): *PS* – источник лазера накачки; *L1*, *L2* – линзы; *E* – эталон; *EXFO* – измеритель длины волн; *PR* – призма; *G1*, *S1* – зеркала; *P1* – измеритель мощности; *PA* – OA анализатор

46) В работе [56] (Koskinen, Fonsen, et al.; 2007) авторы применили OA-систему на основе перестраиваемого *DFB*-диодного лазера ($\lambda = 1572$ нм; $P_0 = 30$ мВт) для обнаружения примеси CO_2 . Колебания давления в измерительной нерезонансной OA-ячейке детектировались с помощью миниатюрного кремниевого кантилевера (на частоте ниже 100 Гц), смещение которого измерялось компактным лазерным интерферометром типа Майкельсона (см. рисунок 1.30). С помощью новой OA-ячейки с кантилеверным датчиком, оптимизированной для лазерных источников, реализована рекордная чувствительность $(NNEA) = 1,7 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ при атмосферном давлении. Результат, полученный в нерезонансном режиме работы OA-ячейки, оказался как минимум в 10 раз лучше, чем в предыдущих аналогичных работах. В случае сильно поглощающих газов в ближнем ИК-диапазоне (например, метан и аммиак), пределы обнаружения можно оценить на уровне единиц и долей ppt. Работа в нерезонансном режиме позволяет использовать данный детектор также в измерениях методом *FTIR*.

47) В работе [57] (Tomberg, Vainio, et al.; 2018) показана способность технологии *CEPAS* достигать уровня чувствительности суб-ppt при обнаружении газовых примесей HF. Комбинация чувствительного *CEPAS*-детектора, стабильного мощного узкополосного ПГС ($\lambda_{\text{id}} = 2476$ нм; $P_0 = 740 \dots 950$ мВт) (см. рисунок 1.31) и высокого значения сечения поглощения HF позволила авторам достичь рекордной величины эквивалентной шуму концентрации $(NEC) = 0,65$ ppt HF путем усреднения в течение 32 минут. При времени усреднения 1 с параметр $(NEC) = 5$ ppt HF. Результатом данной работы (по мнению авторов) является самая низкая концентрация, когда-либо зарегистрированная для *CEPAS* технологии, самая высокая чувствительность, когда-либо зарегистрированная для лазерного метода детектирования, и один из немногих лазерных газоанализаторов, способных обеспечивать чувствительность на уровне единиц и долей ppt.

1.8 Размещение ОАД внутри высокодобротных оптических резонаторов

Для повышения пороговой чувствительности ОА-газоанализаторов некоторые группы исследователей использовали лазеры мощностью ~ 1 Вт и выше. Отметим, что размещение ОА детекторов внутри высокодобротных оптических резонаторов также приводит к значительному повышению мощности лазерного излучения, взаимодействующего с поглощающим газом. Так, например, в работах [45, 50, A18] описаны результаты экспериментов при размещении резонансных ОАД внутри оптического резонатора перестраиваемого CO_2 лазера, когда мощность излучения достигала ~ 100 Вт.

48) В работе [88] (Kachanov, Koulikov, Tittel; 2013) для регистрации малой примеси NH_3 использована резонансная продольная ОА-ячейка без окон (длина 42 мм; $f_1 = 3986$ Гц; $Q \approx 15,5$), помещенная в высокодобротный оптический резонатор, состоящий из трех зеркал (см. рисунок 1.32). Использован широко перестраиваемый ККЛ (*EC-QCL* лазер) с длиной волны $\lambda \approx 10,35$ мкм, которая попадает в полосу поглощения аммиака. Мощность излучения лазера внутри оптического резонатора с ОА ячейкой достигала 9,6 Вт. Отсутствие окон на ОА-ячейке способствовало снижению оптических потерь и повышению добротности оптического резонатора. В результате минимальная детектируемая концентрация аммиака составила $n_{\min} \approx 10$ ppb NH_3 , а величина нормированного параметра поглощения достигла ($NNEA$) = $1,1 \times 10^{-11}$ $\text{см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$.

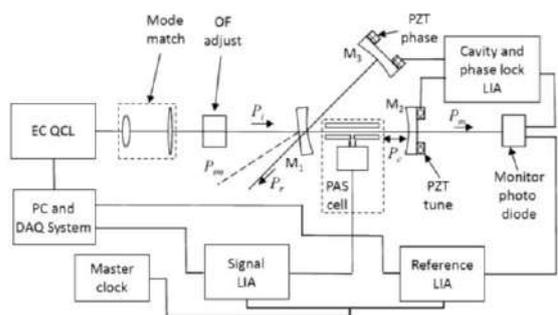


Рисунок 1.32 – Схема экспериментальной установки для детектирования NH_3 с использованием внутрирезонаторной ОА-ячейки без окон (из работы [88])

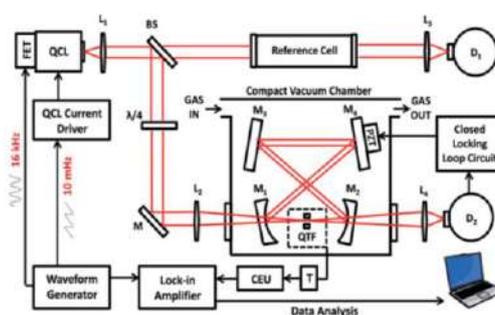


Рисунок 1.33 – Схема экспериментальной установки для детектирования CO_2 с использованием узкополосного ККЛ и внутрирезонаторной ОА-ячейки (из работы [89])

49) В работе [89] (Patimisco, Borri, et al.; 2015) для сверхчувствительного обнаружения CO_2 использовался узкополосный оптический резонатор в виде галстука-бабочки в сочетании с

CW-QCL лазером ($\nu \approx 2311 \text{ см}^{-1}$) и внутрирезонаторным *QEPAS*-датчиком (см. рисунок 1.33). Длина оптического резонатора автоматически подстраивалась в резонанс с частотой излучения лазера. Достигнут коэффициент повышения мощности в ~ 240 раз, что соответствует внутрирезонаторной мощности 0,72 Вт. Минимальный предел обнаружения при времени интегрирования 20 с составил 300 pptV CO_2 при общем давлении газа 50 мбар. Величина нормированного параметра поглощения составила ($NNEA$) = $3,2 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$.

50) В работе [90] (Tomberg, Nieta, et al.; 2019) для детектирования C_2H_2 с помощью диодного *DFB*-лазера ($\lambda = 1530 \text{ нм}$) авторы поместили *CEPAS*-детектор в высокодобротный оптический резонатор (см. рисунок 1.34) для увеличения оптической мощности примерно в 100 раз. Длина оптического резонатора автоматически подстраивалась в резонанс с частотой излучения лазера. В результате в данной работе достигнута величина пороговой чувствительности $n_{\min} = 75 \text{ ppt C}_2\text{H}_2$ (при времени интегрирования 10 с), а также исключительно высокое значение нормированного параметра поглощения ($NNEA$) = $1,75 \times 10^{-12} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$.

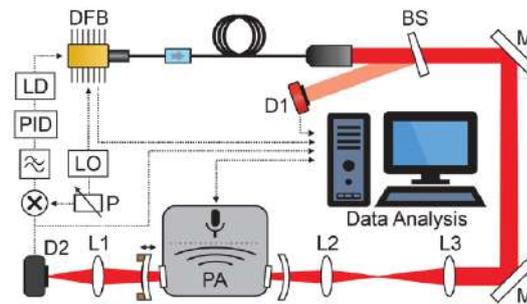


Рисунок 1.34– Схема экспериментальной установки для детектирования C_2H_2 и внутрирезонаторного *CEPAS*-сенсора (из работы [90])

1.9 Заключение

Проведен обзор публикаций по лазерной оптико-акустической спектроскопии за последние $\sim 30 \dots 35$ лет. Показано, что метод ЛОАС является одним из самых чувствительных лазерных методов газоанализа, позволяет проводить измерения в режиме реального времени, в т. ч. в полевых условиях. В среднем ИК диапазоне ($\lambda \approx 2,5 \dots 14 \text{ мкм}$) расположены основные колебательно-вращательные полосы поглощения большинства газовых молекулярных примесей,

интересных для проведения ОА мониторинга. В ближнем ИК диапазоне ($\lambda \approx 1 \dots 2$ мкм) расположены обертоны основных полос поглощения молекулярных газов, которые имеют примерно в 100 раз меньшую интенсивность. Поэтому для построения высокочувствительного ОА-газоанализатора желательно использовать перестраиваемые лазеры среднего ИК диапазона. К таким источникам излучения можно отнести CO_2 лазеры ($\sim 9 \dots 11$ мкм), СО лазеры ($\sim 5 \dots 6,5$ мкм), ПГС ($\sim 2,5 \dots 12$ мкм), ККЛ ($\sim 3 \dots 11$ мкм), а также для *TDLS*-метода диодные лазеры ближнего ИК диапазона ($\sim 1,3 \dots 1,8$ мкм) и др.

Существует множество разнообразных конструкций резонансных ОАД, применение которых направлено на решение главной задачи – повышение чувствительности обнаружения следовых концентраций исследуемых газовых примесей лазерными ОА-газоанализаторами. Одним из ограничительных факторов для повышения чувствительности ОА-газоанализаторов является влияние поглощения лазерного излучения в окнах ОАД, которое приводит к возникновению паразитного ОА сигнала на частоте модуляции лазерного излучения. Для борьбы с этим эффектом вместо амплитудной модуляции (*AM*) часто используется модуляция длины волны излучения (*WM*), а также рассмотрен ряд резонансных ОАД без окон, однако эти детекторы не получили широкого распространения.

В настоящее время наивысшая чувствительность лазерных ОА-газоанализаторов получена в работах, где использованы несколько вариантов резонансных ОАД (или их аналоги):

- продольный резонансный ОАД (схема Харрена, 1990) [45, 50, 51];
- резонансный дифференциальный ОАД (схема Миклоша, 1999) [33, 52, 77, A22, A25];
- использование кварцевых камертонов (технология *QEPAS*, 2002) [53, 54, 83];
- использование кантилеверов (технология *CEPAS*, 2004) [35, 56, 57, 87];
- размещение ОАД внутри высокодобротных оптических резонаторов [45, 50, 88–90].

Отметим, что продольный резонансный ОАД (схема Харрена) и резонансный дифференциальный ОАД (оригинальная схема Миклоша) обладают рядом недостатков, которые рассмотрены в нашей работе [A19]. В результате соискателем разработан и исследован модернизированный вариант резонансного дифференциального ОАД с малой длиной буферных полостей, сравнимой с диаметром акустических резонаторов детектора (конфигурация *ОАД-90*), который свободен от этих недостатков. Ряд исследовательских групп в последнее время стали активно применять этот вариант резонансного дифференциального ОАД в составе своих разработок высокочувствительных ОА-газоанализаторов с использованием различных типов лазеров, излучающих в спектральном диапазоне от 303 нм до ~ 11 мкм [73–77, 91, 92, A10, A22, A25].

Последние ~ 20 лет много работ посвящено исследованию параметров ОА-газоанализаторов, построенных по технологии *QEPAS* с использованием кварцевых

камертонов (*QTF*) вместо традиционных резонансных ОАД, оборудованных микрофонами. *QEPAS*-газоанализаторы показывают высокую чувствительность и малое взаимодействие с внешними акустическими шумами. Однако прямое сравнение величины нормализованного параметра (*NNEA*) показало, что в экспериментах по детектированию примеси метана ($\lambda = 3,3$ мкм) [77] использование резонансного дифференциального ОАД (конфигурация *ОАД-90*) обеспечило более чем в 2 раза лучший результат, чем при использовании *QEPAS*-датчика [82], причем обе экспериментальные работы выполнены одной группой исследователей.

Высокой пороговой чувствительностью обладают также ОА-системы, использующие в измерительных ОА-ячейках вместо традиционных микрофонов миниатюрные кантилеверы с интерферометрическим методом детектирования смещений язычка кантилевера (технология *CEPAS*). При использовании *CEPAS*-датчиков достигнуты рекордные величины эквивалентной шуму концентрации (*NEC*) = 5 ppt HF (при времени усреднения 1 с) [57]. Однако из рассмотренных выше различных вариантов построения высокочувствительных лазерных ОА-газоанализаторов этот вариант датчиков является наиболее сложным и может быть реализован только в лабораторных условиях.

Размещение резонансных ОАД внутри высокодобротных оптических резонаторов приводит к значительному повышению мощности лазерного излучения, взаимодействующего с поглощающим газом. Так, при размещении *CEPAS*-детектора внутри оптического резонатора достигнута исключительно высокая величина нормированного параметра поглощения (*NNEA*) = $1,75 \times 10^{-12}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2} [90]. Однако использование высокодобротных оптических резонаторов требует применения специальной системы автоподстройки длины оптического резонатора в резонанс с частотой лазерного излучения, что можно реализовать в лабораторных условиях.

Таким образом, традиционные резонансные ОАД ввиду своей простоты и надежности имеют определенный потенциал для построения высокочувствительных лазерных ОА-газоанализаторов, пригодных для работы в полевых условиях, в т. ч. для установки на БПЛА. В последнее время широкое использование в различных лабораториях мира резонансного дифференциального ОАД с малой длиной буферных полостей (разработан и реализован соискателем, 2006–2007 гг.) для построения высокочувствительных лазерных ОА-газоанализаторов на основе квантово-каскадных лазеров (и др.) подтверждает этот вывод (см. работы [33, 52, 73–77, 79, 91, 92, A05, A10, A14, A15, A18, A20–A22, A25]).

Глава 2.

ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЗОНАНСНЫХ ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

2.1 Введение

В состав традиционных лазерных ОА-газоанализаторов входят оптико-акустические детекторы различной конструкции, рассмотренные в главе 1. В настоящей главе диссертации проведено сравнительное экспериментальное исследование формирования акустических мод в различных типах резонансных ОАД:

- в резонансном дифференциальном ОАД (схема Миклоша, 1999–2001) [33, 52, 72] с различной длиной буферных полостей (см. рисунок 2.2);
- в резонансном кольцевом ОАД (схема Капитанова, 2003) [44, А04] (см. рисунок 2.11);
- в резонансном продольном ОАД (схема Харрена, 1990) [45, 50] с различной длиной буферных полостей (см. рисунок 2.13);
- в дифференциальном резонаторе Гельмгольца [46, 70, 71] с различной длиной (объемом) полостей (см. рисунок 2.18).

Целью исследования, описанного в данной главе диссертации, является:

- 1) Исследование АЧХ/ФЧХ ряда резонансных ОАД, указанных выше, в области низших резонансных частот этих детекторов при изменении некоторых конструктивных параметров ОАД.
- 2) Исследование процесса формирования резонансных акустических мод вблизи низших резонансных частот в указанных выше резонансных ОАД.
- 3) Сравнительный анализ полученных экспериментальных результатов для разных типов резонансных ОАД.
- 4) Практический выбор наилучшего варианта резонансного ОАД по совокупности параметров для последующего использования его в перспективных разработках лазерных ОА-газоанализаторов.
- 5) Разработка практического алгоритма оперативного определения резонансной частоты ОАД в режиме реального времени.

2.2 Экспериментальная установка

Для исследования параметров резонансных ОАД различных типов, перечисленных в разделе 2.1, все контрольные детекторы были оборудованы рядом микрофонов, установленных в акустических резонаторах исследуемых детекторов и в их буферных полостях, а также малогабаритным пьезоэлектрическим звуковым излучателем. С помощью микрофонов в частотном интервале от 100 до 10 000 Гц были экспериментально сняты амплитудные и фазовые характеристики (АЧХ/ФЧХ) исследуемых резонансных ОАД, затем проведен анализ полученных экспериментальных результатов, сделаны соответствующие выводы [А19].

Схема экспериментальной установки для исследования АЧХ/ФЧХ резонансных ОАД представлена на рисунке 2.1. В состав установки входят: исследуемый резонансный ОАД (*PAD*; *Photo-Acoustic Detector*), оборудованный несколькими микрофонами (*M1–M4*) и малогабаритным звуковым излучателем (*SE*); дифференциальный усилитель (*DA*); многоканальная плата АЦП (*ADC*); контроллер; компьютер (*PC*). Цифровая обработка и отображение измеряемых сигналов производились на компьютере.

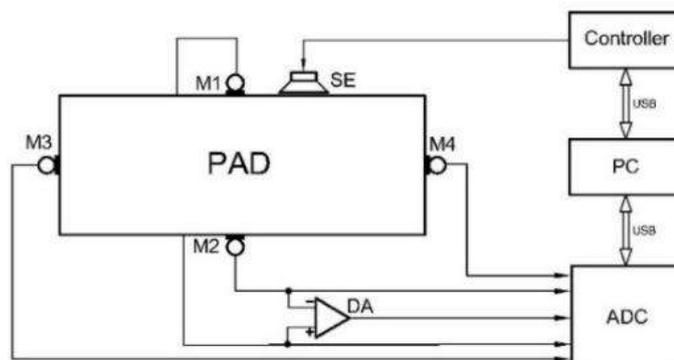


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки: *PAD* – резонансный оптико-акустический детектор; *M1–M4* – микрофоны; *SE* – малогабаритный звуковой излучатель; *DA* – дифференциальный усилитель; *ADC* – аналого-цифровой преобразователь; *PC* – компьютер (ноутбук) (из нашей работы [А19])

Для возбуждения акустических колебаний внутри исследуемого ОАД на встроенный пьезоэлектрический излучатель звука детектора с контроллера подавались прямоугольные электрические импульсы напряжением 5 В (рабочий цикл 50 %). Частота повторения импульсов (f_{PRF}) задавалась управляющей программой «*ILPA*» и плавно менялась в диапазоне $f_{PRF} = 120 \dots 10\,000$ Гц с шагом от 1 до 10 Гц. Электрические сигналы с микрофонов исследуемого ОАД подавались на входы платы многоканального АЦП. При регистрации откликов микрофонов в диапазоне $f_{PRF} = 120 \dots 7000$ Гц частота возбуждения совпадала с

частотой измерения ($f_{\text{изм}} = f_{\text{PRF}}$), а в диапазоне $f_{\text{PRF}} = 600 \dots 10\,000$ Гц частота возбуждения звукового излучателя равнялась 5-й субгармонике частоты измерения (т.е. $f_{\text{изм}} = 5 f_{\text{PRF}}$). Полоса пропускания электронной системы регистрации составляла $\Delta f = 50$ Гц.

В ходе экспериментов были измерены и записаны сигналы с микрофонов исследуемых ОАД, а также отношения этих сигналов и их фазы. При измерении и записи указанных электрических сигналов использованы многоканальная плата АЦП (24 бит; 4 канала) и управляющая программа «*ILPA*», разработанные В.А. Васильевым (ИЛФ СО РАН).

Программа «*ILPA*» осуществляет непрерывный одновременный сбор данных со всех каналов АЦП. По заполнению буфера в памяти информация поступает для дальнейшей обработки. Данные умножаются на синтезированный сигнал гетеродина в комплексном представлении (синфазная и квадратурная компоненты), частота которого соответствует резонансной частоте f_1 , после чего к данным применяется цифровой фильтр Баттерворта низких частот 8-го порядка с задаваемой пользователем полосой пропускания.

Таким образом, осуществляется поканальная квадратурная демодуляция (*I/Q downconvert*) сигналов на основной частоте f_1 . Полученные на этом этапе комплексные данные содержат информацию об амплитуде и фазе сигналов на рабочей частоте f_1 в каждом из каналов АЦП. Далее осуществляется деление данных сигнального канала на данные опорного канала, преобразование в полярную форму представления, усреднение и децимация. В результате из исходного потока данных с частотой 48 кГц формируется выходной сигнал с более низкой частотой дискретизации (по умолчанию 10 Гц), пропорциональный отношению сигналов на основной частоте f_1 в сигнальном и опорном каналах.

2.3 Исследование параметров резонансного дифференциального ОАД

Конструкция резонансного дифференциального ОАД

Миклош и др. [33, 72] предложил инновационную схему резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша, 1999) с двумя параллельными акустическими резонаторами (см. раздел 1.5, рисунок 1.15). В основе резонансного дифференциального ОАД лежит предложенная ранее схема продольного резонансного ОАД с одним акустическим

резонатором (длиной L_a) и двумя буферными полостями по краям (длиной L_b) (схема Харрена, 1990) [45], причем $L_a = 2 L_b$ (см. раздел 1.3, рисунки 1.8, 1.9).

Миклош предложил дополнить схему Харрена вторым акустическим резонатором, расположенным параллельно первому, разделенными тонкой перегородкой. Соотношение длин акустических резонаторов и буферных полостей в оригинальной схеме Миклоша осталось прежним: $L_a = 2 L_b$. При этом подобранные в пару микрофоны резонансного дифференциального ОАД, установленные в середине каждого акустического резонатора детектора, подключаются к дифференциальному усилителю. В этом случае, по мнению Миклоша [33, 72], должно происходить вычитание шумов потока воздуха, возникающих при прокачке газовой пробы через оба акустических резонатора дифференциального ОАД.

В нашем случае конфигурация исследуемого резонансного дифференциального ОАД представляет собой цельнометаллическую моноблочную симметричную конструкцию (см. рисунок 2.2), полностью выполненную из твердого алюминиевого сплава (материал В95). При разработке конструкции данного варианта резонансного дифференциального ОАД были учтены некоторые практические рекомендации из работы [63].

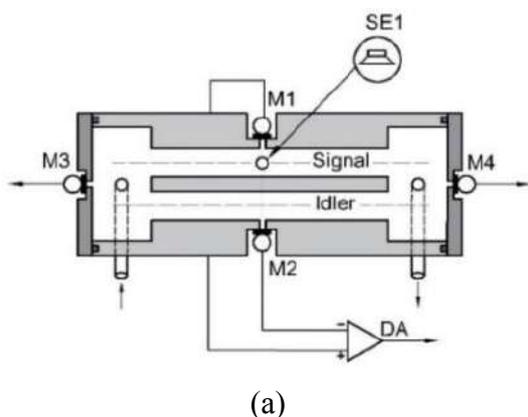


Рисунок 2.2 – Резонансный дифференциальный ОАД: (а) – Схема строения детектора: $M1-M4$ – микрофоны; $SE1$ – малогабаритный пьезоэлектрический излучатель звука; $Signal, Idler$ – акустические резонаторы дифференциального ОАД; DA – дифференциальный усилитель; (б) – Фотография исследуемого образца резонансного дифференциального ОАД

Исследуемый резонансный дифференциальный ОАД имеет два параллельных акустических резонатора размерами $\varnothing 9 \times 90$ мм (где длина акустических резонаторов $L_a = 90$ мм). Концы акустических резонаторов соединены с двумя цилиндрическими буферными полостями размерами $\varnothing 20 \times 8$ мм (где длина буферных полостей $L_b = 8$ мм). Расстояние между осями акустических резонаторов дифференциального ОАД составляет 10 мм. Акустические резонаторы детектора разделены перегородкой толщиной 1 мм. Далее в настоящей главе резонансный дифференциальный ОАД этой конструкции (базовый вариант) будем обозначать как дифференциальной детектор $DPAD-90$ (*Differential Photo-Acoustic Detector*, $L_a = 90$ мм). В

ходе экспериментов длину двух буферных полостей L_b можно было симметрично изменять от 8 до 68 мм с помощью набора удлинительных колец разной ширины. Общая длина дифференциального ОАД варьировалась в диапазоне $L_0 = (L_a + 2L_b) = (106...226)$ мм. Минимальная длина буферных полостей дифференциального детектора *DPAD-90* ($L_b = 8$ мм) сравнима с диаметром акустических резонаторов ($\varnothing 9$ мм).

Открытые торцы буферных полостей ОАД закрыты металлическими фланцами с резиновыми уплотнителями. На фланцах установлены прозрачные окна для прохождения пучка лазерного излучения через ОАД. Вход и выход газа в детектор осуществляется через шланги, которые клеены в отверстия на боковых стенках буферных полостей симметрично относительно обоих акустических резонаторов. В экспериментах были использованы шланги из полиуретана $\varnothing 3 \times 0,5$ мм (внутренний диаметр 2 мм).

В середине каждого акустического резонатора дифференциального детектора *DPAD-90* установлены по одному микрофону ($M1$, $M2$; модель *EM-6050*). Эти микрофоны были предварительно подобраны с разбросом откликов $\sim 1...2$ %. Вспомогательные микрофоны $M3$ и $M4$ (модель *EM-6050*) установлены в центре фланцев, закрывающих буферные полости детектора (см. рисунок 2.2.а). Для возбуждения акустических колебаний внутри детектора *DPAD-90* использовался малогабаритный излучатель звука *SE1* (модель *CPE-171*), расположенный в середине «сигнального» акустического резонатора дифференциального детектора напротив микрофона $M1$.

При работе в составе лазерного ОА-газоанализатора измерительный ОАД обычно заполняется газовой смесью с примесью исследуемого газа-маркера. При этом пучок модулированного по мощности (или волновому числу) лазерного излучения проходит через один из акустических резонаторов (далее – «сигнальный» резонатор) дифференциального ОАД (см. работы [33, 73–77, A04, A05, A14, A18, A20–A22, A25]). Длина волны излучения (λ) попадает в полосу поглощения газа-маркера. Частота повторения импульсов (f_{PRF}) лазерного излучения равна одной из резонансных частот измерительного ОАД.

В результате поглощения молекулами газа-маркера определенной доли энергии лазерных импульсов внутри ОАД возникают колебания давления на частоте следования импульсов лазера f_{PRF} (ОА-эффект), которые регистрируются микрофонами $M1$, $M2$. В условиях слабого поглощения (при $\tau \ll 1$, где τ – оптическая толщина поглощающей среды) и отсутствия насыщения интенсивность колебаний давления внутри ОАД пропорциональна концентрации поглощающего газа-маркера [28–32].

В нашем случае малогабаритный излучатель звука *SE1* в дифференциальном детекторе *DPAD-90* играет роль возбудителя акустических колебаний, действует аналогично эффекту поглощения модулированного лазерного излучения газом-маркером, что приводит к

возникновению колебаний давления внутри детектора на частоте повторения импульсов излучения.

Дифференциальный ОАД с минимальной длиной буферных полостей

Сначала был исследован базовый вариант резонансного дифференциального детектора *DPAD-90* с фиксированной минимальной длиной буферных полостей $L_b = 8$ мм (см. наши работы [A12, A14, A15, A18, A20–A22, A25]). Отметим, что в данном случае длина буферных полостей дифференциального детектора *DPAD-90* заметно отличается от соотношения $L_a = 2 L_b$, которое было использовано в работах Харрена и Миклоша [33, 45].

Детектор был заполнен комнатным воздухом, температура во время экспериментов составляла $T = (23,4 \pm 0,3)$ °С. На рисунке 2.3 представлены экспериментальные записи откликов микрофонов *M1–M3* детектора *DPAD-90* в диапазоне частот 600...10 000 Гц, соотношение их величин и разность фаз при возбуждении акустических колебаний внутри ОАД с помощью звукового излучателя *SE1* [A19].

Как видно из представленных на рисунке 2.3 графиков, отклики микрофонов «сигнального» (U_{M1}) и «холостого» (U_{M2}) акустических резонаторов дифференциального детектора *DPAD-90* имеют ряд одинаковых резонансов, но при этом они заметно различаются по форме и фазе. Показанные на рисунке 2.3 резонансы детектора помечены символами:

- резонанс *A1* ($f_{A1} = 1754$ Гц / $Q_{A1} \approx 52$; $\lambda_{A1} = 196,8$ мм);
- резонанс *B2* ($f_{B2} = 2748$ Гц / $Q_{B2} \approx 58$; $\lambda_{B2} = 125,6$ мм);
- резонанс *A3* ($f_{A3} = 5197$ Гц / $Q_{A3} \approx 70$; $\lambda_{A3} = 66,4$ мм);
- резонанс *B4* ($f_{B4} = 5847$ Гц / $Q_{B4} \approx 50$; $\lambda_{B4} = 59$ мм).

Добротности всех резонансов (Q) измерены по уровню 0,707 (–3 дБ). Акустические длины волн (λ_{A1} , λ_{B2} и др.) на указанных выше резонансных частотах детектора *DPAD-90* определены с учетом известной температуры и скорости звука $c_{зв}$ в воздухе [93]: $\lambda_j = (c_{зв} / f_j)$. Различную форму откликов микрофонов *M1* и *M2* дифференциального ОАД наглядно подтверждает график отношения сигналов (U_{M1}/U_{M2}) (см. рисунок 2.3.в), который напоминает ряд «холмов» с максимальными значениями отношения ($U_{M1}/U_{M2} \approx (1...2)$) и резкими периодическими провалами на определенных частотах.

График разности фаз сигналов с микрофонов *M1* и *M2* (см. рисунок 2.3.г) показывает, что звуковые колебания в «сигнальном» и «холостом» акустических резонаторах дифференциального детектора *DPAD-90* на резонансах акустических мод типа А (моды *A1* и *A3*) находятся в противофазе (ранее этот факт был отмечен в работах [44, A04, A10, A12, A14, A15, A22]), а на резонансах акустических мод типа В (моды *B2* и *B4*) – в фазе. Также из этого

графика видно, что на частотах ниже ~ 800 Гц и в промежутках между резонансами мод $A1$ и $A3$ ($\sim 2700\dots 4100$ Гц и $\sim 5900\dots 7800$ Гц) в обоих акустических резонаторах дифференциального детектора $DPAD-90$ расположены области синфазных колебаний (моды типа В).

Отметим, что резкие провалы на графике (U_{M1}/U_{M2}) (см. рисунок 2.3.в) по частоте соответствуют аналогичным провалам сигнала U_{M1} на рисунке 2.3.а и переворотам фазы на $\sim 180^\circ$ на рисунке 2.3.г. Из этого сравнения очевидно, что фаза акустических колебаний в «сигнальном» резонаторе дифференциального детектора $DPAD-90$ данной конфигурации в пределах исследованного диапазона частот (в данном случае $120\dots 10\,000$ Гц) как минимум 5 раз испытывает перевороты на 180° (см. рисунок 2.3.в) относительно фазы акустических колебаний в «холостом» резонаторе детектора $DPAD-90$.

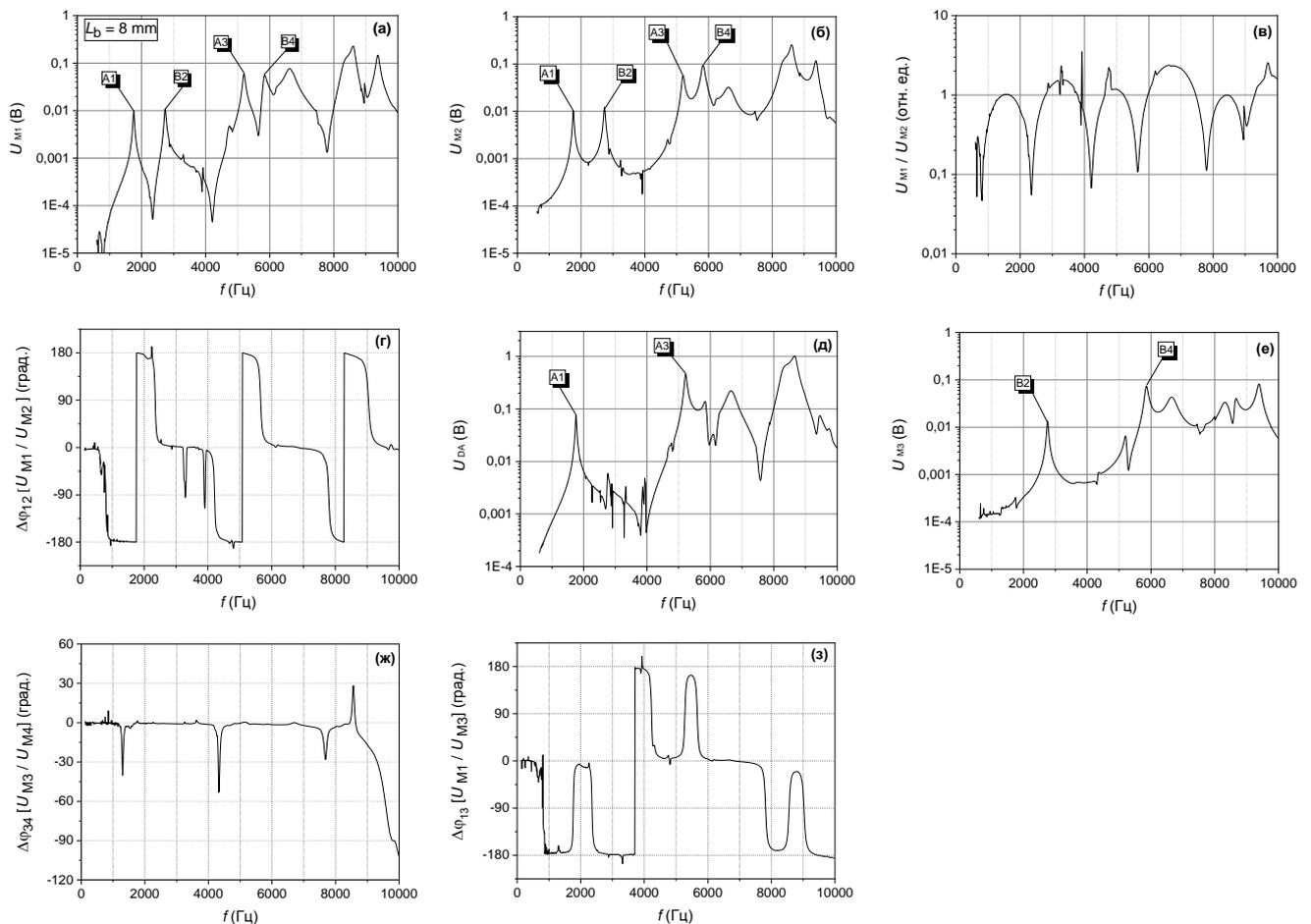


Рисунок 2.3 – Фрагменты АЧХ/ФЧХ резонансного дифференциального детектора $DPAD-90$ с буферными полостями длиной $L_b = 8$ мм; заполнение детектора – воздух; $T = 23,4$ °C (из нашей работы [A19])

При подключении микрофонов $M1$ и $M2$ детектора $DPAD-90$ к дифференциальному усилителю на его выходе ($U_{ДА}$, см. рисунок 2.3.д) регистрируются только резонансы противофазных мод типа А (моды $A1$, $A3$), а отклики синфазных мод типа В (моды $B2$, $B4$) отсутствуют. Отметим это очень важное свойство резонансного дифференциального ОАД.

Использование в составе детектора *DPAD-90* пары сбалансированных микрофонов (*M1* и *M2*), подключенных к дифференциальному усилителю, позволяет существенно подавить низкочастотные синфазные колебания давления ниже ~ 800 Гц, которые обычно производятся воздушным насосом в режиме прокачки воздуха через ОАД.

Микрофоны *M3* и *M4* регистрируют акустические колебания в буферных полостях детектора *DPAD-90*. Эксперименты показали, что отклики с микрофонов *M3* и *M4* имеют практически одинаковую форму и находятся в фазе (см. рисунок 2.3 (е, ж)). При этом обнаружено, что в буферных полостях дифференциального ОАД микрофоны *M3* и *M4* регистрируют только моды типа В (моды *B2* и *B4*) (см. рисунок 2.3.е), а отклики на моды типа А (моды *A1* и *A3*) отсутствуют. Очевидно, что противофазные колебания давления акустических мод типа А существуют практически только в пределах пары параллельных акустических резонаторов дифференциального ОАД и не достигают фланцев (окон) буферных полостей детектора, а синфазные колебания мод типа В являются общими как для обоих акустических резонаторов детектора, так и для обеих буферных полостей дифференциального ОАД.

Увеличение длины буферных полостей дифференциального ОАД

Рассмотрим далее положение резонансов различных акустических мод дифференциального детектора *DPAD-90* при изменении длины буферных полостей. На рисунке 2.4 представлены отклики с микрофона *M1* («сигнальный» резонатор) при дискретном изменении длины буферных полостей детектора *DPAD-90* с помощью удлинительных колец в диапазоне $L_b = 8; 18; 28; 45; 53$ и 68 мм.

Как видно из представленных на рисунке 2.4 графиков, при увеличении длины буферных полостей дифференциального детектора *DPAD-90* положение резонансов противофазных акустических мод типа А (моды *A1* и *A3*) остается практически неизменным ($f_{A1} \approx 1760$ Гц и $f_{A3} \approx 5200$ Гц, соответственно), а резонансы синфазных акустических мод типа В (моды *B2* и *B4*) заметно смещаются влево, т.е. резонансные частоты f_{B2} и f_{B4} уменьшаются.

Отметим отдельно конфигурацию дифференциального детектора *DPAD-90* с длиной буферных полостей $L_b = L_a/2 = 45$ мм. В этом случае на низшей резонансной частоте длина акустических резонаторов L_a примерно равна половине акустической длины волны ($L_a \approx \lambda_a/2$), а длина буферных полостей L_b равна примерно четверти акустической длины волны ($L_b \approx \lambda_a/4$).

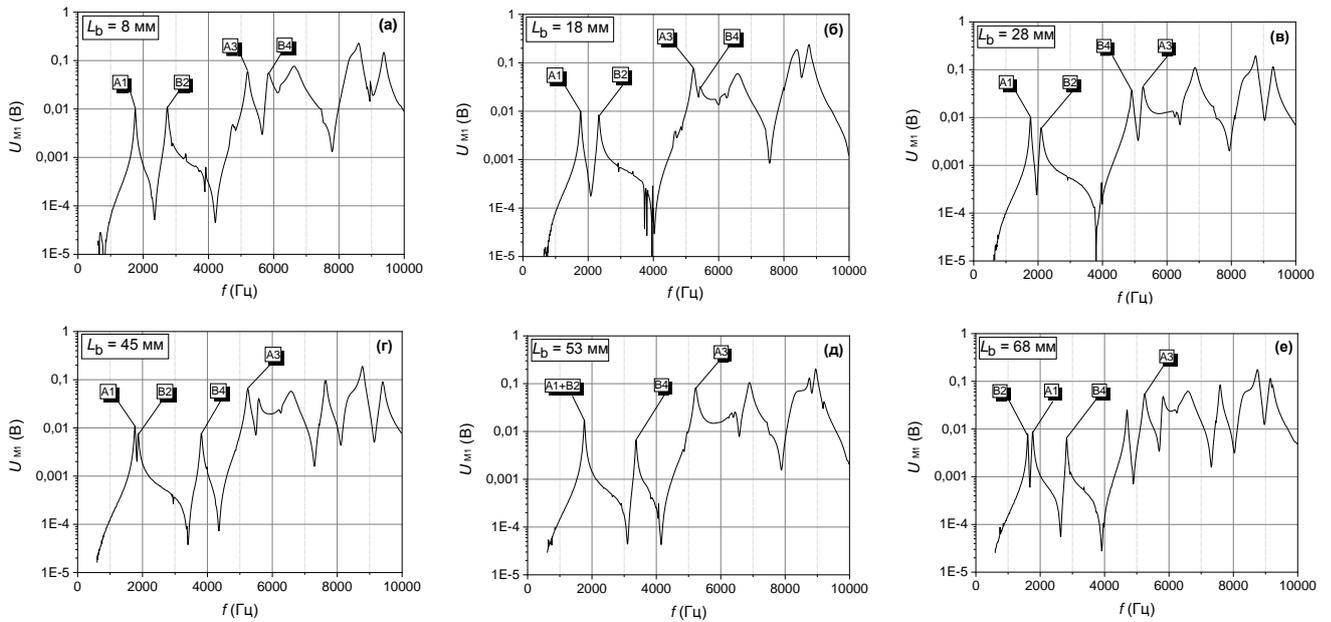


Рисунок 2.4 – Экспериментально снятые АЧХ резонансного дифференциального детектора *DPAD-90* при разной длине буферных полостей $L_b = 8 \dots 68$ мм (отклики с микрофона *M1*, «сигнальный» резонатор, заполнение детектора - воздух) (из нашей работы [A19])

Ранее в работе [45] был предложен продольный резонансный ОАД с одним акустическим резонатором и двумя соосными буферными полостями (схема Харрена, 1990) при соотношении длин буферных полостей и акустического резонатора $L_b = L_a/2$ с целью снижения влияния поглощения в окнах детектора. Как видно из графика на рисунке 2.4.г, для подобной конфигурации дифференциального детектора *DPAD-90* ($L_b = L_a/2$, как в оригинальной схеме Миклоша [33]) в нашем эксперименте наблюдается достаточно близкое расположение резонансов противофазной акустической моды *A1* ($f_{A1} \approx 1763$ Гц) и синфазной акустической моды *B2* ($f_{B2} \approx 1864$ Гц). Отметим, что при таком малом частотном промежутке (~ 100 Гц) между резонансами разных по фазе и конфигурации акустических колебаний в дифференциальном детекторе возможно их взаимное влияние друг на друга.

Далее отметим, что при длине буферных полостей $L_b = 53$ мм дифференциального детектора *DPAD-90* произошло полное совпадение резонансных частот акустических мод *A1* и *B2* ($f_{A1+B2} \approx 1758$ Гц) (см. рисунок 2.4.д). При этом на отдельных графиках откликов с микрофонов *M1* и *M2* (аналог рисунка 2.3 (а, б)) для этой конфигурации детектора *DPAD-90* ($L_b = 53$ мм) на резонансной частоте ~ 1758 Гц наблюдалось аномальное почти двукратное увеличение сигнала с микрофона *M1* (с ~ 10 мВ до ~ 17 мВ), т.е. произошло сложение синфазных колебаний давления мод *A1* и *B2* в «сигнальном» резонаторе: $U_{M1} = U_{A1} + U_{B2}$.

При этом же наблюдалось примерно трехкратное уменьшение сигнала с микрофона *M2* (с ~ 10 мВ до ~ 3 мВ), т.е. произошло взаимное вычитание противофазных колебаний давления мод *A1* и *B2* в «холостом» резонаторе: $U_{M2} = -U_{A1} + U_{B2}$. Также зафиксировано, что в этом

случае резко изменилась величина отношения сигналов (U_{M1}/U_{M2}) от значения ~ 1 отн. ед. до значения $\sim 5,8$ отн. ед. по сравнению с другими вариантами этого же детектора. Отметим, что при такой длине буферных полостей детектора *DPAD-90* ($L_b = 53$ мм) наблюдается явное взаимодействие резонансных акустических мод с разными фазами колебаний давления.

Тем не менее, на выходе дифференциального усилителя для этой конфигурации детектора *DPAD-90* ($L_b = 53$ мм) никаких аномалий в интенсивности откликов дифференциального ОАД на резонансе акустической моды *A1* не замечено (см. рисунок 2.5.д) по сравнению с другими вариантами детектора. Дело в том, что во всех рассмотренных нами случаях для дифференциального детектора *DPAD-90* справедлива формула для определения величины сигнала на выходе дифференциального усилителя:

$$U_{DA} = k_{DA} \cdot (U_{M1} - U_{M2}) \approx 2 k_{DA} \cdot U_{M1} \quad (2.1)$$

где U_{DA} – отклик на выходе дифференциального усилителя;

U_{M1} , U_{M2} – отклики микрофонов *M1* и *M2* дифференциального ОАД, соответственно;

k_{DA} – коэффициент усиления дифференциального усилителя.

Таким образом, в случае $L_b = 53$ мм на резонансной частоте $f_{A1+B2} \approx 1758$ Гц увеличение отклика микрофона *M1* компенсируется соответствующим уменьшением отклика микрофона *M2*.

При дальнейшем увеличении длины буферных полостей дифференциального детектора *DPAD-90* до $L_b = 68$ мм резонансы акустических мод *A1* и *B2* снова разделились (см. рисунок 2.4.е), причем резонансная частота акустической моды *B2* ($f_{B2} \approx 1613$ Гц) стала заметно ниже, чем у акустической моды *A1* ($f_{A1} \approx 1766$ Гц). Аналогичная картина слияния и последующего разделения резонансов акустических мод *A3* и *B4* зафиксирована в детекторе *DPAD-90* также в промежутке длин буферных полостей $L_b = 18 \dots 28$ мм (см. рисунок 2.4 (б, в)).

На рисунке 2.5 представлены отклики детектора *DPAD-90* на выходе дифференциального усилителя (U_{DA}) при изменении длины буферных полостей L_b от 8 до 68 мм. Как видно из этих графиков, на выходе дифференциального усилителя присутствуют только отклики на резонансы противофазных акустических мод типа А (моды *A1* и *A3*), а отклики на резонансы синфазных акустических мод типа В (моды *B2* и *B4*) отсутствуют. Отметим, что форма откликов вблизи резонансов акустических мод *A1* и *A3* для всех исследованных длин буферных полостей дифференциального детектора *DPAD-90* ($L_b = 8 \dots 68$ мм) оказалась практически одинакова.

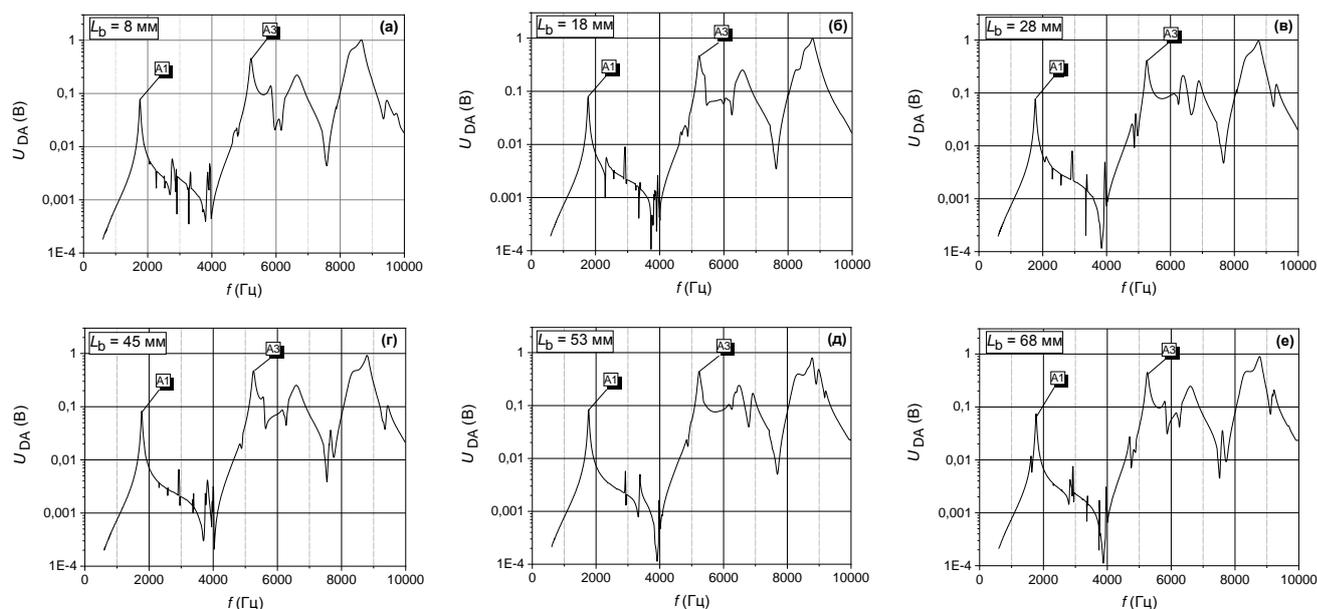


Рисунок 2.5 – Форма откликов на выходе дифференциального усилителя резонансного дифференциального детектора *DPAD-90* при разной длине буферных полостей $L_b = 8 \dots 68$ мм (из нашей работы [A19])

Противофазные акустические моды резонансного дифференциального ОАД

По данным о положении различных резонансов исследуемого ОАД (см. рисунок 2.4) в частотном диапазоне 1000...6000 Гц построены экспериментальные зависимости значений резонансных частот акустических мод $A1$, $B2$, $A3$, $B4$ дифференциального детектора *DPAD-90* от длины буферных полостей, которые представлены на рисунке 2.6. Из этого рисунка видно, что резонансные частоты противофазных акустических мод $A1$ и $A3$ действительно практически не меняются при изменении длины буферных полостей L_b . С другой стороны, резонансные частоты синфазных акустических мод $B2$ и $B4$ уменьшаются с увеличением длины буферных полостей L_b .

Также из рисунка 2.6 видно, что резонансные частоты акустических мод $A1$ и $A3$ отличаются примерно в 3 раза. После расчета и усреднения всех экспериментальных результатов при различной длине буферных полостей детектора *DPAD-90* с учетом известной температуры $T = (23,4 \pm 0,3)$ °С и скорости звука $c_{зв}$ в воздухе [93] акустические длины волн в резонансе составляют:

- $\lambda_{A1} \approx (195,9 \pm 0,5)$ мм для акустической моды $A1$;
- $\lambda_{A3} \approx (66,0 \pm 0,4)$ мм для акустической моды $A3$.

Отметим, что длина акустических резонаторов дифференциального детектора *DPAD-90* ($L_a = 90$ мм) достаточно близка по значению половине длины волны акустической моды $A1$ ($\lambda_{A1}/2 \approx 98$ мм) и трем половинам длины волны акустической моды $A3$ ($3\lambda_{A3}/2 \approx 99$ мм).

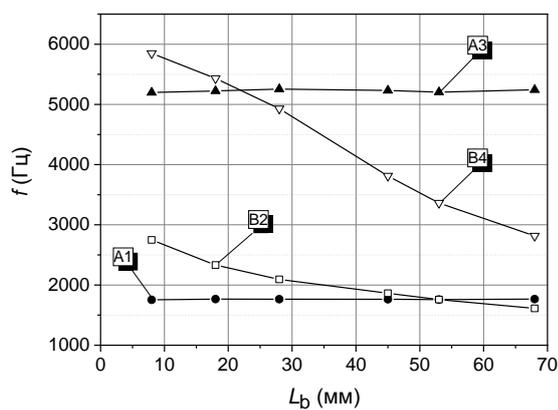


Рисунок 2.6 – Экспериментальная зависимость резонансных частот акустических мод $A1$, $B2$, $A3$, $B4$ резонансного дифференциального детектора $DPAD-90$ от длины буферных полостей L_b (из нашей работы [A19])

Учитывая, что колебания давления на резонансных частотах акустических мод $A1$, $A3$ в «сигнальном» и «холостом» акустических резонаторов дифференциального $DPAD-90$ находятся в противофазе (см. рисунок 2.3.г), а в буферных полостях $DPAD-90$ акустические моды $A1$, $A3$ не регистрируются микрофонами $M3$, $M4$ (см. рисунок 2.3.е), можно предположить, что акустические моды $A1$, $A3$ имеют **кольцевую структуру**, описанную ранее в работах [44, A04] для кольцевого резонансного ОАД (схема Капитанова), и не достигают фланцев (окон) дифференциального детектора. Тогда на границе переходов из акустических резонаторов в буферную полость вблизи перегородки с обеих сторон должна существовать область, где фаза колебаний испытывает поворот и отличается на $\pm 90^\circ$ от фаз колебаний в середине «сигнального» и «холостого» резонаторов дифференциального ОАД, в которых колебания находятся в противофазе.

На рисунке 2.3.3 представлен экспериментальный график изменения разности фаз $\Delta\varphi_{13}$ между сигналами микрофонов $M1$ и $M3$. Этот график действительно показывает, что вблизи резонансной частоты акустической моды $A1$ ($f_{A1} = 1755$ Гц) зависимость $\Delta\varphi_{13}$ от частоты испытывает резкий скачок от -180° до 0° с прохождением фазы через значение -90° . Аналогичная картина наблюдается и для акустической моды $A3$ (см. рисунок 2.3.3): в области резонансной частоты ($f_{A3} = 5200$ Гц) разность фаз $\Delta\varphi_{13}$ испытывает резкий скачок от 0° до 180° и проходит через значение $\sim 90^\circ$. Эти экспериментальные данные подтверждают наше предположение о **кольцевой структуре** акустических мод $A1$, $A3$ дифференциального $DPAD-90$, как в работе [44] (кольцевой резонансный ОАД, схема Капитанова).

На рисунке 2.7 (а, в) представлены графические изображения кольцевых акустических мод $A1$ и $A3$ резонансного дифференциального детектора $DPAD-90$, построенные по нашим предположениям и данным наших экспериментов [A19]. На длине акустических резонаторов дифференциального детектора $DPAD-90$ в резонансе укладывается половина длины волны кольцевой акустической моды $A1$ (см. рисунок 2.7.а) или три полуволны кольцевой

акустической моды $A3$ (см. рисунок 2.7.в), причем в обоих случаях они немного выступают из акустических резонаторов в буферные полости детектора.

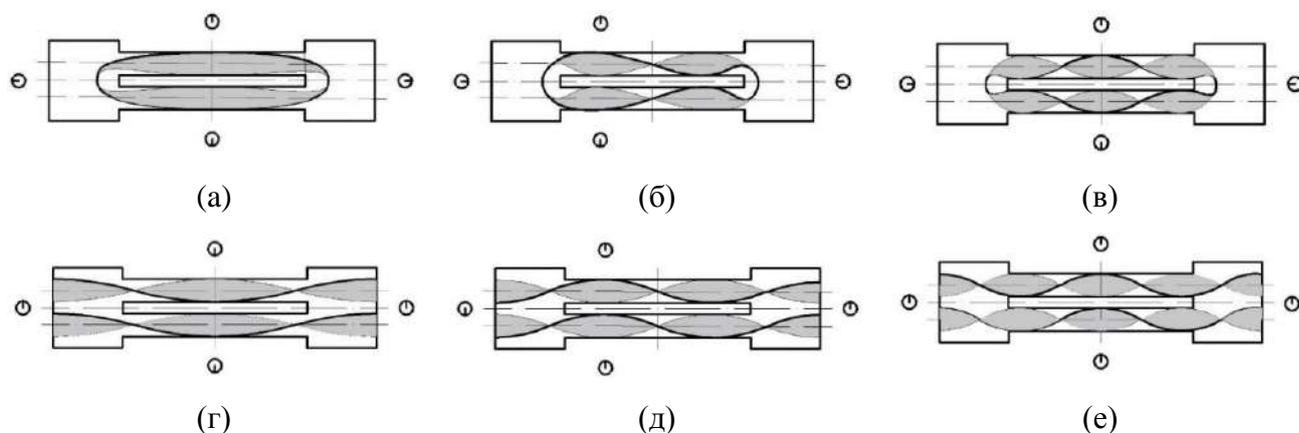


Рисунок 2.7 – Графическое изображение акустических мод в резонансном дифференциальном детекторе DPAD-90: (а) – мода $A1$; (б) – мода $A2$; (в) – мода $A3$; (г) - мода $B2$; (д) – мода $B3$; (е) – мода $B4$ (из нашей работы [A19])

Здесь необходимо отметить, что цифровые индексы в обозначения кольцевых акустических мод $A1$ и $A3$ были выбраны в соответствии с количеством акустических полуволен ($\lambda_j/2$), укладывающихся на длине акустических резонаторов L_a . При этом колебания давления, регистрируемые микрофонами $M1$ и $M2$ в середине «сигнального» и «холостого» резонаторов дифференциального ОАД, находятся в противофазе. На рисунке 2.7 приведены также индикаторы фазы в виде кружочков со стрелками (наподобие циферблата часов), расположенные в различных частях дифференциального ОАД.

Мы полагаем, что формирование кольцевых акустических мод типа А (моды $A1$ и $A3$) в дифференциальном ОАД происходит следующим образом. В результате возбуждения звуковым излучателем $SE1$ в середине «сигнального» акустического резонатора дифференциального ОАД возникает область повышенного давления, которая формирует две бегущие акустические волны, распространяющиеся из центра акустического резонатора в противоположных направлениях. Эти две бегущие волны давления достигают противоположных концов «сигнального» резонатора детектора, выходят в буферные полости, огибают перегородку между акустическими резонаторами и заходят в «холостой» резонатор детектора с двух сторон. Далее обе бегущие волны распространяются по обоим акустическим резонаторам дифференциального ОАД по кольцевой траектории навстречу друг другу.

При частоте повторения импульсов возбуждения (f_{PRF}), равной резонансной частоте детектора (f_{A1} ; f_{A3}), внутри дифференциального ОАД возникает стоячая акустическая волна кольцевой конфигурации, занимающая оба акустических резонатора дифференциального ОАД. При этом для акустических мод $A1$ и $A3$ в середине обоих акустических резонаторов

дифференциального ОАД формируются пучности колебаний давления (в противофазе), а в буферных полостях вблизи перегородки между акустическими резонаторами – узлы колебаний давления. Наши экспериментальные данные подтверждают эту картину [A19].

Отметим, что по данным наших экспериментов резонансные частоты кольцевых акустических мод $A1$ и $A3$ дифференциального ОАД не зависят от длины буферных полостей детектора и не достигают фланцев детектора, на которых располагаются окна для прохождения лазерного пучка. Аналогичный процесс формирования резонансов акустических мод $A1$ и $A3$ происходит при поглощении импульсов лазерного излучения молекулами газа-маркера в «сигнальном» акустическом резонаторе дифференциального ОАД, через который проходит пучок импульсно-периодического излучения лазера.

В обзоре [33] приведена формула для определения резонансных частот f_j продольных акустических резонаторов с открытыми концами:

$$f_j = \frac{j c_{зв}}{2(L_a + \Delta l)}, \quad j = 1, 2, 3 \dots, \quad (2.2)$$

которая в терминах длин волн λ_j на резонансной частоте f_j принимает вид:

$$j \lambda_j / 2 = (L_a + \Delta l), \quad j = 1, 2, 3 \dots, \quad (2.3)$$

где $c_{зв}$ – скорость звука [93];

Δl – корректирующий элемент.

В нашем эксперименте с резонансным дифференциальным детектором *DPAD-90* эта формула справедлива для кольцевых акустических мод $A1$ ($j=1$) и $A3$ ($j=3$). Так, по результатам проведенных экспериментов величина корректирующего элемента для кольцевой акустической моды $A1$ ($f_{A1} = 1755$ Гц, $\lambda_{A1} \approx 196$ мм) составила $\Delta l_{A1} \approx 8$ мм (или $\sim 1,8 r_a$, где $r_a = 4,5$ мм – радиус акустических резонаторов дифференциального детектора *DPAD-90*), а для кольцевой акустической моды $A3$ ($f_{A3} = 5200$ Гц, $\lambda_{A3} \approx 66$ мм) – $\Delta l_{A3} \approx 9$ мм ($\sim 2 r_a$) [A19].

Определим далее, насколько кольцевые акустические моды $A1$ и $A3$ реально выходят с двух сторон из акустических резонаторов дифференциального *DPAD-90* в буферные полости. Используя данные проведенных экспериментов (измеренные значения резонансных частот f_{A1} , f_{A3} ; определение акустических длин волн λ_{A1} , λ_{A3} в резонансах) полные длины средней линии траектории распространения колебаний давления на резонансной частоте для кольцевых акустических мод $A1$ и $A3$ равны (см. рисунок 2.7 (а, в)):

- для акустической моды $A1$: $x_{A1} \approx 196$ мм = λ_{A1} (две полуволны);
- для акустической моды $A3$: $x_{A3} \approx 198$ мм = $3 \lambda_{A3}$ (шесть полуволн).

Расстояние между осями «сигнального» и «холостого» акустических резонаторов дифференциального детектора *DPAD-90* равно 10 мм. Предположим, что поворот серединной линии траектории распространения кольцевых акустических мод *A1* и *A3* из «сигнального» в «холостой» резонатор дифференциального детектора *DPAD-90* и обратно с обеих сторон происходит по полуокружности радиусом 5 мм. В этом случае узлы колебаний давления для кольцевых акустических мод *A1* и *A3* должны выступать с обеих сторон от перегородки между акустическими резонаторами в буферные полости детектора на следующие расстояния [A19]:

- для акустической моды *A1*: $\Delta x_{A1} = 1,15$ мм;

- для акустической моды *A3*: $\Delta x_{A3} = 1,65$ мм.

Как видно из приведенных оценок, даже при минимальной длине буферных полостей исследованного дифференциального детектора *DPAD-90* ($L_b = 8$ мм) траектория распространения колебаний давления кольцевых акустических мод типа А (моды *A1* и *A3*) не достигает фланцев (окон) детектора. Причем вблизи перегородки между акустическими резонаторами дифференциального ОАД находятся узлы колебаний давления стоячих акустических волн.

По этой причине отверстия малого диаметра ($\varnothing 2$ мм) для ввода-вывода газа в дифференциальном детекторе *DPAD-90*, которые являются основными источниками шума при прокачке воздуха через ОАД, целесообразно располагать в буферных полостях поближе к фланцам (окнам) детектора и подальше от перегородки между акустическими резонаторами.

В этой связи вызывает наше категорическое несогласие с техническим решением авторов работы [63], которые предложили разместить отверстие для ввода потока газа в середине акустического резонатора ОАД (см. рисунок 1.9) прямо напротив измерительного микрофона (аналог микрофона *M1* в нашем случае), где расположена пучность колебаний давления на низшей резонансной частоте.

Из представленных экспериментальных данных [A19] очевидно, что описанные выше кольцевые акустические моды типа А (*A1* и *A3*) могут формироваться только при наличии двух параллельных акустических резонаторов в дифференциальном ОАД. Для проверки этого утверждения дополнительно был поставлен эксперимент, в котором «холостой» акустический резонатор детектора *DPAD-90* был плотно закрыт специальной заглушкой. В результате микрофоны *M1*, *M3* регистрировали только резонансы акустических мод типа В (моды *B2* и *B4*) с пучностями колебаний давления в середине «сигнального» резонатора и на фланцах детектора *DPAD-90*, а отклики кольцевых акустических мод *A1* и *A3* исчезли. При этом резонансные частоты акустических мод *B2* и *B4* сместились на ~ 300 Гц в сторону уменьшения.

Синфазные акустические моды резонансного дифференциального ОАД

Рассмотрим далее формирование синфазных акустических мод $B2$ и $B4$ в резонансном дифференциальном детекторе $DPAD-90$. На рисунке 2.6 показаны экспериментальные зависимости измеренных значений резонансных частот акустических мод $A1$, $B2$, $A3$, $B4$ от длины буферных полостей детектора $DPAD-90$. Анализ экспериментальных данных показал [A19], что резонансные частоты синфазных акустических мод типа В (моды $B2$ и $B4$) зависят не от длины буферных полостей L_b , а от общей длины L_0 дифференциального детектора $DPAD-90$.

На рисунке 2.8 представлены экспериментальные зависимости величины отношения (L_0/λ_{Bj}) на резонансах акустических мод $B2$ и $B4$ от общей длины детектора L_0 (где λ_{Bj} – акустическая длина волны моды B_j). Как видно из этих графиков, у акустической моды $B2$ в резонансе на общей длине детектора L_0 укладывается примерно одна акустическая длина волны λ_{B2} , а у акустической моды $B4$ – две акустических длины волны λ_{B4} . Учитывая амплитудные и фазовые характеристики этих акустических мод, полученные в эксперименте (см. рисунки 2.3, 2.4), можно сделать вывод, что акустические моды типа В (моды $B2$ и $B4$) являются продольными, распространяются по всей длине дифференциального детектора (L_0) и отражаются от фланцев ОАД, как в трубе с закрытыми концами, где в резонансе на фланцах должны располагаться пучности колебаний давления стоячей волны [29, 33].

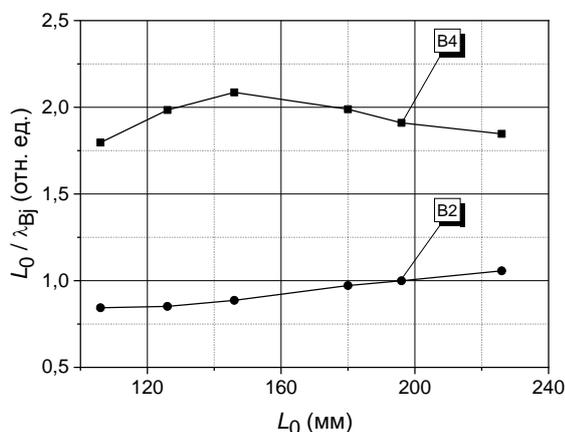


Рисунок 2.8 – Экспериментальная зависимость величины отношения (L_0/λ_{Bj}) на резонансных частотах акустических мод $B2$ и $B4$ от общей длины (L_0) дифференциального детектора $DPAD-90$ при изменении длины буферных полостей (L_b); λ_{Bj} – акустическая длина волны моды B_j (из нашей работы [A19])

На рисунке 2.7 (г, е) представлены графические изображения продольных синфазных акустических мод типа В (моды $B2$ и $B4$), построенные по результатам наших экспериментальных данных. Обе продольные синфазные акустические моды ($B2$, $B4$) формируются в результате возбуждения акустических колебаний звуковым излучателем $SE1$ в середине «сигнального» резонатора дифференциального $DPAD-90$. При этом возникают две

бегущих из центра акустического резонатора в противоположные стороны акустических волны, которые выходят с обеих сторон из «сигнального» резонатора в буферные полости ОАД, достигают фланцев детектора (где в резонансе расположены пучности колебаний давления), отражаются от них и распространяются в обратном направлении параллельно и синфазно через оба акустических резонатора дифференциального *DPAD-90* от одного фланца детектора до другого по всей длине дифференциального ОАД.

В результате интерференции двух бегущих волн на резонансной частоте (f_{B2}, f_{B4}) внутри дифференциального ОАД формируется продольная стоячая звуковая волна типа В, у которой в середине акустических резонаторов ОАД и на фланцах буферных полостей расположены пучности колебаний давления, а отклики с микрофонов *M1* и *M2* находятся в фазе. Дифференциальный усилитель такие сигналы не пропускает (см. рисунок 2.5).

Отметим также, что амплитуды сигналов с микрофонов *M1*, *M2*, *M3* (см. рисунок 2.3 (а, б, д)) на резонансной частоте продольной акустической моды *B2* дифференциального детектора *DPAD-90* ($L_b = 8$ мм) имеют практически одинаковую величину (~11...13 мВ), что наглядно показывает отсутствие разбалансировки или затухания колебаний давления в буферных полостях дифференциального ОАД по сравнению с акустическими резонаторами детектора. Такая же картина наблюдалась и для продольной акустической моды *B4* (см. рисунок 2.3 (а, б, д)).

Согласно рисункам 2.7.г, 2.8, у продольной акустической моды *B2* в резонансе на полной длине детектора L_0 укладывается примерно две полуволны ($2 \lambda_{B2}/2$), а сигналы с микрофонов *M1* (середина акустического резонатора) и *M3* (фланец детектора) находятся в противофазе (см. индикаторы фазы на рисунке 2.7.г). У продольной акустической моды *B4* в резонансе на полной длине детектора L_0 укладывается примерно четыре полуволны ($4 \lambda_{B3}/2$), а сигналы с микрофонов *M1* и *M3* находятся в фазе (см. рисунок 2.7.е).

Цифровые индексы в обозначениях продольных акустических мод *B2* и *B4* выбраны в соответствии с количеством укладываемых полуволн на общей длине детектора L_0 . Некоторое несоответствие значений акустических длин волн ($\lambda_{B2}, 2\lambda_{B4}$) и полной длины детектора *DPAD-90* (L_0) в данной модели может быть связано со скачком фазы колебаний давления внутри детектора *DPAD-90* на переходах «Акустический резонатор – Буферная полость» при резком изменении внутреннего поперечного сечения детектора. Предложенная интерпретация продольных акустических мод типа В (моды *B2* и *B4*) дифференциального детектора *DPAD-90* полностью согласуется с полученными нами экспериментальными данными [А19].

Для продольных акустических мод типа В (моды *B2*, *B4*) можно переписать формулы (2.2) и (2.3) в виде:

$$f_j = \frac{j c_{air}}{2(L_0 + \Delta l)}, \quad j = 2, 3, 4, \dots, \quad (2.4)$$

$$j \lambda_j / 2 = (L_0 + \Delta l), \quad j = 2, 3, 4, \dots, \quad (2.5)$$

заменяв длину акустических резонаторов L_a на общую длину детектора L_0 . Здесь индекс j равен количеству полуволн, укладываемых для продольных акустических мод $B2$ ($j = 2$) и $B4$ ($j = 4$) на общей длине дифференциального детектора L_0 .

По результатам экспериментов с учетом формул (2.4), (2.5) для продольной акустической моды $B2$ значение корректирующего элемента Δl_{B2} изменялось от ~ 20 мм (для $L_b = 8 \dots 28$ мм) до $-12,1$ мм (для $L_b = 68$ мм), проходя через 0 при $L_b = 53$ мм, где резонансные частоты акустических мод $A1$ и $B2$ совпадали. Аналогичная картина наблюдалась и для продольной акустической моды $B4$: значение корректирующего элемента Δl_{B4} изменялось от $\sim 1 \dots 2$ мм (для $L_b = 8 \dots 18$ мм) до $-18,8$ мм (для $L_b = 68$ мм) [A19].

Несимметричное расположением микрофонов дифференциального ОАД

В описанных выше экспериментах использовано симметричное возбуждение и детектирование акустических колебаний внутри дифференциального детектора *DPAD-90* (микрофоны $M1$, $M2$ и звуковой излучатель $SE1$ расположены в середине акустических резонаторов ОАД). В этом случае возбуждались акустические моды $A1$, $B2$, $A3$, $B4$, у которых в середине обоих акустических резонаторов дифференциального ОАД располагались пучности колебаний давления. Конструктивно плоскость симметрии проходила через позиции микрофонов $M1$ и $M2$ (см. рисунок 2.2). Однако внутри данного дифференциального детектора *DPAD-90* также могут существовать и другие акустические моды, у которых в середине акустических резонаторов находится узел колебаний давления.

Для дальнейшего исследования акустических мод дифференциального детектора *DPAD-90* был подготовлен еще один вариант детектора с несимметричным расположением микрофонов и звукового излучателя (далее – *DPAD-90A*), схема которого представлена на рисунке 2.9.

В несимметричном дифференциальном детекторе *DPAD-90A* на расстоянии $L_a/4 = 22,5$ мм от середины акустических резонаторов были установлены дополнительные микрофоны $M5$, $M6$ и малогабаритный звуковой излучатель $SE2$. В этом варианте ОАД использованы микрофоны модели *EM-6050* (в акустических резонаторах и в буферных полостях), звуковой излучатель ($SE2$) модели *CPE-171*. Акустические резонаторы детектора

DPAD-90A имеют такой же размер ($\text{Ø}9 \times 90$ мм), как у использованного ранее симметричного детектора *DPAD-90*, а буферные полости имеют фиксированные размеры ($\text{Ø}20 \times 20$ мм). Полная длина несимметричного детектора *DPAD-90A* составляет $L_0 = 130$ мм.

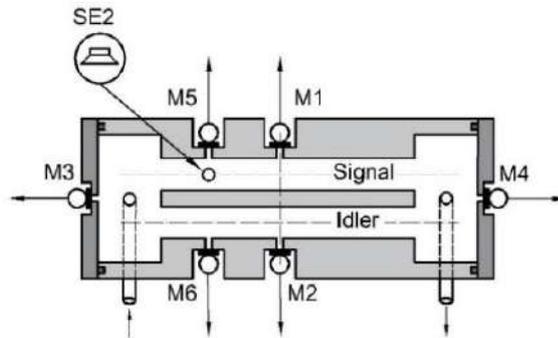


Рисунок 2.9 – Конструкция резонансного дифференциального ОАД с несимметричным расположением микрофонов (модель *DPAD-90A*); *M1-M6* – микрофоны; *SE1, SE2* – малогабаритные пьезоэлектрические излучатели звука (из нашей работы [A19])

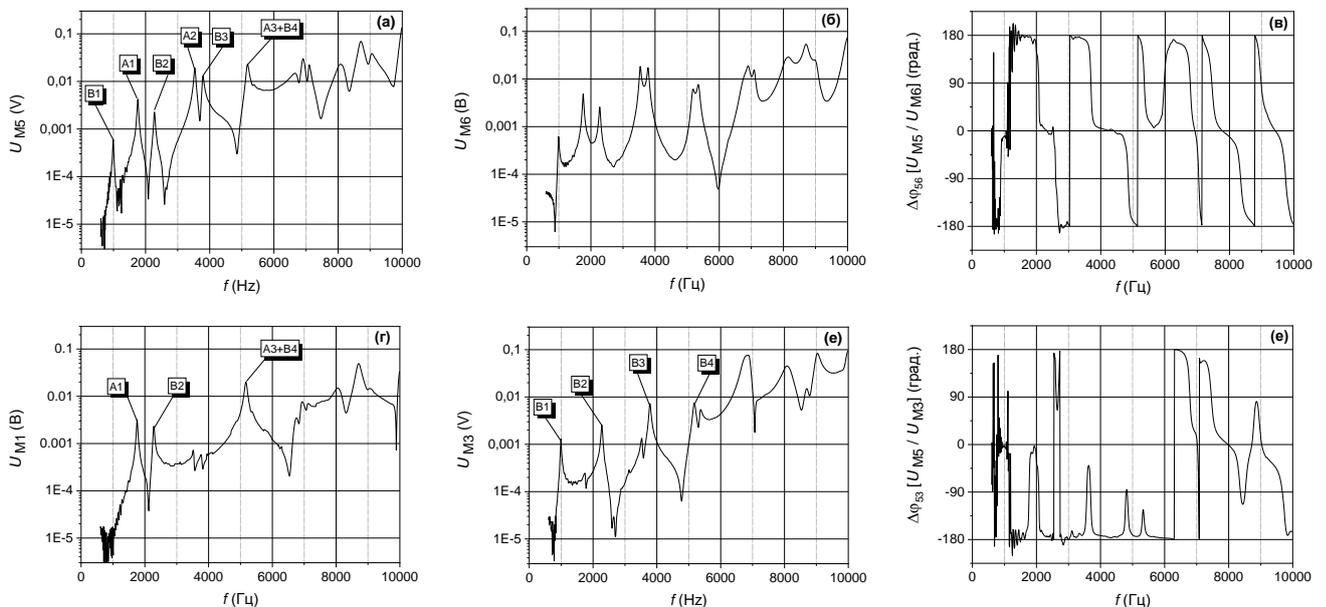


Рисунок 2.10 – Фрагменты АЧХ/ФЧХ резонансного дифференциального *DPAD-90A* с несимметричным расположением микрофонов и звукового излучателя; заполнение детектора – воздух, $T = 23,5$ °С (из нашей работы [A19])

На рисунке 2.10 представлены экспериментальные отклики микрофонов *M1-M6* несимметричного дифференциального детектора *DPAD-90A* в диапазоне частот 600...10 000 Гц, отношение их интенсивностей и разность фаз при возбуждении акустических колебаний внутри детектора с помощью «несимметричного» звукового излучателя *SE2*.

Как видно из этих графиков, микрофон *M1* (см. рисунок 2.10.г) по-прежнему регистрирует резонансы акустических мод *A1* ($f_{A1} = 1755$ Гц / $Q \approx 53$; $\lambda_{A1} = 196,7$ мм), *B2* ($f_{B2} = 2275$ Гц / $Q \approx 54$; $\lambda_{B2} = 151,8$ мм), а также совпадающие по частоте резонансы мод *A3+B4* ($f_{A3+B4} = 5166$ Гц / $Q \approx 67$; $\lambda_{A3+B4} = 66,8$ мм). Однако «несимметричные» микрофоны *M5* и

M6 регистрируют гораздо более богатую модовую структуру звуковых колебаний внутри дифференциального детектора *DPAD-90A*. В откликах микрофонов *M5* и *M6* (см. рисунок 2.10 (а, б)) появились резонансы на новых акустических модах, у которых в середине акустических резонаторов дифференциального детектора *DPAD-90A* расположен узел колебаний давления:

- акустическая мода *A2* ($f_{A2} = 3530$ Гц / $Q \approx 75$; $\lambda_{A2} = 97,8$ мм);
- акустическая мода *B1* ($f_{B1} = 989$ Гц / $Q \approx 38$; $\lambda_{B1} = 349,1$ мм);
- акустическая мода *B3* ($f_{B3} = 3784$ Гц; $\lambda_{B3} = 91,2$ мм).

Отметим, что в исследованном ранее резонансном дифференциальном детекторе *DPAD-90* микрофоны *M1* и *M2* (расположенные в середине акустических резонаторов ОАД) не регистрируют акустические моды, которые имеют узлы колебаний давления в середине акустических резонаторов ОАД.

У акустической моды *A2* в резонансе отклики «несимметричных» микрофонов *M5* и *M6* в «сигнальном» и «холостом» резонаторах дифференциального детектора *DPAD-90A* находятся в противофазе (см. рисунок 2.10 (а, б, в)), а в откликах микрофонов *M3* и *M4* (буферные полости) эта акустическая мода отсутствует. Поэтому можно утверждать, что акустическая мода *A2* дифференциального *DPAD-90A* по аналогии с акустическими модами *A1* и *A3* имеет кольцевую конфигурацию, но с узлом в середине акустических резонаторов дифференциального ОАД [A19]. При этом вблизи резонансной частоты $f_{A2} = 3530$ Гц разность фаз $\Delta\varphi_{53}$ между сигналами микрофонов *M5* и *M3* испытывает резкий скачок от -180° до 0° , а на резонансной частоте $\Delta\varphi_{53} \approx -90^\circ$ (см. рисунок 2.10.е), как у кольцевой акустической моды *A1*.

Формулы (2.2), (2.3) также справедливы для акустической моды *A2* ($j = 2$). Графическое изображение кольцевой акустической моды *A2* представлено на рисунке 2.7.б. У кольцевой акустической моды *A2* в резонансе на длине акустических резонаторов дифференциального детектора *DPAD-90A* укладывается две полуволны ($2\lambda_{A2}/2$), а полная длина траектории распространения колебаний давления на этой кольцевой акустической моде равна $4\lambda_{A2}/2 \approx 195,6$ мм (см. рисунок 2.7.б). Таким образом, величина корректирующего элемента для кольцевой акустической моды *A2* равна $\Delta l_{A2} \approx 7,8$ мм ($\sim 1,7 r_a$), а узлы колебаний давления выступают в буферные полости детектора с обеих сторон от перегородки на расстояние $\Delta x_{A2} \approx 1$ мм (допускаем те же предположения, что и ранее для расчета полной длины траектории распространения кольцевых акустических мод *A1*, *A3*).

У акустической моды *B3* в резонансе отклики «несимметричных» микрофонов *M5* и *M6* в «сигнальном» и «холостом» резонаторах дифференциального детектора *DPAD-90A* находятся в фазе (см. рисунок 2.10 (а, б, в)). В откликах микрофонов *M3* и *M4* (буферные полости) эта акустическая мода также присутствует, но сигналы этих микрофонов находятся в противофазе

(в отличие от откликов на резонансах акустических мод $B2$ и $B4$). Поэтому можно утверждать, что акустическая мода $B3$ дифференциального детектора $DPAD-90A$ имеет продольную конфигурацию подобно рассмотренным ранее продольным акустическим модам $B2$ и $B4$, распространяется от фланца до фланца, отражаясь от них [A19]. Графическое изображение продольной акустической моды $B3$ представлено на рисунке 2.7.д. На полной длине дифференциального детектора $DPAD-90A$ ($L_0 = 130$ мм) укладывается примерно три полуволны продольной акустической моды $B3$: $3 \lambda_{B3}/2 = 136,8$ мм. Формулы (2.4), (2.5) также справедливы для продольной акустической моды $B3$ ($j = 3$). Значение корректирующего элемента для акустической моды $B3$ в данном случае составило $\Delta l_{B3} = 6,8$ мм ($\sim 1,5 r_a$).

Акустическая мода $B1$ детектора $DPAD-90A$ имеет конфигурацию продольной моды типа В, о чем свидетельствуют следующие признаки:

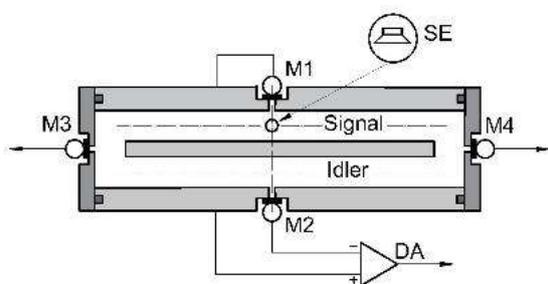
- в буферных полостях детектора $DPAD-90A$ микрофоны $M3$, $M4$ регистрируют колебания давления, которые находятся в противофазе;
- в середине «сигнального» и «холостого» резонаторов детектора $DPAD-90A$ микрофоны $M1$ и $M2$ не регистрируют колебания давления, т.к. там расположены узлы;
- «несимметричные» микрофоны $M5$, $M6$ в обоих акустических резонаторах детектора $DPAD-90A$ регистрируют синфазные колебания давления;
- разность фаз сигналов различных микрофонов равна: $\Delta\varphi_{12} = 0^\circ$, $\Delta\varphi_{56} = 0^\circ$, $\Delta\varphi_{31} = 0^\circ$, $\Delta\varphi_{35} = 0^\circ$ (цифровые индексы соответствуют номерам пар микрофонов на рисунке 2.9).

2.4 Исследование параметров кольцевого резонансного ОАД

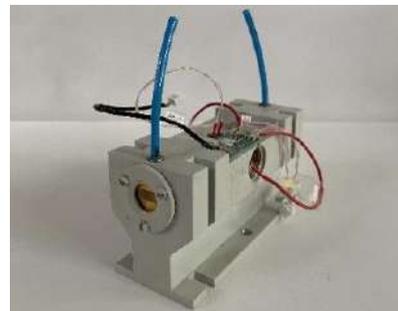
В 2003 г. В.А. Капитанов (Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск) в рамках совместной с Институтом лазерной физики СО РАН (г. Новосибирск) разработки лазерных ОА-газоанализаторов (см. наши работы [A02, A04, A05, A14, A18]) предложил конструкцию кольцевого резонансного ОАД (см. раздел 1.2.4, рисунок 1.19), описанную в работах [44, A04]. Схема и фотография кольцевого резонансного ОАД (схема Капитанова), исследованного в данной работе, представлена на рисунке 2.11.

Корпус кольцевого ОАД выполнен из твердого алюминиевого сплава длиной $L_0 = 120$ мм. В корпусе детектора изготовлены два параллельных цилиндрических канала $\varnothing 5 \times 120$ мм (акустические резонаторы), разделенные между собой тонкой перегородкой (2 мм).

Расстояние между осями акустических резонаторов этого детектора составляет 7 мм. Стенки акустических резонаторов полированы. С обоих концов детектора перегородка между акустическими резонаторами удалена фрезеровкой на глубину 5 мм (сравнима с диаметром акустических резонаторов кольцевого детектора).



(a)



(б)

Рисунок 2.11 – (а) – Схема кольцевого резонансного дифференциального *RPAD-110* (схема Капитанова [44, А04]): *M1-M4* – микрофоны; *SE* – малогабаритный звуковой излучатель; *DA* – дифференциальный усилитель; (б) – Фотография кольцевого резонансного дифференциального *RPAD-110*

Таким образом, в данном кольцевом детекторе два акустических резонатора $\text{Ø}5 \times 110$ (L_a) мм соединены между собой справа и слева двумя соединительными полостями глубиной 5 мм и высотой 5 мм, образуя общую внутреннюю кольцевую структуру. В остальном этот кольцевой детектор (далее – модель *RPAD-110*; *Ring Photo-Acoustic Detector*, $L_a = 110$ мм) подобен описанному выше резонансному дифференциальному детектору *DPAD-90*, отличаясь от него только размерами акустических резонаторов и конфигурацией соединительных (буферных) полостей.

Микрофоны *M1*, *M2* (модель *EM-6050*) установлены в середине «сигнального» и «холостого» резонаторов кольцевого детектора *RPAD-110* (см. рисунок 2.11). Микрофоны *M3*, *M4* (модель *EM-6050*) расположены в центре фланцев, закрывающих торцы детектора. Акустические колебания внутри детектора возбуждались с помощью пьезоэлектрического малогабаритного звукового излучателя *SE* (модель *CPE-171*), расположенного в середине «сигнального» акустического резонатора кольцевого детектора *RPAD-110*.

На рисунке 2.12 представлены экспериментальные отклики микрофонов *M1-M4* кольцевого детектора *RPAD-110* и фазовые соотношения сигналов с различных микрофонов в диапазоне частот 600...10 000 Гц [А19]. Детектор был заполнен комнатным воздухом. Измерения проводились при температуре $T = (23,8 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Из представленных графиков (см. рисунок 2.12) видно, что кольцевой детектор *RPAD-110* демонстрирует такие же свойства, что и рассмотренный выше дифференциальный

детектор *DPAD-90*. В откликах микрофонов *M1* и *M2* кольцевого детектора *RPAD-110* (см. рисунок 2.12 (а, б)) наблюдаются аналогичные акустические моды типа А и В:

- *A1* ($f_{A1} = 1430$ Гц / $Q \approx 26$; $\lambda_{A1} = 241,6$ мм);
- *B2* ($f_{B2} = 2661$ Гц / $Q \approx 25$; $\lambda_{B2} = 129,8$ мм);
- *A3* ($f_{A3} = 4268$ Гц / $Q \approx 39$; $\lambda_{A3} = 80,9$ мм);
- *B4* ($f_{B4} = 5294$ Гц / $Q \approx 25$; $\lambda_{B4} = 65,3$ мм).

Акустические колебания в «сигнальном» и «холостом» резонаторах кольцевого детектора *RPAD-110* на резонансах акустических мод *A1* и *A3* находятся в противофазе, а на резонансах акустических мод *B2* и *B4* – в фазе (см. рисунок 2.12.г). В откликах микрофона *M1* и в отношении сигналов (U_{M1}/U_{M2}) наблюдаются резкие провалы, характерные для переворотов фазы колебаний давления в «сигнальном» резонаторе кольцевого детектора *RPAD-110* (см. рисунок 2.12 (а, в)).

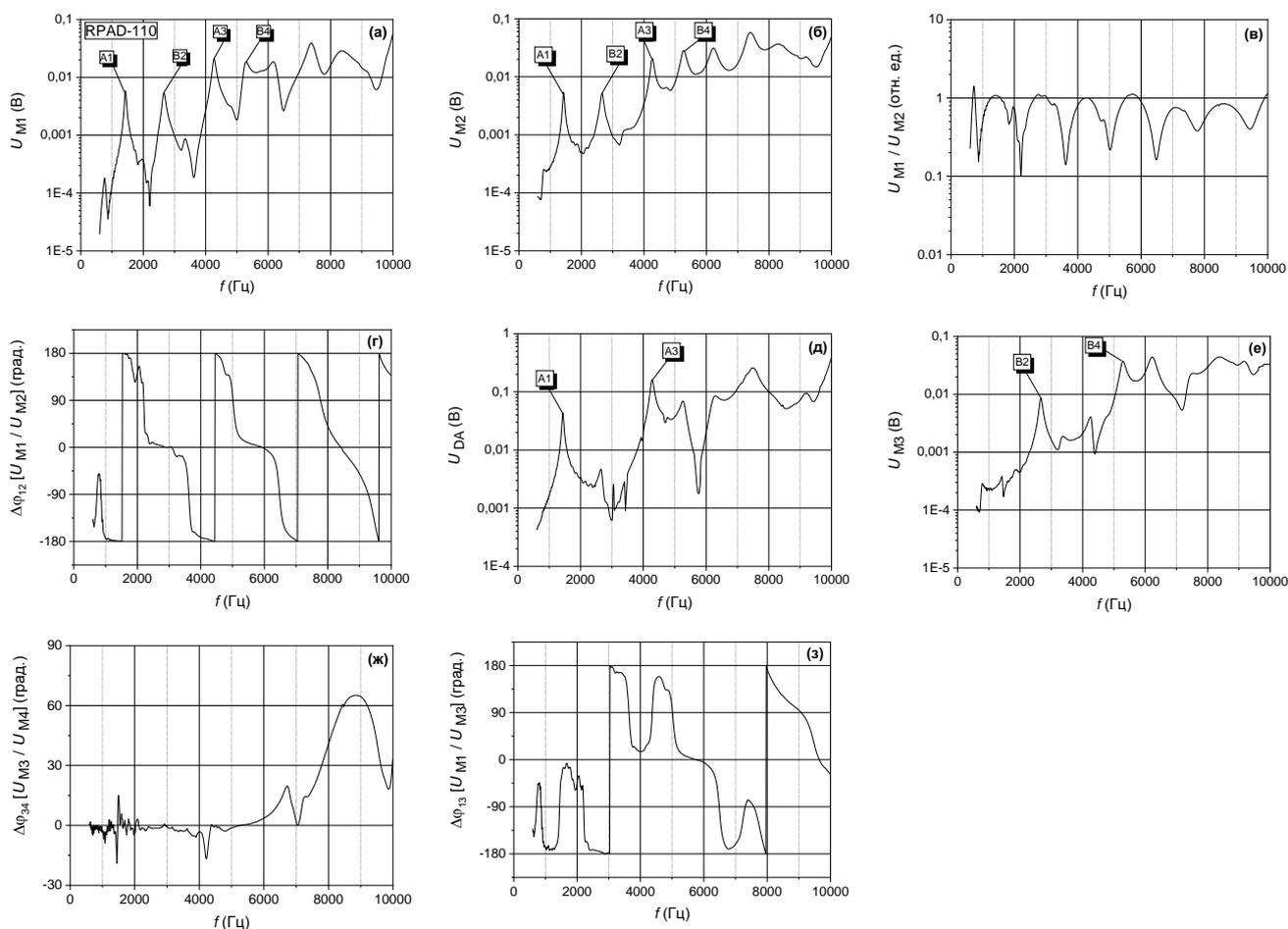


Рисунок 2.12 – Фрагменты АЧХ/ФЧХ кольцевого резонансного детектора *RPAD-110* (из нашей работы [A19])

На выходе дифференциального усилителя присутствуют только противофазные акустические моды *A1* и *A3* (см. рисунок 2.12.д). Микрофоны *M3* и *M4* регистрируют в

соединительных (буферных) полостях кольцевого детектора *RPAD-110* только отклики синфазных акустических мод *B2* и *B4* (см. рисунок 2.12.е).

Все это свидетельствует о том, что акустические моды *A1* и *A3* являются кольцевыми противофазными акустическими модами детектора *RPAD-110*, а моды *B2* и *B4* – продольными синфазными акустическими модами, которые распространяются от фланца до фланца кольцевого детектора *RPAD-110*, отражаясь от них [A19]. Поэтому графическое изображение перечисленных акустических мод для резонансного кольцевого детектора *RPAD-110* полностью соответствует рисунку 2.7.

Определим величины корректирующего элемента Δl (см. формулы (2.2), (2.3)) для кольцевых акустических мод *A1* и *A3* и их практическое выступание из акустических резонаторов (Δx). Расстояние между осями акустических резонаторов кольцевого детектора *RPAD-110* равно 7 мм. Предположим, что поворот средней линии распространения колебаний давления кольцевых акустических мод *A1* и *A3* кольцевого детектора *RPAD-110* на переходе из «сигнального» в «холостой» резонатор и обратно происходит по полуокружности радиусом 3,5 мм. Тогда величины корректирующих элементов для акустических мод *A1* и *A3* в резонансе составят $\Delta l_{A1} \approx 10,8$ мм ($\sim 4,3 r_a$) и $\Delta l_{A3} \approx 11,4$ мм ($\sim 4,6 r_a$), а выступание узлов колебаний давления из акустических резонаторов кольцевого детектора *RPAD-110* с обеих сторон равно [A19]:

- для акустической моды *A1*: $\Delta x_{A1} = 3,4$ мм;

- для акустической моды *A3*: $\Delta x_{A3} = 3,7$ мм.

Как видно, при такой конфигурации кольцевых акустических мод *A1* и *A3* кольцевого детектора *RPAD-110* расстояние от узлов колебаний давления на повороте из одного акустического резонатора в другой до фланцев (окон) детектора остается чуть более 1 мм, т.е. практически вплотную к окнам. Значения корректирующих элементов для продольных синфазных акустических мод *B2* и *B4* (см. формулы (2.4), (2.5)) составили $\Delta l_{B2} \approx 9,8$ мм ($\sim 3,9 r_a$) и $\Delta l_{B4} \approx 10,6$ мм ($\sim 4,2 r_a$), соответственно. Отметим, что выступание узлов кольцевых акустических мод типа *A* из акустических резонаторов у дифференциального детектора *DPAD-90* составляет гораздо меньшую величину ($\Delta x_{Aj} \approx 1 \dots 2$ мм).

2.5 Исследование параметров продольного резонансного ОАД

В работе [45] предложена схема продольного резонансного ОАД, содержащая один цилиндрический акустический резонатор ($\text{Ø}6 \times 100 \text{ мм}$) с открытыми концами, который с обеих сторон соосно соединен с цилиндрическими буферными полостями бóльшего сечения ($\text{Ø}20 \times 50 \text{ мм}$) (схема Харрена, 1990) (см. раздел 1.3, рисунки 1.8, 1.9). При этом длина буферных полостей была специально выбрана равной половине длины акустического резонатора ($L_b = L_a/2$) для уменьшения фонового сигнала, обусловленного поглощением в ZnSe окнах детектора. Данный резонансный ОАД был использован в составе внутррезонаторного ОА-газоанализатора на основе перестраиваемого CO_2 лазера, где в эксперименте по детектированию этилена была достигнута рекордная пороговая чувствительность (1σ) = $1,8 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ [45] (время интегрирования не указано). Позднее такой ОАД был использован в ряде других работ [50, 51, 63].

В настоящем разделе описаны исследования акустических мод, возникающих внутри аналогичного резонансного продольного ОАД (схема Харрена) при различной длине буферных полостей. Конструкция исследуемого продольного детектора и его внешний вид показаны на рисунке 2.13. Корпус ОАД изготовлен из твердого алюминиевого сплава. Акустический резонатор ОАД имеет размеры $\text{Ø}8 \times 90 (L_a) \text{ мм}$. Буферные полости ОАД цилиндрической формы ($\text{Ø}20 \text{ мм}$) расположены аксиально с обеих сторон от акустического резонатора, а их длина L_b могла симметрично изменяться от 8 до 68 мм с помощью удлинительных колец. Стенки акустического резонатора и буферных полостей детектора полированы. Далее будем обозначать этот резонансный продольный детектор как модель *PAD-90-1* (*Photo-Acoustic Detector*; $L_a = 90 \text{ мм}$; количество акустических резонаторов – 1).

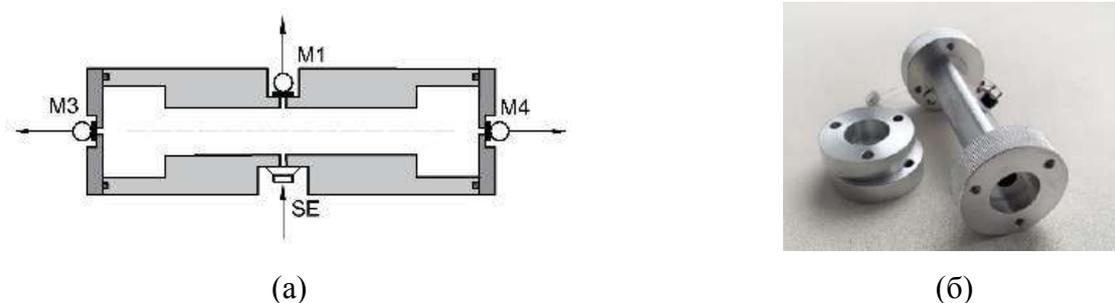


Рисунок 2.13 – (а) – Схема резонансного продольного оптико-акустического детектора *PAD-90-1* (схема Харрена): *M1*, *M3*, *M4* – микрофоны; *SE* – малагабаритный излучатель звука; (б) – Фотография продольного оптико-акустического детектора *PAD-90-1* [A19]

В середине акустического резонатора продольного детектора *PAD-90-1* установлен микрофон *M1* (модель *EM-6050*), а также малогабаритный звуковой излучатель *SE* (модель *CPE-171*), с помощью которого внутри ОАД возбуждались акустические колебания. В центре фланцев, закрывающих буферные полости детектора, также установлены вспомогательные микрофоны *M3* и *M4* (модель *EM-6050*). Нумерация микрофонов сохранена такая же, как ранее у дифференциального детектора *DPAD-90*. Отметим, что для удобства сравнения параметров у продольного резонансного детектора *PAD-90-1* длина акустического резонатора $L_a = 90$ мм и размеры буферных полостей $\text{Ø}20 \times (8 \dots 68)$ мм совпадают с размерами аналогичных элементов дифференциального детектора *DPAD-90*.

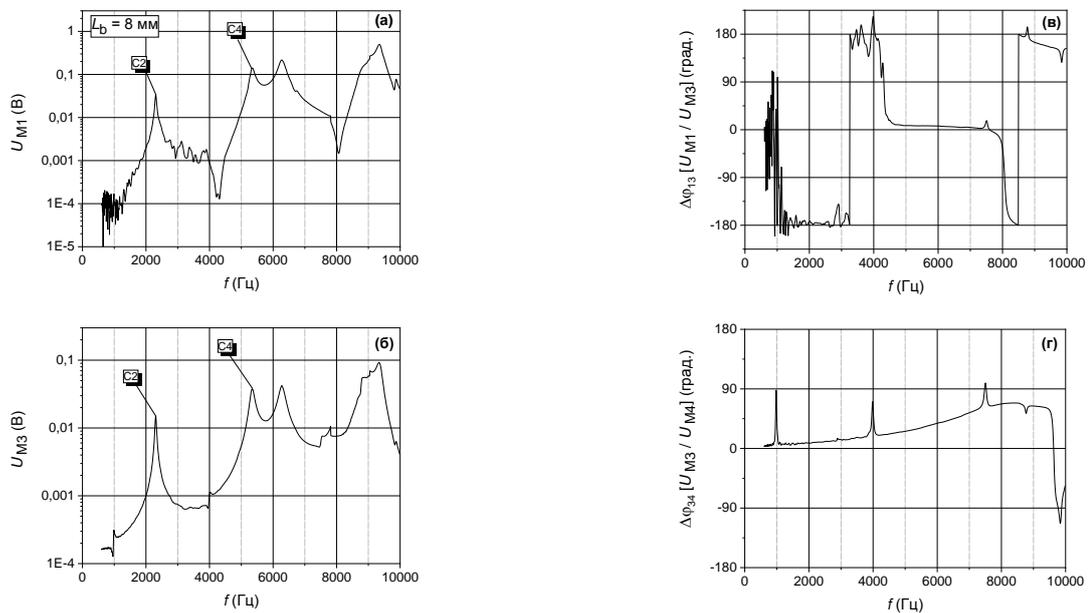


Рисунок 2.14 – Фрагменты АЧХ/ФЧХ продольного резонансного детектора *PAD-90-1* при длине буферных полостей $L_b = 8$ мм (из нашей работы [A19])

На рисунке 2.14 представлены отклики с различных микрофонов продольного резонансного детектора *PAD-90-1* при минимальной длине буферных полостей $L_b = 8$ мм в диапазоне частот 600...10 000 Гц. Детектор был заполнен комнатным воздухом, температура во время измерений составляла $T = (23,6 \pm 0,1)$ °С. Как видно из представленных графиков, все микрофоны продольного детектора *PAD-90-1* (*M1*, *M3*, *M4*) в диапазоне частот 1000...6000 Гц регистрируют два одинаковых резонанса, обозначенные в данном случае индексами:

- акустическая мода *C2* ($f_{C2} = 2306$ Гц / $Q_{C2} \approx 50$; $\lambda_{C2} = 149,7$ мм);
- акустическая мода *C4* ($f_{C4} = 5322$ Гц / $Q_{C4} \approx 38$; $\lambda_{C4} = 64,9$ мм).

При этом колебания давления в буферных полостях продольного детектора *PAD-90-1* (отклики микрофонов *M3*, *M4*) для обеих акустических мод *C2* и *C4* находятся в фазе. Разность фаз откликов микрофонов *M1* (акустический резонатор) и *M3* (буферная полость) на

резонансной частоте акустической моды $C2$ составляет $\Delta\varphi_{13} \approx 180^\circ$, у акустической моды $C4$ – $\Delta\varphi_{13} \approx 0^\circ$. По этим признакам акустические моды $C2$ и $C4$ продольного детектора $PAD-90-1$ имеют сходные параметры с продольными акустическими модами типа В (моды $B2$ и $B4$) дифференциального детектора $DPAD-90$, которые были рассмотрены выше. На частотах ~ 4300 Гц и ~ 8070 Гц у детектора $PAD-90-1$ видны перевероты фазы колебаний на 180° в акустическом резонаторе относительно буферных полостей (см. рисунок 2.14 (а, б, в)).

Далее проведены исследования акустических мод $C2$, $C4$ резонансного продольного детектора $PAD-90-1$ (схема Харрена) при изменении длины буферных полостей $L_b = 8 \dots 68$ мм, результаты которых представлены на рисунке 2.15. Из представленных графиков видно, что с увеличением длины буферных полостей (L_b) и общей длины продольного детектора $PAD-90-1$ (L_0) резонансные частоты акустических мод $C2$ и $C4$ уменьшаются, как ранее было показано для продольных акустических мод типа В (моды $B2$ и $B4$) дифференциального детектора $DPAD-90$. При этом отметим, что амплитуда сигналов микрофона $M1$ на резонансной частоте акустической моды $C2$ практически постоянна ($U_{M1} \approx 30 \dots 32$ мВ) во всем диапазоне изменения длины буферных полостей ($L_b = 8 \dots 68$ мм), что противоречит выводам из работы [63] для конфигурации аналогичного детектора при $L_b < \lambda/8$.

По данным графиков АЧХ (см. рисунок 2.15) построены зависимости измеренных резонансных частот акустических мод $C2$, $C4$ продольного детектора $PAD-90-1$ (схема Харрена) от длины буферных полостей (L_b) (см. рисунок 2.16.а), а также зависимость величины отношения (L_0/λ_{Cj}) от общей длины продольного детектора L_0 (см. рисунок 2.16.б).

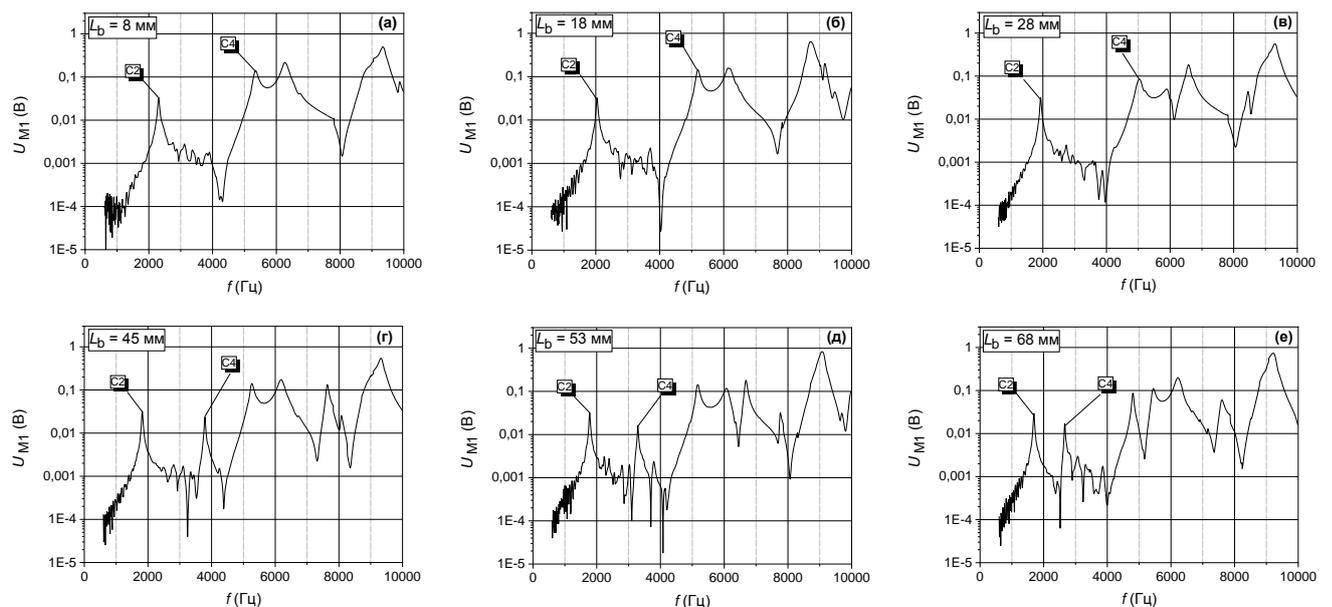


Рисунок 2.15 – Фрагменты АЧХ продольного резонансного детектора $PAD-90-1$ (схема Харрена) при изменении длины буферных полостей ($L_b = 8 \dots 68$ мм); заполнение детектора – воздух; температура $T = (23,6 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ (из нашей работы [A19])

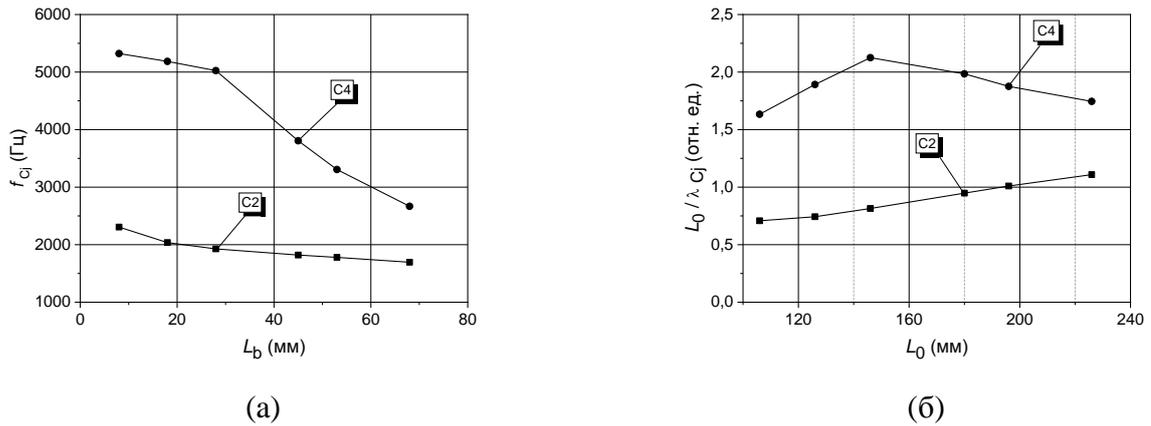


Рисунок 2.16 – (а) – Экспериментальная зависимость резонансных частот акустических мод $C2$, $C4$ резонансного продольного детектора $PAD-90-1$ (схема Харрена) от длины буферных полостей L_b ;
 (б) – Зависимость величины отношения (L_0/λ_{Cj}) на резонансах акустических мод $C2$ и $C4$ при изменении общей длины детектора $PAD-90-1$ (из нашей работы [A19])

Из рисунка 2.16.б видно, что для всех конфигураций продольного детектора $PAD-90-1$ с различной длиной буферных полостей у акустической моды $C2$ на общей длине L_0 детектора $PAD-90-1$ укладывается примерно одна длина волны (λ_{C2}), а у акустической моды $C4$ – примерно две длины волны ($2\lambda_{C4}$). Вид и ход графиков на рисунке 2.16.б акустических мод $C2$ и $C4$ практически повторяет аналогичные графики на рисунке 2.8 для акустических мод $B2$ и $B4$ дифференциального детектора $DPAD-90$. Поэтому можно утверждать, что зафиксированные акустические моды $C2$ и $C4$ резонансного продольного детектора $PAD-90-1$ (схема Харрена) являются продольными модами цилиндрической трубы переменного сечения с закрытыми концами, на которых расположены пучности колебаний давления стоячей звуковой волны, и к ним применимы формулы (2.4), (2.5).

Значение корректирующего элемента Δl , рассчитанное по результатам экспериментов с продольным детектором $PAD-90-1$, для акустической моды $C2$ изменяется в диапазоне от 43,7 мм (при $L_b = 8$ мм) до $-22,2$ мм (при $L_b = 68$ мм), а для акустической моды $C4$ изменяются от $-8,6$ мм (при $L_b = 28$ мм) до -33 мм (при $L_b = 68$ мм).

Отметим, что у продольного резонансного детектора $PAD-90-1$ при $L_b = 53$ мм для низшей продольной моды $C2$ длина волны $\lambda_{C2} = 194,1$ мм практически совпадает с общей длиной детектора $L_0 = 196$ мм, а соотношение $(L_0/\lambda_{C2}) \approx 1$, как и у резонансного дифференциального детектора $DPAD-90$, рассмотренного выше. Значение корректирующего элемента у акустической моды $C2$ для детектора $PAD-90-1$ равно $\Delta l_{C2} = -1,9$ мм.

Графическое изображение продольных акустических мод $C2$ и $C4$ детектора $PAD-90-1$ (схема Харрена) представлено на рисунке 2.17. Как видно, акустические моды $C2$ и $C4$ резонансного детектора $PAD-90-1$ практически являются аналогом продольных акустических мод типа В (моды $B2$ и $B4$) дифференциального детектора $DPAD-90$, описанного выше.

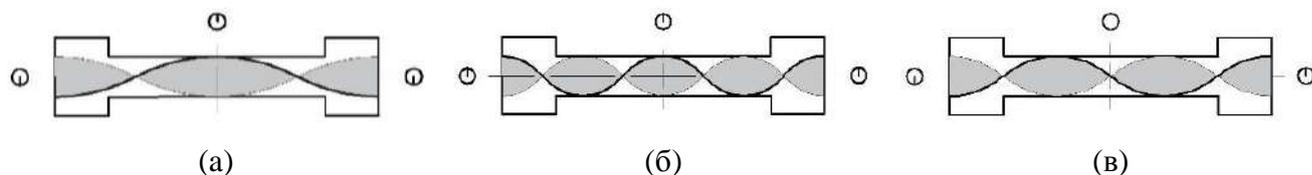


Рисунок 2.17 – Графическое изображение акустических мод в продольном резонансном детекторе *PAD-90-1* (схема Харрена) и дифференциальном резонаторе Гельмгольца: (а) – мода $C2$ ($H2$); (б) – мода $C4$ ($H4$); (в) – мода $H3$ (из нашей работы [A19])

Остановимся отдельно на конфигурации продольного резонансного детектора *PAD-90-1* (схема Харрена) с длиной буферных полостей $L_b = L_0/2 = 45$ мм, у которой низшая резонансная частота равна $f_{C2} = 1820$ Гц ($Q_{C2} \approx 48$). Именно такая конфигурация продольного резонансного ОАД была предложена в работе [45] (акустический резонатор $\varnothing 6 \times 100$ (L_a) мм; две соосные буферные полости $\varnothing 20 \times 50$ (L_b) мм; низшая резонансная частота $f_1 = 1653$ Гц / $Q \approx 32$). Если бы наш резонансный продольный детектор *PAD-90-1* имел длины $L_a = 100$ мм и $L_b = L_a/2 = 50$ мм при прочих равных параметрах, то его низшая резонансная частота составила бы $f_{C2}^* \approx 1640$ Гц, что практически совпадает с резонансной частотой детектора $f_0 = 1653$ Гц из работы [43]. Поэтому графическое изображение продольной акустической моды $C2$ (см. рисунок 2.17.а), достигающей фланцев детектора и отражающейся от них, применимо и к продольному резонансному ОАД (схема Харрена) из работы [45].

2.6 Исследование параметров дифференциального резонатора Гельмгольца

Одним из детекторов, широко используемых в ЛОАС, является дифференциальный резонатор Гельмгольца (далее – *DHR*, *Differential Helmholtz Resonator*) [46, 70, 94]. Дифференциальный резонатор Гельмгольца состоит из двух объемных полостей (ячеек), соединенных между собой тонким капилляром (трубкой) (см. раздел 1.4, рисунок 1.14). Полости *DHR* могут иметь как одинаковые, так и разные размеры и объемы.

Возбуждение акустических колебаний в *DHR* происходит в одной из двух полостей. При этом в возбуждаемой полости возникает зона повышенного давления, которая воздействует на воздух, находящийся в соединительной трубке, перемещая его в сторону второй полости. В результате во второй полости *DHR* также возникает повышенное давление, и процесс повторяется в обратном порядке. Колебания давления в обеих полостях на низшей резонансной

частоте DHR находятся в противофазе, а воздух в соединительной трубке движется туда-обратно (как поршень). Резонансная частота DHR низка и может перестраиваться с изменением геометрических размеров соединительной трубки и полостей ОАД. Микрофоны устанавливаются в обеих полостях DHR и регистрируют колебания давления (в противофазе).

В настоящем разделе исследованы акустические моды DHR , схема которого показана на рисунке 2.18. В качестве исследуемого образца DHR использована конструкция продольного резонансного детектора $PAD-90-1$, описанная выше, но с возбуждением акустических колебаний в одной из буферных полостей (слева), а не в акустическом резонаторе детектора.

Исследуемый детектор DHR имеет две одинаковые полости диаметром 20 мм с изменяемой длиной (объемом) и соединительную трубку постоянных размеров ($\text{Ø}8 \times 90$ мм). Длина обеих полостей DHR могла симметрично изменяться от 18 до 68 мм с помощью удлинительных колец. На фланцах, закрывающих полости DHR с обеих торцов, установлены микрофоны $M3$, $M4$ (в данном случае – «основные»). В середине соединительной трубки расположен «вспомогательный» микрофон $M1$. Нумерация микрофонов сохранена как в продольном резонансном детекторе $PAD-90-1$.

Для возбуждения акустических колебаний в DHR в одной из его полостей («сигнальной») установлен малогабаритный пьезоэлектрический звуковой излучатель (SE), смонтированный на одном из удлинительных колец длиной 10 мм. Во всех конфигурациях DHR с переменной длиной полостей он располагался в 5 мм от левого фланца с микрофоном $M3$, закрывающего «сигнальную» полость DHR (см. рисунок 2.18). В данном ОАД были использованы микрофоны $EM-6050$ и малогабаритный звуковой излучатель $CPE-171$.

На рисунке 2.19 представлены отклики различных микрофонов DHR при начальной длине полостей $L_b = 18$ мм, а также фазовые соотношения сигналов в диапазоне частот 120...7000 Гц. На графиках откликов «основных» микрофонов $M3$ (см. рисунок 2.19.а) и $M4$ (см. рисунок 2.19.б) видны несколько резонансов DHR , обозначенных индексами:

- $H1$ ($f_{H1} = 693$ Гц / $Q \approx 32$; $\lambda_{H1} = 498,2$ мм);
- $H2$ ($f_{H2} = 2029$ Гц / $Q \approx 48$; $\lambda_{H2} = 170,2$ мм);
- $H3$ ($f_{H3} = 3754$ Гц / $Q \approx 63$; $\lambda_{H3} = 92,0$ мм);
- $H4$ ($f_{H4} = 5198$ Гц / $Q \approx 39$; $\lambda_{H4} = 66,4$ мм).

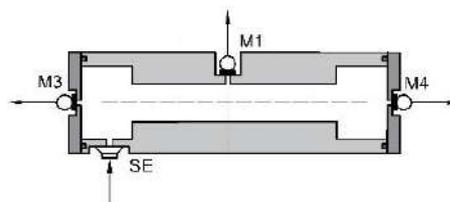


Рисунок 2.18 – Схема дифференциального резонатора Гельмгольца (DHR):
 $M1$, $M3$, $M4$ – микрофоны; SE – малогабаритный излучатель звука

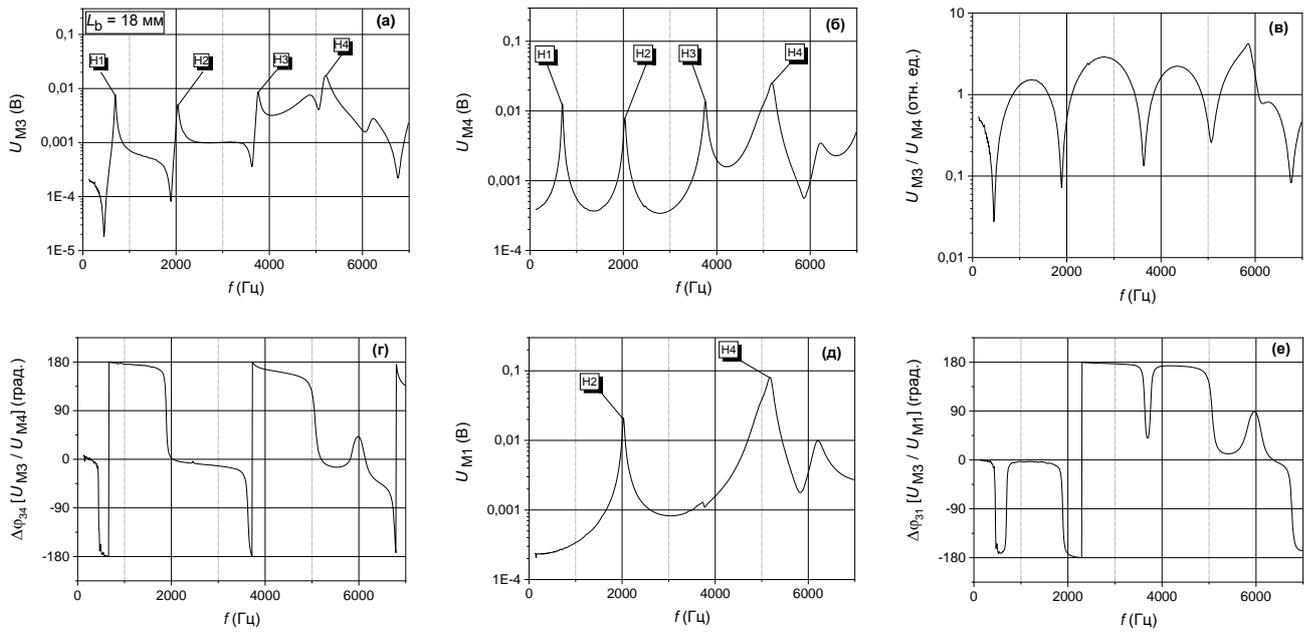


Рисунок 2.19 – Фрагменты АЧХ и ФЧХ дифференциального резонатора Гельмгольца (*DHR*): полости $\varnothing 20 \times 18$ мм; соединительная трубка $\varnothing 8 \times 90$ мм (из нашей работы [A19])

Положение этих резонансов в разных полостях *DHR* одинаково, но форма и фазы откликов микрофонов *M3*, *M4* различаются. Форма откликов микрофона *M3*, установленного в «сигнальной» полости *DHR*, имеет ряд резких провалов вниз, а отклик микрофона *M4* («холостая» полость) таких провалов не имеет. Эти провалы по частоте находятся немного ниже (на ~ 140 Гц) положения резонансов *H1–H4* и совпадают с резкими провалами на графике отношения откликов микрофонов U_{M3}/U_{M4} (см. рисунок 2.19.в).

Из графика на рисунке 2.19.г видно, что акустические колебания в разных полостях *DHR* на резонансах акустических мод *H1* и *H3* находятся в противофазе, а на резонансах акустических мод *H2* и *H4* – в фазе. Таким образом, колебания давления в «сигнальной» полости данной конфигурации *DHR* испытывают резкие перевероты фазы на 180° по отношению к «холостой» полости перед каждым из зарегистрированных резонансов *H1–H4*, расположенные по частоте чуть ниже (~ 140 Гц) указанных резонансов.

Микрофон *M1*, расположенный в середине соединительной трубки *DHR*, регистрирует только резонансы акустических мод *H2* ($f_{H2} = 2029$ Гц) и *H4* ($f_{H4} = 5198$ Гц), которые практически совпадают по частоте с резонансами мод *C2* ($f_{C2} = 2036$ Гц) и *C4* ($f_{C4} = 5186$ Гц) продольного резонансного детектора *PAD-90-1* при длине буферных полостей $L_b = 18$ мм. При этом сигналы с микрофонов *M3* и *M1* *DHR* на резонансной частоте моды *H2* находятся в противофазе (см. рисунок 2.19.е), а у моды *H4* – в фазе, как у акустических мод *C2* и *C4*, соответственно.

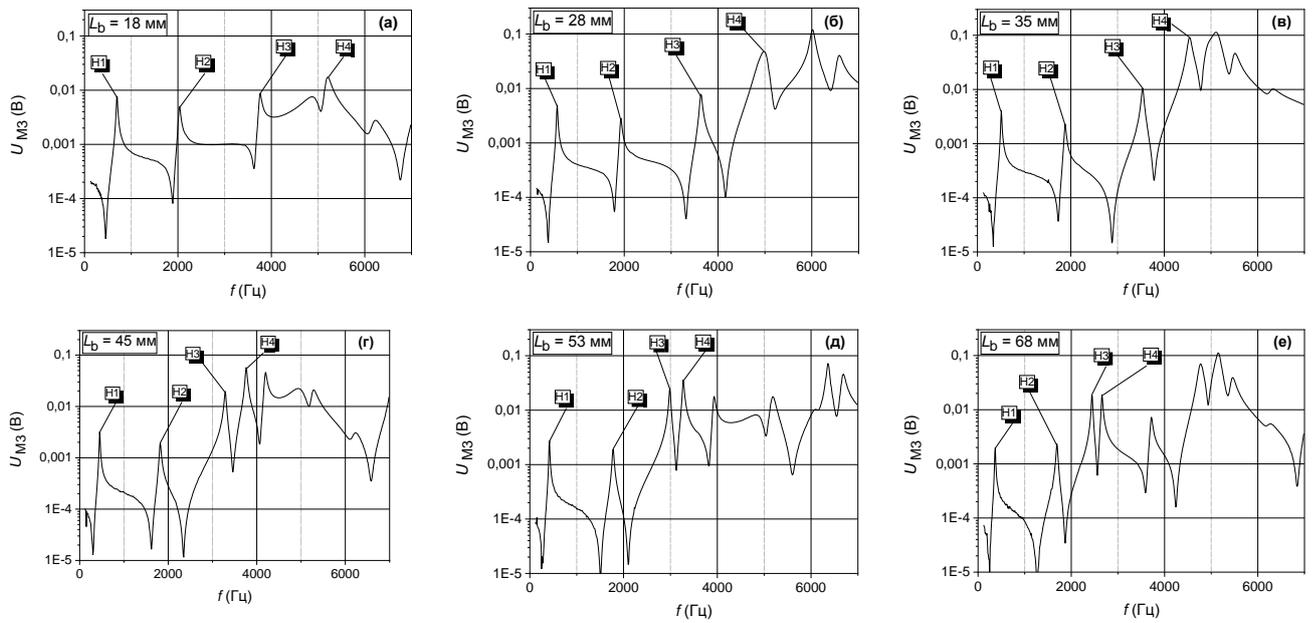


Рисунок 2.20 – Фрагменты АЧХ дифференциального резонатора Гельмгольца (*DHR*) при изменении длины полостей ($L_b = 18 \dots 68$ мм) (из нашей работы [A19])

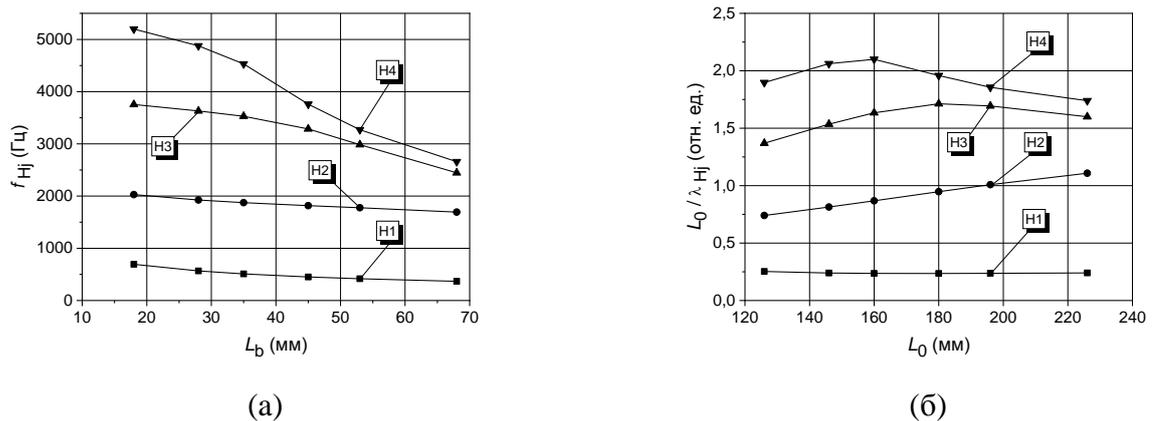


Рисунок 2.21 – (а) – Экспериментальная зависимость резонансных частот акустических мод *H1–H4* *DHR* от длины буферных полостей L_b ; (б) – Зависимость величины отношения (L_0/λ_{Hj}) на резонансах акустических мод *H1–H4* при изменении общей длины *DHR* L_0 (из нашей работы [A19])

На рисунке 2.20 представлены отклики с микрофона *M3* *DHR* («сигнальная» полость) при изменении длины полостей детектора от 18 до 68 мм в диапазоне частот 120...7000 Гц. Из представленных графиков видно, что при увеличении длины (и внутреннего объема) полостей исследуемого *DHR* происходит уменьшение резонансных частот для всех акустических мод *H1–H4*.

На рисунке 2.21.а приведены экспериментальные зависимости изменения резонансных частот акустических мод *H1–H4* от длины полостей *DHR* (по данным рисунка 2.20), а также зависимость величины отношения (L_0/λ_{Hj}) от общей длины *DHR* (см. рисунок 2.21.б).

Как видно из сравнения графиков на рисунке 2.21 и рисунке 2.16, резонансные частоты акустических мод *H2* (*DHR*) и *C2* (детектор *PAD-90-1*) практически совпали, а форма откликов

микрофонов ($M1$, $M3$, $M4$) и фазовые соотношения сигналов одинаковы. Таким образом, акустические моды $H2$ (DHR) и $C2$ ($PAD-90-1$) идентичны для одинаковой конфигурации детекторов $PAD-90-1$ и DHR . Различается только симметричное или несимметричное возбуждение звуковых колебаний в исследуемом детекторе (т.е. положение звукового излучателя SE в акустическом резонаторе ОАД или в буферной полости).

Такое же совпадение наблюдается для акустических мод $H4$ (DHR) и $C4$ ($PAD-90-1$), которые также практически идентичны. Графические изображения продольных акустических мод $H2$ (аналог моды $C2$) и $H4$ (аналог моды $C4$) представлены на рисунке 2.17 (а, б).

У акустической моды $H3$ DHR на общей длине детектора L_0 укладывается примерно три полуволны ($3 \lambda_{H3}/2$) (см. рисунок 2.21.б); колебания давления в разных полостях находятся в противофазе; в середине соединительной трубки находится узел колебаний давления. Акустическая мода $H3$ DHR является аналогом продольной акустической моды $B3$ дифференциального детектора $DPAD-90$ (см. рисунок 2.7.д), которая имеет такие же формы откликов микрофонов $M1$, $M3$, $M4$ и фазовые соотношения сигналов при несимметричном возбуждении и детектировании звуковых колебаний в детекторе. Графическое изображение акустической моды $H3$ DHR представлено на рисунке 2.17.в.

Акустическая мода $H1$ DHR имеет низшую резонансную частоту. Колебания давления в разных полостях DHR находятся в противофазе. Микрофон $M1$ в середине соединительной трубки DHR не регистрирует колебания давления на этой моде (т.к. воздух движется в соединительной трубке подобно поршню). Низшую резонансную частоту моды $H1$ DHR можно посчитать по известной формуле [33]:

$$f_0 = \frac{c_{зв}}{2\pi} \sqrt{\frac{2S}{Vl}}, \quad (2.6)$$

где $c_{зв}$ – скорость звука в воздухе [93];

S и l – сечение и длина соединительной трубки DHR ($\varnothing 8 \times 90$ мм), соответственно;

V – объем каждой из одинаковых полостей DHR ($\varnothing 20 \times (18 \dots 68)$ мм).

Для каждой конфигурации исследованного DHR по формуле (2.6) были рассчитаны значения низшей резонансной частоты f_0 и проведено сравнение с резонансными частотами акустической моды $H1$ (f_{H1}), измеренными в эксперименте [A19]. Экспериментальные значения резонансных частот f_{H1} DHR несколько отличались от расчетных значений f_0 ; их усредненное отношение для всех исследованных конфигураций DHR ($L_b = 18 \dots 68$ мм) составило $(f_{H1}/f_0) = (0,92 \pm 0,01)$. Таким образом, в нашем случае формулу (2.6) для определения низшей

резонансной частоты DHR с учетом полученных экспериментальных данных можно переписать в виде:

$$f_0 \approx K_f \frac{c_{зв}}{2\pi} \sqrt{\frac{2S}{Vl}}, \quad (2.7)$$

где $K_f \approx 0,92$ – поправочный коэффициент [A19].

В проведенных экспериментах была зафиксирована интересная особенность акустической моды $H1$ DHR , которая представлена на рисунке 2.21.б. В отличие от других акустических мод исследованного DHR (моды $H2-H4$) величина отношения (L_0/λ_{H1}) у акустической моды $H1$ остается практически неизменной при изменении длины (объема) полостей ($\varnothing 20 \times (18...68)$ мм), а также общей длины детектора DHR [A19]:

$$(L_0/\lambda_{H1}) \approx 0,240 \pm 0,007 (\pm 3 \%), \quad (2.8)$$

т.е. в нашем случае при изменении длины (объема) полостей DHR у акустической моды $H1$ в резонансе на общей длине детектора (L_0) укладывается приблизительно четверть акустической длины волны λ_{H1} .

2.7 Анализ экспериментальных результатов по исследованию параметров различных типов резонансных ОАД

Резонансный дифференциальный ОАД и кольцевой резонансный ОАД

В ходе проведенных экспериментов показано, что резонансный дифференциальный ОАД (схема Миклоша [33, 72]) и кольцевой резонансный ОАД (схема Капитанова [44]) обладают практически одинаковыми свойствами. Кольцевой резонансный ОАД [44] имеет минимальный размер соединительных (буферных) полостей, который практически повторяет поперечное сечение акустических резонаторов детектора, и по своей сути является предельным случаем дифференциального ОАД с буферными полостями цилиндрической формы (схема Миклоша [33, 72]). Как показали наши эксперименты [A19], оба этих дифференциальных ОАД (схема Миклоша и схема Капитанова) обладают уникальной особенностью – в них формируются кольцевые акустические моды типа А (моды $A1, A2, A3$).

Эксперименты также показали, что в дифференциальном резонансном ОАД формируются и другие продольные акустические моды типа В (моды B_2 , B_3 , B_4), у которых колебания давления в разных акустических резонаторах находятся в фазе (см. рисунок 2.3.г), а резонансные частоты зависят от общей длины детектора (см. рисунок 2.8). У этих продольных акустических мод (B_2 , B_3 , B_4) на резонансной частоте пучности колебаний давления расположены на фланцах (окнах) детектора, как в акустическом резонаторе с закрытыми концами (см. рисунок 2.7). Поэтому продольные акустические моды типа В (моды B_2 , B_3 , B_4) имеют более высокую чувствительность к паразитному влиянию поглощения излучения окнами детектора, расположенными на фланцах [A19].

Как показали наши эксперименты, большая длина буферных полостей дифференциального ОАД (оригинальная схема Миклоша [33, 72]) нецелесообразна, в т. ч. конфигурация с соотношением длин $L_b = L_a/2$. Она не дает каких-либо преимуществ с точки зрения помехозащищенности детектора от поглощения в окнах, а только увеличивает внутренний объем ОАД и увеличивает время отклика при прокачке анализируемого воздуха через детектор. Кроме того, в этом случае частотный интервал между резонансами мод $A1$ и $B2$ минимален.

По нашему мнению, оптимальная длина буферных полостей дифференциального ОАД лежит в диапазоне $L_b \approx (1 \dots 1,5) \times D_a$ (где D_a – диаметр акустических резонаторов), а диаметр буферных полостей (D_b) лишь немного превышает расстояние между крайними точками акустических резонаторов: $D_b \geq 2 D_a + t$ (где t – толщина перегородки между акустическими резонаторами). В этом случае интервал между резонансами мод $A1$ и $B2$ максимален. На это техническое решение соискателем получен патент [A44]. В нашем случае базовая версия дифференциального детектора *DPAD-90* имела размеры буферных полостей $\text{Ø}20 \times (8 \dots 10)$ мм и показала в экспериментах высокое значение пороговой чувствительности [A05, A14, A18, A22].

Необходимо отметить, что авторы работы [33, 72], предложившие схему резонансного дифференциального ОАД (оригинальная схема Миклоша), неправильно описали процесс формирования акустических волн в этом детекторе. Они полагали, что ОА сигнал возникает только в одном «сигнальном» резонаторе дифференциального ОАД при его облучении импульсами излучения лазера и поглощении газа, а в «холостом» резонаторе детектора этот сигнал не возникает. В дальнейшем подобная ошибка в описании акустических колебаний в резонансном дифференциальном ОАД также встречается в работах других авторов [73–75].

Продольный резонансный ОАД (схема Харрена)

Как показали наши эксперименты, в продольном резонансном ОАД (схема Харрена), предложенном в работе [45], формируются продольные акустические моды типа С, которые распространяются по всей длине детектора и отражаются от фланцев (окон), закрывающих буферные полости ОАД. На фланцах этого ОАД расположены пучности колебаний давления стоячей звуковой волны (акустические моды C_2 , C_4 , см. рисунок 2.17), как в трубе переменного сечения с закрытыми концами. В данном случае возбуждается не низшая продольная мода акустического резонатора, как предполагали авторы работы [45], а продольная мода единой акустической системы «Буферная полость + Акустический резонатор + Буферная полость» с переменным внутренним сечением цилиндрических каналов и закрытыми концами. Дополнительные сложности в интерпретации и описании низшей акустической моды продольного резонансного ОАД (схема Харрена) вносит также выбранное авторами работы [45] соотношение длин $L_b = L_a/2$, где длина буферных полостей близка к значению $L_b \approx \lambda/4$.

Для уменьшения влияния поглощения в окнах ОАД были предложены и исследованы различные варианты продольных детекторов. Так, в работе [61] предложен оригинальный продольный акустический резонатор в форме «банана» с закрытыми концами, у которого ось имеет два излома: центральный участок детектора ($\text{Ø}15 \times 300$ мм) вдвое длиннее боковых ($\text{Ø}15 \times 150$ мм); на местах излома установлены два ZnSe окна под углом Брюстера (см. раздел 1.3, рисунок 1.6). В такой конфигурации продольного ОАД на низшей резонансной частоте (~ 555 Гц) [61] узлы колебаний давления стоячей акустической волны были расположены на ZnSe окнах в точках входа-выхода пучка излучения с P -поляризацией, что по замыслу авторов должно было приводить к снижению чувствительности данного детектора к паразитному влиянию поглощения в окнах.

В работе [63] предложены оригинальные технические решения по оптимизации конструкции продольного резонансного ОАД (схема Харрена), использованного ранее в работах [45, 50]. Для уменьшения фоновых сигналов от ZnSe окон этого детектора возле каждого окна перпендикулярно к оптической оси были установлены дополнительные полые трубки переменной длины ($\text{Ø}10 \times 50$ мм), длина которых была равна $\sim \lambda_a/4$, как и длина буферных полостей этого резонансного ОАД. В этом случае в эксперименте наблюдалось снижение амплитуды фоновых сигналов от окон, что может быть связано с перемещением пучностей колебаний давления продольной стоячей звуковой волны из области установки окон детектора (см. рисунок 2.17.а) на закрытые концы дополнительных полых трубок и расположением узлов колебаний давления в области установки ZnSe окон.

Аналогичная по смыслу схема для уменьшения влияния фонового поглощения в окнах ОАД использована в работе [61] с продольным акустическим резонатором в форме «банана»

(см. раздел 1.3, рисунок 1.6). Однако необходимо отметить, что эти искусственные приемы не позволяют вообще избавиться от соприкосновения продольных акустических колебаний давления внутри детектора с окнами, как было продемонстрировано в данной главе на примере кольцевых акустических мод типа А резонансного дифференциального детектора *DPAD-90* (см. рисунок 2.7). Поэтому можно ожидать, что использование резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша и ее модификации) [33, А05, А14, А18, А22] позволит достичь более высокого значения пороговой чувствительности ОА-газоанализатора, чем в работе [45].

Дифференциальный резонатор Гельмгольца

При исследовании параметров дифференциального резонатора Гельмгольца (*DHR*), имеющего сходную конструкцию с продольным резонансным детектором *PAD-90-1*, показано, что экспериментально измеренные резонансные частоты низшей моды *DHR* (f_{H1}) не совпадают с расчетными значениями (f_0) при изменении длины (объема) полостей *DHR*. Для всех исследованных конфигураций *DHR* ($L_b = 18 \dots 68$ мм) отношение измеренных и рассчитанных резонансных частот составило $(f_{H1}/f_0) = (0,92 \pm 0,01)$ [А19]. Кроме того, в эксперименте была зафиксирована интересная особенность: при изменении длины полостей *DHR* у низшей моды *H1* на общей длине *DHR* (L_0) укладывается приблизительно четверть акустической длины волны λ_{H1} : $(L_0/\lambda_{H1}) \approx 0,240 \pm 0,007$ (± 3 %).

2.8 Выбор оптимальной конструкции резонансного ОАД

В ходе проведенных экспериментов по исследованию формирования акустических мод в ОАД показано, что резонансный дифференциальный ОАД обладает определенными преимуществами перед другими типами рассмотренных выше резонансных детекторов. Это, в первую очередь, относится к формированию акустических мод с кольцевой траекторией распространения типа А (моды *A1*, *A3*), которые в резонансе выступают из акустических резонаторов дифференциального детектора в буферные полости на малое расстояние ($\sim 1 \dots 2$ мм) и не достигают фланцев (окон) ОАД [А19]. При этом на переходе из одного акустического резонатора дифференциального детектора в другой вблизи перегородки между резонаторами расположены узлы колебаний давления кольцевых акустических мод.

Совокупность этих факторов заметно снижает чувствительность резонансного дифференциального ОАД к паразитному влиянию поглощения импульсов лазерного излучения в окнах детектора.

Описанные выше эксперименты также показали, что оригинальная схема резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша [33, 72]) имеет один существенный недостаток. При длине буферных полостей оригинального резонансного дифференциального ОАД L_b , равной половине длины акустических резонаторов детектора L_a (т.е. $2L_b = L_a$), резонансы кольцевой акустической моды $A1$ (низшая резонансная частота) и ближайшей продольной акустической моды $B2$ расположены достаточно близко друг от друга (интервал ~ 100 Гц). Очевидно, что взаимодействие акустических мод $A1$ и $B2$ разной конфигурации нежелательно, т.к. это приводит к повышению чувствительности резонансного дифференциального ОАД к паразитному поглощению в окнах детектора.

Экспериментально показано [A19], что уменьшение длины буферных полостей резонансного дифференциального ОАД приводит к увеличению частотного интервала между резонансами акустических мод $A1$ и $B2$. Оптимальной конфигурацией резонансного дифференциального ОАД является конструкция с минимальной длиной буферных полостей детектора ($L_b = 8...10$ мм), сравнимой с диаметром акустических резонаторов ОАД ($\varnothing 9 \times 90$ мм).

На основании результатов проведенных экспериментов была разработана конструкция модернизированного резонансного дифференциального ОАД с малой длиной буферных полостей (см. рисунок 2.22.а), которая получила название «модель ОАД-90». На техническое решение по конструкции данного резонансного дифференциального оптико-акустического детектора и соотношению некоторых размеров акустических резонаторов и буферных полостей соискателем получен патент [A44].

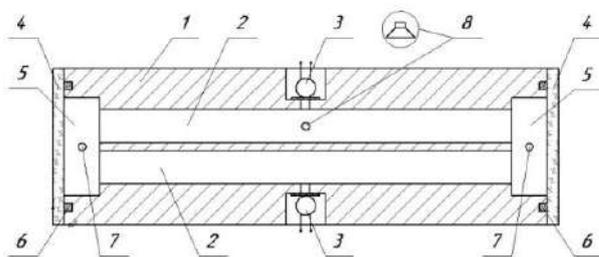
Фотография одного из образцов резонансного дифференциального детектора модели ОАД-90 приведена на рисунке 2.22.б. Этот детектор имеет следующие конструктивные особенности (см. раздел 2.3):

- | | |
|---------------------------------------|---|
| - акустические резонаторы: | $\varnothing 9 \times 90$ мм; |
| - расстояние между осями резонаторов: | 10 мм; |
| - буферные полости: | $\varnothing 20 \times (8...10)$ мм |
| - общая длина детектора: | 106...110 мм; |
| - низшая резонансная частота: | ~ 1750 Гц (воздух); ~ 1780 Гц (азот); |
| - добротность резонанса: | $Q \approx 52...54$. |

В середине каждого акустического резонатора дифференциального детектора ОАД-90 расположены по одному электретному микрофону, которые регистрируют колебания давления,

возникающие внутри ОАД благодаря поглощению импульсов излучения лазера молекулами газа-маркера. В ходе исследований были использованы различные модели электретных микрофонов (*EM-6050*, *WM-61*, *CME-1538* и др.). Пара однотипных микрофонов были предварительно подобраны с минимальным разбросом откликов на низшей резонансной частоте f_1 дифференциального ОАД.

В одном из акустических резонаторов дифференциального детектора *ОАД-90* напротив микрофона установлен малогабаритный пьезоэлектрический звуковой излучатель (модель *CPE-171*), который используется для возбуждения собственных акустических колебаний детектора в процессе определения текущей низшей резонансной частоты f_1 , как описано в разделе 2.9

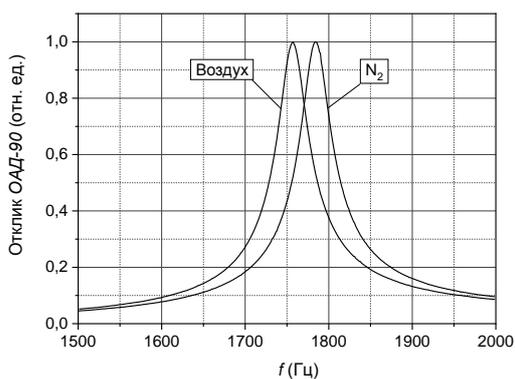


(а)

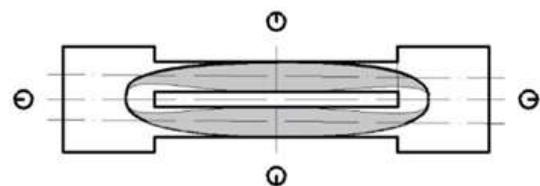


(б)

Рисунок 2.22 – (а) – Схема резонансного дифференциального ОАД с малой длиной буферных полостей: 1 – корпус ОАД; 2 – акустические резонаторы; 3 – микрофоны; 4 – просветленные окна; 5 – буферные полости; 6 – резиновые уплотнения; 7 – отверстия для ввода-вывода газа; 8 – звуковой излучатель; (б) – фотография одного из первых образцов резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* (2007 г.)



(а)



(б)

Рисунок 2.23 – (а) – Фрагмент АЧХ резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* вблизи низшей резонансной частоты в интервале 1500...2000 Гц [A12]; (б) – конфигурация кольцевой акустической моды *A1* на низшей резонансной частоте детектора *ОАД-90* [A19]

На рисунке 2.23.а представлены фрагменты АЧХ резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* вблизи низшей резонансной частоты f_1 при заполнении детектора воздухом или азотом при атмосферном давлении и температуре $T \approx 23,5$ °С. Низшая резонансная частота

f_1 данного дифференциального ОАД пропорциональна скорости звука в анализируемой газовой смеси: при заполнении детектора воздухом $f_1(\text{air}) \approx 1750$ Гц; при заполнении азотом $f_1(\text{N}_2) \approx 1780$ Гц [A12]. При увеличении температуры низшая резонансная частота f_1 детектора *ОАД-90* растет со скоростью ~ 3 Гц/°С из-за изменения скорости звука в газе. Поэтому в реальных условиях при измерении концентрации примеси газа-маркера в анализируемой пробе газовой смеси для сохранения концентрационной калибровки ОА-газоанализатора необходимо оперативно подстраивать частоту модуляции излучения лазера (f_{PRF}) на действующую низшую резонансную частоту ОАД f_1 [A12].

В резонансном дифференциальном детекторе *ОАД-90* на низшей резонансной частоте f_1 формируется кольцевая акустическая мода *A1*, конфигурация которой показана на рисунке 2.23.б [A19]. На длине каждого акустического резонатора дифференциального ОАД в резонансе укладывается примерно половина акустической длины волны $\lambda_a/2$, причем колебания давления в разных акустических резонаторах находятся в противофазе. Оба микрофона дифференциального ОАД подключены к дифференциальному усилителю, что позволяет эффективно подавлять паразитные синфазные сигналы с микрофонов данного детектора и удваивать полезные противофазные сигналы ОАД.

В главе 5 (см. раздел 5.3) экспериментально измерены коэффициенты преобразования (чувствительность) исследованного резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* на его низшей резонансной частоте f_1 (в детекторе использованы малозумящие электретные микрофоны типа *HBO1003D-46/1342*, имеющие отношение $(S/N) = 80$ дБ):

$$- F(f_1) \approx 540 \text{ Па} \cdot \text{см} \cdot \text{Вт}^{-1};$$

$$- S_1(f_1) \approx 27 \text{ В} \cdot \text{см} \cdot \text{Вт}^{-1} \text{ (подключен один микрофон из двух).}$$

При подключении обоих микрофонов резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* значение коэффициента $S_1(f_1)$ удваивается.

2.9 Оперативное измерение низшей резонансной частоты дифференциального ОАД

Задача прямого измерения резонансной частоты измерительного ОАД в условиях эксперимента с различными газовыми смесями и при различных температурах в режиме реального времени является весьма актуальной. Точное определение резонансных частот

основной моды ОАД и мод более высокого порядка расчетным методом оказывается практически невозможным из-за необходимости учета многих факторов, включая геометрию ОАД, состав и температуру поглощающего газа и т.д. По этой причине при создании приборов для практического применения необходим оперативный контроль резонансной частоты ОАД в реальных условиях.

В настоящем разделе описан простой и эффективный способ определения резонансной частоты ОАД практически в реальном времени, отличающийся высокой точностью и воспроизводимостью [A12]. Предлагается использовать в составе резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* вспомогательный малогабаритный пьезоэлектрический звуковой излучатель (см. рисунок 2.22.а) для возбуждения собственных акустических колебаний в ОАД и определения текущей резонансной частоты непосредственно в процессе проведения измерений поглощения, используя уточняющий алгоритм.

Звуковой излучатель (см. поз. 8, рисунок 2.22.а) располагается на боковой стенке в центре одного из акустических резонаторов дифференциального детектора *ОАД-90* в области пучности колебаний давления для низшей кольцевой акустической моды *A1* (см. рисунок 2.23.б). При подаче на звуковой излучатель модулированного сигнала в ОАД подобно воздействию модулированного лазерного излучения генерируется акустическая волна с параметрами, определяемыми текущим состоянием резонансной акустической системы в целом (геометрия конструкции, состав и температура газовой смеси и т.д.).

Отметим, что ранее в ряде работ для определения резонансной частоты ОАД также использовались встроенные пьезоэлектрические звуковые излучатели с различными алгоритмами вычисления частоты, например, [39] (Bozóki, Miklós, et al.; 1991), [95] (Rooth, et al.; 1990), а также иные методы с дискретным переключением скорости вращения механического обтюлятора [42] (Thöny, Sigrist; 1995).

Использование вспомогательного звукового излучателя (см. поз. 8, рисунок 2.22.а), установленного в середине одного из акустических резонаторов дифференциального детектора *ОАД-90*, позволяет легко исследовать АЧХ резонансного ОАД классическим способом. С этой целью на звуковой излучатель подавалось синусоидальное напряжение с постоянной амплитудой, частота которого плавно перестраивалась в диапазоне 1500...2000 Гц. На рисунке 2.23.а представлены фрагменты АЧХ данного резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* в окрестности низшей резонансной частоты f_1 при заполнении детектора воздухом или азотом при комнатной температуре [A12].

Как видно из рисунка 2.23.а, в указанном частотном диапазоне исследуемый образец дифференциального детектора *ОАД-90* имеет ярко выраженный резонанс (кольцевая акустическая мода *A1*) на частотах $f_1(\text{air}) \approx 1757$ Гц и $f_1(\text{N}_2) \approx 1784$ Гц при ширине резонансов

$\Delta f_R \approx 34$ Гц (по уровню 0,707) и добротности резонансов $Q_1 = f_1 / \Delta f_R \approx 52$. Зафиксированы также резонансы акустических мод более высокого порядка (например, акустическая мода АЗ и др.).

Резонансная частота ОАД пропорциональна скорости звука $c_{зв}$ в газовой смеси, заполняющей ОАД [29, 30, 33], которая определяется выражением [96]:

$$c_{зв} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}, \quad (2.9)$$

где γ – показатель адиабаты газа;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура газа;

M – молекулярный вес газа.

Используя выражение (2.9), нетрудно посчитать, что для данного резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* при нормальных условиях повышение температуры на 1 °С повлечет за собой увеличение низшей резонансной частоты f_1 примерно на 3 Гц (~0,17 %), а заполнение ОАД азотом ($M_{N_2} = 28$ а.е.) вместо воздуха ($M_{air} = 29$ а.е.) приведет к увеличению f_1 примерно на 30 Гц (~1,77 %). Сдвиг резонансной частоты f_1 при заполнении дифференциального детектора *ОАД-90* воздухом или азотом, зафиксированный экспериментально на рисунке 2.23.а, подтверждает эти оценки (см. таблицу 2.1).

Описанный выше метод определения резонансной частоты ОАД предполагает запись некоторого участка АЧХ с последующим анализом положения резонанса. На это требуется определенное время, что ограничивает быстродействие прибора и обуславливает увеличение погрешности измерений при изменении низшей резонансной частоты f_1 .

В нашей работе [А12] предлагается другой более быстрый метод определения резонансной частоты ОАД практически в режиме реального времени. Суть метода состоит в следующем:

1) на звуковой излучатель ОАД (см. рисунок 2.22.а, поз. 8) подается серия коротких импульсов напряжения, частота повторения f_{PRF} которых находится вблизи ожидаемой низшей резонансной частоты ОАД f_1 ;

2) затем с помощью микрофонов регистрируются собственные акустические колебания резонансного ОАД;

3) в заданном частотном диапазоне вычисляются компоненты Фурье-преобразования;

4) далее осуществляется вычисление частоты f_1 с использованием уточняющего алгоритма.

Отметим, что совпадения частот вынужденных колебаний (f_{PRF}) на этапе возбуждения акустического резонатора ОАД и собственной резонансной частоты (f_1) не требуется. Необходимо лишь сообщить акустическим колебаниям в резонансном ОАД энергию, достаточную для четкой регистрации электрического сигнала, но не перегружающей динамический диапазон микрофонов и электронного тракта. Регистрация электрического сигнала начинается после прекращения возбуждения резонансного ОАД звуковым излучателем, то есть в отсутствие внешнего воздействия. Таким образом, регистрируются именно собственные колебания резонансного ОАД.

Спектральное разрешение преобразования Фурье обратно пропорционально времени измерения. Использование непосредственно отсчетов преобразования Фурье для определения резонансной частоты f_1 без уточняющего алгоритма не даёт требуемого разрешения. Так, при длительности регистрации акустических колебаний 20 мс в описываемом резонансном дифференциальном детекторе *ОАД-90* регистрируется ~ 30 периодов собственных акустических колебаний на низшей резонансной частоте f_1 . За это время амплитуда акустических колебаний падает в ~ 27 раз, а соседние отсчеты преобразования Фурье будут отстоять друг от друга на 50 Гц, что при ширине резонанса порядка $\Delta f_R = 30 \dots 40$ Гц явно недостаточно для обеспечения требуемой точности измерений.

Для решения поставленной задачи необходимо применить один из известных уточняющих алгоритмов, позволяющих повысить точность определения резонансной частоты ОАД. Были испытаны несколько известных алгоритмов уточнения основной частоты [97–107]. Экспериментальные результаты и аппаратная реализация разработанного алгоритма для определения низшей резонансной частоты дифференциального *ОАД-90* подробно описаны в нашей работе [A12]. По результатам сравнительного анализа уточняющих алгоритмов (проведено В.А. Васильевым, ИЛФ СО РАН) наименьшая погрешность и наилучшая воспроизводимость определения низшей резонансной частоты дифференциального детектора *ОАД-90* получена с использованием алгоритма Якобсена [105, 106].

На рисунке 2.24 представлены экспериментальные записи электрических сигналов [A12], полученные с помощью резонансного дифференциального детектора *ОАД-90*. Верхняя осциллограмма (канал *C1*) показывает серию из четырех импульсов напряжения с частотой повторения $f_{\text{PRF}} = 1700$ Гц, подаваемых на звуковой излучатель дифференциального детектора *ОАД-90*. На нижней осциллограмме (канал *C2*) приведена форма электрического сигнала, снимаемого с дифференциального усилителя, к которому подключены два микрофона детектора *ОАД-90*.

Как видно из рисунка 2.24, в начальный момент времени в дифференциальном детекторе *ОАД-90* возбуждаются множество акустических колебаний, которые быстро затухают. На фоне

этих затухающих колебаний выделяются несколько высокочастотных акустических колебаний, соответствующих резонансным частотам детектора *ОАД-90*. Вся процедура регистрации сигнала с микрофонов *ОАД* занимает 20 мс, вычисление текущей низшей резонансной частоты f_1 *ОАД* с использованием выбранного уточняющего алгоритма производится менее чем за 20 мс, при этом результирующее разрешение составило 0,24 Гц.

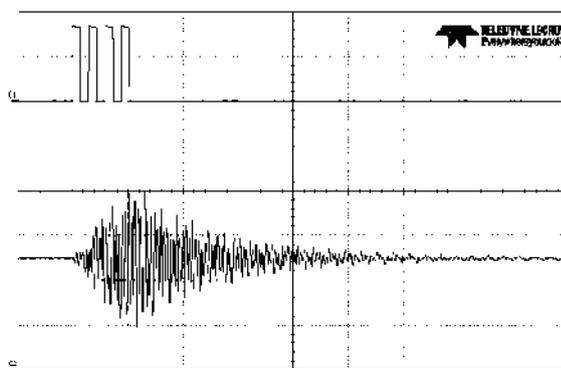


Рисунок 2.24 – Экспериментальные записи сигналов: верхняя осциллограмма (канал *C1*) – импульсы напряжения, подаваемые на звуковой излучатель детектора *ОАД-90*; нижняя осциллограмма (канал *C2*) – электрический сигнал, снимаемый с микрофонов детектора *ОАД-90*; временной масштаб: 2 мс/дел [A12]

Таблица 2.1 – Измерение низшей резонансной частоты дифференциального детектора *ОАД-90* [A12]

№ серии измерений	Результаты измерений f_1 , Гц	$f_{\text{сред}} \pm \delta f_1$, Гц
Заполнение детектора <i>ОАД-90</i> : воздух, температура $T = (23 \pm 0,5)^\circ\text{C}$		
Серия 1	1758,9; 1758,7; 1758,7; 1758,7; 1758,9; 1758,7; 1758,7; 1758,7; 1758,7; 1758,5	$1758,7 \pm 0,1$
Серия 2	1757,2; 1757,4; 1757,4; 1757,4; 1757,4; 1757,4; 1757,4; 1757,4; 1757,4; 1757,4	$1757,4 \pm 0,1$
Серия 3	1757,0; 1757,0; 1756,8; 1756,8; 1756,8; 1756,8; 1756,8; 1757,0; 1757,0; 1757,0	$1756,9 \pm 0,1$
Заполнение детектора <i>ОАД-90</i> : азот, температура $T = (23 \pm 0,5)^\circ\text{C}$		
Серия 4	1784,5; 1784,5; 1784,3; 1784,5; 1784,5; 1784,5; 1784,7; 1784,7; 1784,7; 1784,7	$1784,6 \pm 0,1$
Серия 5	1784,3; 1784,3; 1784,3; 1784,3; 1784,3; 1784,3; 1784,3; 1784,3; 1784,3; 1784,3	$1784,3 \pm 0,1$
Серия 6	1785,6; 1785,8; 1785,8; 1785,8; 1785,8; 1785,6; 1785,8; 1785,6; 1785,8; 1785,8	$1785,7 \pm 0,1$

В таблице 2.1 приведены экспериментальные результаты серии измерений низшей резонансной частоты f_1 дифференциального детектора *ОАД-90* при его заполнении воздухом или азотом, полученные с помощью представленного выше алгоритма [A12]. Каждая серия состояла из 10 последовательных измерений в одинаковых условиях с интервалом между соседними измерениями не более 10 сек. Интервал между разными сериями измерений составлял 0,5...1 час. После проведения каждой серии измерений по стандартной методике вычислялись среднее значение измеренной низшей резонансной частоты дифференциального детектора *ОАД-90* ($f_{\text{сред}}$) и среднеквадратичное отклонение (δf_1).

Как видно из таблицы 2.1, измеренные средние значения резонансной частоты при заполнении воздухом ($f_{\text{сред}}(\text{air}) \approx 1757$ Гц) и азотом ($f_{\text{сред}}(\text{N}_2) \approx 1785$ Гц) практически

совпадают с данными, полученными путем записи АЧХ дифференциального детектора *ОАД-90* (см. рисунок 2.23.а). Среднеквадратичное отклонение (1σ) измеренного значения низшей резонансной частоты детектора *ОАД-90* в обоих случаях не превышает $\delta f_1 \approx 0,1$ Гц, что соответствует относительной погрешности измерений $(\delta f_1 / f_1) \approx 5,7 \times 10^{-5}$ [A12]. Некоторые вариации значений $f_{1\text{сред}}$ между сериями измерений при заполнении воздухом (или азотом) могут быть связаны с достаточно большими интервалами времени между этими сериями (0,5...1 час), в течение которых температура воздуха в помещении могла слегка измениться.

2.10 Допустимая скорость прокачки воздуха через резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*

Исследования влияния прокачки воздуха через резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90* [A18] проведены на экспериментальной установке, которая показана на рисунке 2.25. В состав экспериментальной установки входят: исследуемый дифференциальный детектор *ОАД-90*, воздушный/вакуумный насос, газовый ротаметр, акустический глушитель, многоканальная плата АЦП, компьютер. С помощью насоса воздух засасывается во входной шланг (внутренний $\varnothing 2,5$ мм; длина ~ 1 м), далее воздух проходит через исследуемый ОАД, акустический глушитель, газовый ротаметр, насос и выводится наружу.

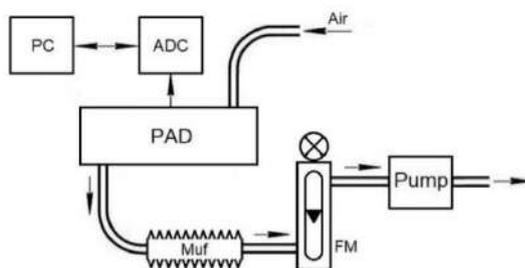


Рисунок 2.25 – Схема измерения шумов прокачки воздуха через ОАД: *PC* – компьютер; *ADC* – аналого-цифровой преобразователь; *PAD* – резонансный дифференциальный ОАД; *Muf* – акустический глушитель; *FM* – ротаметр; *Pump* – воздушный/вакуумный насос

Для организации прокачки воздуха через детектор *ОАД-90* использованы два типа насосов: форвакуумный насос (модель *2НВР-5Д*) или малогабаритный воздушный роторный насос (модель *Thomas G6/01-K-LC*). Форвакуумный насос создает «тихий» равномерный поток воздуха через ОАД (без пульсаций давления). При работе малогабаритного воздушного

роторного насоса в потоке воздуха присутствуют пульсации давления, однако именно такой малогабаритный воздушный насос может быть использован в составе переносного лазерного ОА-газоанализатора (см. наши работы [A05, A22]).

В экспериментах использован газовый ротаметр (модель *PC-3A*; шкала 1 л/мин; точность 4 %). Скорость потока воздуха определялась по показаниям газового ротаметра и плавно регулировалась игольчатым вентилем ротаметра (при использовании форвакуумного насоса), либо напряжением питания воздушного роторного насоса *Thomas G6/01-K-LC*.

Акустический глушитель предназначен для подавления пульсаций давления в потоке воздуха, которые создает воздушный роторный насос. Глушитель представляет собой кусок пластиковой гофрированной трубки ($\varnothing 20 \times 300$ мм), частично заполненной поролоном со свободными промежутками. Все элементы газового тракта соединены между собой шлангами.

Сигналы с микрофонов дифференциального детектора *ОАД-90* подаются на дифференциальный усилитель, затем на вход многоканальной платы АЦП, далее в цифровом виде поступают в компьютер. Управление процессом измерений производится оператором с компьютера, результаты измерений отображаются на мониторе. Использована управляющая программа «*ILPA*».

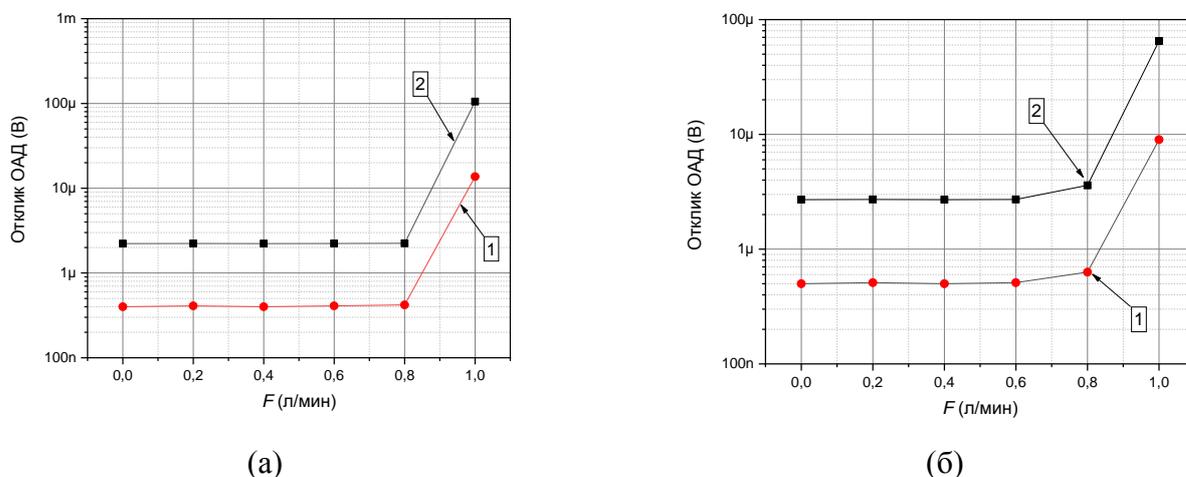


Рисунок 2.26 – Экспериментальные исследования шумовых параметров резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* при прокачке воздуха через детектор с разной скоростью: (а) – прокачка с помощью форвакуумного насоса; (б) – прокачка с помощью малогабаритного воздушного роторного насоса (*Thomas G6/01-K-LC*); 1 – сигнал с одного микрофона (*M1*) детектора; 2 – сигнал с выхода дифференциального усилителя детектора при использовании двух микрофонов

На рисунке 2.26.а представлены результаты экспериментальных исследований резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* по измерению уровня шумов детектора при прокачке воздуха через него с помощью форвакуумного насоса. Измерения проводились при различной скорости прокачки воздуха на низшей резонансной частоте $f_1 \approx 1750$ Гц дифференциального детектора *ОАД-90*. Были записаны фрагменты отклика одного микрофона

$M1$ (длительностью по 15 с), а также сигналы с выхода дифференциального усилителя, к которому были подключены оба микрофона $M1$ и $M2$ детектора *ОАД-90* (см. рисунок 2.22.а).

Как видно из рисунка 2.26.а, минимальный уровень шумов резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* в отсутствие прокачки воздуха через детектор составляет $U_{\text{шум}}(M1) \approx 0,4$ мкВ (отклик микрофона $M1$) или $U_{\text{шум}}(ДУ) \approx 2 \dots 2,5$ мкВ (с выхода дифференциального усилителя). При использовании форвакуумного насоса для прокачки воздуха через детектор этот минимальный уровень шумов сохраняется до величины скорости прокачки $\sim 0,8$ л/мин, потом резко возрастает [А18].

Аналогичные результаты получены при использовании малогабаритного воздушного роторного насоса *Thomas G6/01-K-LC* для организации прокачки воздуха через детектор *ОАД-90* (см. рисунок 2.26.б). Как видно, при прокачке воздуха через дифференциальный детектор *ОАД-90* с помощью роторного насоса в диапазоне скоростей прокачки от 0 до 0,6 л/мин также наблюдается «бесшумный» участок, аналогичный рассмотренному ранее графику на рисунке 2.26.а.

Таким образом, предельная скорость прокачки воздуха через резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*, при которой еще не фиксируются шумы потока воздуха через детектор, составляет величину не более 0,6 л/мин в обоих случаях при использовании форвакуумного насоса или малогабаритного роторного насоса. Отметим, что при такой скорости прокачки воздуха через дифференциальный детектор *ОАД-90* не наблюдается шумов потока воздуха ни в откликах одного микрофона ($M1$), ни в откликах дифференциального усилителя детектора *ОАД-90* (при использовании двух микрофонов).

2.11 Измерение величины минимально детектируемого поглощения

Проведен эксперимент по измерению минимально детектируемого поглощения с использованием резонансного дифференциального ОАД. В эксперименте (2006 г.) была использована одна из ранних версий резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* [А05] с малой длиной буферных полостей, который имел акустические резонаторы $\text{Ø}6 \times 90$ мм, буферные полости $\text{Ø}17 \times 8$ мм, пару сбалансированных микрофонов *EM-6050* (см. рисунок А.3.6; Приложение А.3). Пьезоэлектрический звуковой излучатель в ОАД (как в нашей работе [А12]) еще не использовался. Низшая резонансная частота этого дифференциального *ОАД*

составляла $f_1 = 1768$ Гц (измерена по максимальному отклику детектора на поглощение газа-маркера). Использован перестраиваемый волноводный CO_2 лазер [A03], который работал в импульсно-периодическом режиме на линии 10P(20) ($\lambda_i = 10,591$ мкм) с частотой повторения импульсов $f_{\text{PRF}} = 1768$ Гц при рабочем цикле 50 %. Средняя мощность излучения CO_2 лазера составляла $P_0 \approx 1,6$ Вт.

В ходе серии измерений резонансный дифференциальный ОАД последовательно заполнялся тестовой газовой смесью $\text{N}_2 + 6\% \text{CO}_2$ при атмосферном давлении, затем через него прокачивался очищенный воздух со скоростью 0,6 л/мин. Анализируемый воздух предварительно очищался, проходил через охлажденную жидким азотом ловушку.

Состав тестовой газовой смеси для измерения поглощения выбирался таким образом, чтобы средние значения молярного веса анализируемых газовых смесей (воздух или газовая смесь $\text{N}_2 + 6\% \text{CO}_2$) были примерно равны и составляли ~ 29 г/моль. Тогда скорость звука в воздухе (c_{air}) и выбранной газовой смеси (c_{mix}) будут приблизительно равны, поэтому низшая резонансная частота f_1 дифференциального ОАД остается практически постоянной и не влияет на условия проведения измерений поглощения (воздух, газовая смесь).

Измерения показателя поглощения $\alpha_g(\lambda_i)$ газа-маркера проведены на низшей резонансной частоте дифференциального ОАД $f_1 = 1768$ Гц [A05]. Система измерений включала аналоговый селективный микровольтметр (модель У2-8; полоса пропускания 1 %), аналоговый синхронный детектор, цифровой запоминающий осциллограф (модель *Tektronix TDS220*), компьютер.

Коэффициент поглощения молекул CO_2 на длине волны $\lambda_i = 10,591$ мкм (линия излучения CO_2 лазера 10P(20)) при нормальных условиях равен $k_{\text{CO}_2} = 2,51 \times 10^{-3} \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [108]. Интенсивность насыщения поглощения CO_2 при нормальных условиях вблизи $\lambda = 10,6$ мкм составляет $I_s \approx 0,5 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ [109], что значительно превышает интенсивность излучения перестраиваемого CO_2 лазера в нашем эксперименте ($I \approx 100 \dots 200 \text{ Вт/см}^2$).

Величина экспериментально измеренного параметра поглощения в газовой смеси $\text{N}_2 + 6\% \text{CO}_2$ составила $\alpha_{\text{CO}_2} = 1,506 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ при отношении сигнал/шум (S/N) $\approx 2 \times 10^5$. При этом уровень шумов был определен как стандартная дисперсия (1σ) записанной на экране осциллографа шумовой дорожки при прокачке через резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90* очищенного воздуха в режиме вычитания фона.

В данном эксперименте **величина минимально детектируемого поглощения резонансным дифференциальным детектором *ОАД-90*** при внерезонаторном расположении детектора, времени интегрирования 1 с и отношении (S/N) = 1 составила [A05, A18]:

$$\alpha_{\text{min}}(\text{extra}, 1 \text{ с}) = 7,5 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}. \quad (2.10)$$

Отметим, что измеренная нами величина минимально детектируемого поглощения резонансным дифференциальным детектором *ОАД-90* примерно в 4 раза отличается от величины минимально детектируемого поглощения $(1\sigma) = 1,8 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$, зарегистрированной в работе [45] (Harren, et al; 1990) при размещении резонансного продольного ОАД (схема Харрена) внутри оптического резонатора перестраиваемого CO_2 лазера (*время интегрирования в работе [45] не указано, что затрудняет прямое сравнение результатов).

2.12 Заключение

В настоящей главе проведено исследование акустических мод резонансных ОАД различных типов: резонансного дифференциального ОАД (схема Миклоша), резонансного кольцевого ОАД (схема Капитанова), продольного резонансного ОАД (схема Харрена), дифференциального резонатора Гельмгольца (*DHR*). Для возбуждения акустических колебаний внутри исследованных ОАД использован встроенный вспомогательный малогабаритный звуковой излучатель с различным расположением.

В результате исследований показано, что резонансный дифференциальный ОАД (схема Миклоша) и кольцевой резонансный дифференциальный ОАД (схема Капитанова) имеют сходные параметры. В этих дифференциальных ОАД с двумя параллельными акустическими резонаторами, разделенными тонкой перегородкой, формируются кольцевые акустические моды типа А, которые охватывают оба акустических резонатора дифференциального детектора, выступают из акустических резонаторов в буферные (соединительные) полости на малое расстояние ($\sim 1 \dots 2 \text{ мм}$) и не достигают фланцев (окон) дифференциального ОАД. Это важное свойство кольцевых акустических мод дифференциальных ОАД существенно снижает чувствительность данных детекторов к паразитному влиянию поглощения импульсов излучения лазера окнами детектора. При этом звуковые колебания в разных акустических резонаторах дифференциальных ОАД на резонансной частоте кольцевых акустических мод находятся в противофазе.

В ходе экспериментов показано, что в продольном резонансном ОАД (схема Харрена), содержащем один продольный акустический резонатор и две буферные полости по краям резонатора, формируются только продольные акустические моды типа С, которые распространяются по всей длине детектора, включая буферные полости. В резонансе этих

продольных акустических мод на фланцах (окнах) буферных полостей расположены пучности колебаний давления стоячей звуковой волны, что снижает иммунитет этого детектора к влиянию поглощения в окнах по сравнению с кольцевыми акустическими модами дифференциального резонансного ОАД.

По итогам проведенных экспериментов показано, что оптимальная длина буферных полостей резонансного дифференциального ОАД сравнима с диаметром акустических резонаторов этого детектора (~10 мм). Соискателем разработана и запатентована конструкция модернизированного резонансного дифференциального ОАД с малой длиной буферных полостей (модель *ОАД-90*).

Разработан и испытан алгоритм оперативного измерения низшей резонансной частоты дифференциального детектора *ОАД-90*. Для этого предложено использовать встроенный в ОАД малогабаритный пьезоэлектрический звуковой излучатель, расположенный в области пучности колебаний давления на низшей резонансной частоте ОАД. На звуковой излучатель ОАД подается серия коротких импульсов напряжения, частота повторения (f_{PRF}) которых находится вблизи ожидаемой низшей резонансной частоты ОАД f_1 . Затем с помощью микрофонов детектора регистрируются собственные акустические колебания резонансного ОАД, вычисляются компоненты Фурье-преобразования в заданном частотном диапазоне, далее осуществляется вычисление частоты f_1 (~1750...1780 Гц) с использованием уточняющего алгоритма. Вся процедура измерения низшей резонансной частоты ОАД занимает не более 0,1 с; погрешность не превышает ~0,1 Гц.

Определен диапазон допустимых скоростей прокачки воздуха через резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*. Экспериментально показано, что шумы прокачки воздуха через детектор не фиксируются при скорости прокачки воздуха не более 0,6 л/мин (бесшумный ламинарный поток). Величина минимально детектируемого поглощения резонансным дифференциальным детектором *ОАД-90* составила $\alpha_{\min}(\text{extra}, 1 \text{ с}) = 7,5 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$.

Разработанный соискателем модернизированный вариант резонансного дифференциального оптико-акустического детектора с малой длиной буферных полостей (модель *ОАД-90*, 2006–2007 гг.) в настоящее время широко используется в различных лабораториях мира в качестве измерительного детектора в составе высокочувствительных лазерных ОА-газоанализаторов (см. работы [33, 52, 73–77, 79, 91, 92], а также наши работы [A05, A10, A14, A15, A18, A20–A22, A25]).

Краткие выводы к главе 2

1) В резонансном дифференциальном ОАД (схема Миклоша) формируются резонансные акустические моды типа А, траектория распространения которых имеет кольцевую форму, проходящую через оба акустических резонатора детектора, причем колебания давления в разных акустических резонаторах противофазны.

2) Траектория распространения кольцевых акустических мод типа А выступает из акустических резонаторов в буферные полости на расстояние $\sim 1 \dots 2$ мм и не достигает фланцев (окон) детектора. На месте перехода кольцевых акустических мод типа А из одного акустического резонатора в другой вблизи перегородки между резонаторами находится узел колебаний давления. Совокупность этих факторов существенно снижает чувствительность резонансного дифференциального ОАД к паразитному влиянию поглощения импульсов лазерного излучения в окнах детектора.

3) В резонансном дифференциальном ОАД (схема Миклоша) также формируются резонансные продольные акустические моды типа В, которые распространяются по всей длине детектора, отражаясь от фланцев ОАД, причем на фланцах детектора расположены пучности колебаний давления, а в разных акустических резонаторах детектора колебания давления синфазны.

4) Определены оптимальные соотношения между длиной и диаметром акустических резонаторов и длиной буферных полостей модернизированного варианта резонансного дифференциального ОАД, реализованные в конструкции детектора *ОАД-90*, который в настоящее время широко используется в различных лабораториях мира.

5) В резонансном продольном ОАД (схема Харрена) формируются резонансные продольные акустические моды типа С, которые распространяются по всей длине детектора, включая буферные полости, отражаясь от фланцев ОАД, причем на фланцах детектора расположены пучности колебаний давления. Это обстоятельство заметно повышает чувствительность резонансного продольного ОАД к паразитному влиянию поглощения лазерного излучения в окнах детектора по сравнению с резонансным дифференциальным ОАД (схема Миклоша).

6) Разработан и испытан алгоритм оперативного измерения текущей низшей резонансной частоты ОАД практически в реальном времени. Процесс измерения занимает не более 0,1 с, относительная погрешность измерения низшей резонансной частоты ОАД не превышает 6×10^{-5} .

Глава 3.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ТЕЧЕЙСКАТЕЛЯ SF₆

3.1 Введение

Гексафторид серы (SF₆, элегаз) является эффективным газовым изолятором, который широко применяется в электроэнергетике [110]. В настоящее время используемое ранее высоковольтное оборудование с масляным заполнением повсеместно заменяется на современное газонаполненное. В этом случае различные трансформаторы, выключатели и прочие высоковольтные элементы располагаются внутри диэлектрических покрывшек, заполненных чистым SF₆ при давлении ~5...6 атм (см. рисунок 3.1) [111].

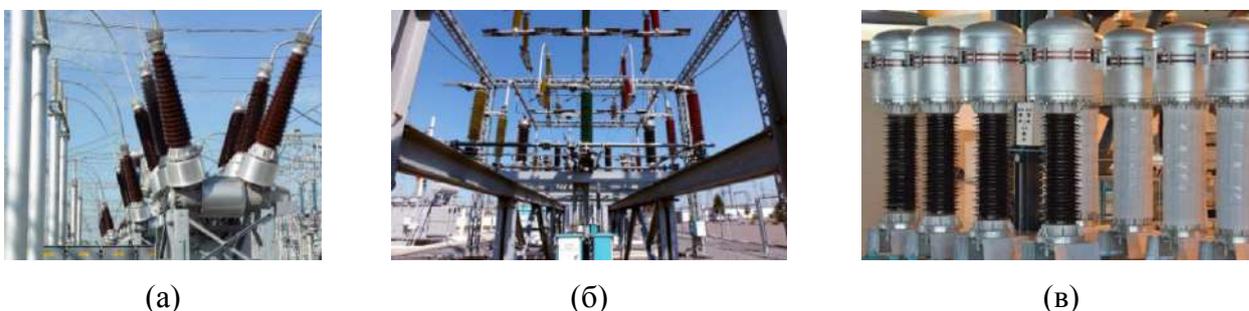


Рисунок 3.1 – Внешний вид высоковольтного газонаполненного оборудования: (а) – элегазовый выключатель; (б) – элегазовый трансформатор; (в) – элегазовые трансформаторы тока серии ТОГФ (110 кВ) [111]

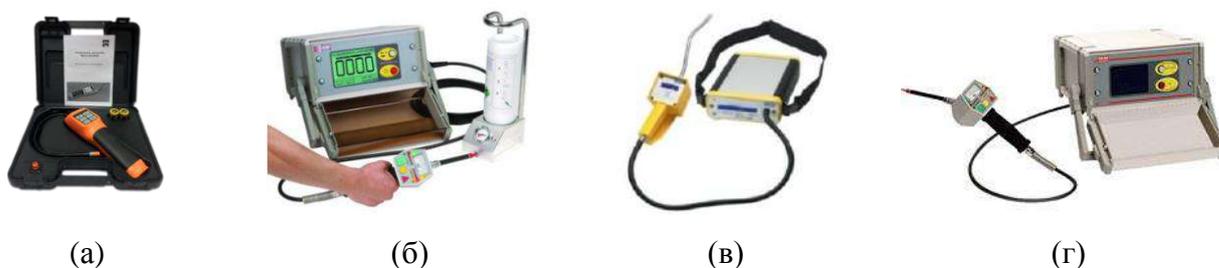


Рисунок 3.2 – Внешний вид коммерческих течеискателей элегаза: (а) – Течеискатель *DILO 3-033-R002*; (б) – Течеискатель *GAS CHECK SF₆*; (в) – Высокочувствительный течеискатель элегаза *GIR-10*; (г) – Течеискатель *SF₆ LeakCheck P1:p*

На практике при использовании высоковольтных элегазовых выключателей ведётся постоянный контроль давления SF₆. Утечка элегаза не должна превышать 3 % от общей массы в год [112]. При бóльшей утечке возникает риск плохого гашения электрической дуги, что может привести к выходу из строя оборудования. В связи с этим возникает необходимость детектирования малых утечек SF₆ (до 1 % в год). В производственных помещениях максимальная концентрация SF₆ (ПДК) не должна превышать 5000 мг/м³ (~820 ppm SF₆) [113].

Существует ряд коммерческих газоанализаторов, предназначенных для контроля утечек элегаза из высоковольтного оборудования (см. рисунок 3.2). Чувствительность этих приборов по концентрации составляет ~1 ppm SF₆, что часто бывает недостаточно для обнаружения малых течей SF₆ и оперативного (в течение нескольких часов) измерения массовой утечки элегаза из газонаполненного оборудования. Поэтому разработка новых газоанализаторов SF₆ с более высокой концентрационной чувствительностью (~1 ppb) является актуальной и востребованной.

Кроме того, SF₆ является одним из самых опасных «парниковых газов», которые способствуют процессу глобального потепления климата на Земле. Так, в частности, утечка 1 кг SF₆ в атмосферу приводит к «парниковому» эффекту, аналогичному выбросу в атмосферу ~24 т CO₂ [114]. Эмиссия вредных «парниковых» газов в атмосферу контролируется различными международными соглашениями (Киотский протокол, Парижское соглашение по климату и др.).

В настоящей главе описана разработка и исследование переносного высокочувствительного лазерного ОА-газоанализатора SF₆ с динамическим диапазоном измерения концентрации ~10 декад от ~100 ppt до 100 % SF₆ (см. нашу работу [A22]), который по чувствительности превосходит лучшие образцы коммерческих течеискателей элегаза.

3.2 Предпосылки для создания лазерного оптико-акустического газоанализатора SF₆

Для реализации метода ЛОАС на практике необходимо попадание длины волны излучения лазера в полосу поглощения исследуемого газа. Гексафторид серы имеет сильную широкую полосу поглощения с центром на $\nu \approx 948 \text{ см}^{-1}$ [108, 115, 116] (см. рисунок 3.3.а, в), где также расположены центральные линии излучения CO₂ лазера в полосе 10P вблизи $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ [117] (см. рисунок 3.3.б). Идея построить ОА-газоанализатор SF₆ на основе CO₂ лазера и резонансного ОАД была предложена и реализована в работах [118–120, A02].

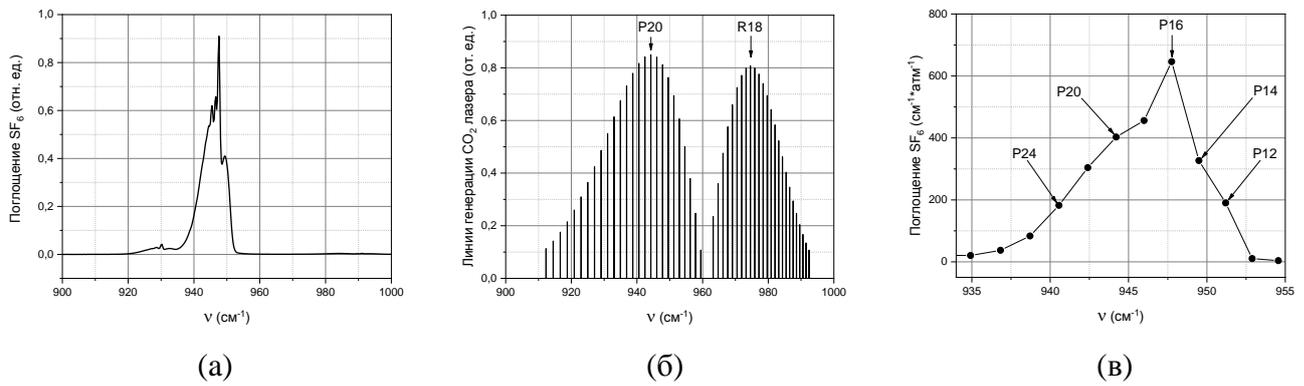


Рисунок 3.3 – (а) – Спектр поглощения SF₆ в диапазоне 900...1000 см⁻¹ [115]; (б) – спектр излучения CO₂ лазера в диапазоне 900...1000 см⁻¹ [117]; (в) – коэффициент поглощения SF₆ в диапазоне 940...950 см⁻¹ (из работы [116])

На рисунке 3.3.в представлены коэффициенты поглощения SF₆ (k_{SF_6}) на некоторых линиях излучения CO₂ лазера вблизи $\lambda = 10,6$ мкм (полоса 10P), экспериментально измеренные в работе [116]. Максимальное поглощение SF₆ наблюдается на линии излучения 10P(16) CO₂ лазера ($\lambda = 10,55$ мкм; $\nu = 947,6$ см⁻¹) и составляет $k_{\text{SF}_6} \approx 646$ см⁻¹·атм⁻¹. Отметим, что данное значение коэффициента поглощения SF₆ было измерено в условиях явного насыщения вблизи центра полосы поглощения SF₆ при пониженном давлении (~250...500 Торр). Позже в работе [121] методом FTIR при нормальных условиях (1013 мбар, 295 К) измерено максимальное значение коэффициента поглощения $k_{\text{SF}_6} \approx 1150$ см⁻¹·атм⁻¹ на частоте излучения $\nu_0 = 947,9$ см⁻¹. По данным работы [121], на частоте $\nu = 947,6$ см⁻¹ (линия излучения 10P(16) CO₂ лазера) коэффициент поглощения $k_{\text{SF}_6} \approx 910$ см⁻¹·атм⁻¹.

Таким образом, удачное природное совпадение частоты излучения сильных линий генерации CO₂ лазера в 10P полосе вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм (~944 см⁻¹) и широкой полосы поглощения SF₆ с центром на $\nu_0 = 947,9$ см⁻¹, обладающей высоким коэффициентом поглощения, позволяет построить высокочувствительный лазерный ОА-газоанализатор SF₆.

3.3 Первые варианты лазерного ОА-газоанализатора SF₆ с нормировкой по мощности излучения

Первые совместные работы по разработке и созданию лазерного ОА-газоанализатора SF₆ начались в 2003 г. в Институте лазерной физики СО РАН (ИЛФ СО РАН, г. Новосибирск) и Институте оптики атмосферы СО РАН (ИОА СО РАН, г. Томск) по инициативе

проф. Ю.Н. Пономарева (ИОА СО РАН). Проект базировался на разработках ИЛФ СО РАН (импульсные ТЕА CO_2 лазеры [122], волноводные CO_2 лазеры с ВЧ возбуждением [A03]) и разработках ИОА СО РАН (ОА-спектроскопия [29, 46]). Ранее эти два института успешно сотрудничали в области создания лидаров дифференциального поглощения (*DIAL*-систем) на основе перестраиваемых CO_2 лазеров для проведения дистанционного газоанализа атмосферы [123–125].

В 2007 г. компания ООО «Специальные технологии» (г. Новосибирск) присоединилась к совместным исследованиям по созданию высокочувствительного лазерного ОА-газоанализатора SF_6 . Соискатель принимал определяющее участие в разработке ОА-газоанализатора SF_6 как в ИЛФ СО РАН (ответственный исполнитель), так и в компании ООО «Специальные технологии» (2007–2017 гг., по совместительству).

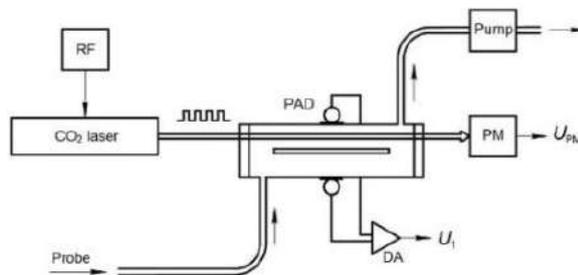


Рисунок 3.4 – Оптическая схема лазерного ОА-газоанализатора SF_6 с измерителем мощности: *RF* – ВЧ генератор накачки CO_2 лазера; *PAD* – резонансный оптико-акустический детектор; *PM* – измеритель мощности; *DA* – дифференциальный усилитель; *Pump* – воздушный насос

Обычно лазерные ОА-газоанализаторы строят по традиционной оптической схеме, в которой применяют нормировку сигналов поглощения в измерительном ОАД по мощности излучения лазера (см. рисунок 3.4). При построении первых образцов лазерного ОА-газоанализатора SF_6 была использована такая же оптическая схема. Волноводный CO_2 лазер с ВЧ возбуждением работал в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов f_{PRF} , как правило, совпадающей с низшей резонансной частотой f_1 измерительного ОАД. Длина волны излучения CO_2 лазера попадает в полосу поглощения исследуемого газа SF_6 (см. рисунок 3.3). Импульсы излучения лазера проходят через измерительный резонансный ОАД, заполненный анализируемой газовой смесью с примесью SF_6 , и падают на измеритель мощности. Внутри ОАД на частоте повторения импульсов излучения возникают колебания давления, обусловленные поглощением импульсов излучения молекулами SF_6 (ОА-эффект).

В приближении слабого поглощения (когда оптическая толщина $\tau \ll 1$) интенсивность колебаний давления внутри ОАД пропорциональна произведению мощности излучения лазера P_0 , сечения поглощения $\sigma_g(\lambda_i)$ и концентрации примеси газа-маркера n_1 в составе анализируемой

газовой смеси. Измерения сигналов ОАД и измерителя мощности производятся на резонансной частоте ОАД f_1 .

Для определения концентрации газа-маркера в составе анализируемой газовой смеси с помощью традиционной оптической схемы с измерителем мощности (см. рисунок 3.4) используется отношение сигналов резонансного ОАД (U_1) и измерителя мощности (U_{PM}), которое после несложных преобразований можно записать в виде:

$$\frac{U_1}{U_{PM}} = [e^{-\tau_1} - 1] \cdot \frac{1}{T_w} \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_{PM}(f_1)}, \quad (3.1)$$

где $\tau_1 = \sigma_g(\lambda_i) \cdot n_1 \cdot l_1$ – оптическая толщина ОАД;

$\sigma_g(\lambda_i)$ – сечение поглощения газа-маркера на длине волны λ_i ;

n_1 – концентрация газа-маркера в ОАД;

l_1 – длина ОАД;

T_w – пропускание оптических окон ОАД;

$S_1(f_1)$ и $S_{PM}(f_1)$ – чувствительность (отклик) ОАД и измерителя мощности на резонансной частоте ОАД f_1 , соответственно.

В приближении слабого поглощения ($\tau_1 \ll 1$) выражение (3.1) можно записать в виде:

$$\frac{U_1}{U_{PM}} = \frac{1}{T_w} \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_{PM}(f_1)} \cdot [\sigma_g(\lambda_i) \cdot n_1 \cdot l_1]. \quad (3.2)$$

Тогда искомую величину концентрации газа-маркера n_1 можно записать в виде:

$$n_1 = C_{PM}(\lambda_i, f_1) \cdot \frac{U_1}{U_{PM}}, \quad (3.3)$$

$$C_{PM}(\lambda_i, f_1) = \frac{T_w}{\sigma_g(\lambda_i) \cdot l_1} \cdot \frac{S_{PM}(f_1)}{S_1(f_1)}, \quad (3.4)$$

где $C_{PM}(\lambda_i, f_1)$ – калибровочный коэффициент ОА-газоанализатора, величина которого зависит от сечения поглощения газа-маркера $\sigma_g(\lambda_i)$ и от длины волны излучения лазера.

При фиксированной длине волны излучения лазера (λ_i) значение калибровочного коэффициента $C_{PM}(\lambda_i, f_1)$ будет постоянной величиной, которую можно определить экспериментально с помощью поверочных газовых смесей с известной концентрацией примеси газа-маркера (n_1^*). Однако при спонтанной перестройке длины волны ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) по дискретным линиям излучения (как у CO_2 лазера в свободном режиме генерации вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм) сечение поглощения газа-маркера будет произвольно изменяться в диапазоне $[\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g]$ (см. рисунок 3.3.в). В этом случае выражение (3.3) примет вид:

$$n_1 = C_{PM}(\lambda_i, f_1) \cdot [1 \pm \frac{\Delta\sigma_g}{\sigma_g(\lambda_i)}]^{-1} \cdot \frac{U_1}{U_{PM}}. \quad (3.5)$$

Тогда калибровочный коэффициент ОА-газоанализатора $C_{PM}^*(\lambda_i, f_1) = C_{PM}(\lambda_i, f_1) \cdot [1 \pm \Delta\sigma_g/\sigma_g(\lambda_i)]^{-1}$ будет испытывать произвольные вариации из-за его зависимости от длины волны (через сечение поглощения), что является источником высокой погрешности измерения поглощения исследуемого газа-маркера. Вариации измеряемой величины концентрации n_1 при нестабильности длины волны излучения лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) практически будут определяться относительными вариациями сечения поглощения $[\Delta\sigma_g/\sigma_g(\lambda_i)]$, которые могут достигать ~10...50 %.

Настольный вариант лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLD-1» (2004 г.)

Первый экспериментальный образец лазерного ОА-газоанализатора SF₆ (модель «LLD-1» [A04]; совместная разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН) был разработан и изготовлен в 2004–2005 гг. в настольном варианте в рамках выполнения Контракта (№ 1), заключенного между компанией «*Scien Co., Ltd.*» (Республика Корея) (Заказчик) и ИЛФ СО РАН (Исполнитель). Внешний вид прибора «LLD-1» представлен в Приложении А.1. Этот ОА-газоанализатор имел традиционную оптическую схему с нормировкой сигналов поглощения в ОАД по мощности излучения лазера (см. рисунок 3.4), а также аналоговую электронику. Оптическая схема ОА-газоанализатора «LLD-1» включала следующие основные элементы: волноводный СО₂ лазер с ВЧ накачкой; кольцевой резонансный ОАД (схема Капитанова) [44, А04] (рассмотрен в разделе 2.4); измеритель мощности (пироприемник).

Волноводный СО₂ лазер (разработка А.И. Карапузикова, ИЛФ СО РАН; см. Приложение А.1, рисунок А.1.3) работал в импульсно-периодическом режиме. Модуляция мощности излучения СО₂ лазера производилась 100 % модуляцией мощности ВЧ накачки (разработка группы под руководством В.Б. Каныгина, завод «Электросигнал», г. Новосибирск; см. Приложение А.1, рисунок А.1.3). Лазер работал в свободном режиме генерации при спонтанной перестройке длины волны излучения вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм, где расположена широкая полоса поглощения SF₆ (см. рисунок 3.3.в). Частота повторения импульсов СО₂ лазера (f_{PRF}) была фиксирована и совпадала с низшей резонансной частотой кольцевого ОАД ($f_1 \approx 1640$ Гц). Лазер и ВЧ генератор накачки имели водяное охлаждение, для чего была использована компьютерная водяная помпа охлаждения.

Отметим, что в работе [126] (2007 г.) в ОА-спектрометре для детектирования озона также применялась электронная модуляция мощности ВЧ накачки СО₂ лазера, что (как утверждают авторы работы [126]) имеет некоторые преимущества перед модуляцией пучка излучения лазера с помощью механического обтюратора.

В ОА-газоанализаторе «*LLD-1*» импульсно-периодический пучок излучения волноводного CO_2 лазера проходил через один из акустических резонаторов кольцевого резонансного ОАД (разработка В.А. Капитанова, ИОА СО РАН; см. Приложение А.1, рисунок А.1.4) и падал на измеритель мощности (*PM*). Нормировка сигналов поглощения в ОАД (U_1) производилась по мощности излучения лазера, используя сигнал с измерителя мощности (U_{PM}). Анализируемый воздух прокачивался с помощью воздушного насоса через измерительный ОАД со скоростью $\sim 0,5$ л/мин (бесшумный ламинарный поток). При наличии в анализируемом воздухе примеси SF_6 в измерительном ОАД благодаря поглощению возникали колебания давления на частоте повторения импульсов излучения лазера.

Микрофоны кольцевого резонансного ОАД, установленные в разных акустических резонаторах детектора, регистрировали противофазные колебания давления. Электрические сигналы с микрофонов кольцевого ОАД подавались на входы дифференциального усилителя (*DA*), в результате чего полезные противофазные ОА сигналы удваивались, а паразитные синфазные (например, флуктуации давления на низкой частоте, вызванные прокачкой воздуха через ОАД) эффективно подавлялись.

Масса настольного ОА-газоанализатора «*LLD-1*» (см. Приложение А.1) составила около 20 кг; питание производилось от сети переменного тока (220...240 В / 50 (60) Гц).

Отметим, что первый же экспериментальный образец ОА-газоанализатора «*LLD-1*» сразу показал высокую чувствительность обнаружения следовых концентраций гексафторида серы на уровне ~ 10 ppb SF_6 , заметно превосходящую чувствительность известных серийных течеискателей элегаза. Однако из-за нестабильности длины волны волноводного CO_2 лазера, работающего в свободном режиме генерации в окрестности $\lambda \approx 10,6$ мкм, коэффициент поглощения SF_6 менялся в широких пределах (в $\sim 2...3$ раза, см. рисунок 3.3.в), что приводило к достаточно высокой погрешности измерения концентрации SF_6 (до ~ 50 %).

Следующие два экспериментальных образца лазерного ОА-газоанализатора SF_6 (см. Приложения А.2, А.3) были разработаны в 2005–2006 гг. [А04, А05] и выполнены в переносном варианте с внешним питанием от аккумуляторов по той же традиционной оптической схеме с нормировкой сигналов поглощения ОАД по мощности излучения CO_2 лазера (комбинация детекторов *PAD-PM*, см. рисунок 3.4), но в них уже были использованы цифровые контроллеры с управлением от компьютера.

Переносной лазерный ОА-течеискатель SF₆ (модель «LLDV-1-2005»)

В 2005 г. в рамках выполнения Контракта (№ 2), заключенного между компанией «*Scien Co., Ltd.*» (Республика Корея) (Заказчик) и ИЛФ СО РАН (Исполнитель), был разработан и изготовлен первый вариант переносного лазерного ОА-течеискателя SF₆ (модель «LLDV-1-2005») (совместная разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН). Внешний вид и комбинированная блок-схема строения этого прибора представлены в Приложении А.2. Масса данного ОА-течеискателя была уменьшена до ~12 кг, питание производилось от внешнего источника постоянного тока напряжением 24 В, потребляемая мощность составляла около 70 Вт.

Оптическая схема у лазерного ОА-течеискателя SF₆ «LLDV-1-2005» такая же, как на рисунке 3.4. В этом приборе использованы волноводный СО₂ лазер (разработка А.И. Карапузикова, ИЛФ СО РАН; см. Приложение А.2, рисунок А.2.4) и ВЧ генератор накачки (разработка группы В.Б. Каныгина, завод «Электросигнал», г. Новосибирск) с принудительным воздушным охлаждением (см. Приложение А.2). Лазер работал в свободном режиме генерации вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм с частотой повторения импульсов, равной низшей резонансной частоте ОАД ($f_1 \approx 2300$ Гц), рабочий цикл 50 %. Средняя мощность излучения СО₂ лазера составляла более 1 Вт.

В качестве измерительного детектора в данном приборе использован облегченный вариант кольцевого резонансного ОАД (схема Капитанова) (см. Приложение А.2, рисунок А.2.5), который имел два параллельных акустических резонатора размерами $\varnothing 5 \times 70$ мм, расстояние между осями акустических резонаторов 7 мм; низшая резонансная частота ОАД $f_1 \approx 2300$ Гц. Измерение концентрации SF₆ в анализируемой пробе воздуха производилось по формуле (3.5). Пороговая чувствительность ОА-течеискателя «LLDV-1-2005» сохранилась на уровне ~10 ppb SF₆.

К недостаткам этого прибора можно отнести достаточно большой вес (~12 кг) и большое энергопотребление (~70 ВА), а также высокую погрешность измерения концентрации SF₆, связанную с нестабильностью длины волны излучения СО₂ лазера, работающего в свободном режиме генерации в спектральном интервале $\lambda \approx 10,5 \dots 10,65$ мкм.

К достоинствам этого ОА-течеискателя можно отнести высокую чувствительность по детектированию SF₆, наличие выносного ручного пульта управления, возможность переноски и работы в полевых условиях с внешним источником питания (+24 В), а также USB интерфейс для подключения к компьютеру.

Переносной лазерный ОА-течеискатель SF₆ (модель «LLDV-1-2006»)

Следующий вариант переносного лазерного ОА-течеискателя SF₆ был разработан и изготовлен в 2006 г. (модель «LLDV-1-2006», второе название «KARAT-2006»). Его внешний вид представлен в Приложении А.3. В нем также использована традиционная оптическая схема с нормировкой сигналов измерительного ОАД по мощности излучения лазера (см. рисунок 3.4). Измерение концентрации SF₆ в анализируемой пробе воздуха осуществлялось по формуле (3.5).

ОА-газоанализатор «LLDV-1-2006» [А05] имел выносной ручной пульт управления (см. Приложение А.3, рисунок А.3.4), с помощью которого производилось включение/выключение режима измерений, а также отображение результатов измерения концентрации SF₆ на цифровом индикаторе пульта (в единицах [ppm]). Габариты корпуса ОА-газоанализатора заметно уменьшились, масса также уменьшилась и составила ~7 кг; питание производилось от внешнего источника постоянного тока напряжением +12 В; потребляемая мощность составила около 50 Вт. Снижение веса прибора стало возможным благодаря уменьшению габаритов и массы волноводного СО₂ лазера (разработка А.И. Карапузикова, ИЛФ СО РАН; см. Приложение А.3, рисунок А.3.5) и ВЧ генератора возбуждения лазера (разработка группы В.Б. Каныгина, завод «Электросигнал», г. Новосибирск), охлаждение – принудительное воздушное.

В ОА-течеискателе «LLDV-1-2006» («KARAT-2006») впервые был применен резонансный дифференциальный ОАД с малой длиной буферных полостей (разработка соискателя; см. Приложение А.3, рисунок А.3.6), описанный в разделе 2.8. Этот образец резонансного дифференциального ОАД имел два параллельных акустических резонатора (Ø6 × 90 мм), две буферные полости (Ø17 × 8 мм), низшая резонансная частота ОАД составляла $f_1 \approx 1720$ Гц. Результаты испытаний данного ОА-газоанализатора приведены в нашей работе [А05].

Лазерный ОА-течеискатель SF₆ «LLDV-1-2006» («KARAT-2006») явился переходной моделью к более совершенным оптическим схемам построения ОА-газоанализаторов с отпаянной газонаполненной ОА-ячейкой. Отметим, что главный недостаток традиционных оптических схем построения лазерных ОА-газоанализаторов с нормировкой по мощности излучения – это высокая погрешность результатов измерения поглощения газа-маркера в условиях нестабильности длины волны излучения лазера (в частности, СО₂ лазера).

3.4 Новые оптические схемы ОА-газоанализаторов с газонаполненными ОА-ячейками

В настоящем разделе рассмотрены несколько вариантов оптических схем построения лазерных ОА-газоанализаторов, в состав которых по предложению соискателя введены одна или несколько отпаянных газонаполненных ОА-ячеек (*Ref*) (см. наши работы [A14, A49, A50]). При этом нормировка сигналов поглощения в измерительном ОАД должна производиться по сигналам поглощения в отпаянной газонаполненной *Ref*-ячейке, заполненной газовой смесью с примесью исследуемого газа SF₆.

Идея состоит в том, что спонтанное изменение длины волны излучения CO₂ лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) будет приводить к одинаковому изменению величины сечения поглощения SF₆ [$\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g$] в ОАД и газонаполненной ОА *Ref*-ячейке, при этом изменение амплитуд сигналов измерительного ОАД и газонаполненной ОА *Ref*-ячейки станет практически синхронным, а отношение этих сигналов будет в меньшей степени зависеть от изменения сечения поглощения SF₆ [$\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g$], вызванное нестабильностью длины волны излучения лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$).

Отметим, что ранее оптическая схема ОА-газоанализатора с резонансным ОАД в комбинации с резонансной газонаполненной ОА-ячейкой была использована в работе [40] (Bozóki, Miklós, et al.; 1996) при детектировании паров воды с помощью излучения диодного лазера ($\lambda \approx 1,13$ мкм).

Конструкция отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки

Для использования в составе лазерного ОА-газоанализатора SF₆ разработана отпаянная газонаполненная ОА *Ref*-ячейка, внешний вид которой представлен на рисунке 3.5. Тело ячейки выполнено в виде герметичной стеклянной колбы размерами $\varnothing 12 \times \varnothing 9 \times 12$ мм, к торцам которой герметично приклеены прозрачные окна из ZnSe с просветляющим покрытием на $\lambda_{AR} = 10,6$ мкм [A14]. На боковой стенке ячейки герметично приклеен электретный микрофон, соединенный отверстием с внутренним объемом колбы. Ячейка наполнена газовой смесью N₂ + 40 ppm SF₆ при нормальных условиях, после чего отпаяна. Концентрация молекул SF₆ (n_2) в отпаянной *Ref*-ячейке постоянна. С учетом известного поглощения SF₆ (см. рисунок 3.3.в [116]), величина оптической толщины *Ref*-ячейки вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм не превышает значения $\tau_2 \approx 0,03$. Отметим, что в рассматриваемом диапазоне частот 1500...2000 Гц вблизи низшей резонансной

частоты дифференциального детектора *ОАД-90* данная газонаполненная *Ref*-ячейка является нерезонансной.



Рисунок 3.5 – Внешний вид отпаянной газонаполненной *Ref*-ячейки

Оптическая схема *RC-1* с газонаполненной *ОА*-ячейкой

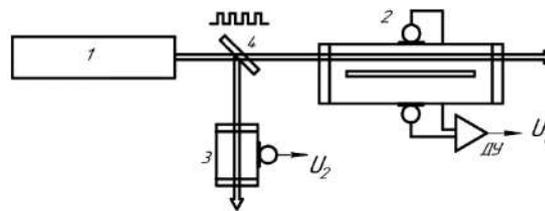


Рисунок 3.6 – Оптическая схема *RC-1* с газонаполненной *ОА*-ячейкой: 1 – CO_2 лазер; 2 – резонансный *ОАД*; 3 – отпаянная газонаполненная *ОА*-ячейка (*Ref*); 4 – делительное зеркало; *ДУ* – дифференциальный усилитель (из нашей работы [A14])

На рисунке 3.6 представлена оптическая схема *ОА*-газоанализатора, в состав которой входит отпаянная газонаполненная *Ref*-ячейка [A14]. Условное название данной оптической схемы: *RC-1* (*Reference Cell*, вариант 1). В оптическую схему *RC-1* также входят: CO_2 лазер, резонансный дифференциальный *ОАД*, делительное зеркало. Пучок излучения CO_2 лазера расщепляется делительным зеркалом на две части, одна из которых проходит через газонаполненную *ОА*-ячейку, а вторая – через резонансный *ОАД*.

CO_2 лазер работает в импульсно-периодическом режиме. Длина волны излучения лазера случайным образом перестраивается вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм, но при этом попадает в полосу поглощения исследуемого газа SF_6 , заполняющего резонансный *ОАД* и отпаянную газонаполненную *Ref*-ячейку. Спектры излучения CO_2 лазера и поглощения SF_6 вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм показаны на рисунке 3.3.

Величину сигналов, снимаемых с дифференциального усилителя резонансного *ОАД* (U_1) и газонаполненной *ОА Ref*-ячейки (U_2), а также их отношение (U_1/U_2), можно описать следующими выражениями:

$$U_1 = P_0(\lambda_i) \cdot (1 - R_{bs}) \cdot T_w \cdot (1 - e^{-\tau_1}) \cdot S_1(f_1), \quad (3.6)$$

$$U_2 = P_0(\lambda_i) \cdot R_{bs} \cdot T_w \cdot (1 - e^{-\tau_2}) \cdot S_2(f_1), \quad (3.7)$$

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{(1 - R_{bs})}{R_{bs}} \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \left[\frac{1 - e^{-\tau_1}}{1 - e^{-\tau_2}} \right], \quad (3.8)$$

где $P_0(\lambda_i)$ – мощность излучения лазера на длине волны λ_i ;

R_{bs} – коэффициент отражения делительного зеркала;

T_w – коэффициент пропускания оптических окон резонансного ОАД;

$\tau_1 = \sigma_g(\lambda_i) \cdot n_1 \cdot l_1$ – оптическая толщина резонансного ОАД;

$\tau_2 = \sigma_g(\lambda_i) \cdot n_2 \cdot l_2$ – оптическая толщина газонаполненной ОА-ячейки;

n_1, n_2 – концентрация SF_6 в резонансном ОАД и газонаполненной ОА-ячейке, соответственно;

l_1, l_2 – длины резонансного ОАД и газонаполненной ОА-ячейки, соответственно;

$S_1(f_1), S_2(f_1)$ – чувствительность (отклик) резонансного ОАД и газонаполненной ОА-ячейки на резонансной частоте ОАД f_1 , соответственно.

Концентрация n_2 поглощающего газа в отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейке постоянна. Как показано ниже, отпаянная газонаполненная ОА *Ref*-ячейка не имеет акустических резонансов вблизи резонансной частоты ОАД f_1 . В приближении слабого поглощения, когда $\tau_1, \tau_2 \ll 1$, выражение (3.8) можно переписать в виде:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{(1 - R_{bs})}{R_{bs}} \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \left[\frac{n_1 \cdot l_1}{n_2 \cdot l_2} \right], \quad (3.9)$$

откуда определяем искомую величину концентрации n_1 исследуемого газа, заполняющего резонансный ОАД:

$$n_1 = C_{RC1}(f_1) \cdot \frac{U_1}{U_2}, \quad (3.10)$$

$$C_{RC1}(f_1) = \left[\frac{S_2(f_1)}{S_1(f_1)} \cdot \frac{R_{bs}}{(1 - R_{bs})} \cdot \frac{n_2 \cdot l_2}{l_1} \right], \quad (3.11)$$

где калибровочный коэффициент $C_{RC1}(f_1)$ включает в себя члены, которые зависят только от частоты повторения импульсов лазера (при $f_{PRF} = f_1$).

Как видно из выражения (3.10), величина искомой концентрации n_1 исследуемого газа в резонансном ОАД зависит только от соотношения измеряемых сигналов (U_1/U_2), а влияние изменяющейся величины сечения поглощения исследуемого газа [$\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g$], связанное с нестабильностью длины волны излучения лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$), полностью компенсировано

использованием отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки вместо измерителя мощности лазерного излучения.

Оптическая схема *RC-2* с газонаполненной ОА-ячейкой

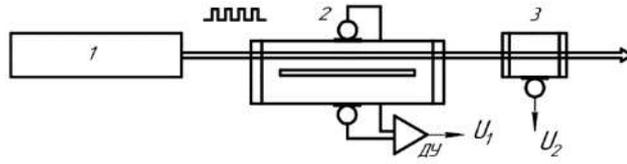


Рисунок 3.7 – Оптическая схема *RC-2* с газонаполненной ОА-ячейкой: 1 – CO₂ лазер; 2 – резонансный ОАД; 3 – отпаянная газонаполненная ОА *Ref*-ячейка; ДУ – дифференциальный усилитель (из нашей работы [A14])

На рисунке 3.7 представлена оптическая схема *RC-2* ОА-газоанализатора [A14], которая отличается от предыдущей схемы *RC-1* тем, что отпаянная газонаполненная ОА *Ref*-ячейка расположена соосно позади резонансного ОАД. Излучение CO₂ лазера сначала проходит через резонансный ОАД, а затем через газонаполненную ОА *Ref*-ячейку. В остальных условиях измерений совпадают.

В этом случае величину сигналов, снимаемых с дифференциального усилителя резонансного ОАД (U_1) и газонаполненной ОА *Ref*-ячейки (U_2), а также их отношение (U_1/U_2), можно описать следующими выражениями:

$$U_1 = P_0(\lambda_i) \cdot T_w \cdot (1 - e^{-\tau_1}) \cdot S_1(f_1), \quad (3.12)$$

$$U_2 = P_0(\lambda_i) \cdot T_w^3 \cdot e^{-\tau_1} \cdot (1 - e^{-\tau_2}) \cdot S_2(f_1), \quad (3.13)$$

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{1}{T_w^2} \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \frac{(1 - e^{-\tau_1})}{(1 - e^{-\tau_2})} \cdot e^{\tau_1}. \quad (3.14)$$

В приближении слабого поглощения, когда $\tau_1, \tau_2 \ll 1$, выражение (3.14) можно переписать в виде:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{1}{T_w^2} \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \left[\frac{n_1 \cdot l_1}{n_2 \cdot l_2} \right] \cdot e^{\tau_1(\lambda_i)}, \quad (3.15)$$

откуда определяем искомую величину концентрации n_1 исследуемого газа, заполняющего резонансный ОАД:

$$n_1 = C_{RC2}(f_1) \cdot \frac{U_1}{U_2} \cdot [1 - \tau_1(\lambda_i)], \quad (3.16)$$

$$C_{RC2}(f_1) = \left[\frac{S_2(f_1)}{S_1(f_1)} \cdot \frac{T_w^2 \cdot n_2 \cdot l_2}{l_1} \right], \quad (3.17)$$

где калибровочный коэффициент $C_{RC2}(f_1)$ включает в себя члены, которые не зависят от длины волны излучения.

Как видно из выражения (3.16), вклад в погрешность измерения величины концентрации n_1 вносит последний множитель $[1 - \tau_1(\lambda_i)]$, который зависит от величины оптической толщины измерительного резонансного ОАД $\tau_1(\lambda_i)$, и, соответственно, от величины сечения поглощения исследуемого газа $\sigma_g(\lambda_i)$ и измеряемой концентрации n_1 . В условиях нестабильности длины волны излучения лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) оптическая толщина измерительного резонансного ОАД также изменяется в диапазоне $[\tau_1(\lambda_i) \pm \Delta\tau_1]$. В результате выражение (3.16) можно записать в виде:

$$n_1 = C_{RC2}(f_1) \cdot \frac{U_1}{U_2} \cdot [1 - \tau_1(\lambda_i) \pm \Delta\tau_1], \quad (3.18)$$

Оптическая схема RC-3 с газонаполненной ОА-ячейкой

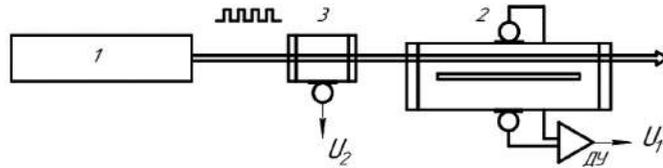


Рисунок 3.8 – Оптическая схема RC-3 с газонаполненной ОА-ячейкой: 1 – CO₂ лазер; 2 – резонансный ОАД; 3 – отпаянная газонаполненная Ref-ячейка; ДУ – дифференциальный усилитель (из наших работ [A14, A49, A50])

На рисунке 3.8 представлена оптическая схема RC-3 ОА-газоанализатора [A14, A49, A50], которая отличается от предыдущей схемы RC-2 тем, что отпаянная газонаполненная ОА Ref-ячейка расположена соосно впереди резонансного ОАД. Излучение лазера сначала проходит через газонаполненную ОА Ref-ячейку, а затем через резонансный ОАД. В остальных условиях измерений совпадают.

В этом случае величину сигналов, снимаемых с дифференциального усилителя измерительного ОАД (U_1) и газонаполненной ОА Ref-ячейки (U_2), а также их отношение (U_1/U_2), можно описать следующими выражениями:

$$U_1 = P_0(\lambda_i) \cdot T_w^3 \cdot e^{-\tau_2(\lambda_i)} \cdot [1 - e^{-\tau_1(\lambda_i)}] \cdot S_1(f_1), \quad (3.19)$$

$$U_2 = P_0(\lambda_i) \cdot T_w \cdot [1 - e^{-\tau_2(\lambda_i)}] \cdot S_2(f_1), \quad (3.20)$$

$$\frac{U_1}{U_2} = T_w^2 \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \frac{[1 - e^{-\tau_1(\lambda_i)}]}{[1 - e^{-\tau_2(\lambda_i)}]} \cdot e^{-\tau_2(\lambda_i)}. \quad (3.21)$$

В приближении слабого поглощения, когда $\tau_1, \tau_2 \ll 1$, выражение (3.21) можно переписать в виде:

$$\frac{U_1}{U_2} = T_w^2 \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \left[\frac{n_1 \cdot l_1}{n_2 \cdot l_2} \right] \cdot e^{-\tau_2(\lambda_i)}, \quad (3.22)$$

откуда определяем искомую величину концентрации n_1 исследуемого газа, заполняющего резонансный измерительный ОАД:

$$n_1 = C_{RC3}(f_1) \cdot \frac{U_1}{U_2} \cdot [1 + \tau_2(\lambda_i)], \quad (3.23)$$

$$C_{RC3}(f_1) = \left[\frac{S_2(f_1)}{S_1(f_1)} \cdot \frac{1}{T_w^2} \cdot \frac{n_2 \cdot l_2}{l_1} \right], \quad (3.24)$$

где калибровочный коэффициент $C_{RC3}(f_1)$ включает в себя члены, которые не зависят от длины волны излучения.

Как видно из выражения (3.23), вклад в погрешность измерения величины концентрации n_1 вносит последний множитель $[1 + \tau_2(\lambda_i)]$, который зависит от величины оптической толщины газонаполненной ОА *Ref*-ячейки $\tau_2(\lambda_i)$. В условиях нестабильности длины волны излучения лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) оптическая толщина отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки также изменяется в диапазоне $[\tau_2(\lambda_i) \pm \Delta\tau_2]$. В результате выражение (3.23) принимает вид:

$$n_1 = C_{RC3}(f_1) \cdot \frac{U_1}{U_2} \cdot [1 + \tau_2(\lambda_i) \pm \Delta\tau_2], \quad (3.25)$$

Оптическая схема *RC-4* с двумя газонаполненными ОА-ячейками

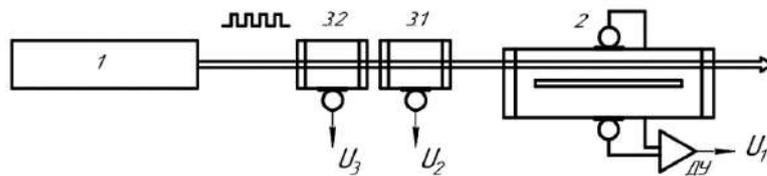


Рисунок 3.9 – Оптическая схема *RC-3* с двумя газонаполненными ОА-ячейками: 1 – CO₂ лазер; 2 – резонансный ОАД (кольцевой, дифференциальный); 3.1, 3.2 – отпаянные газонаполненные ОА-ячейки; ДУ – дифференциальный усилитель (из нашей работы [A14])

Рассмотрим оптическую схему *RC-4*, содержащую две отпаянных газонаполненных ОА *Ref*-ячейки и измерительный резонансный ОАД [A14] (см. рисунок 3.9). Две газонаполненные *Ref*-ячейки (3.1, 3.2) расположены соосно перед резонансным ОАД. В данном случае *Ref*-ячейка (3.2) является дополнительной по сравнению с ранее рассмотренной оптической

схемой *RC-3*. Лазерный пучок последовательно проходит через обе газонаполненные ОА *Ref*-ячейки, затем через резонансный измерительный ОАД. Остальные условия те же, что и ранее.

Величину сигналов измерительного резонансного ОАД (U_1) и отпаянных газонаполненных ОА *Ref*-ячеек (U_2, U_3) в этой оптической схеме, а также отношение сигналов (U_1/U_2) и (U_3/U_2) можно описать следующими выражениями:

$$U_1 = P_0(\lambda_i) \cdot T_w^5 \cdot e^{-\tau_2} \cdot e^{-\tau_{2a}} \cdot (1 - e^{-\tau_1}) \cdot S_1(f_1), \quad (3.26)$$

$$U_2 = P_0(\lambda_i) \cdot T_w^3 \cdot e^{-\tau_{2a}} \cdot (1 - e^{-\tau_2}) \cdot S_2(f_1), \quad (3.27)$$

$$U_3 = P_0(\lambda_i) \cdot T_w \cdot (1 - e^{-\tau_{2a}}) \cdot S_3(f_1), \quad (3.28)$$

$$\frac{U_1}{U_2} = T_w^2 \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \frac{(1 - e^{-\tau_1})}{(1 - e^{-\tau_2})} \cdot e^{-\tau_2}, \quad (3.29)$$

$$\frac{U_3}{U_2} = \frac{1}{T_w^2} \cdot \frac{S_3(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \frac{(1 - e^{-\tau_{2a}})}{(1 - e^{-\tau_2})} \cdot e^{\tau_{2a}}. \quad (3.30)$$

где $\tau_{2a} = n_{2a} \cdot \sigma_g(\lambda_i) \cdot l_{2a}$ – оптическая толщина дополнительной газонаполненной *Ref*-ячейки (3.2); n_{2a} , l_{2a} , $S_{2a}(f_1)$ – концентрация поглощающего газа, длина и чувствительность (отклик) дополнительной газонаполненной *Ref*-ячейки (3.2) соответственно.

В приближении слабого поглощения, когда $\tau_1, \tau_2, \tau_{2a} \ll 1$, выражения (3.29) и (3.30) можно переписать в виде:

$$\frac{U_1}{U_2} = T_w^2 \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \frac{n_1 \cdot l_1}{n_2 \cdot l_2} \cdot e^{-\tau_2}, \quad (3.31)$$

$$\frac{U_3}{U_2} = \frac{1}{T_w^2} \cdot \frac{S_3(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \frac{\tau_{2a}}{\tau_2} \cdot e^{\tau_{2a}}. \quad (3.32)$$

Теперь перемножим выражения (3.31) и (3.32), в результате получим:

$$\left(\frac{U_1}{U_2} \right) \cdot \left(\frac{U_3}{U_2} \right) = \frac{S_1(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \frac{S_3(f_1)}{S_2(f_1)} \cdot \left[\frac{n_1 \cdot l_1}{n_2 \cdot l_2} \right] \cdot \frac{\tau_{2a}}{\tau_2} \cdot e^{(\tau_{2a} - \tau_2)}, \quad (3.33)$$

откуда определяем искомую величину концентрации n_1 исследуемого газа, заполняющего резонансный ОАД:

$$n_1 = C_{RC4}(f_1) \cdot \frac{U_1 \cdot U_3}{U_2^2} \cdot \left[\frac{\tau_2}{\tau_3} \cdot e^{(\tau_2 - \tau_{2a})} \right], \quad (3.34)$$

$$C_{RC4}(f_1) = \left[\frac{S_2(f_1)}{S_1(f_1)} \cdot \frac{S_2(f_1)}{S_3(f_1)} \cdot \frac{n_2 \cdot l_2}{l_1} \right], \quad (3.35)$$

где калибровочный коэффициент $C_{RC4}(f_1)$ не зависит от длины волны λ_i . Обратим внимание на последний множитель в квадратных скобках в выражении (3.34). При условии $\tau_2 = \tau_{2a}$ этот множитель равен 1. В результате выражение (3.34) можно переписать в виде

$$n_1 = C_{RC4}(f_1) \cdot \frac{U_1 \cdot U_3}{U_2^2}. \quad (3.36)$$

Таким образом, если в оптической схеме *RC-4* лазерного ОА-газоанализатора с двумя отпаянными газонаполненными ОА-ячейками, установленными соосно перед резонансным ОАД (см. рисунок 3.9), использовать две одинаковые *Ref*-ячейки, так что их оптические толщины равны ($\tau_2 = \tau_{2a}$), то измеряемая величина концентрации n_1 исследуемого газа в измерительном резонансном ОАД не будет зависеть от перестройки длины волны излучения лазера в пределах полосы поглощения исследуемого газа-маркера. В этом случае влияние изменяющейся величины сечения поглощения исследуемого газа $[\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g]$, связанное с нестабильностью длины волны излучения лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$), будет полностью компенсировано.

Обсуждение оптических схем с газонаполненными ОА-ячейками

Обсудим далее рассмотренные выше оптические схемы лазерных ОА-газоанализаторов с газонаполненными ОА-ячейками и полученные при анализе этих схем результаты [A14]. Из сравнения оптических схем *RC-1* – *RC-4* (см. рисунки 3.6–3.9) с использованием CO_2 лазера, работающего в свободном режиме генерации вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм, измерительного резонансного ОАД и отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки, можно сделать следующие выводы:

1) Использование отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки вместо измерителя мощности позволяет производить нормировку сигналов резонансного ОАД по поглощенной в *Ref*-ячейке мощности, что полностью или частично компенсирует погрешность измерения поглощения исследуемого газа, связанную с вариациями сечения поглощения $[\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g]$ из-за нестабильности длины волны ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) излучения CO_2 лазера. Газонаполненная ОА *Ref*-ячейка и резонансный измерительный ОАД должны быть наполнены газовыми смесями с примесью одного и того же исследуемого газа-маркера. При этом важно, чтобы длина волны излучения лазера при спонтанной перестройке ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) не выходила за пределы полосы поглощения исследуемого газа.

2) Для оптических схем *RC-1* и *RC-4* согласно формул (3.10) и (3.36) происходит полная компенсация влияния изменяющегося значения сечения поглощения $[\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g]$ исследуемого газа на результаты измерения концентрации n_1 . При этом в оптической схеме *RC-4* должны

использоваться две абсолютно одинаковые отпаянные газонаполненные ОА *Ref*-ячейки. Однако практически изготовить две идентичных *Ref*-ячейки достаточно трудно. Реально их оптические толщины могут различаться на несколько процентов, что согласно выражению (3.34) даст некоторую погрешность измерения концентрации n_1 . В этом случае использование оптической схемы *RC-1*, содержащей делительное зеркало и одну отпаянную газонаполненную ОА *Ref*-ячейку, кажется более предпочтительным.

3) При использовании оптической схемы *RC-2*, когда отпаянная газонаполненная ОА *Ref*-ячейка установлена соосно позади резонансного ОАД, вклад в погрешность измерения величины концентрации n_1 согласно формулы (3.18) вносит множитель $[1 - \tau_1(\lambda_i) \pm \Delta\tau_1]$. Значение этого множителя зависит от концентрации исследуемого газа n_1 в измерительном ОАД и изменяющейся величины сечения поглощения исследуемого газа $[\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g]$, обусловленной нестабильностью длины волны излучения CO_2 лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$). Отметим, что величина концентрации n_1 в измерительном резонансном ОАД может изменяться в широких пределах. При низких значениях концентрации n_1 , когда оптическая толщина ОАД $\tau_1 < 0,01$, относительная погрешность измерения, определяемая множителем $[1 - \tau_1(\lambda_i) \pm \Delta\tau_1]$ в выражении (3.18), также будет мала ($< 1\%$). Однако при высоких значениях концентрации n_1 величина оптической толщины резонансного ОАД может превышать $\tau_1 > 0,1$, что может привести к увеличению относительной погрешности измерений до 10% и более.

4) При использовании оптической схемы *RC-3*, когда отпаянная газонаполненная ОА *Ref*-ячейка установлена соосно впереди резонансного ОАД, согласно формулы (3.25) вклад в погрешность измерения величины концентрации n_1 вносит множитель $[1 + \tau_2(\lambda_i) \pm \Delta\tau_2]$. Оптимальным выбором постоянных конструктивных параметров отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки (длины l_2 и концентрации n_2) можно добиться того, что оптическая толщина ОА *Ref*-ячейки будет составлять величину $\tau_2(\lambda_i) \approx 0,01 \dots 0,02$. При этом, как следует из выражения (3.25), относительная погрешность измерений искомой концентрации n_1 не будет превышать $\sim 1 \dots 2\%$, что является приемлемым уровнем для использования данной оптической схемы в лазерном ОА-газоанализаторе.

Как показали эксперименты [А14], оптимальной оптической схемой построения высокочувствительного лазерного ОА-газоанализатора SF_6 оказалась оптическая схема *RC-3* с одной нерезонансной отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейкой, установленной впереди измерительного резонансного ОАД (см. рисунок 3.8).

3.5 Экспериментальное исследование лазерного ОА-газоанализатора SF₆ с газонаполненными ОА-ячейками

Определение рабочей точки лазерного ОА-газоанализатора SF₆

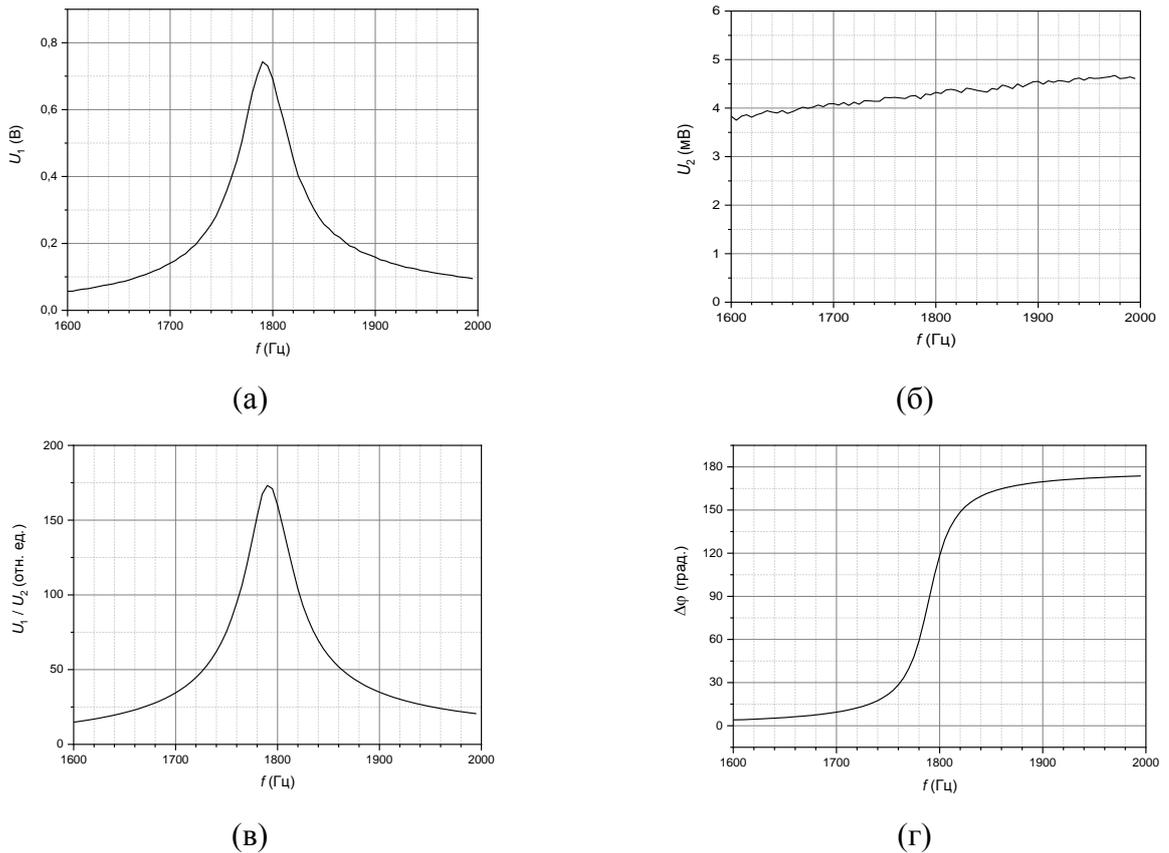


Рисунок 3.10 – Фрагменты откликов различных элементов оптической схемы RC-3 в окрестности нижней резонансной частоты f_1 дифференциального детектора OAD-90: (а) – отклик детектора OAD-90 (U_1); (б) – отклик газонаполненной Ref-ячейки (U_2); (в) – отношение сигналов (U_1/U_2); (г) – разность фаз $\Delta\varphi$ сигналов U_1 и U_2 (из нашей работы [A14])

Как показано выше, для измерения концентрации SF₆ в составе анализируемой газовой смеси при использовании резонансного измерительного ОАД и отпаянной газонаполненной ОА Ref-ячейки используется отношение их сигналов U_1/U_2 с учетом соответствующего калибровочного коэффициента. На рисунке 3.10 показаны фрагменты откликов резонансного дифференциального детектора OAD-90 (U_1) и отпаянной газонаполненной ОА Ref-ячейки (U_2), а также отношения сигналов (U_1/U_2) и разности фаз ($\Delta\varphi$) в окрестности нижней резонансной частоты f_1 дифференциального ОАД [A14].

В эксперименте использован автоматизированный перестраиваемый волноводный CO_2 лазер с ВЧ возбуждением [A03] (разработка А.И. Карапузикова, ИЛФ СО РАН). Лазер работал на фиксированной линии излучения 10P(20) ($\lambda = 10,591$ мкм) в импульсно-периодическом режиме с переменной частотой повторения импульсов ($f_{\text{PRF}} = 1600 \dots 2000$ Гц) и фиксированной длительностью импульсов. Резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90* был заполнен газовой смесью $\text{N}_2 + 40 \text{ ppm SF}_6$ (при нормальных условиях).

Как видно из рисунка 3.10.а, дифференциальный детектор *ОАД-90* при заполнении газовой смесью на основе азота имеет ярко выраженный резонанс на частоте $f_1 \approx 1780$ Гц. Отпаянная газонаполненная ОА *Ref*-ячейка в окрестности частоты f_1 является нерезонансной (см. рисунок 3.10.б). Отношение сигналов U_1/U_2 (см. рисунок 3.10.в) по форме повторяет отклик резонансного дифференциального детектора *ОАД-90*. Отметим, что разность фаз $\Delta\phi$ измеряемых сигналов U_1 и U_2 в области резонансной частоты ОАД f_1 испытывает резкий переворот на 180° (см. рисунок 3.10.г). Очевидно, что измерение концентрации SF_6 необходимо проводить именно на резонансной частоте f_1 дифференциального детектора *ОАД-90*, что требует ее определения непосредственно при проведении измерений концентрации [A12]. Алгоритм оперативного измерения низшей резонансной частоты дифференциального ОАД описан ранее в разделе 2.9.

Малогабаритный волноводный CO_2 лазер с ВЧ возбуждением

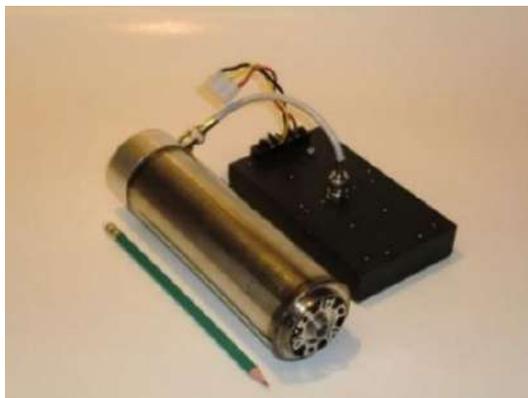


Рисунок 3.11 – Внешний вид малогабаритного волноводного CO_2 лазера и ВЧ генератора возбуждения

Для использования в составе переносного ОА-газоанализатора SF_6 в ИЛФ СО РАН под руководством А.И. Карапузикова разработан малогабаритный волноводный CO_2 лазер с ВЧ возбуждением, кратко описанный в нашей статье [A15]. Внешний вид малогабаритного волноводного CO_2 лазера и ВЧ генератора возбуждения приведен на рисунке 3.11. Лазер и ВЧ генератор накачки имеют естественное воздушное охлаждение, что существенно уменьшает их габариты и вес.

Активной средой волноводного CO_2 лазера является тлеющий емкостной разряд, который возбуждается в металло-керамическом волноводе при использовании ВЧ генератора накачки. Волновод квадратного сечения ($1,8 \times 1,8$ мм) образован двумя плоскими алюминиевыми электродами и двумя боковыми плоскими диэлектрическими пластинами из керамики (Al_2O_3). В ходе работ реализованы CO_2 лазеры с длиной волноводов $L_{\text{ВВ}} = 225$ мм (первоначальный вариант) и $L_{\text{ВВ}} = 150$ мм (окончательный вариант).

ВЧ генератор накачки лазера (разработка группы В.Б. Каныгина, завод «Электросигнал», г. Новосибирск) работает на частоте $f_{\text{ВЧ}} = 144$ МГц, питание – от источника постоянного тока напряжением $U_{\text{пит}} = +12 \dots 15$ В. Пиковая мощность ВЧ импульсов генератора накачки составляет $P_{\text{ВЧ}} \approx 250 \dots 300$ Вт, при этом к.п.д. ВЧ генератора не превышает 40 %. Тепловыделение ВЧ генератора накачки примерно в 2 раза превышает тепловыделение волноводного CO_2 лазера.

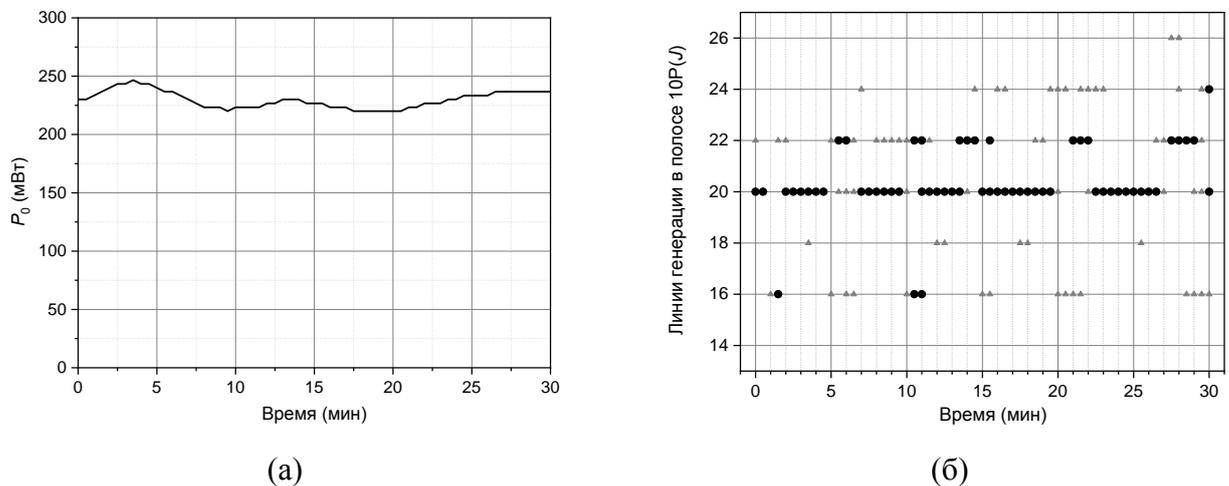


Рисунок 3.12 – (а) – Изменение средней мощности излучения малогабаритного волноводного CO_2 лазера ($L_{\text{ВВ}} = 150$ мм) в течение 30 мин наблюдения; (б) – Процесс спонтанной перестройки малогабаритного волноводного CO_2 лазера по линиям генерации в полосе 10P в течение 30 мин наблюдения; J – вращательное квантовое число нижнего лазерного уровня (из нашей работы [A14])

Малогабаритный волноводный CO_2 лазер работает в импульсно-периодическом режиме, который обеспечивается 100 % модуляцией мощности ВЧ накачки. Средняя мощность излучения CO_2 лазера (длина волновода $L_{\text{ВВ}} = 150$ мм) в импульсно-периодическом режиме при длительности импульсов накачки 100 мкс и частоте повторения 100 Гц (рабочий цикл 1 %) в течение 30 мин медленно флуктуирует в диапазоне $P_0 = 220 \dots 250$ мВт (см. рисунок 3.12.а), при этом пиковая мощность импульсов излучения лазера достигает ~ 25 Вт (см. нашу работу [A14]).

Длина волны излучения малогабаритного волноводного CO_2 лазера в свободном режиме генерации случайным образом перестраивалась вокруг значения $\lambda \approx 10,6$ мкм по различным линиям генерации в диапазоне 10P(16)...10P(24) [A14], но при этом оставалась в пределах широкой полосы поглощения SF_6 (см. рисунок 3.3.в). На рисунке 3.12.б жирными черными

точками обозначены основные (наиболее мощные) линии генерации малогабаритного волноводного CO_2 лазера, зафиксированные в течение 30 мин наблюдения, а маленькими серыми треугольниками – более слабые линии-сателлиты. Как видно, в генерацию одновременно могли выходить до трех различных линий излучения. Для уменьшения возможного диапазона спонтанной перестройки малогабаритного волноводного CO_2 лазера вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм рабочее давление активной среды было увеличено до 120...130 Торр.

Экспериментальные исследования оптических схем *RC-1*, *RC-2*, *RC-3*

Проведены экспериментальные исследования оптических схем *RC-1*, *RC-2*, *RC-3* при заполнении резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* газовой смесью $\text{N}_2 + 40 \text{ ppm SF}_6$ [A14]. Резонансная частота *ОАД* составляла $f_1(\text{N}_2) \approx 1780$ Гц. В схеме *RC-1* (см. рисунок 3.6) для расщепления пучка излучения CO_2 лазера использована плоская пластина из ZnSe , установленная под углом, близким к нормальному падению. При этом коэффициент отражения делительной пластины составлял $R_{\text{bs}} \approx 0,3$.

В качестве источника излучения был использован малогабаритный волноводный CO_2 лазер с ВЧ возбуждением, описанный выше. Лазер работал в свободном режиме генерации при спонтанной перестройке длины волны ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) по различным линиям генерации в диапазоне $10\text{P}(16)\dots 10\text{P}(24)$ ($\nu = 940,55\dots 947,74 \text{ см}^{-1}$). Частота повторения импульсов излучения CO_2 лазера (f_{PRF}) составляла 1/16 от значения низшей резонансной частоты (f_1) дифференциального детектора *ОАД-90* (т.е. $f_{\text{PRF}} \approx 111$ Гц). При этом средняя мощность излучения CO_2 лазера составляла $P_0 \approx 250$ мВт.

Для каждой оптической схемы *RC-1*, *RC-2*, *RC-3* была проведена калибровка отклика *ОА*-газоанализатора на поглощение поверочной газовой смеси $\text{N}_2 + 40 \text{ ppm SF}_6$. Экспериментально измерены калибровочные коэффициенты $C_{\text{RC1}}(f_1)$, $C_{\text{RC2}}(f_1)$, $C_{\text{RC3}}(f_1)$, которые входят в выражения (3.10), (3.18), (3.25).

На рисунке 3.13.а представлены экспериментальные записи (длительностью по 20 мин) сигналов резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* (U_1), отпаянной газонаполненной *ОА Ref*-ячейки (U_2) и величины измеряемой в ходе эксперимента концентрации SF_6 (n_1) при использовании оптической схемы *RC-3* и заполнении детектора тестовой газовой смесью $\text{N}_2 + 40 \text{ ppm SF}_6$ [A14]. Аналогичные записи длительностью по 20 мин каждая были сделаны также для оптических схем *RC-1* и *RC-2*.

График измеряемой концентрации n_1 на рисунке 3.13.а (верхний график) получен из отношения сигналов (U_1/U_2) с учетом предварительно проведенной калибровки отклика *ОА*-газоанализатора. Как видно, сигналы измерительного дифференциального детектора *ОАД-90* (U_1)

и газонаполненной ОА *Ref*-ячейки (U_2) испытывали значительные (до ~50 %) практически синхронные вариации, связанные со спонтанной перестройкой длины волны излучения CO_2 лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) вблизи $\lambda_i \approx 10,6$ мкм и изменения сечения поглощения SF_6 [$\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma_g$]. Однако график измеряемой концентрации n_1 , пропорциональный отношению сигналов (U_1/U_2), показал значительно меньший уровень вариаций. Отметим, что нижний график на рисунке 3.13.а (сигнал U_1 с измерительного дифференциального детектора *ОАД-90*) наглядно показывает, как формировалась высокая погрешность измерения поглощения SF_6 в первых вариантах лазерного ОА-газоанализатора, где использовалась традиционная оптическая схема с нормировкой сигналов ОАД по мощности излучения лазера.

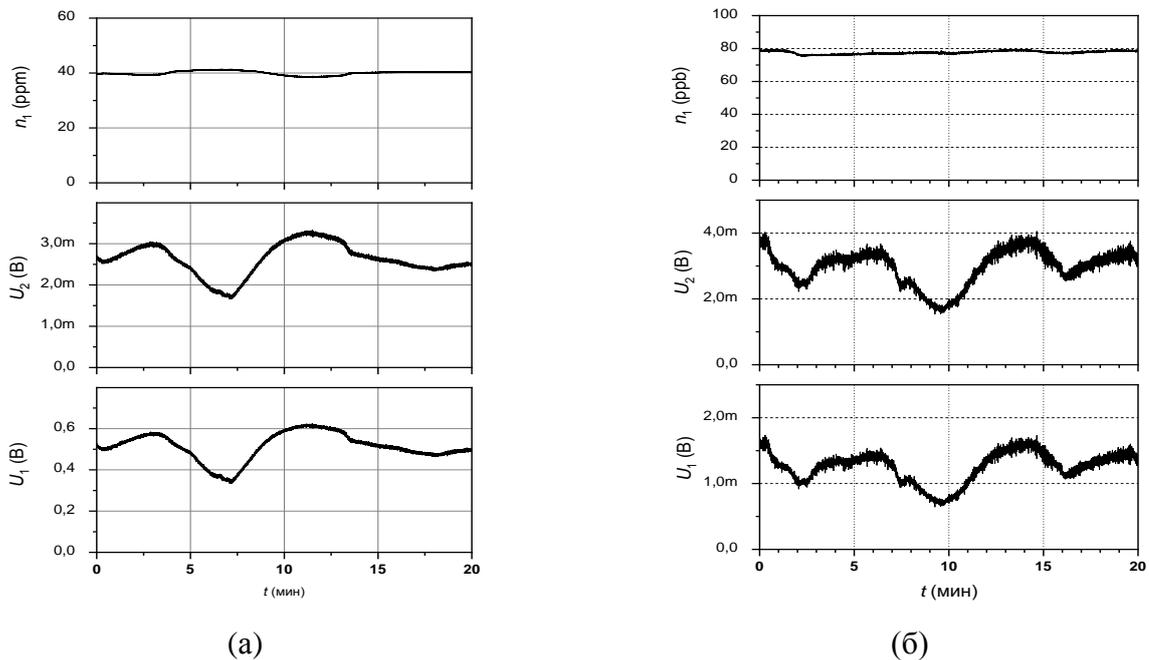


Рисунок 3.13 – Экспериментальные записи сигналов резонансного дифференциального *ОАД-90* (U_1), отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки (U_2), концентрации SF_6 (n_1) при использовании оптической схемы *RC-3*:
 (а) – *ОАД* заполнен газовой смесью $\text{N}_2 + 40$ ppm SF_6 ; (б) – через *ОАД* прокачивается воздух со скоростью 0,6 л/мин с примесью ~80 ppb SF_6 (из нашей работы [A14])

По результатам проведенных экспериментов для всех исследованных оптических схем *RC-1*, *RC-2*, *RC-3* при заполнении резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* газовой смесью $\text{N}_2 + 40$ ppm SF_6 значение измеряемой концентрации n_1 колебалось вокруг тестовой величины 40 ppm [A14]:

- для оптической схемы *RC-1* – в интервале ~36...46 ppm (вариации $\pm 13...15$ %);
- для оптической схемы *RC-2* – в интервале ~38,6...41,2 ppm (вариации $\pm 3...4$ %);
- для оптической схемы *RC-3* – в интервале ~38,3...41,4 ppm (вариации $\pm 3...4$ %).

Серии повторных экспериментальных записей показали аналогичный результат. Как видно, в эксперименте оптическая схема *RC-1* с делительным зеркалом показала худший

результат по компенсации влияния спонтанной перестройки длины волны ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) излучения CO_2 лазера, хотя выражение (3.10) предсказывало обратный результат.

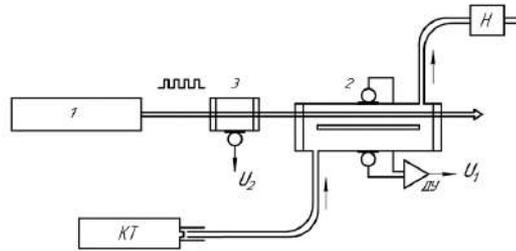


Рисунок 3.14 – Схема эксперимента с контрольной течью элегаза: 1 – волноводный CO_2 лазер; 2 – резонансный дифференциальный детектор *OAD-90*; 3 – отпаянная газонаполненная *OA Ref*-ячейка; *ДУ* – дифференциальный усилитель; *КТ* – контрольная течь элегаза; *Н* – воздушный насос (из нашей работы [A15])

Далее с оптической схемой *RC-3* был проведен эксперимент при прокачке через резонансный дифференциальный детектор *OAD-90* потока воздуха с примесью SF_6 менее 100 ppb (см. рисунок 3.14) [A14]. Такие условия являются типичными при реальной работе *OA*-течеискателя SF_6 при поиске течей. В эксперименте была использована стандартная контрольная течь элегаза, которая на момент калибровки (февраль 2010 г.) имела поток SF_6 $F_{\text{SF}_6} = 1,02 \times 10^{-7} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$. С течением времени вплоть до момента проведения описываемых экспериментов (сентябрь 2015 г.) интенсивность контрольной течи плавно уменьшилась примерно на 20 %, что фиксировалось периодическими измерениями.

Для прокачки воздуха через дифференциальный детектор *OAD-90* использован воздушный насос. Скорость потока составляла 0,6 л/мин и контролировалась газовым ротаметром типа *PMA-0,063 ГУЗ*. Забор воздуха производился из выходного патрубка контрольной течи элегаза (см. рисунок 3.14) [A15]. В результате к потоку воздуха, засасываемого насосом, добавлялся поток SF_6 из контрольной течи элегаза, и через детектор прокачивался воздух с примесью ~ 80 ppb SF_6 . Резонансная частота дифференциального детектора *OAD-90* при этом составляла $f_1(\text{air}) \approx 1750$ Гц.

На рисунке 3.13.б представлены экспериментальные записи сигналов резонансного дифференциального детектора *OAD-90* (U_1), отпаянной газонаполненной *OA Ref*-ячейки (U_2) и величины концентрации SF_6 (n_1) при измерениях малой примеси элегаза в потоке воздуха. Как видно из представленных графиков, сигналы U_1 и U_2 испытывали значительные (до ~ 50 %) вариации из-за нестабильности длины волны излучения CO_2 лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$). Однако измеряемая в эксперименте величина концентрации n_1 испытывала небольшие вариации вокруг значения ~ 78 ppb в интервале 75...80 ppb ($\pm 3...4$ %).

3.6 Снижение энергопотребления лазерного ОА-газоанализатора SF₆

При разработке первых вариантов лазерного ОА-газоанализатора SF₆ (см. наши работы [A02, A04, A05]) были использованы волноводные CO₂ лазеры с ВЧ возбуждением, которые работали в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов (f_{PRF}), равной низшей резонансной частоте измерительного ОАД ($f_1 \approx 1700...2300$ Гц) и длительностью импульсов ~ 50 мкс. Средняя мощность излучения CO₂ лазеров достигала $\sim 1...1,5$ Вт. Во время работы в таком режиме лазеры и ВЧ генераторы накачки нагревались и требовали принудительного водяного или воздушного охлаждения. При этом энергопотребление первых образцов ОА-газоанализаторов SF₆ достигало $\sim 50...70$ ВА [A04, A05], что ограничивало использование аккумуляторов для продолжительной автономной работы этих приборов.

В ходе исследований первых вариантов ОА-газоанализаторов SF₆ было отмечено, что уровень средней мощности излучения CO₂ лазера $P_0 \approx 1...1,5$ Вт является избыточным. Так, в экспериментах с оптическими схемами ОА-газоанализаторов SF₆, содержащими отпаянные газонаполненные ОА *Ref*-ячейки, снижение средней мощности излучения CO₂ лазера с $\sim 1,5$ до ~ 1 Вт практически не повлияло на величину отношения сигналов U_1/U_2 , которое используется для измерения концентрации SF₆, а также на пороговую чувствительность ОА-газоанализатора.

Поэтому встал вопрос уменьшения средней мощности излучения CO₂ лазера до некоторого оптимального уровня, при котором энергопотребление ОА-газоанализатора может существенно снизиться, а пороговая чувствительность практически не изменится. При этом значительное снижение энергопотребления ОА-газоанализатора открывает возможность разработки облегченного переносного прибора со встроенным аккумулятором, способным длительное время автономно работать в полевых условиях.

Определение минимальной необходимой мощности излучения CO₂ лазера

Проведены эксперименты с целью определения минимальной необходимой мощности излучения волноводного CO₂ лазера в ОА-газоанализаторе SF₆. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 3.15. Использована оптическая схема RC-3 с отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейкой, установленной впереди резонансного дифференциального детектора ОАД-90. Для исключения влияния нестабильности длины волны излучения на результаты измерений в эксперименте был использован автоматизированный перестраиваемый

волноводный CO_2 лазер с дифракционной решеткой [A03] (разработка А.И. Карапузикова, ИЛФ СО РАН).

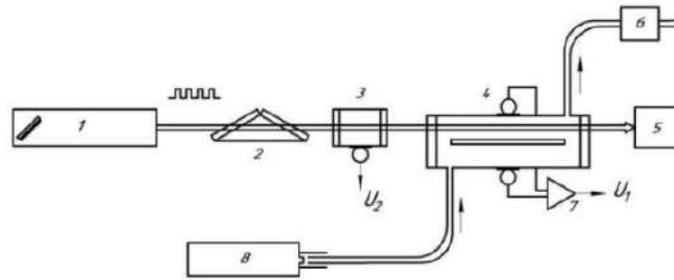


Рисунок 3.15 – Блок-схема экспериментальной установки по определению минимальной необходимой мощности излучения CO_2 лазера: 1 – перестраиваемый CO_2 лазер с дифракционной решеткой; 2 – Ge поляризатор; 3 – отпаянная газонаполненная ОА Ref-ячейка; 4 – резонансный дифференциальный детектор ОАД-90; 5 – измеритель мощности; 6 – воздушный насос; 7 – дифференциальный усилитель; 8 – контрольная течь элгеза (из нашей работы [A15])

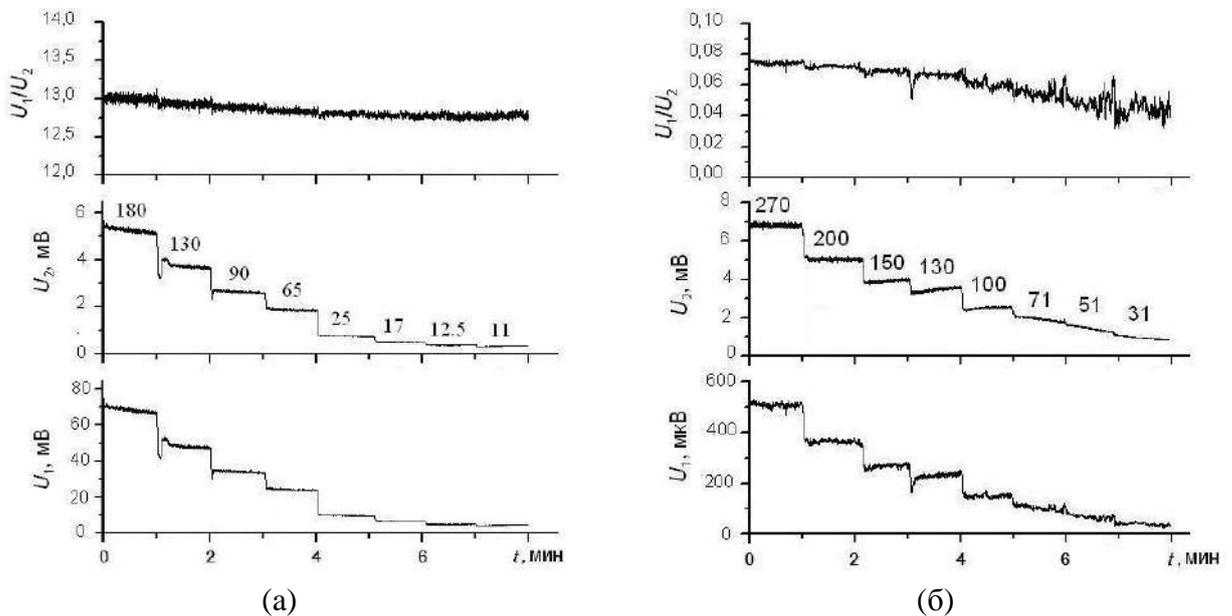


Рисунок 3.16 – Экспериментальные записи сигналов резонансного дифференциального ОАД (U_1), газонаполненной ОА Ref-ячейки (U_2), отношения (U_1/U_2) при различных значениях средней мощности излучения волноводного CO_2 лазера (мВт, указаны цифрами на средних графиках); заполнение резонансного дифференциального ОАД: (а) – газовая смесь $\text{N}_2 + 6,6 \text{ ppm SF}_6$; (б) – прокачка воздуха (0,6 л/мин) с примесью $\sim 46 \text{ ppb SF}_6$ (из нашей работы [A15])

Волноводный CO_2 лазер работал в импульсно-периодическом режиме на фиксированной длине волны $\lambda = 10,591 \text{ мкм}$ (линия 10P(20)), поляризация излучения лазера – линейная. Частота повторения импульсов излучения (f_{PRF}) равна нижней резонансной частоте $f_1 \approx 1750 \dots 1780 \text{ Гц}$ дифференциального детектора ОАД-90; длительность импульсов излучения 50 мкс; импульсная мощность $\sim 3 \text{ Вт}$. Линейная поляризация излучения лазера позволяла плавно регулировать мощность с помощью поворота Ge поляризатора [A15].

На рисунке 3.16 представлены фрагменты экспериментальных записей сигналов резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* (U_1), отпаянной газонаполненной *ОА Ref*-ячейки (U_2) и отношения сигналов (U_1/U_2) при различных значениях средней мощности излучения перестраиваемого волноводного CO_2 лазера при заполнении детектора *ОАД-90* газовой смесью $\text{N}_2 + 6,6 \text{ ppm SF}_6$ (см. рисунок 3.16.а), а также при прокачке через детектор *ОАД-90* воздуха с примесью $\sim 46 \text{ ppb SF}_6$ (см. рисунок 3.16.б).

При заполнении резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* газовой смесью $\text{N}_2 + 6,6 \text{ ppm SF}_6$ (см. рисунок 3.16.а) ступенчатое уменьшение средней мощности CO_2 лазера от 180 до 11 мВт сопровождалось пропорциональным падением величины сигналов U_1 и U_2 , а отношение сигналов U_1/U_2 практически оставалось неизменным, причем при малой средней мощности излучения CO_2 лазера ($P_0 \approx 10 \dots 15 \text{ мВт}$) даже не зафиксировано увеличение уровня шума, что объясняется высоким уровнем поглощения в газовой смеси $\text{N}_2 + 6,6 \text{ ppm SF}_6$.

Другая картина наблюдается при прокачке воздуха через дифференциальный детектор *ОАД-90* со скоростью 0,6 л/мин с малой примесью $\sim 46 \text{ ppb SF}_6$ (см. рисунок 3.16.б), когда была использована контрольная течь SF_6 (см. рисунок 3.15). При ступенчатом снижении средней мощности излучения CO_2 лазера от 270 до 150 мВт отношение сигналов U_1/U_2 практически остается постоянным без признаков увеличения уровня шума. Однако при дальнейшем снижении средней мощности излучения CO_2 лазера уровень шума в отношении сигналов U_1/U_2 заметно повышается, а ниже $P_0 \approx 100 \text{ мВт}$ уже очевидно, что для детектирования примеси $\sim 46 \text{ ppb SF}_6$ в потоке воздуха явно не хватает средней мощности излучения CO_2 лазера.

Таким образом, эксперименты с низкой концентрацией SF_6 ($\sim 46 \text{ ppb}$) в потоке воздуха показали, что минимальный необходимый уровень средней мощности волноводного CO_2 лазера, работающего в импульсно-периодическом режиме вблизи $\lambda \approx 10,6 \text{ мкм}$, равен $P_0 \approx 150 \text{ мВт}$, ниже которого опускаться нежелательно (см. нашу работу [А15]).

Отметим, что последний эксперимент с прокачкой анализируемой пробы воздуха через резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90* является наиболее приближенным к реальным условиям работы переносного лазерного *ОА*-течеискателя SF_6 при поиске местоположения течей из газонаполненного высоковольтного оборудования, а также в ходе измерения массовой утечки SF_6 из-под замкнутого технологического чехла из полиэтиленовой пленки (см. Приложение А.9), закрывающего продолжительное время готовое высоковольтное оборудование, заправленное чистым SF_6 .

Работа лазера на субгармониках низшей резонансной частоты ОАД

Учитывая экспериментальные результаты, описанные выше, для уменьшения средней мощности излучения CO_2 лазера и общего энергопотребления ОА-газоанализатора SF_6 было предложено кратное уменьшение частоты повторения импульсов излучения CO_2 лазера f_{PRF} так, чтобы лазер работал на субгармониках низшей резонансной частоты измерительного ОАД [A15]:

$$f_{\text{PRF}} = f_1/m, \quad \text{где } m = 2, 3, 4, \dots \quad (3.37)$$

При поглощении молекулами SF_6 импульсно-периодического излучения CO_2 лазера в измерительном ОАД формируются колебания давления с широким спектром. Когда одна из гармоник частоты возбуждения измерительного ОАД ($m \cdot f_{\text{PRF}}$) совпадет с его низшей резонансной частотой f_1 , в детекторе возникают акустические колебания на этой резонансной частоте с высокой добротностью. Идея состоит в том, что при этом как средняя мощность излучения CO_2 лазера, так и амплитуда сигналов с микрофонов ОАД на низшей резонансной частоте f_1 будут снижены пропорционально номеру m субгармоники частоты f_1 [127], уменьшится энергопотребление лазера и его тепловыделение.

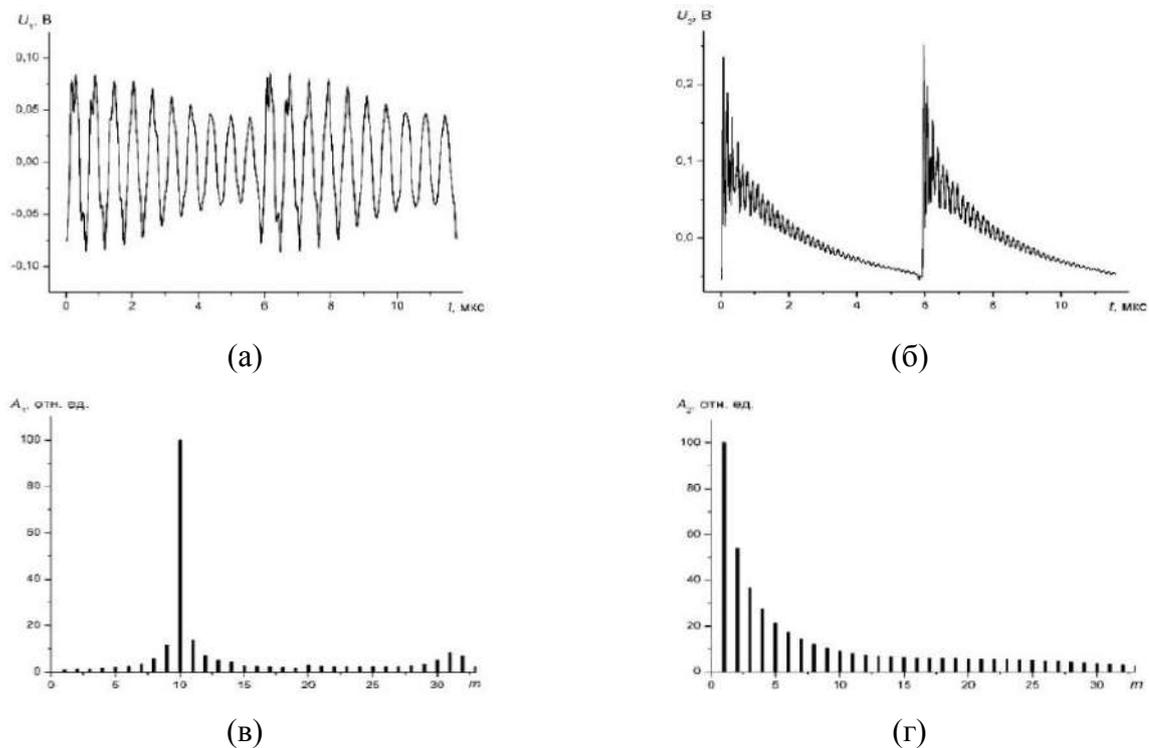


Рисунок 3.17 – Экспериментальные осциллограммы (а, б) и спектрограммы (в, г) сигналов резонансного дифференциального детектора ОАД-90 (U_1) и отпаянной газонаполненной ОА Ref-ячейки (U_2); частота повторения импульсов $f_{\text{PRF}} = f_1/10 = 178$ Гц (из нашей работы [A15])

На рисунке 3.17 представлены экспериментальные осциллограммы (а, б) и спектрограммы (в, г) сигналов резонансного дифференциального детектора ОАД-90 (U_1) и газонаполненной ОА-

ячейки (U_2), полученные с помощью экспериментальной установки (см. рисунок 3.15) [A15]. Детектор был заполнен газовой смесью $N_2 + 20 \text{ ppm } SF_6$, низшая резонансная частота $f_1 = 1780$ Гц. Перестраиваемый CO_2 лазер излучал на линии 10P(20), частота повторения импульсов $f_{PRF} = f_1/10 = 178$ Гц, длительность импульсов 100 мкс.

Как видно из осциллограмм сигналов (см. рисунок 3.17 а, б), в резонансном дифференциальном детекторе *ОАД-90* благодаря поглощению SF_6 возникают высокодобротные затухающие колебания давления на низшей резонансной частоте f_1 , пульсирующие синфазно с частотой повторения импульсов излучения лазера f_{PRF} . В отпаянной газонаполненной *ОА Ref*-ячейке микрофон регистрирует затухающие импульсы давления на частоте f_{PRF} , модулированные собственной резонансной частотой *Ref*-ячейки.

Спектрограммы сигналов (см. рисунок 3.17 (в, г)), полученные из представленных осциллограмм с помощью преобразования Фурье, показали, что акустические колебания в резонансном *ОАД* и газонаполненной *ОА Ref*-ячейке формировались в широком спектральном диапазоне [A15]. При этом десятая гармоника частоты повторения импульсов излучения лазера ($10 \cdot f_{PRF}$) равна низшей резонансной частоте дифференциального детектора *ОАД-90* $f_1 = 1780$ Гц. Огибающая спектрограммы сигнала резонансного *ОАД* повторяет АЧХ детектора *ОАД-90* (см. рисунок 2.23.а). Также видно, что газонаполненная *ОА Ref*-ячейка не имеет явных резонансов в частотном диапазоне от 0 до ~ 5000 Гц.

В данном эксперименте [A15] частота повторения импульсов излучения f_{PRF} перестраиваемого CO_2 лазера была уменьшена в 10 раз по сравнению с низшей резонансной частотой f_1 детектора *ОАД-90*, что привело к снижению средней мощности излучения CO_2 лазера и общего энергопотребления от источника питания постоянного тока. В результате значительно уменьшилось тепловыделение CO_2 лазера и ВЧ генератора накачки, что позволило отказаться от вентиляторов и перейти к естественному воздушному охлаждению этих элементов лазерного *ОА*-газоанализатора SF_6 .

Таким образом, при переходе к работе волноводного CO_2 лазера в импульсно-периодическом режиме на субгармониках низшей резонансной частоты измерительного *ОАД* ($f_{PRF} = f_1/m$) возможно значительное снижение общего энергопотребления и тепловыделения элементов *ОА*-газоанализатора SF_6 [A15], а также уменьшение габаритных размеров и веса прибора. Это обстоятельство крайне важно для разработки облегченного переносного лазерного *ОА*-течеискателя SF_6 .

Исследовано поведение отношения сигналов U_1/U_2 (оптическая схема *RC-3*) при работе перестраиваемого CO_2 лазера на различных субгармониках низшей резонансной частоты детектора *ОАД-90* ($f_{PRF} = f_1/m$) в условиях заполнения детектора тестовой газовой смесью, а также прокачки через детектор *ОАД-90* чистого воздуха (см. рисунок 3.15). Волноводный CO_2 лазер

[A03] излучал на фиксированной линии 10P(20) при длительности импульсов 50 мкс. Ge поляризатор не использовался.

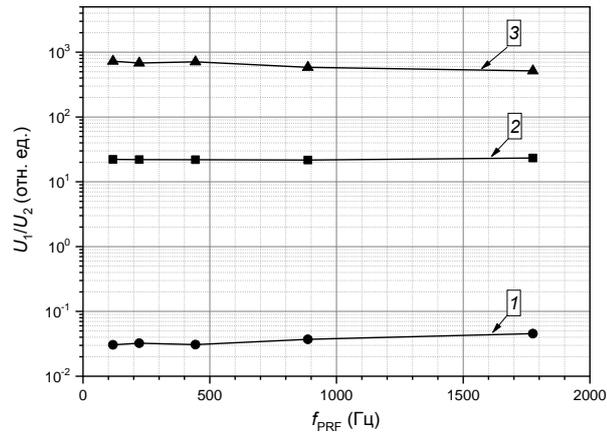


Рисунок 3.18 – Экспериментальные зависимости отношения U_1/U_2 от частоты повторения импульсов излучения на различных субгармониках (f_1/m) нижней резонансной частоты детектора ОАД-90: 1 – прокачка чистого воздуха (0,6 л/мин) через резонансный ОАД; 2 – заполнение резонансного ОАД газовой смесью $N_2 + 6,6 \text{ ppm SF}_6$, 3 – отношение графиков $[(U_1/U_2)_{\text{mix}}/(U_1/U_2)_{\text{air}}]$ (из нашей работы [A15])

На рисунке 3.18 представлены экспериментальные зависимости отношения сигналов U_1/U_2 от частоты повторения импульсов излучения CO_2 лазера f_{PRF} [A15], которая ступенчато изменялась, уменьшаясь от значения нижней резонансной частоты дифференциального детектора ОАД-90 $f_1 = 1780$ Гц до минимального значения 178 Гц, соответствуя ее субгармоникам: $f_1/2 = 890$ Гц, $f_1/4 = 445$ Гц, $f_1/8 = 222,5$ Гц и $f_1/10 = 178$ Гц. Регистрация и обработка сигналов производились на частоте f_1 . В первом случае (кривая 1) через детектор ОАД-90 прокачивался чистый воздух со скоростью 0,6 л/мин. Во втором случае (кривая 2) детектор ОАД-90 был заполнен газовой смесью $N_2 + 6,6 \text{ ppm SF}_6$.

Как видно из рисунка 3.18, кривая 1 (прокачка воздуха; отношение сигналов $(U_1/U_2)_{\text{air}}$) показывает фоновый сигнал ОА-газоанализатора в отсутствие в анализируемой пробе воздуха примеси поглощающего газа SF_6 . Кривая 2 (отношение сигналов $(U_1/U_2)_{\text{mix}}$), соответствующая режиму поглощения в газовой смеси $N_2 + 6,6 \text{ ppm SF}_6$, практически не изменялась при ступенчатом уменьшении частоты повторения импульсов с 1780 до 178 Гц и соответствующего 10-кратного снижения средней мощности излучения CO_2 лазера. Подобное поведение было зафиксировано ранее в экспериментальной зависимости отношения сигналов U_1/U_2 от средней мощности перестраиваемого CO_2 лазера при ее регулировке с помощью Ge поляризатора [A15].

Кривая 3 на рисунке 3.18 является результатом деления кривой 2 на кривую 1 $[(U_1/U_2)_{\text{mix}}/(U_1/U_2)_{\text{air}}]$, или, другими словами, отношением сигнал/фон при работе перестраиваемого CO_2 лазера на различных субгармониках нижней резонансной частоты ОАД $f_{PRF} = f_1/m$. Как видно из поведения кривой 3, отношение $[(U_1/U_2)_{\text{mix}}/(U_1/U_2)_{\text{air}}]$ практически не изменялось при уменьшении средней мощности излучения перестраиваемого CO_2 лазера в 2, 4,

8, 10 раз. Отметим, что при работе лазера с частотой повторения импульсов $f_{\text{PRF}} = 178$ Гц (10-я субгармоника резонансной частоты f_1) средняя мощность излучения перестраиваемого CO_2 лазера составляла $P_0 \approx 30$ мВт.

Снижение энергопотребления ОА-газоанализатора SF_6

Проведено измерение энергопотребления ОА-газоанализатора SF_6 при работе CO_2 лазера на различных субгармониках низшей резонансной частоты дифференциального детектора *ОАД-90* ($f_{\text{PRF}} = f_1/m$) [A15]. При этом в экспериментальной установке (см. рисунок 3.15) вместо перестраиваемого CO_2 лазера с дифракционной решеткой и фиксированной длиной волны излучения был использован малогабаритный волноводный CO_2 лазер с ВЧ накачкой, описанный выше (см. рисунок 3.11), который работал в свободном режиме генерации с произвольной перестройкой длины волны излучения вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм.

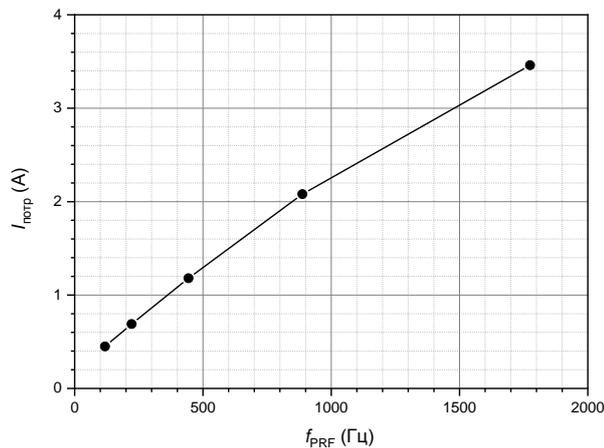


Рисунок 3.19 – Экспериментальная зависимость величины потребляемого тока ВЧ генератора накачки малогабаритного волноводного CO_2 лазера ОА-газоанализатора SF_6 от частоты повторения импульсов излучения на различных субгармониках (f_1/m) низшей резонансной частоты дифференциального детектора *ОАД-90* (из нашей работы [A15])

На рисунке 3.19 представлена экспериментальная зависимость величины потребляемого тока ВЧ генератора накачки малогабаритного волноводного CO_2 лазера при его работе с различными частотами повторения импульсов, равных субгармоникам низшей резонансной частоты детектора *ОАД-90*: $f_{\text{PRF}} = f_1 = 1780$ Гц; $f_{\text{PRF}} = f_1/2 = 890$ Гц; $f_{\text{PRF}} = f_1/4 = 445$ Гц; $f_{\text{PRF}} = f_1/8 = 222,5$ Гц; $f_{\text{PRF}} = f_1/15 = 118,7$ Гц [A15]. Длительность импульсов возбуждения малогабаритного CO_2 лазера в этом эксперименте составляла 50 мкс. Как видно из графика потребляемого тока, при дискретном двукратном уменьшении частоты повторения (f_{PRF}) импульсов излучения CO_2 лазера потребляемая ВЧ генератором накачки мощность практически линейно падает. При работе лазера на низшей резонансной частоте $f_{\text{PRF}} = f_1 = 1780$ Гц уровень

потребляемой мощности составил ~ 54 Вт. При работе CO_2 лазера на частоте $f_{\text{PRF}} = f_1/15 = 118,7$ Гц потребляемая мощность уменьшилась до ~ 6 ВА [A15]. В режиме холостого хода ВЧ генератор накачки потреблял не более 2,6 Вт.

В дальнейшем в качестве источника питания ОА-газоанализатора SF_6 использован серийный *Li-ion* аккумулятор от ноутбука напряжением 10,8 В емкостью 8800 мА·ч. В цепи питания ВЧ генератора накачки лазера был применен импульсный преобразователь напряжения, который стабилизировал напряжение питания ВЧ генератора на уровне $U_{\text{пит}} = (13,5 \pm 0,1)$ В при изменении входного напряжения питания ОА-газоанализатора в диапазоне +9...18 В.

В эксперименте с питанием ОА-газоанализатора SF_6 от *Li-ion* аккумулятора малогабаритный волноводный CO_2 лазер работал на частоте $f_{\text{PRF}} \approx 110$ Гц (16-я субгармоника нижней резонансной частоты f_1 дифференциального детектора ОАД-90) при оптимальной длительности импульсов накачки 100 мкс. При работе ОА-газоанализатора в таком режиме с включенной прокачкой воздуха через ОАД потребляемая от *Li-ion* аккумулятора мощность не превышала 15 Вт. В ходе долговременных испытаний полностью заряженный *Li-ion* аккумулятор обеспечил непрерывную работу лазерного ОА-газоанализатора SF_6 в течение ~ 6 час, после чего CO_2 лазер отключился [A15]. При этом пороговая чувствительность газоанализатора сохранялась на уровне ~ 1 ppb SF_6 [A14].

Для сравнения отметим, что у первых версий ОА-газоанализатора SF_6 [A04, A05], в которых волноводный CO_2 лазер работал с частотой повторения импульсов, равной нижней резонансной частоте резонансного ОАД ($f_{\text{PRF}} = f_1 \approx 1700 \dots 2300$ Гц), потребляемая от источника питания мощность составляла $\sim 50 \dots 70$ Вт. В конструкции первых версий переносных ОА-газоанализаторов были использованы вентиляторы для принудительного воздушного охлаждения ВЧ генератора накачки и волноводного CO_2 лазера. Время непрерывной работы переносного ОА-газоанализатора «KARAT-2006» [A05] (см. Приложение А.3) от внешнего свинцово-кислотного аккумулятора (+12 В / 7,2 А·ч) не превышало $\sim 1,5$ час.

3.7 Расширение динамического диапазона измерения концентрации до 1000 ppm SF₆

Модернизация оптической схемы ОА-газоанализатора SF₆ до версии RC-3.1

Разобьем условно динамический диапазон измерения концентрации SF₆ на три области:

- диапазон низких концентраций (*LC*): $n_{LC} = 0 \dots 50 \text{ ppm SF}_6$;
- диапазон средних концентраций (*MC*): $n_{MC} = 50 \dots 1000 \text{ ppm SF}_6$;
- диапазон высоких концентраций (*HC*): $n_{HC} = 0,1 \dots 100 \% \text{ SF}_6$.

Лазерный ОА-газоанализатор SF₆, построенный по оптической схеме RC-3 с резонансным дифференциальным детектором ОАД-90 и отпаянной газонаполненной ОА-ячейкой (см. рисунок 3.20.а), имеет линейный диапазон измерения концентрации SF₆ не более 50 ppm (условный *LC*-диапазон) (см. нашу работу [A14]). При более высоких значениях концентрации SF₆ отклик измерительного детектора ОАД-90 выходит из линейного участка из-за большой величины оптической толщины τ_1 . Поэтому для расширения линейного участка динамического диапазона измерения концентрации SF₆ необходимо вводить в оптическую схему ОА-газоанализатора дополнительный ОА-детектор с малой оптической базой, адаптированный для измерения концентраций SF₆ в интервале $\sim 50 \dots 1000 \text{ ppm}$ (условный *MC*-диапазон).

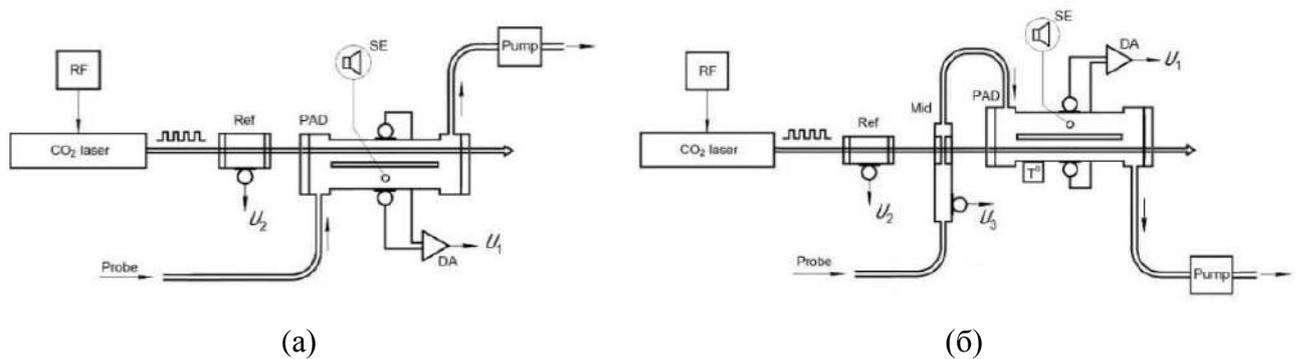


Рисунок 3.20 – Комбинированные оптические схемы лазерного ОА-газоанализатора SF₆ с отпаянной газонаполненной ОА-ячейкой: (а) – оригинальная оптическая схема RC-3 (2006–2007 г.) (из нашей работы [A14]); (б) – расширенная оптическая схема RC-3.1, включающая дополнительный *Mid*-детектор с малой оптической базой (2009 г.) (из нашей работы [A22]); *RF* – ВЧ генератор накачки волонодного CO₂ лазера; *Ref* – отпаянная газонаполненная ОА-ячейка; *PAD* – резонансный дифференциальный детектор ОАД-90; *Mid* – дополнительный ОА-детектор дисковой конфигурации с малой оптической базой; *SE* – звуковой излучатель; *T°* – термодатчик; *DA* – дифференциальный усилитель; *Pump* – воздушный насос

На рисунке 3.20.б представлена расширенная оптическая схема *RC-3.1* ОА-газоанализатора SF₆ (2009 г.) (см. нашу работу [A22]), в состав которой по предложению соискателя введен дополнительный ОА-детектор (*Mid*) для расширения линейного участка динамического диапазона измерений первоначальной оптической схемы *RC-3*. Дополнительный *Mid*-детектор имеет дисковую конфигурацию (внутренние размеры Ø25 × 2,5 мм) и малый продольный размер (~4 мм), установлен между газонаполненной ОА *Ref*-ячейкой и резонансным дифференциальным детектором *ОАД-90*. Внутреннее расстояние между окнами *Mid*-детектора (ZnSe/AR, просветление на 10,6 мкм) составляет ~1 мм (малая оптическая база), на торцевой стенке установлен микрофон (*EM-6050*). Низшая резонансная частота *Mid*-детектора составляет $f_{Mid} \approx 7$ кГц, добротность резонанса $Q_{Mid} \approx 20$. Анализируемая проба воздуха прокачивается воздушным насосом последовательно через *Mid*-детектор и резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*.

Благодаря малой длине взаимодействия лазерного пучка с газовой смесью оптическая толщина *Mid*-детектора составляет $\tau_{Mid} \approx 0,004 \dots 0,006$ (при концентрации 50 ppm SF₆) и ~0,1...0,14 (при концентрации 1000 ppm SF₆). Отметим, что измерения концентрации SF₆ с помощью *Mid*-детектора необходимо проводить на его резонансной частоте $f_{Mid} \approx 7$ кГц, при этом волноводный CO₂ лазер может работать на одной из субгармоник частоты f_{Mid} (см. нашу работу [A15]).

При измерении концентрации SF₆ в диапазоне 0...50 ppm (условный *LC*-диапазон) для расширенной оптической схемы *RC-3.1* (см. рисунок 3.20.б) исходное выражение (3.20) для концентрации n_{LC} , измеряемой с помощью комбинации газонаполненной ОА *Ref*-ячейки и резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* (комбинация *Ref-PAD*), примет вид [A22]:

$$n_{LC} = C_{LC}(f_1) \cdot \frac{U_1}{U_2} \cdot [1 + \tau_2(\lambda_i) + \tau_{Mid}(\lambda_i)], \quad (3.38)$$

а концентрацию n_{MC} (50...1000 ppm; условный *MC*-диапазон), измеряемую с помощью комбинации *Ref*-ячейки и *Mid*-детектора (комбинация *Ref-Mid*), можно записать в виде [A22]:

$$n_{MC} = C_{MC}(f_{Mid}) \cdot \frac{U_{Mid}}{U_2} \cdot [1 + \tau_2(\lambda_i)], \quad (3.39)$$

где U_{Mid} – измеряемый сигнал с микрофона *Mid*-детектора;

$C_{LC}(f_1)$ и $C_{MC}(f_{Mid})$ – калибровочные коэффициенты ОА-газоанализатора SF₆ для различных диапазонов измерения концентрации SF₆, определяемые экспериментально в процессе калибровки отклика ОА-газоанализатора с помощью поверочных газовых смесей с различной концентрацией SF₆.

Определение динамического диапазона измерения концентрации SF₆ при использовании расширенной оптической схемы RC-3.1

Определим экспериментально динамический диапазон измерения концентрации SF₆ с помощью расширенной оптической схемы RC-3.1 лазерного ОА-газоанализатора, представленной на рисунке 3.20.б (комбинация детекторов *Ref-Mid-PAD*). Для этого использованы поверочные газовые смеси N₂ + 1000 ppm SF₆, N₂ + 40 ppm SF₆, прокачка воздуха через блок ОА-детекторов, контрольная течь элегаза (см. нашу работу [A15]). В эксперименте использован малогабаритный волноводный CO₂ лазер с ВЧ возбуждением (разработка А.И. Карапузикова, ИЛФ СО РАН; см. рисунок 3.11), работающий в свободном режиме генерации при спонтанной перестройке длины волны излучения по различным дискретным линиям вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм.

На рисунке 3.21 представлены экспериментальные записи фрагментов измерения концентрации SF₆ расширенной оптической схемой RC-3.1 [A22] в различных газовых смесях после соответствующей калибровки отклика лазерного ОА-газоанализатора; длительность фрагментов по 1 мин каждый; время усреднения 0,1 с.

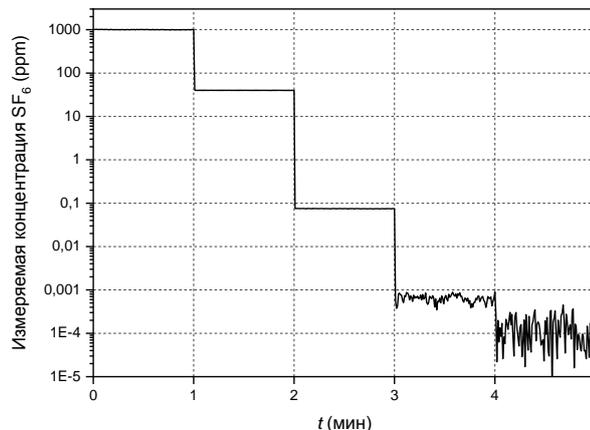


Рисунок 3.21 – Фрагменты измерения концентрации SF₆ расширенной оптической схемой RC-3.1 ОА-газоанализатора в различных газовых смесях: 0-1 – смесь N₂ + 1000 ppm SF₆; 1-2 – смесь N₂ + 40 ppm SF₆; 2-3 – прокачка через блок ОА-детекторов воздуха (0,6 л/мин) с примесью ~75 ppb SF₆ (использована контрольная течь SF₆); 3-4 – фоновый сигнал ОА-газоанализатора при прокачке воздуха (0,6 л/мин) через блок ОА-детекторов; 4-5 – показания ОА-газоанализатора в режиме вычитания фона при прокачке воздуха (0,6 л/мин) через блок ОА-детекторов (из нашей работы [A22])

В начале графика на фрагменте 0-1 (нумерация фрагментов указана по времени, мин) показан отклик ОА-газоанализатора на газовую смесь N₂ + 1000 ppm SF₆ (условный МС-диапазон; комбинация детекторов *Ref-Mid*). Далее на фрагменте 1-2 показан отклик ОА-газоанализатора на газовую смесь N₂ + 40 ppm SF₆ (здесь и далее используется комбинация детекторов *Ref-PAD*). На следующих фрагментах показаны отклики ОА-газоанализатора при

прокачке через детектор *ОАД-90* воздуха со скоростью 0,6 л/мин: фрагмент 2-3 – прокачка воздуха с примесью ~ 75 ppb SF₆ (использована контрольная течь SF₆); фрагмент 3-4 – фоновый сигнал ОА-газоанализатора (прокачка воздуха); фрагмент 4-5 – показания ОА-газоанализатора при прокачке воздуха через детектор *ОАД-90* в режиме вычитания фона.

Как видно из фрагмента 3-4 на рисунке 3.21, фоновый сигнал ОА-газоанализатора при прокачке воздуха соответствует средней эквивалентной фоновой концентрации $n_b(N_2) = (640 \pm 130)$ ppt SF₆. В режиме вычитания фона (фрагмент 4-5 на рисунке 3.21) средний уровень остаточного эквивалентного фонового сигнала ОА-газоанализатора составляет $n_b^*(N_2) \approx 140$ ppt SF₆. При времени интегрирования 10 с фрагмент 4-5 на рисунке 3.21 показал уровень стандартной дисперсии (1σ) ≈ 10 ppt SF₆ [A22].

Эксперименты с различными поверочными смесями показали, что в диапазоне ~ 10 ppb...50 ppm SF₆ (условный *LC*-диапазон), а также 50...1000 ppm SF₆ (условный *MC*-диапазон) данный лазерный ОА-газоанализатор с оптической схемой *RC-3.1* имеет линейный отклик. При концентрации SF₆ выше 1000 ppm линейность отклика ОА-газоанализатора нарушается из-за большой величины оптической толщины τ_{Mid} .

Определение погрешности измерения концентрации SF₆ при использовании расширенной оптической схемы *RC-3.1*

Выражения (3.38) и (3.39) описывают алгоритм измерения концентрации SF₆ в составе анализируемой газовой смеси. В эти формулы входят сомножители в квадратных скобках, в которых содержатся величины оптических толщин отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки ($\tau_2(\lambda_i)$) и дополнительного *Mid*-детектора ($\tau_{Mid}(\lambda_i)$).

Определим экспериментально, насколько сильно влияют вариации величин оптических толщин τ_2 и τ_{Mid} на погрешность измерения концентрации SF₆ лазерным ОА-газоанализатором (расширенная оптическая схема *RC-3.1* [A22]; комбинация детекторов *Ref-Mid-PAD*; см. рисунок 3.20.б) в условиях спонтанной перестройки длины волны ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) малогабаритного волноводного CO₂ лазера с ВЧ возбуждением (см. рисунок 3.11), работающего в режиме свободной генерации вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм. Напомним, что благодаря конструктивным особенностям отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки величина ее оптической толщины не превышает значения $\tau_2 \approx 0,03 \dots 0,04$; у *Mid*-детектора при концентрации SF₆ ~ 50 ppm величина оптической толщины составляет $\tau_{Mid} \approx 0,004 \dots 0,006$.

На рисунке 3.22 представлены экспериментальные записи (длительностью по 10 мин каждый) измерения концентрации SF₆ разработанным лазерным ОА-газоанализатором (расширенная оптическая схема *RC-3.1*, см. рисунок 3.20.б) [A22] при использовании различных

тестовых газовых смесей, а также при прокачке воздуха через блок ОА-детекторов с примесью ~ 75 ppb SF₆ и без примеси (чистый воздух). Калибровка отклика ОА-газоанализатора предварительно проведена с использованием поверочных газовых смесей N₂ + 40 ppm SF₆ и N₂ + 1000 ppm SF₆.

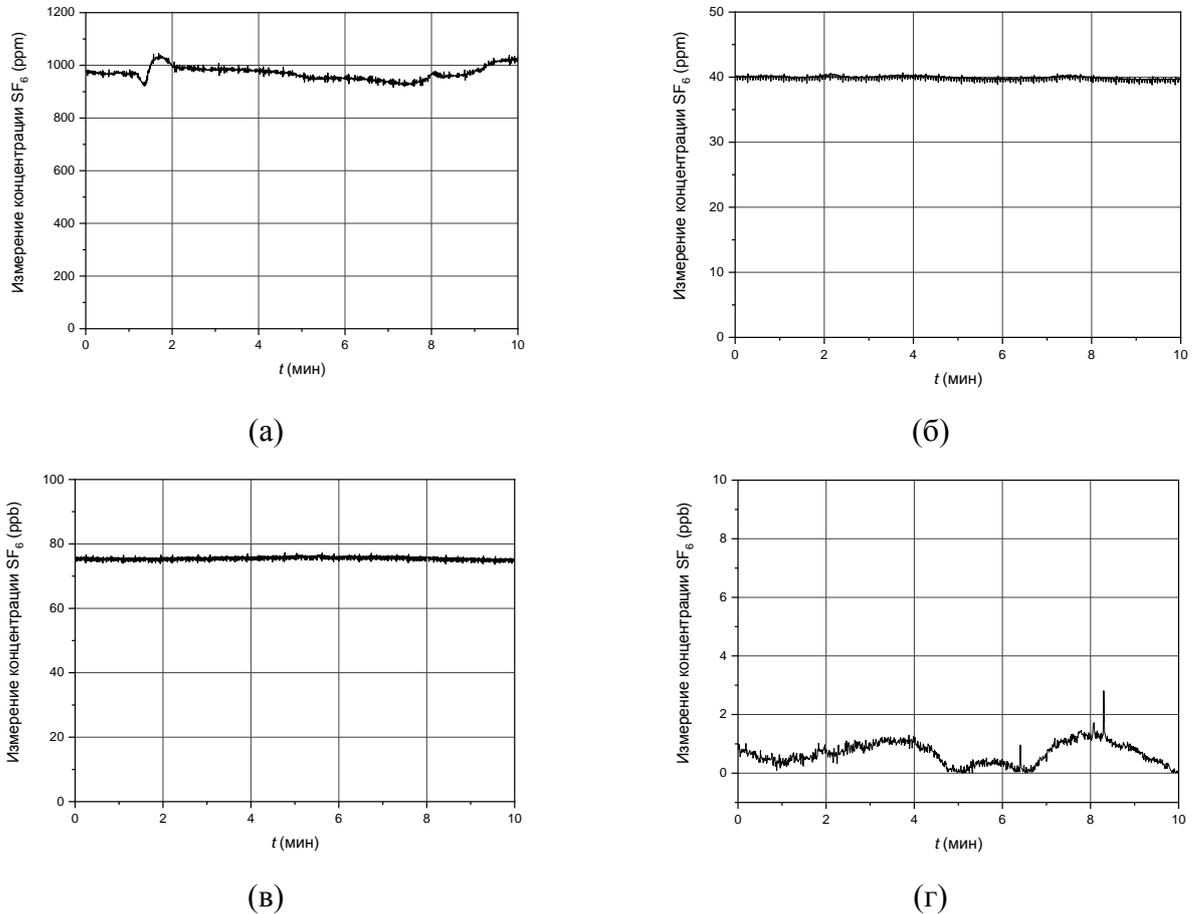


Рисунок 3.22 – Фрагменты долговременных (по 10 мин каждый) экспериментальных записей измерения концентрации SF₆ при использовании различных газовых смесей: (а) – газовая смесь N₂ + 1000 ppm SF₆; (б) – газовая смесь N₂ + 40 ppm SF₆; (в) – прокачка через детектор ОАД-90 воздуха (0,6 л/мин) с примесью ~ 75 ppb SF₆; (г) – прокачка через детектор ОАД-90 комнатного воздуха (0,6 л/мин) (из нашей работы [A22])

Как видно из представленных на рисунке 3.22 экспериментальных записей, при заполнении блока ОА-детекторов поверочными газовыми смесями показания ОА-газоанализатора составляют:

- для смеси N₂ + 1000 ppm SF₆ : $n_{MC} = (974 \pm 26)$ ppm SF₆ (вариации $\pm 2,7$ %);
- для смеси N₂ + 40 ppm SF₆ : $n_{LC} = (39,86 \pm 0,32)$ ppm SF₆ (вариации $\pm 0,8$ %).

При прокачке через блок ОА-детекторов воздуха (скорость 0,6 л/мин) с примесью ~ 75 ppb SF₆ ОА-газоанализатор показал $n_{LC} = (75,6 \pm 0,8)$ ppb SF₆ (вариации $\pm 1,1$ %). При прокачке через блок ОА-детекторов комнатного воздуха фоновый сигнал ОА-газоанализатора составил $n_b(\text{air}) = (520 \pm 350)$ ppt SF₆ (время интегрирования 0,1 с).

3.8 Разработка лазерного ОА-течеискателя SF₆ «KARAT»

После получения определенного опыта при разработке, изготовлении и испытаниях первых вариантов лазерных ОА-газоанализаторов SF₆ (первое поколение приборов), проведенных в ИЛФ СО РАН совместно с ИОА СО РАН (г. Томск), стало ясно, что традиционная схема построения ОА-газоанализаторов с нормировкой по мощности излучения CO₂ лазера в условиях спонтанной перестройки длины волны излучения ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) категорически не подходит для дальнейших разработок переносных ОА-течеискателей SF₆.

В результате проведенных исследований в ИЛФ СО РАН были разработаны новые технические решения, которые легли в основу конструкции более совершенных ОА-газоанализаторов SF₆ (второе поколение приборов с использованием отпаянных газонаполненных ОА-ячеек). К числу этих новых технических решений относятся:

- 1) Разработка резонансного дифференциального оптико-акустического детектора с малой длиной буферных полостей (модель *ОАД-90*).
- 2) Разработка алгоритма оперативного измерения низшей резонансной частоты ОАД (см. нашу работу [A12]).
- 3) Разработка оптической схемы лазерного ОА-газоанализатора SF₆ с нормировкой сигналов измерительного ОАД по сигналам поглощения в газонаполненной ОА *Ref* -ячейке.
- 4) Снижение энергопотребления ОА-газоанализатора (см. нашу работу [A15]).
- 5) Разработка малогабаритного волноводного CO₂ лазера с ВЧ возбуждением (см. нашу работу [A15]) для переносного ОА-течеискателя SF₆.
- 6) Разработка оптической схемы ОА-газоанализатора SF₆ с расширенным динамическим диапазоном (до ~1000 ppm SF₆) (см. нашу работу [A22]).
- 7) Расширение диапазона измерений концентрации SF₆ до 100 % (см. нашу работу [A22]).

На основе перечисленных выше технических решений в 2007 г. была заложена новая серия лазерных ОА-газоанализаторов SF₆ (серия «KARAT»).

Разработка переносного лазерного ОА-течеискателя SF₆ «LLDV-1-2007»

В начале 2007 г. между компанией «*Scien Co.*» (Республика Корея) (Заказчик) и ИЛФ СО РАН (Исполнитель) был заключен Контракт (№3) на изготовление и поставку Заказчику двух опытных образцов лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2007» (модель 2007 г.).

ОА-течеискатель «*LLDV-1-2007*» представляет собой переносной облегченный вариант высокочувствительного лазерного ОА-газоанализатора SF_6 с новой оптической схемой (с отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейкой) и автономным питанием. По требованию Заказчика в целях преемственности название нового прибора оставлено старым: «*LLDV-1*» (модель 2007 г.). В составе этой новой модели ОА-газоанализатора были использованы следующие основные элементы и схемы:

- 1) малогабаритный волноводный CO_2 лазер с ВЧ возбуждением (разработка А.И. Карапузикова, ИЛФ СО РАН, 2007 г.; см. рисунок 3.11);
- 2) ВЧ генератор возбуждения лазера (разработка группы В.Б. Каныгина, завод «Электросигнал», г. Новосибирск; см. рисунок 3.11);
- 3) модернизированный резонансный дифференциальный ОАД с малой длиной буферных полостей (модель *ОАД-90*) (см. рисунок 2.22);
- 5) новая инновационная оптическая схема ОА-газоанализатора с отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейкой (оптическая схема *RC-3*; см. рисунок 3.20.а);
- 6) новый инновационный режим работы малогабаритного волноводного CO_2 лазера (на субгармониках низшей резонансной частоты дифференциального детектора *ОАД-90*), в результате чего энергопотребление ОА-газоанализатора значительно снизилось;
- 7) воздушный насос;
- 8) ручной пульт управления.
- 9) встроенный *Li-ion* аккумулятор (автономное питание);
- 10) USB порт (для подключения к компьютеру);

В Приложении А.4 представлены функциональная схема и фотографии лазерного ОА-течеискателя SF_6 «*LLDV-1-2007*». Оптическая схема этого ОА-газоанализатора соответствует ранее рассмотренной оптической схеме *RC-3* (см. рисунок 3.20.а). В качестве измерительного детектора использован резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*.

В качестве источника излучения использован волноводный CO_2 лазер с длиной волновода $L_{\text{ВВ}} = 225$ мм. ВЧ генератор накачки лазера работал на несущей частоте 144 МГц, формируя пачки импульсов с частотой повторения $f_{\text{PRF}} \approx 110$ Гц; пиковая мощность ВЧ импульсов составляла $\sim 200 \dots 220$ Вт.

Работой ОА-течеискателя «*LLDV-1-2007*» управляет оператор с выносного ручного пульта или дистанционно от компьютера (через USB интерфейс). Низшая резонансная частота измерительного ОАД определяется с помощью специального алгоритма за интервал времени не более 0,1 с. Волноводный CO_2 лазер работает в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов $f_{\text{PRF}} = (1/16) f_1 \approx 110$ Гц, длительность импульсов 100 мкс, рабочий цикл

~1 %. Средняя мощность излучения лазера составляет ~250 мВт, пиковая мощность ~25 Вт. Охлаждение волноводного CO₂ лазера и ВЧ генератора накачки – естественное, воздушное.

Пороговая чувствительность ОА-течеискателя «*LLDV-1-2007*» составила ~1 ppb SF₆, верхний предел измерений не превышает 50 ppm SF₆ (см. рисунок 3.22 (б, в, г)). Погрешность измерений концентрации элегаза в динамическом диапазоне от ~1 ppb до 50 ppm SF₆ не превышает ±5 %. Отметим, что пороговая чувствительность ОА-течеискателя «*LLDV-1-2007*» как минимум в 1000 раз превосходит лучшие образцы коммерческих течеискателей элегаза (~1 ppm SF₆).

Габаритные размеры ОА-течеискателя «*LLDV-1-2007*» составляют 430 × 190 × 100 мм, масса около 4,5 кг. Электрическое питание осуществляется от встроенного *Li-ion* аккумулятора (серийная модель аккумулятора от компьютера; напряжение 10,8 В; емкость 8800 мА·ч) или АС/DC адаптера (выходное напряжение +12...19 В); потребляемая мощность ОА-течеискателя в режиме измерений – не более 15 Вт. Встроенный аккумулятор обеспечивает непрерывную работу ОА-течеискателя в режиме измерений в течение ~6 час.

Разработка переносного лазерного ОА-течеискателя SF₆ «*KARAT*»

В 2007 г. при выполнении Контракта (№ 3) между ИЛФ СО РАН и компанией «*Scien Co.*» были изготовлены три образца лазерного ОА-газоанализатора SF₆ по новой оптической схеме, содержащей отпаянную газонаполненную ОА *Ref*-ячейку. Два первых образца (модель «*LLDV-1-2007*») по условиям Контракта (№ 3) в октябре 2007 г. были отправлены Заказчику в Республику Корея.

Образец № 3 нового лазерного ОА-течеискателя SF₆, предназначенный для продолжения исследований в России и дальнейшей модернизации ОА-газоанализатора, имел уменьшенные габаритные размеры, меньший вес и получил новое название «*KARAT*» (первый опытный образец новой серии). В Приложении А.5 представлены фотографии лазерного ОА-течеискателя «*KARAT*» и его ручного пульта управления, габаритный чертеж и спецификация приведены в Приложении А.6. Отличие в моделях ОА-течеискателей SF₆ «*LLDV-1-2007*» и «*KARAT*» состоит только в длине использованного волноводного CO₂ лазера, длине корпуса и внутренней компоновке прибора. Оптическая схема и функциональная блок-схема лазерного ОА-течеискателя «*KARAT*» такие же, как у модели «*LLDV-1-2007*».

В качестве источника излучения в модели «*KARAT*» использован малогабаритный волноводный CO₂ лазер с ВЧ возбуждением, имеющий длину волновода $L_{\text{ВВ}} = 150$ мм (см. рисунок 3.11). Уменьшение длины волноводного CO₂ лазера на 75 мм (а также его массы) позволило пересмотреть компоновку прибора и уменьшить длину корпуса прибора, а также

общий вес. Поперечные габариты корпуса ОА-течеискателя «*KARAT*», в т. ч. расположение элементов на передней панели прибора, а также ручной пульт управления, остались неизменными по сравнению с более старшей моделью «*LLDV-1-2007*». Масса ОА-течеискателя «*KARAT*» составила ~4,3 кг (см. Приложение А.6).

Модернизация лазерного ОА-течеискателя до версии «*SF₆ LaserGasTest*»

В 2007 г. к совместным разработкам ИОА СО РАН и ИЛФ СО РАН по лазерным ОА-газоанализаторам SF₆ присоединилась компания ООО «Специальные технологии» (г. Новосибирск), заключив с ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН Рамочное соглашение о продвижении на рынок научно-технической продукции, созданной в этих институтах, в частности, разработанного лазерного ОА-течеискателя «*KARAT*». Соискатель в период 2007–2017 гг. работал в компания ООО «Специальные технологии» (по совместительству), продолжая разработку и модернизацию лазерного ОА-течеискателя SF₆ «*KARAT*».

В марте 2007 г. компания ООО «Специальные технологии» заключила с Фондом содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере Государственный контракт № 4820р/7348 на выполнение НИОКР по разработке лазерного оптико-акустического течеискателя элегаза. В июне 2007 г. компания ООО «Специальные технологии» заключила лицензионный договор с ИОА СО РАН и ИЛФ СО РАН (патентообладатели) на право пользования патентом на полезную модель RU 38228 «Оптико-акустический лазерный течеискатель» [A35] (соискатель в числе соавторов патента).

В 2009 г. компания ООО «Специальные технологии» организовала мелкосерийный выпуск лазерных ОА-течеискателей «*KARAT*». По сравнению с оригинальной первоначальной версией «*KARAT*» (модель 2007 г., разработка ИЛФ СО РАН; см. Приложение А.5) была проведена некоторая модернизация прибора:

- 1) модернизированы платы контроллера ОА-течеискателя и ручного пульта управления;
- 2) увеличена пиковая мощность ВЧ импульсов возбуждения волноводного СО₂ лазера;
- 3) использован малогабаритный роторный насос;
- 4) ручной пульт управления получил 3 сменные щупа: короткий шланг; гибкий щуп с фиксацией формы; телескопический щуп;
- 5) на корпусе прибора добавлены специальные проушины для присоединения ремня с плоскими карабинами (для удобной переноски прибора на плече), и др.

В 2008 г. компания ООО «Специальные технологии» получила сертификат соответствия на Лазерный течеискатель «*KARAT*» (модель 2007 г.) (см. Приложение А.7). В 2010 г. модернизированный вариант лазерного ОА-течеискателя «*KARAT*» получил новое название

«*SF₆ LaserGasTest*». Габаритные размеры и вес лазерного ОА-течеискателя «*KARAT*» / «*SF₆ LaserGasTest*» не изменились (см. Приложение А.6). Сохранилась также внутренняя компоновка прибора.

До 2010 г. все выпускаемые лазерные ОА-газоанализаторы SF₆ «*KARAT*» имели оптическую схему с комбинацией детекторов *Ref-PAD* (см. рисунок 3.20.а) [A14, A22, A37], которая обеспечивала динамический диапазон измерения концентрации элегаза от ~0,1...1 ppb до 50 ppm SF₆ (около 5 декад).

В 2010 г. для расширения динамического диапазона измерения концентрации SF₆ (до 1000 ppm) в оптическую схему ОА-газоанализатора был введен дополнительный ОА-детектор с малой оптической базой ~1 мм (см. рисунок 3.20.б; комбинация детекторов *Ref-Mid-PAD*) [A22, A43]. Тогда же поменялось название выпускаемого прибора на «*SF₆ LaserGasTest*». Спецификация на ОА-течеискатель «*SF₆ LaserGasTest*» (2011 г.) представлена в Приложении А.6. За период 2009–2012 гг. в компании ООО «Специальные технологии» было изготовлено более 60 экземпляров лазерного ОА-течеискателя SF₆ с названиями «*KARAT*», «*LLD-100*» и «*SF₆ LaserGasTest*», в производстве которых соискатель принимал определяющее участие.

После 2012 г. в компании ООО «Специальные технологии» проведена глубокая модернизация лазерного ОА-течеискателя SF₆ «*SF₆ LaserGasTest*» (уже без участия соискателя), который получил новое оформление корпуса (в пластиковом кейсе), новую внутреннюю компоновку прибора, новый ручной пульт управления [128]. Однако оптическая схема этого обновленного прибора осталась прежней и включает комбинацию ОА-детекторов *Ref-Mid-PAD* (см. рисунок 3.20.б) [A22, A43], разработанную соискателем.

В 2014 г. лазерные газоанализаторы «*SF₆ ЛазерГазТест*», созданные при определяющем участии соискателя, зарегистрированы как техническое средство в Реестре средств измерения (СИ) Росстандарта, Свидетельство об утверждении типа средства измерений RU.C.31.001.A № 58268-14 (см. Приложение А.8).

Использование лазерного ОА-течеискателя SF₆ «*KARAT*» по назначению

Лазерный ОА-течеискатель «*KARAT*» может быть использован для детектирования утечек SF₆ из газонаполненных объектов двумя общепринятыми способами:

- способом щупа при прямом всасывании воздуха;
- способом накопления при атмосферном давлении.

При работе *способом щупа при прямом всасывании воздуха* (см. рисунок 3.23) испытываемый объект заполняется чистым SF₆ или воздушно-газовой смесью, содержащей SF₆

в количестве не менее 1 %, до избыточного давления 1...6 атм согласно условий эксплуатации объекта. Поиск мест утечки SF₆ производится перемещением щупа ОА-течеискателя по поверхности испытываемого объекта. Благодаря малой подвижности молекул SF₆ в области течи образуется небольшое облако с повышенной концентрацией этих молекул. При приближении щупа к области течи воздух с поверхности объекта с примесью SF₆ всасывается воздушным насосом и ОА-течеискатель реагирует на повышение концентрации SF₆. Локализация места течи производится по максимальному сигналу цифрового индикатора пульта управления ОА-течеискателя или по максимальной частоте повторения импульсов звукового излучателя.

При работе *способом накопления при атмосферном давлении* (см. рисунок 3.24) испытываемый объект заполняется чистым SF₆ или воздушно-газовой смесью, содержащей SF₆ в количестве не менее 1 %, до избыточного давления 1...6 атм согласно условий эксплуатации объекта и помещается в камеру с плотно закрываемой крышкой. Внутри камеры необходимо установить вентилятор для равномерного перемешивания воздуха. Щуп ОА-течеискателя вводится в отверстие в крышке камеры, оставшиеся щели уплотняются. При наличии течи в контролируемом объекте молекулы SF₆ будут вытекать из него в камеру, при этом концентрация SF₆ в камере будет повышаться пропорционально времени выдержки.

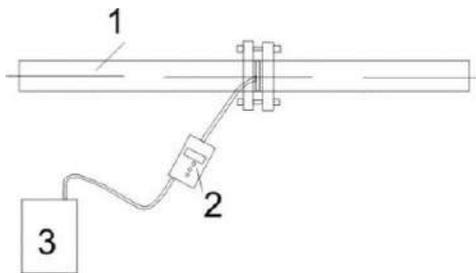


Рисунок 3.23 – Схема поиска мест утечек SF₆ из фланцевых соединений трубопроводов:
1 – обследуемый трубопровод;
2 – ручной пульт течеискателя;
3 – лазерный ОА-течеискатель SF₆ «KARAT»

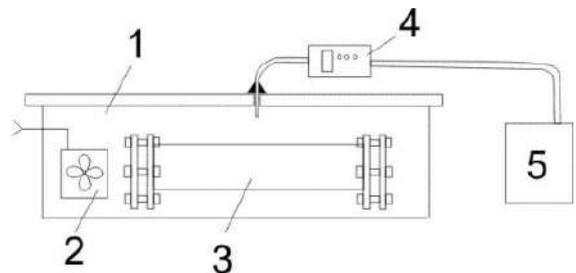


Рисунок 3.24 – Схема измерения количественной утечки элегаза из газонаполненных приборов:
1 – испытательная камера; 2 – вентилятор;
3 – исследуемый газонаполненный элегазовый прибор;
4 – ручной пульт управления течеискателя;
5 – лазерный ОА-течеискатель SF₆ «KARAT»

Плотность SF₆ при температуре 20 °С и давлении 1 атм составляет $d = 6,139$ г/л (т. е. 1 ppm SF₆ соответствует концентрации 6,139 мкг/л). Интегральная утечка SF₆ из контролируемого объекта может быть определена из выражения:

$$M = 0,0538 \cdot \Delta C \cdot (V_k - V_0 - V_B) / \Delta t, \quad (3.40)$$

где M – интегральная утечка SF₆ [г/год];

ΔC – прирост концентрации SF₆ [ppm];

V_k – внутренний объем камеры [л];

V_0 – внешний объем контролируемого объекта [л];

$V_{\text{в}}$ – внешний объем вентилятора [л];

Δt – интервал времени между измерениями [час].

Согласно формуле 5 пункта 9.7.2 ГОСТ 7746-2001 [129], годовую утечку газа (q , % массы газа) в испытуемом трансформаторе, определяют по формуле:

$$q(\% / год) = \frac{8,76 \cdot 10^5 \cdot \Delta C \cdot p_0 \cdot \Delta V}{d \cdot t \cdot p_{\text{ном}} \cdot V_{\text{ГТ}}}, \quad (3.41)$$

где ΔC – разность концентрации газа в замкнутом объеме за время выдержки [г/л];

p_0 – давление газа, равное 1 кгс/см²;

ΔV – разность между замкнутым и наружным объемом испытуемого трансформатора [л];

$p_{\text{ном}}$ – номинальное давление газа в трансформаторе (абсолютное) [кгс/см²];

$V_{\text{ГТ}}$ – объем газа в трансформаторе [л];

d – плотность газа в трансформаторе;

t – время между измерениями [час].

Для трансформатора, заполненного элегазом, подставляем плотность элегаза d и получаем формулу 6 из пункта 9.7.2 ГОСТ 7746-2001 [129]:

$$q = \frac{1,45 \cdot 10^5 \cdot \Delta C \cdot p_0 \cdot \Delta V}{t \cdot p_{\text{ном}} \cdot V_{\text{ГТ}}}. \quad (3.42)$$

ОА-течеискатель «*KARAT*» измеряет концентрацию элегаза в воздухе в единицах [ppm]. Концентрация элегаза в [г/л] равна концентрации в [ppm], умноженной на коэффициент $\rho = 6,139 \times 10^{-6}$:

$$\Delta C [\text{г/л}] = \Delta C [\text{ppm}] \times 6,139 \times 10^{-6}. \quad (3.43)$$

3.9 Испытания лазерного ОА-течеискателя SF₆ «*KARAT*»

Первые полевые испытания лазерного ОА-газоанализатора SF₆ по обнаружению мест утечек элегаза проводились летом 2007 г. на подстанции 500 кВ «Арзамасская» (Нижегородская область, Шатковский район, пос. Лесогорск) [130, 131]. В испытаниях принимали участие сотрудники ИЛФ СО РАН и компании ООО «Специальные технологии».

Экспериментальная модель лазерного ОА-течеискателя SF₆ «*LLDV-1-2006*» («*KARAT-2006*») (см. Приложение А.3) сравнивалась с близким по чувствительности отечественным плазменным течеискателем типа *ТП-3* (производство НПО «*Техномаш*», г. Москва) и достаточно широко используемым в РФ течеискателем типа *DILO-3-033-R002* (см. рисунок 3.2.а). В ходе испытаний оценивалась применимость данной модели ОА-течеискателя «*KARAT-2006*» для поиска утечек элегаза в полевых условиях, удобство использования, сравнительная точность измерений и т.д. Поиск утечек SF₆ проводился на двух элегазовых выключателях типа ВГУ-220 и ВГУ-500, которые были временно выведены из эксплуатации для проведения техобслуживания. Испытания проводились под открытым небом в реальных условиях. Погода была солнечная, температура окружающего воздуха при испытаниях составляла +30...+35 °С.

Результаты испытаний показали [130, 131], что лазерный ОА-течеискатель «*KARAT-2006*» и плазменный прибор *ТП-3* по своей чувствительности существенно превышают возможности течеискателя *DILO-3-033-R002*. Данные результаты согласуются с чувствительностью указанных приборов, приведенных в их паспортах. Подтверждено, что лазерный ОА-течеискатель «*KARAT-2006*» обладает высокой селективностью к детектируемому элегазу и не подвержен эффекту «отравления» при регистрации больших концентраций SF₆, как плазменный прибор *ТП-3*. Полевые испытания лазерного ОА-течеискателя «*KARAT-2006*» признаны успешными. Специалистами, проводившими испытания, были высказаны ряд замечаний, которые позже были устранены в следующей модели прибора («*KARAT*», 2007 г.).

В октябре 2007 г. на испытательной станции филиала ООО «*АББ Электроинжиниринг*» (г. Екатеринбург) с помощью лазерного ОА-течеискателя SF₆ новой модели «*KARAT*» (2007 г.; см. Приложение А.5) были проведены испытания макета покрышки ППТЭ-110-4 УХЛ1 производства ЗАО «*Феникс-88*» (г. Новосибирск) [130, 131]. В испытаниях принимали участие сотрудники ИЛФ СО РАН и компании ООО «*Специальные технологии*». Макет представлял собой полимерную покрышку ППТЭ-110-4 УХЛ 1 со штатными фланцами. Целью испытаний были определение интенсивности утечки SF₆ в соответствии с ГОСТ 7746-2001 и проверка герметичности покрышки методом обнаружения локальных утечек в соответствии с инструкцией ООО «*АББ Электроинжиниринг*» № СТ.002-98 «Контроль герметичности трансформаторов тока *TG145 N*». Для сравнения кроме ОА-течеискателя SF₆ «*KARAT*» использовался также течеискатель типа *LS790B* с чувствительностью $S = 1 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Для испытаний покрышка была заглушена с двух сторон технологическими крышками с уплотнениями, после чего в ней было создано избыточное давление SF₆ 0,48 МПа. На одной из крышек были установлены денсиметр с уплотнением и наполнительный клапан системы *DILO*.

После заполнения SF₆ покрывка была помещена в замкнутый полиэтиленовый чехол (см. Приложение А.9). Испытания проводились в течение 600 часов (с 27.09.2007 г. до 22.10.2007 г.). После окончания указанного интервала времени выдержки была измерена концентрация SF₆ под чехлом и проведен количественный расчет годовой утечки из макета покрывки согласно ГОСТ 7746-2001 [129].

При введении щупа ОА-течеискателя «KARAT» в чехол в нижней части была измерена концентрация SF₆ в чехле: $n_{SF_6} = 43,55 \times 10^{-6}$ г/л (или ~7 ppm SF₆). Расчет годовой утечки в процентах от массы SF₆ в покрывке был проведен по формуле согласно ГОСТ 7746-2001, п.9.7.2 [129]. Однако ОА-течеискателем «KARAT» была обнаружена течь на технологическом наполнительном клапане. Измеренная концентрация в области течи составила около 65×10^{-6} г/л (или ~10,6 ppm SF₆).

В результате этих испытаний сделаны следующие выводы (зафиксировано в Протоколе испытаний № АВТ-114-07 от 23.10.2007 г.) [130, 131]:

1) Испытание на герметичность методом локальных утечек в соответствии с инструкцией № СТ.002-98 «Контроль герметичности трансформаторов тока *TGI45 N*» макет покрывки выдержал с положительным результатом.

2) Замеренная концентрация элегаза под замкнутым чехлом после выдержки в течение 600 час может быть вызвана повышенной утечкой по технологическому наполнительному клапану. Однако даже с учетом течи по клапану расчетное значение годовой утечки составило величину 0,011 % массы элегаза за год, что значительно меньше требуемой по ГОСТ 7746-2001 и техническим требованиям ТТ 3494-030-06968694-2007.

3) Повторное испытание по определению годовой утечки с выдержкой в замкнутом пространстве в течение 18 час показало годовую утечку на уровне 0,01 % массы элегаза за год, что подтверждает предыдущее испытание с выдержкой в замкнутом пространстве в течение 600 час.

4) Использование высокочувствительного лазерного ОА-течеискателя «KARAT» позволяет существенно сократить время измерения количественной утечки элегаза при испытаниях электрооборудования.

В дальнейшем этот вывод был подтвержден испытанием серии аналогичных покрывок производства ЗАО «Феникс-88» и электрооборудования других производителей [130, 131]. В частности, на территории ЗАО «Феникс-88» (г. Новосибирск) для проведения испытаний был изготовлен герметичный контейнер объемом ~800 л, куда помещалась покрывка, наполненная элегазом во время испытаний (см. Приложение А.9). Для лучшего перемешивания элегаза в соответствии с требованиями ГОСТ 7746-2001 внутри контейнера был установлен вентилятор. В

испытаниях принимали участие сотрудники ИЛФ СО РАН и компании ООО «Специальные технологии».

В процессе испытаний с помощью лазерного ОА-течеискателя «*KARAT*» измерялась фоновая концентрация элегаза непосредственно после установки крышки в контейнер и затем через известные интервалы времени выдержки. Замеры концентрации SF₆ в контейнере производились путем введения измерительного щупа ОА-течеискателя «*KARAT*» внутрь контейнера через отверстие диаметром 7 мм в крышке. После этого по приведенной выше методике рассчитывалась годовая утечка тестируемых изделий.

Изменение концентрации на протяжении 30 мин для образцов крышек составило от 0 до ~4 ppb SF₆ ($\sim 0 \dots 2,6 \times 10^{-8}$ г/л), что соответствовало годовой утечке элегаза не более 0,15 % по массе в год. Измеренная величина утечки SF₆ удовлетворяет требованию ТУ – не более 0,7 % в год по массе. Зарегистрированная утечка включала в себя течи через вероятные неплотности прилегания технологических заглушек и особенно использованных вентиляей.

Важную роль в процессе измерений играет накопление элегаза в помещении для испытаний. Это создает нежелательный фон, влияющий на точность измерений. По этой причине все манипуляции по наполнению крышек элегазом проводились в другом помещении с хорошей вентиляцией. Уровень элегазового фона в помещении контролировался лазерным ОА-течеискателем «*KARAT*» и во время измерений не превышал 10 ppb SF₆ (или $\sim 6,14 \times 10^{-8}$ г/л).

Таким образом, испытания высоковольтного электрооборудования на действующих объектах энергетики и в условиях заводских лабораторий [130, 131] показали эффективность использования лазерного ОА-течеискателя «*KARAT*» в качестве детектора мест утечек элегаза при техническом обслуживании и как средство аттестации изделий по количественному определению интенсивности утечек элегаза. Испытания выявили ряд преимуществ лазерного ОА-течеискателя «*KARAT*» перед существующими аналогами. Было показано, что для определения годовой утечки элегаза из высоковольтного газонаполненного электрооборудования требуется время порядка 1 час.

В Приложении А.9 представлены фотографии работы с лазерным ОА-течеискателем «*KARAT*» («*SF₆ LaserGasTest*») в производственных условиях на ООО «*Эльмаш (УЭТМ)*», г. Екатеринбург (2015 г.).

3.10 Расширение динамического диапазона измерения концентрации до 100 % SF₆

Как показано выше, оптическая схема лазерного ОА-газоанализатора SF₆ на основе волноводного CO₂ лазера и блока ОА-детекторов (комбинация детекторов *Ref-Mid-PAD*) имеет динамический диапазон измерения концентрации SF₆ от ~100 ppt до 1000 ppm (~7 декад). Для расширения диапазона измерений концентрации SF₆ от 0,1 % (или 1000 ppm) вплоть до 100 % (условный *НС*-диапазон) в разрабатываемом ОА-газоанализаторе соискатель предложил использовать эффект изменения скорости звука в воздухе (азоте) при высокой концентрации SF₆ [A22]. Отметим, что существует ряд серийных газоанализаторов, определяющих объемную концентрацию SF₆ с помощью измерения скорости звука в газе (например, *DIL0 3-035R-R*, *WIKA GA50-SF6* и др.).

Низшая резонансная частота f_1 дифференциального детектора *ОАД-90* пропорциональна скорости звука $c_{зв}$ в газе, заполняющем детектор:

$$f_1 \sim c_{зв} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}, \quad (3.44)$$

где $\gamma = C_p / C_v$ – показатель адиабаты;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура газа (К),

M – молекулярный вес газа.

Величины молярной массы для воздуха, азота и SF₆ известны из справочной литературы [96] и составляют:

- $M_{air} = 28,97$ г/моль;

- $M_{N_2} = 28,016$ г/моль;

- $M_{SF_6} = 146,06$ г/моль.

Как видно, молярная масса SF₆ в ~5 раз превышает молярную массу азота или воздуха. Поэтому при высокой концентрации SF₆ в воздухе (или азоте) скорость звука в анализируемой газовой смеси должна заметно уменьшаться, что приведет к соответствующему уменьшению низшей резонансной частоты f_1 дифференциального детектора *ОАД-90*. Отметим, что в работе [132] проведен анализ изменения скорости звука в газовых смесях с различным содержанием SF₆.

Введем следующие обозначения для смеси газов (по аналогии с работой [132]):

$$\chi = n_s / n, \quad (3.45)$$

$$n = n_a + n_s, \quad (3.46)$$

$$M(\chi) = (1 - \chi) \cdot M_a + \chi \cdot M_s, \quad (3.47)$$

где n_a и n_s – концентрации различных газов в составе исследуемой газовой смеси;
 n – суммарная концентрация в газовой смеси.

Далее в составе исследуемой газовой смеси будем обозначать воздух (или азот) индексом a , SF₆ – индексом s .

Показатель адиабаты γ в газовой смеси, содержащей воздух (или азот) с примесью SF₆, изменяется от значения $\gamma_a = 1,4$ [133] (для чистого воздуха или азота; параметр $\chi = 0$) до значения $\gamma_s = 1,095$ [134] (для чистого SF₆; параметр $\chi = 1$). Поэтому далее будем указывать переменный показатель адиабаты для исследуемой газовой смеси с различным содержанием SF₆ как $\gamma(\chi)$.

Используя формулы (3.44)–(3.47), запишем выражение для низшей резонансной частоты f_1 детектора ОАД-90 в зависимости от параметра χ в виде:

$$f_1^2(\chi) = C_{\chi 0} \cdot \gamma(\chi) \cdot \frac{RT}{[(1-\chi) \cdot M_a + \chi \cdot M_s]}, \quad (3.48)$$

где $C_{\chi 0}$ – коэффициент пропорциональности для данного ОАД;
 χ – относительная доля SF₆.

Введем новый важный параметр $\varepsilon(f_1, T)$, который объединяет величины текущей низшей резонансной частоты детектора ОАД-90 и температуру анализируемой газовой смеси [A22]:

$$\varepsilon(f_1, T) = \frac{T}{f_1^2(\chi)}, \quad (3.49)$$

После несложных преобразований формулы (3.48) получаем следующее выражение для измерения параметра χ :

$$\chi = C_{\chi 1}(\chi) \cdot \varepsilon(f_1, T) - C_{\chi 2}, \quad (3.50)$$

где параметры $C_{\chi 1}(\chi)$ и $C_{\chi 2}(\chi)$ – калибровочные коэффициенты для выбранного резонансного ОАД, определяются выражениями:

$$C_{\chi 1}(\chi) = \frac{C_{\chi 0} \cdot \gamma(\chi) \cdot R}{(M_s - M_a)}, \quad (3.51)$$

$$C_{\chi 2} = \frac{M_a}{(M_s - M_a)}. \quad (3.52)$$

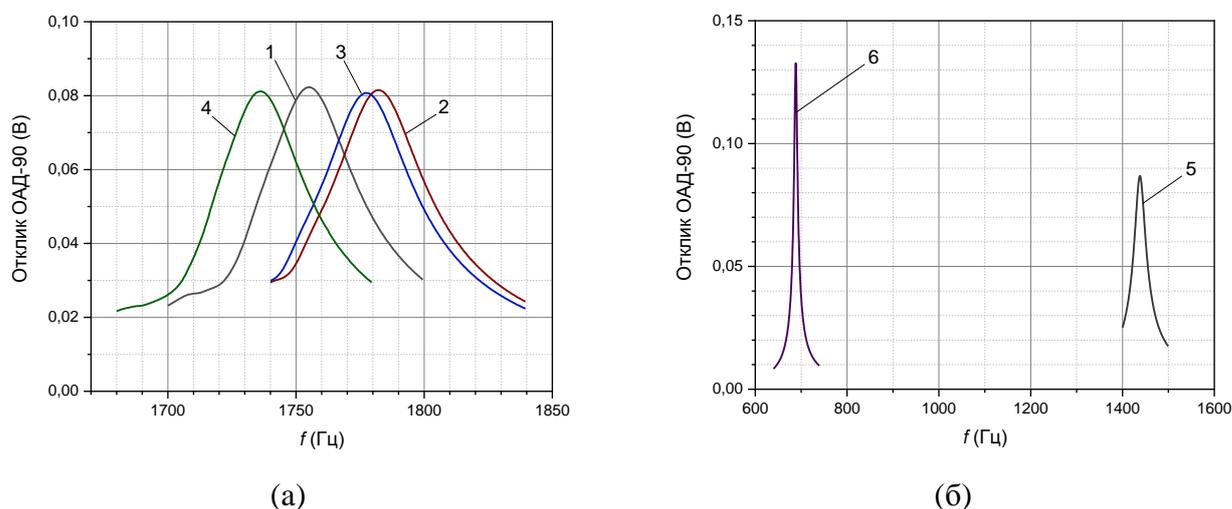


Рисунок 3.25 – Фрагменты откликов резонансного дифференциального *ОАД-90* вблизи его нижней резонансной частоты $f_1(\chi)$ при заполнении детектора газовыми смесями с различным содержанием примеси SF_6 : 1 – воздух; 2 – азот; 3 – смесь $\text{N}_2 + 0,1\% \text{SF}_6$; 4 – смесь $\text{N}_2 + 1\% \text{SF}_6$; 5 – смесь $\text{N}_2 + 10\% \text{SF}_6$; 6 – $100\% \text{SF}_6$ (из нашей работы [A22])

Таблица 3.1 – Параметры резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* при его заполнении газовыми смесями на основе азота с различной концентрацией примеси SF_6 (из нашей работы [A22])

Параметр	Воздух	Азот	$\text{N}_2 + 0,1\% \text{SF}_6$	$\text{N}_2 + 1\% \text{SF}_6$	$\text{N}_2 + 10\% \text{SF}_6$	$100\% \text{SF}_6$
Параметр $\chi = n_s/n$, отн. ед. (в тестовых газовых смесях)	0	0	0,001	0,01	0,1	1
$M(\chi)$, г/моль (расчет)	28,97	28,016	28,134	29,196	39,82	146,06
Температура T , К (эксперимент)	296,6	296,6	296,7	296,8	296,9	297,0
Резонансная частота <i>ОАД</i> $f_1(\chi)$, Гц (эксперимент)	1755	1782	1777	1736	1438	688
Добротность резонанса Q , отн. ед.	52	52	53	54	60	106
Параметр $\varepsilon = T/f_1^2(\chi)$, К/Гц ² (эксперимент)	9,6297E-5	9,3401E-5	9,3959E-5	9,8483E-5	14,3579E-5	62,745E-5
Параметр $C_{\chi 1}(\chi)$, Нз ² /К (в формуле (3.51))	2569,3	2541,0	2536,6	2511,4	2349,5	1972,0
Параметр $C_{\chi 2}$, отн. ед. (в формуле (3.52))	0,247417	0,237335	0,237335	0,237335	0,237335	0,237335
Параметр $[\varepsilon(\chi) - \varepsilon(0)]$, К/Гц ²	-	0	5,58E-7	5,082E-6	5,0178E-5	5,34049E-4
Измерение параметра χ^* (по формуле (3.53)); отн. отклонение, %	-	0 (±0 %)	1,045E-3 (+4,5 %)	9,516E-3 (-4,9 %)	9,396E-2 (-6 %)	1 (±0 %)

На рисунке 3.25 (а, б) представлены экспериментальные записи фрагментов отклика дифференциального детектора *ОАД-90* вблизи его нижней резонансной частоты $f_1(\chi)$ при заполнении детектора воздухом (кривая 1), азотом (кривая 2) и газовыми смесями на основе азота с различным содержанием примеси SF_6 (параметр χ) от 0,1 % до 100 % (кривые 3–6) [A22], соответствующие условному *НС*-диапазону концентраций элегаза. Измерения проведены при

комнатной температуре ($T = 23,5 \dots 24,0$ °С) и нормальном атмосферном давлении. Температура измерялась стандартным ртутным термометром (модель *ТЛ-4* /ГОСТ 215-73, шкала $0 \dots 50$ °С, цена деления $0,1$ °С).

Фрагменты отклика дифференциального детектора *ОАД-90* (см. рисунок 3.25) записаны с помощью управляющей программы «*ILPA*». На встроенный звуковой излучатель резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* (см. рисунок 3.20.б) с контроллера поступали прямоугольные импульсы напряжения (5 В; рабочий цикл 50 %). Частота повторения импульсов (f_{PRF}) плавно перестраивалась относительно текущего значения низшей резонансной частоты $f_1(\chi)$ детектора *ОАД-90* в диапазоне ± 50 Гц с шагом $0,5$ Гц. Звуковой излучатель возбуждал в детекторе *ОАД-90* акустические колебания, которые регистрировались микрофонами. Параметры записанных резонансов дифференциального детектора *ОАД-90* при его заполнении различными газовыми смесями, а также другие сопутствующие параметры, представлены в таблице 3.1 [A22].

Из рисунка 3.25.а и таблицы 3.1 видно, что при заполнении дифференциального детектора *ОАД-90* воздухом низшая резонансная частота детектора равна $f_1(\text{air}) = 1755$ Гц (кривая 1), при заполнении детектора азотом $f_1(\text{N}_2) = 1782$ Гц (кривая 2). При добавлении к азоту $0,1$ % SF_6 низшая резонансная частота детектора *ОАД-90* уменьшилась на 5 Гц: $f_1(\text{N}_2 + 0,1 \text{ \% SF}_6) = 1777$ Гц (кривая 3). При дальнейшем увеличении относительной доли SF_6 в составе газовой смеси на основе азота низшая резонансная частота дифференциального детектора *ОАД-90* уменьшилась еще более заметно:

- $f_1(\text{N}_2 + 1 \text{ \% SF}_6) = 1736$ Гц (кривая 4);
- $f_1(\text{N}_2 + 10 \text{ \% SF}_6) = 1438$ Гц (см. рисунок 3.25.б, кривая 5);
- $f_1(100 \text{ \% SF}_6) = 688$ Гц (см. рисунок 3.25.б, кривая 6) (см. также работу [75]).

Отметим, что с уменьшением низшей резонансной частоты $f_1(\chi)$ дифференциального детектора *ОАД-90* добротность Q регистрируемых резонансов детектора растет с 52 до 106 отн. ед. (измерено по уровню $0,707$; см. таблицу 3.1).

В таблице 3.1 представлены расчетные величины параметров $C_{\chi 1}(\chi)$ и $C_{\chi 2}$ из формул (3.51), (3.52) при различном содержании SF_6 (параметр χ) в составе исследуемой газовой смеси на основе азота. Видно, что калибровочный коэффициент $C_{\chi 1}(\chi)$ в формуле (3.51) имеет нелинейную зависимость от параметра χ , а точнее, от показателя адиабаты $\gamma(\chi)$. В крайних случаях заполнения резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* смесями от чистого азота (параметр $\chi = 0$) до чистого SF_6 (параметр $\chi = 1$) величина калибровочного коэффициента $C_{\chi 1}(\chi)$ уменьшается в $\sim 1,29$ раз, а показатель адиабаты $\gamma(\chi)$ для этих же газов уменьшается в $\sim 1,28$ раз.

Введем **новый комплексный параметр** $[\varepsilon(\chi) - \varepsilon(0)]$, где $\varepsilon(\chi)$ – значение параметра ε для газовой смеси с относительной долей SF_6 , равной χ (изменяется от 0 до 1); $\varepsilon(0)$ – значение

параметра ε для чистого азота (воздуха) при $\chi = 0$ [A22]. Обозначим также параметр $\varepsilon(1)$ при $\chi = 1$ (чистый SF_6). Величины параметров $\varepsilon(0)$, $\varepsilon(1)$ и $\varepsilon(\chi)$ определяются из соотношения экспериментально измеряемых величин низшей резонансной частоты $f_1(\chi)$ дифференциального детектора *ОАД-90* и температуры газа T (см. таблицу 3.1).

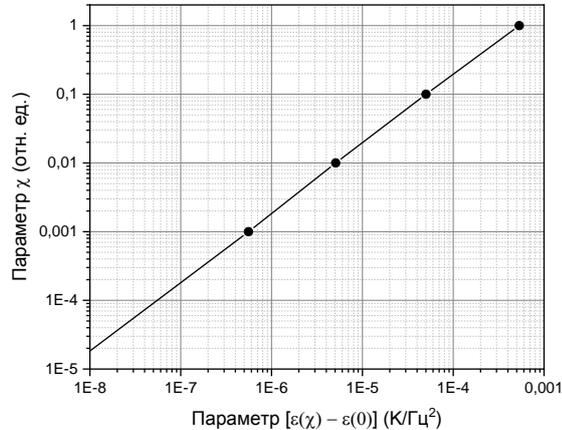


Рисунок 3.26 – Экспериментальная зависимость величины параметра χ (относительная доля SF_6) от комплексного параметра $[\varepsilon(\chi) - \varepsilon(0)]$ (из нашей работы [A22])

На рисунке 3.26 представлена экспериментальная зависимость величины параметра χ (относительная доля SF_6) от комплексного параметра $[\varepsilon(\chi) - \varepsilon(0)]$. Как видно из приведенного графика, данная зависимость для газовых смесей на основе азота имеет практически линейный характер, которая хорошо описывается эмпирическим линейным выражением [A22]:

$$\chi = C_{\text{НС}} \cdot [\varepsilon(\chi) - \varepsilon(0)] , \quad (3.53)$$

$$C_{\text{НС}} = [\varepsilon(1) - \varepsilon(0)]^{-1} , \quad (3.54)$$

где калибровочный коэффициент $C_{\text{НС}}$ (для газовых смесей на основе азота) равен

$$C_{\text{НС}} (\text{N}_2) = 1869,16 \text{ Гц}^2 \cdot \text{K}^{-1} , \quad (3.55)$$

а величина параметра $\varepsilon(0)$ взята из таблицы 3.1 (для азота). При этом крайние значения графика изменения параметра χ жестко привязаны к точкам $\chi = 0$ (чистый азот) и $\chi = 1$ (чистый SF_6), где отклонение показаний газоанализатора должно быть минимально (согласно условий калибровки).

При подстановке экспериментальных данных (параметр ε) в формулу (3.53) получаем для измеряемого параметра χ^* (относительная доля SF_6) в тестовых газовых смесях на основе азота следующие значения (см. таблицу 3.1) [A22]:

- при 0 % SF_6 : $\chi^* = 0$ (отн. отклонение 0 %);
- при 0,1 % SF_6 : $\chi^* = 1,045\text{E-}3$ (отн. отклонение +4,5 %);

- при 1 % SF₆ : $\chi^* = 9,516E-3$ (отн. отклонение $-4,9$ %);
- при 10 % SF₆ : $\chi^* = 9,396E-2$ (отн. отклонение -6 %);
- при 100 % SF₆ : $\chi^* = 1$ (отн. отклонение 0 %).

Как видно, максимальное относительное отклонение величины измеряемого с помощью формулы (3.53) параметра χ^* не превышает ± 6 % от известной концентрации SF₆ (0 % – 0,1 % – 1 % – 10 % – 100 %) в составе использованных тестовых газовых смесей на основе азота.

Для газовых смесей SF₆ на основе воздуха в формуле (3.53) калибровочный коэффициент определяется аналогично описанной выше процедуре по данным из таблицы 3.1:

$$C_{\text{НС}}(\text{air}) = [\varepsilon(1) - \varepsilon(0)]^{-1} = 1882,70 \text{ Гц}^2 \cdot \text{К}^{-1}, \quad (3.56)$$

где величина параметра $\varepsilon(0)$ взята для воздуха. Эксперименты с тестовыми газовыми смесями SF₆ на основе воздуха не проводились.

Рассмотрим теперь обратный пример с газовой смесью SF₆ + 1 % N₂ (т.е. вариант «загрязнения» SF₆ азотом), когда параметр $\chi = 0,99$. Используя формулу (3.53) и экспериментальные данные для азота из таблицы 3.1, получаем для этой газовой смеси значение параметра $\varepsilon(\chi) \approx 6,23E-4$, что при температуре 297 К соответствует значению низшей резонансной частоты $f_1(\chi) \approx 690,4$ Гц. Как видно, при добавке 1 % N₂ в чистый SF₆ низшая резонансная частота $f_1(\chi)$ дифференциального детектора ОАД-90 должна увеличиться на $\sim 2,4$ Гц (см. таблицу 3.1) [A22], что может быть уверенно измерено применяемым алгоритмом определения низшей резонансной частоты (см. нашу работу [A12]), который имеет разрешение $\sim 0,2$ Гц.

3.11 Заключение

Совпадение сильной широкой полосы поглощения SF₆ с центром на $\nu \approx 948 \text{ см}^{-1}$ [108, 115, 116] с центральными линиями излучения CO₂ лазера в полосе 10Р вблизи $\lambda \approx 10,6 \text{ мкм}$ [117] позволяет применить метод лазерной ОА спектроскопии для построения высокочувствительного лазерного ОА-газоанализатора SF₆.

Первые же экспериментальные образцы ОА-газоанализаторов SF₆ на основе волноводного CO₂ лазера и резонансного дифференциального ОАД показали высокую чувствительность детектирования следовых концентраций SF₆ в воздухе (см. наши работы [A02,

A04, A05]), заметно превышающую чувствительность ряда серийных течеискателей элегаза. Эти приборы имели традиционную оптическую схему с нормировкой сигналов поглощения в ОАД по мощности излучения лазера (комбинация детекторов *PAD-PM*), что приводило к высокой погрешности измерения концентрации SF₆ (до ~50 %) из-за спонтанной перестройки длины волны излучения волноводного CO₂ лазера вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм, работающего в режиме свободной генерации.

Для компенсации эффекта нестабильности длины волны излучения CO₂ лазера в оптической схеме ОА-газоанализатора предложено использовать отпаянную газонаполненную ОА-ячейку (*Ref*), заполненную газовой смесью с примесью SF₆ (см. наши работы [A14, A37]). Эксперименты показали, что такая оптическая схема ОА-газоанализатора SF₆ (комбинация детекторов *Ref-PAD*) с нормировкой сигналов поглощения в ОАД по сигналам поглощения в ОА-ячейке действительно позволяет значительно снизить влияние нестабильности длины волны излучения CO₂ лазера на показания ОА-газоанализатора.

В качестве детектора, регистрирующего поглощение импульсов излучения CO₂ лазера молекулами SF₆, в разработанном ОА-газоанализаторе использован резонансный дифференциальный ОАД с малой длиной буферных полостей (модель *ОАД-90*) [A42, A44]. Особенностью резонансного дифференциального ОАД является формирование внутри детектора на низшей резонансной частоте f_1 кольцевой акустической моды [44, A19].

Для измерения низшей резонансной частоты дифференциального ОАД в реальном времени использован вспомогательный малогабаритный пьезоэлектрический звуковой излучатель, установленный в середине одного из акустических резонаторов дифференциального ОАД. Процедура измерения резонансной частоты ОАД не превышает 0,1 с; погрешность не более $\pm 0,1$ Гц (см. нашу работу [A12]).

Экспериментально показано, что для обеспечения высокой чувствительности ОА-газоанализатора SF₆ (ppb уровень) средняя мощность излучения волноводного CO₂ лазера должна быть не менее 150 мВт (см. нашу работу [A15]). Для достижения указанного уровня мощности и снижения общего энергопотребления ОА-газоанализатора SF₆ предложено уменьшить частоту повторения импульсов излучения CO₂ лазера, установив ее равной одной из субгармоник низшей резонансной частоты f_1 дифференциального ОАД.

Линейный диапазон измерения концентрации SF₆ с помощью оптической схемы *Ref-PAD* составляет от ~0,1...1 ppb до ~50 ppm SF₆ [A14]. Стандартная дисперсия фрагмента записи фонового сигнала ОА-газоанализатора при прокачке через дифференциальный ОАД воздуха составила (1σ) ≈ 10 ppt SF₆ (время интегрирования 10 с). Для расширения динамического диапазона ОА-газоанализатора до ~1000 ppm SF₆ предложено использовать дополнительный ОА-детектор с малой оптической длиной (~1 мм). Версия ОА-газоанализатора с оптической

схемой в комбинации детекторов *Ref-Mid-PAD* [A22] показала динамический диапазон измерения концентрации SF₆ ~7 декад: ~100 ppt...1000 ppm SF₆. Погрешность показаний ОА-газоанализатора составляет от 2...3 % (условный LC-диапазон) до 5...10 % (условный MC-диапазон).

Для дальнейшего расширения динамического диапазона измерения концентрации примеси SF₆ до 100 % предложено использовать эффект изменения скорости звука в анализируемых газовых смесях (азот, воздух) при повышении относительной доли SF₆ до 100 % (см. нашу работу [A22]). В этом случае также изменяется низшая резонансная частота f_1 дифференциального ОАД, которая пропорциональна скорости звука. Отметим, что при этом измеряется только температура газа и текущая низшая резонансная частота f_1 дифференциального ОАД при его заполнении газовыми смесями с высокой долей содержания примеси SF₆, а лазер вообще не используется.

Показано, что при заполнении дифференциального ОАД тестовыми газовыми смесями на основе азота с различной концентрацией SF₆ низшая резонансная частота $f_1(\chi)$ дифференциального ОАД заметно изменяется. Установлено, что измерение низшей резонансной частоты $f_1(\chi)$ дифференциального ОАД при его заполнении газовыми смесями с высоким содержанием SF₆ (0,1...100 %) и температуры газовой смеси после соответствующей калибровки отклика разработанного лазерного ОА-газоанализатора позволяет расширить динамический диапазон измерения концентрации SF₆ до ~10 декад от ~100 ppt SF₆ до 100 % SF₆ (см. нашу работу [A22]), что было практически реализовано в одном приборе.

В ИЛФ СО РАН разработан малогабаритный волноводный CO₂ лазер с ВЧ-накачкой для использования в составе переносного ОА-газоанализатора SF₆. Импульсно-периодический режим работы лазера задается 100 % модуляцией мощности накачки ВЧ генератора. Лазер работает в свободном режиме генерации со спонтанной перестройкой длины волны излучения вблизи $\lambda \approx 10,6$ мкм. Частота повторения импульсов излучения лазера $f_{\text{PRF}} = f_1/16 \approx 110$ Гц, длительность импульсов 100 мкс, пиковая мощность импульсов излучения лазера достигает ~25 Вт, средняя мощность излучения составляет ~250 мВт.

По итогам исследований разработан и испытан переносной вариант высокочувствительного лазерного ОА-течеискателя SF₆ (модель «KARAT», позднее «SF₆ LasrGasTest») [130, 131, A22]. Оптическая схема этого ОА-газоанализатора включает малогабаритный волноводный CO₂ лазер с ВЧ накачкой и комбинацию ОА-детекторов *Ref-PAD* (или *Ref-Mid-PAD*). Динамический диапазон измерения концентрации SF₆ ОА-течеискателя «KARAT» («SF₆ LasrGasTest») составляет от ~100 ppt до 1000 ppm (~7 декад) [A22]. Скорость прокачки анализируемого воздуха через блок ОА-детекторов составляет 0,6 л/мин (бесшумный ламинарный поток), время задержки отклика ОА-газоанализатора не превышает ~2 с (при длине

воздухозаборного шланга $\sim 1,5$ м). Показания газоанализатора выводятся на ручной пульт управления.

Корпус ОА-течеискателя имеет габаритные размеры $320 \times 190 \times 110$ мм, масса не более 4,3 кг. Питание ОА-течеискателя производится от встроенного *Li-ion* аккумулятора (10,8 В; 8800 мА·ч) или внешнего *AC/DC* адаптера. Потребляемая мощность в режиме измерений составляет ~ 15 Вт, в режиме ожидания ~ 1 Вт. Время непрерывной работы теcheискателя в режиме измерений на одной полной зарядке *Li-ion* аккумулятора составляет ~ 6 час.

Разработанный высокочувствительный лазерный ОА-течеискатель SF_6 «*KARAT*» («*SF₆ LasrGasTest*») был успешно испытан при участии компании ООО «Специальные технологии» в реальных условиях на ряде заводов, где изготавливается серийное газонаполненное высоковольтное оборудование. В ходе испытаний определялись места утечки SF_6 из газонаполненного оборудования, а также в течение нескольких часов измерялась массовая утечка SF_6 . Пороговая чувствительность разработанного ОА-течеискателя SF_6 ($\sim 0,1 \dots 1$ ppb) оказалась как минимум на 3 порядка выше, чем у широко применяемых серийных теcheискателей SF_6 , что позволяет оперативно измерять массовую утечку элегаза в течение нескольких часов на уровне $\sim 0,01$ % массы SF_6 в год.

На электростанциях для охлаждения мощных электрогенераторов используется газообразный водород, который заполняет замкнутый контур охлаждения электрогенераторов при давлении $\sim 5 \dots 6$ атм. С помощью мощных вентиляторов поток водорода эффективно отводит тепло от обмоток электрогенератора. Утечка водорода из контура охлаждения электрогенераторов является важной проблемой, требует постоянного контроля герметичности контура охлаждения электрогенератора. В нашей работе [A05] предложено добавлять в водород, заполняющий контур охлаждения электрогенератора, малую примесь SF_6 ($\sim 0,1$ %) и использовать лазерный ОА-газоанализатор SF_6 «*KARAT*» («*SF₆ LasrGasTest*») для поиска мест утечки «подкрашенного» водорода.

Одним из экзотических примеров использования лазерного ОА-течеискателя SF_6 «*KARAT*» явилась проверка герметичности легочных и трахеобронхиальных швов при проведении хирургической операции на легких собаки (г. Томск; 2011 г.) [135], когда легкие собаки заполнялись «подкрашенной» дыхательной смесью с примесью ~ 200 ppm SF_6 .

Интерес к построению высокочувствительных ОА-газоанализаторов SF_6 проявляют различные группы исследователей, используя другие типы лазеров и ОА-детекторов. В работе [136] для детектирования следовых концентраций SF_6 использован импульсный ТЕА CO_2 лазер (линия 10P(16) / 2,5 мДж / 20 Гц) и 3 различных типа резонансных ОАД. В статье [80] исследованы два ОА-сенсора SF_6 на основе CO_2 лазера (линия 10P(16); $P_0 \approx 1,5$ Вт) и ККЛ ($\lambda \approx 10,5$ мкм; $P_0 \approx 1$ мВт), которые показали пороговую чувствительность $\sim 20 \dots 50$ ppb SF_6 . В

статье [137] предложена простая конструкция ОА-газоанализатора SF₆ с тепловым источником излучения и интерференционным фильтром, которая (по оценке авторов) может иметь пороговую чувствительность на уровне ~60 ppb SF₆. В статье [86] описан высокочувствительный ОА-течеискатель элегаза на основе ККЛ ($\lambda = 10,56$ мкм, $P_0 \approx 25$ мВт) и кварцевого камертона (*QEPAS* датчик, 32 кГц) с пороговой чувствительностью ~2,7 ppb SF₆.

Краткие выводы к главе 3

1) Показано, что совпадение сильной широкой полосы поглощения SF₆ и 10P полосы генерации CO₂ лазера позволило построить высокочувствительный лазерный ОА-газоанализатор элегаза с пороговой чувствительностью ~0,1...1 ppb SF₆.

2) Для снижения погрешности измерения концентрации SF₆ предложено проводить нормировку сигналов поглощения в измерительном ОАД по сигналам поглощения в отпаянной газонаполненной ОА-ячейке, заполненной газовой смесью с примесью SF₆. Установлено, что в этом случае возможна полная или частичная компенсация зависимости показаний ОА-газоанализатора SF₆ от влияния нестабильности длины волны излучения CO₂ лазера.

3) Для уверенного детектирования малых концентраций SF₆ с помощью разработанного лазерного ОА-газоанализатора уровень минимально необходимой мощности излучения CO₂ лазера составляет ~150 мВт.

4) Для снижения энергопотребления и тепловыделения элементов ОА-газоанализатора SF₆ предложено установить частоту повторения импульсов излучения CO₂ лазера, равной одной из субгармоник низшей резонансной частоты дифференциального ОАД. Показано, что общее энергопотребление лазерного ОА-газоанализатора SF₆ существенно снизилось, что позволило использовать встроенный *Li-ion* аккумулятор и обеспечить автономной ресурс непрерывной работы ОА-газоанализатора в течение ~6 час.

5) Оптическая схема ОА-газоанализатора с комбинацией детекторов *Ref-PAD* имеет верхний предел измерения концентрации SF₆ порядка 50 ppm. Для расширения динамического диапазона измерения концентрации SF₆ (до ~1000 ppm; уровень ПДК) в оптической схеме ОА-газоанализатора предложено использовать дополнительный ОА-детектор с малой оптической базой (~0,5...1 мм). В результате динамический диапазон измерения концентрации

элегаза с помощью расширенной оптической схемы (комбинация детекторов *Ref-Mid-PAD*) составил от $\sim 0,1 \dots 1$ ppb до 1000 ppm SF₆.

б) Показана возможность расширения динамического диапазона измерения концентрации элегаза с помощью разработанного ОА-газоанализатора до ~ 10 декад от ~ 100 ppt до 100 % SF₆, используя эффект изменения скорости звука в газовых смесях с высоким содержанием примеси SF₆ (от 0,1 до 100 %), измеряя низшую резонансную частоту ОАД и температуру газа.

7) Проведена разработка и испытания новой серии переносных высокочувствительных лазерных ОА-течеискателей SF₆ (серия «*KARAT*»). Одна из моделей лазерного ОА-течеискателя («*SF₆ LaserGasTest*»), созданная при определяющем участии соискателя, зарегистрирована в реестре Средств измерений Росстандарта (Свидетельство RU.C.31.001.A № 58268-14).

Глава 4.

РАЗРАБОТКА МЕДИЦИНСКОГО ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА «ЛазерБриз»

4.1 Введение

Выдыхаемый воздух содержит важную информацию о состоянии здоровья человека. С точки зрения диагностики состояния человека исследование состава выдыхаемого воздуха является важной областью исследований в медицине [20, 138–144]. В составе выдыхаемого воздуха зарегистрировано не менее 600 различных летучих соединений (ЛС) [13, 145–152]. При различных заболеваниях в выдыхаемом воздухе появляются некоторые характерные примеси газов-маркеров. Это могут быть метан, аммиак, этилен, сероводород, окислы азота, серы, углерода, многоатомные углеводороды, спирты и проч. Анализ концентрации различных газов-маркеров в составе выдыхаемого воздуха позволяет на ранних стадиях определить наличие внутренних поражений в организме человека. При этом проведение экспресс-анализа выдыхаемого воздуха является неинвазивной процедурой, не наносит вреда пациентам, может проводиться сколь угодно часто (до и после приема пищи, лекарств, физических нагрузок и проч.).

Медицинская практика показала, что для диагностирования определенных заболеваний по выдыхаемому воздуху необходимо производить одновременный анализ не менее 5...10 летучих соединений (ЛС) [150, 153]. При этом концентрация исследуемых газов-маркеров может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от остроты и стадии заболеваний (например, при бронхиальной астме, остром бронхите, хронической обструктивной болезни легких (ХОБЛ) [150]). Таким образом, для проведения экспресс-анализа многокомпонентного состава выдыхаемого человеком воздуха с целью оценки эффективности лечения необходимо использовать газоанализатор, способный регистрировать одновременно и быстро не менее 10 различных газов-маркеров.

В настоящей главе описаны результаты разработки и исследования лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» [А10], предназначенного для использования в медицине для

экспресс-диагностики многокомпонентного состава выдыхаемого человеком воздуха для динамической оценки эффективности лечения различных заболеваний [154–167]. В качестве источника излучения в ОА-газоанализаторе «ЛазерБриз» использован широкополосный перестраиваемый ($\lambda = 2,5 \dots 10,8$ мкм) параметрический генератор света (ПГС) [A13].

Описанные ниже экспериментальные исследования и разработка медицинского ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» для анализа выдыхаемого воздуха проведены в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы». Работы по этому проекту были выполнены согласно Государственного контракта № 16.522.11.2001 от 05.08.2011; головной исполнитель – ОАО «ОКТАВА» (г. Новосибирск) [168]; соисполнители – ООО «Специальные технологии» (г. Новосибирск), ИОА СО РАН (г. Томск); научный руководитель проекта (главный конструктор) – И.В. Шерстов (соискатель).

4.2 Комбинированный параметрический генератор света с диапазоном непрерывной перестройки 2,5...10,8 мкм

В среднем ИК диапазоне ($\lambda = 2 \dots 14$ мкм) селективно расположены основные колебательно-вращательные полосы поглощения практически всех многоатомных молекул газовых веществ [108, 115], содержащихся в атмосфере. Для детектирования различных ЛС в воздухе методом ЛОАС идеальным источником является перестраиваемый лазер (или набор лазеров), перекрывающий практически весь средний ИК диапазон. Эту задачу может решить широкополосный перестраиваемый ПГС на основе различных нелинейных оптических кристаллов [169–171], которые могут обеспечить непрерывную перестройку длины волны излучения в отдельных участках спектрального диапазона 2...12 мкм [172–177, 189, 191].

В настоящем разделе кратко описан комбинированный широкополосный ПГС (см. наши работы [A08, A11, A13]), излучающий в спектральном диапазоне $\lambda = 2,5 \dots 10,8$ мкм (разработка д.ф.-м.н. Д.Б. Колкера, ИЛФ СО РАН – НГТУ – НГУ; 2011–2013 гг.).

В спектральной области от 2,5 до 4,5 мкм наиболее эффективными нелинейными средами для ПГС являются периодически поляризованные структуры из ниобата лития, легированные магнием (MgO:PPLN) [178–182], которые прозрачны в спектральном диапазоне

0,3...4,5 мкм. Для накачки MgO:PPLN структур обычно используются лазеры с длиной волны излучения ~1,06 мкм. В настоящее время MgO:PPLN структуры реализованы в различных вариантах: с постоянным периодом, переменным периодом (конфигурация «fan-out»), аperiodические структуры [181, 182, A08].

Для реализации перестройки ПГС в спектральном диапазоне 4...12 мкм используются различные нелинейные оптические кристаллы среднего ИК-диапазона (AgGaS₂, AgGaSe₂, ZnGeP₂, LiInSe₂, HgGa₂S₄, BaGa₄S₇ и др.) [169–171, 183–191]. По совокупности параметров для ПГС с диапазоном перестройки 4...11 мкм был выбран нелинейный оптический кристалл HgGa₂S₄ (HGS) [187–191]. Кристаллы HGS прозрачны в диапазоне 0,55...13 мкм, что позволяет использовать для накачки этих кристаллов лазеры с длиной волны ~1,06 мкм. По известным на момент проведения исследований публикациям (2011–2013 гг.) в ПГС на основе кристаллов HGS получена перестройка холостой длины волны излучения в диапазонах 3,7...5,7 мкм (преобразование I типа) [189] и 4,5...9 мкм (преобразование II типа) [191]. Позднее появились еще ряд работ по исследованию ПГС на основе кристаллов HGS [192–195, A11, A13].

Структура комбинированного ПГС

Для обеспечения непрерывной перестройки длины волны излучения в широком спектральном диапазоне предложена оригинальная оптическая схема комбинированного ПГС [A10, A13] (см. рисунок 4.1), в которой использованы два различных ПГС на основе MgO:PPLN «fan-out» структуры (блок ПГС-1) и нелинейных кристаллов HGS (блок ПГС-2), работающих в разных спектральных диапазонах при оптической накачке от одного Nd:YLF лазера ($\lambda_p = 1,053$ мкм). Разработкой и испытаниями комбинированного ПГС руководил д.ф.-м.н. Д.Б. Колкер.

В состав широкополосного комбинированного ПГС входят: лазер накачки, различные линзы и зеркала, оптические резонаторы параметрических генераторов света ПГС-1 и ПГС-2, селектор каналов, и др. Генерацию в спектральной области 2,5...4,5 мкм обеспечивает ПГС-1 на основе MgO:PPLN «fan-out» структуры. Генерацию в спектральной области 4,18...10,8 мкм обеспечивает ПГС-2 на основе двух нелинейных кристаллов HGS.

Для оптической накачки ПГС использован Nd:YLF лазер с диодной накачкой и модуляцией добротности ($\lambda_p = 1,053$ мкм; мода TEM₀₀; модель *TECH-1053-N*). Энергия импульсов излучения достигала 1,3 мДж; длительность импульсов ~16 нс; поляризация излучения – линейная (по схеме на рисунке 4.1 – горизонтальная); частота повторения импульсов $f_{PRF} = 200...2000$ Гц.

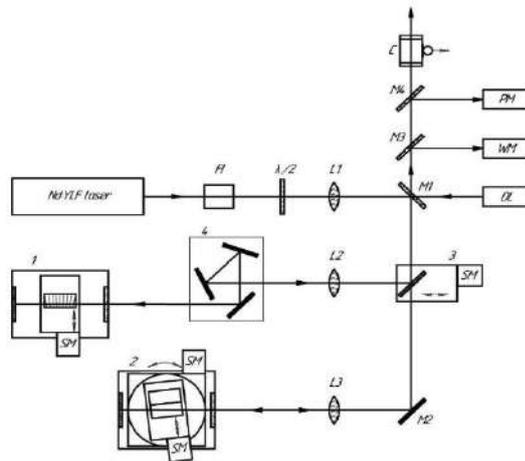


Рисунок 4.1 – Оптическая схема широкополосного комбинированного ПГС [A13]: 1 – параметрический генератор света ПГС-1 ($\lambda_{id} = 2,5 \dots 4,5$ мкм); 2 – параметрический генератор света ПГС-2 ($\lambda_{id} = 4,2 \dots 10,8$ мкм); 3 – селектор каналов (подвижное отражающее зеркало); 4 – уголкового отражателя; FI – оптический изолятор Фарадея; $\lambda/2$ – полуволновая пластинка; L1–L3 – линзы; M1–M4 – зеркала; DL – лазерная указка; WM – измеритель длины волны; PM – измеритель мощности; C – газонаполненная ОА-ячейка; SM – шаговый двигатель

В оптической схеме комбинированного ПГС применено оригинальное техническое решение, на которое получен патент [A39]. Излучение оптической накачки доставляется в резонаторы ПГС-1 или ПГС-2 с помощью переключаемого селектора каналов (см. поз. 3, рисунок 4.1), который представляет собой плоское отражающее зеркало, установленное на линейной моторизованной платформе (модель 8MT173-25-E4, Standa). Платформа снабжена шаговым двигателем (SM), концевыми датчиками и оптическим датчиком полного оборота шагового двигателя. Полный ход платформы составляет 25 мм с шагом 1,25 мкм. Такие же моторизованные платформы установлены в оптических резонаторах ПГС-1 и ПГС-2 для линейного перемещения кристаллов.

Селектор каналов (поз. 3) имеет два положения: «ON» и «OFF». В положении «ON» отражающее зеркало селектора каналов располагается на пути распространения пучка оптической накачки и направляет его в резонатор ПГС-1. В положении «OFF» отражающее зеркало селектора каналов смещается моторизованной платформой с пути распространения пучка оптической накачки, и он направляется в резонатор ПГС-2.

Управление шаговыми двигателями всех моторизованных платформ комбинированного ПГС (см. рисунок 4.1) производилось от компьютера. Для повышения точности и воспроизводимости позиционирования каждой из моторизованных платформ их начальное положение определялось с помощью комбинации состояний «ON/OFF» концевых датчиков платформы и оптического датчика полного оборота шагового двигателя.

Параметры ПГС-1

Оптический резонатор ПГС-1 (см. рисунок 4.1) образован плоскими полупрозрачным и отражающим зеркалами. Для обеспечения жесткости и высокой пассивной стабильности корпус резонатора ПГС-1 изготовлен из единого блока твердого алюминиевого сплава. В резонаторе ПГС-1 в термостате установлена MgO:PPLN «fan-out» структура с переменным периодом (см. рисунок 4.2). Термостат поддерживал постоянную температуру структуры.

Пучок лазера накачки распространяется вдоль оси резонатора ПГС-1 (ось X). Плавная перестройка длины волны излучения ПГС-1 производится путем прецизионного горизонтального перемещения MgO:PPLN «fan-out» структуры поперек оси оптического резонатора ПГС-1 (вдоль оси Y) с помощью моторизованной платформы. При этом перемещении изменяется период структуры (см. рисунок 4.2), взаимодействующий с излучением пучка лазера накачки, что приводит к перестройке длины волны излучения ПГС-1.

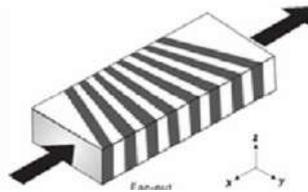


Рисунок 4.2 – Структура кристалла MgO:PPLN в конфигурации «fan-out»; стрелками обозначен пучок лазера накачки ($\lambda_p = 1,053$ мкм)

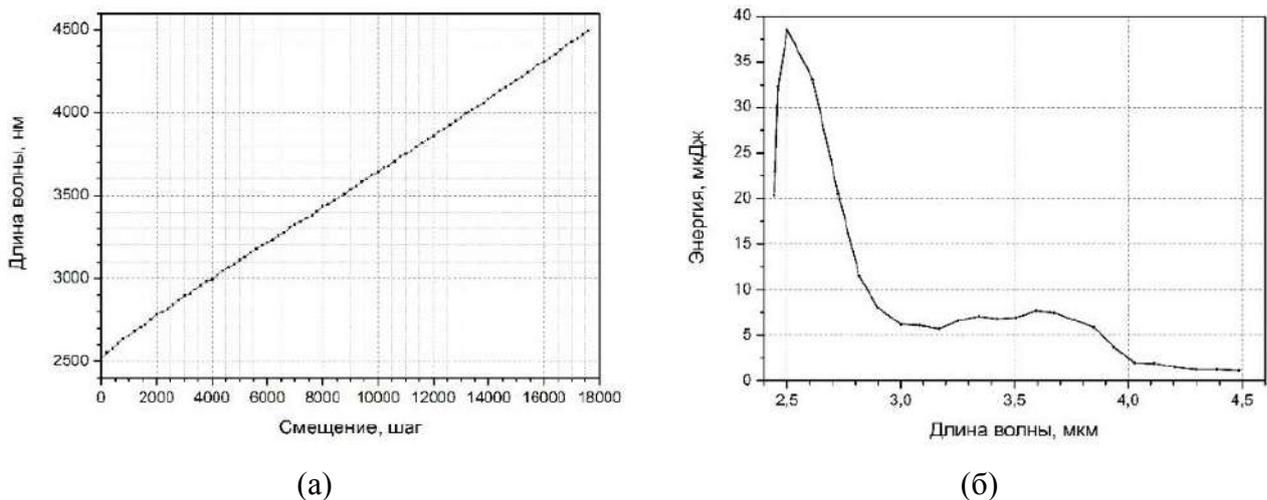


Рисунок 4.3 – (а) – Перестроечная характеристика холостой волны ПГС-1 в зависимости от положения моторизованной линейной платформы; (б) – Зависимость энергии импульсов излучения ПГС-1 от длины волны (из нашей работы [A13])

На рисунке 4.3.а представлена перестроечная характеристика ПГС-1 [A13]. MgO:PPLN «fan-out» структура перемещалась в горизонтальной плоскости перпендикулярно оси

оптического резонатора ПГС-1. Получено плавное сканирование холостой длины волны излучения ПГС-1 в спектральном диапазоне $\lambda_{id} = 2,5 \dots 4,5$ мкм. Оптимальная скорость переключения шагового двигателя моторизованной платформы составила ~ 50 шаг/с, при этом полное время перестройки холостой длины волны λ_{id} от 2,5 до 4,5 мкм составило ~ 5 мин. Ширина спектра генерации ПГС-1 была определена косвенно при записи спектров поглощения различных ЛС [A10] и по оценкам составила не менее ~ 5 см⁻¹.

На рисунке 4.3.б представлен экспериментальный график изменения энергии импульсов излучения холостой волны ПГС-1 в спектральном диапазоне $\lambda_{id} = 2,5 \dots 4,5$ мкм [A13]. Наибольшая энергия импульсов (до $\sim 40 \dots 60$ мкДж) наблюдалась на $\lambda_{id} = 2,5$ мкм, после чего монотонно уменьшалась с увеличением длины волны.

Параметры ПГС-2

Оптический резонатор ПГС-2 (см. рисунок 4.1) образован дихроичным и отражающим плоским зеркалами. Корпус резонатора ПГС-2 также изготовлен из единого блока твердого алюминиевого сплава. Внутри оптического резонатора ПГС-2 в термостате горизонтально вплотную друг к другу установлены два нелинейных оптических кристалла HGS, вырезанные под различными углами для параметрического преобразования по типу *II* (см. нашу работу [A13]). Поворот нелинейных кристаллов HGS производится в плоскости *YZ* (вокруг вертикальной оси) по углу θ в диапазоне $\pm 17^\circ$ от среднего (нормального) положения, для чего использована моторизованная поворотная платформа, оборудованная шаговым двигателем с датчиком полного оборота и двумя концевыми датчиками.

На поворотной платформе размещена дополнительная моторизованная линейная платформа, предназначенная для поперечного смещения двух кристаллов HGS и последовательной установки одного из них в рабочее положение на оси оптического резонатора ПГС-2 (см. рисунок 4.1). Холостая волна ПГС-2 имеет горизонтальную поляризацию.

Для обеспечения широкого диапазона перестройки предложено использовать в резонаторе ПГС-2 не один (как обычно), а два нелинейных кристалла HGS (см. рисунок 4.1), вырезанные под разными углами θ . Такая оригинальная компоновка ПГС-2 (предложено Д.Б. Колкером) позволяет значительно уменьшить диапазон углового перемещения каждого кристалла. Результаты исследования ПГС-2 на основе двух кристаллов HGS приведены в наших работах [A11, A13].

На рисунке 4.4.а представлена экспериментальная перестроечная характеристика ПГС-2 при использовании нелинейных кристаллов HGS № 1 и № 2 в зависимости от углового положения моторизованной поворотной платформы [A13]. Термостат поддерживал постоянную

температуру кристаллов. При повороте платформы с кристаллами HGS на $\pm 15^\circ$ от среднего (нормального) положения кристалл HGS № 1 обеспечил перестройку холостой длины волны излучения ПГС-2 в диапазоне $\lambda_{id} \approx 4,18...5,6$ мкм; кристалл № 2 – в диапазоне $\lambda_{id} \approx 5,6...10,8$ мкм. В результате общий диапазон непрерывной перестройки холостой длины волны излучения ПГС-2 составил $\lambda_{id} \approx 4,18...10,8$ мкм. В работе [190] при аналогичных условиях ширина спектра генерации для кристалла HGS составляла ~ 2 см $^{-1}$.

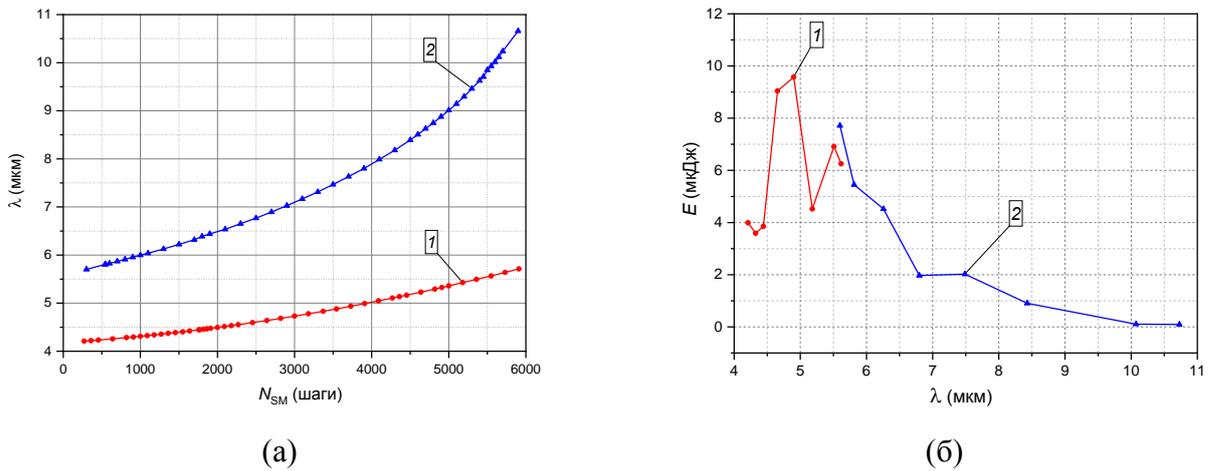


Рисунок 4.4 – (а) – Перестроенная характеристика ПГС-2 в зависимости от углового положения моторизованной поворотной платформы; (б) – Зависимость энергии импульсов излучения от длины волны; 1 – кристалл HGS № 1; 2 – кристалл HGS № 2 (из нашей работы [A13])

На рисунке 4.4.б представлены зависимости энергии импульсов излучения ПГС-2 от длины волны λ_{id} [A13]. Энергия импульсов излучения при использовании кристалла HGS № 1 в диапазоне $\lambda_{id} = 4,2...5,6$ мкм достигала $\sim 9,6$ мкДж. При использовании кристалла HGS № 2 максимальная энергия импульсов (7,7 мкДж) наблюдалась вблизи $\lambda_{id} = 5,7$ мкм, после чего монотонно уменьшалась с увеличением длины волны излучения. В диапазоне $\lambda_{id} = 10...10,8$ мкм энергия импульсов излучения падала до уровня порядка 1 мкДж.

Использование отпаянной газонаполненной ОА-ячейки для калибровки ПГС

Испытания комбинированного ПГС проведены при использовании отпаянной газонаполненной ОА-ячейки (*Ref*) (см. рисунок 4.1) путем записи спектров поглощения определенных ЛС, заполняющих ячейку [A13]. Газонаполненная ОА-ячейка имеет прежнюю структуру (см. рисунок 3.5), только в данном случае использованы окна из ZnSe без просветления. Состав газовой смеси для заполнения ОА-ячейки (см. таблицу 4.1) выбирался с таким расчетом, чтобы спектры поглощения различных ЛС не перекрывали друг друга, а были хорошо разрешены и равномерно заполняли спектральный диапазон $\lambda = 2,5...11$ мкм.

Информация о спектрах поглощения газовых примесей взята из базы спектральных данных NIST [115].

Таблица 4.1 – Состав газовой смеси, заполняющей отпаянную газонаполненную ОА *Ref*-ячейку

Газовая примесь	Химическая формула	Содержание, %	Положение характерных пиков поглощения, мкм [115]
1 Метан	CH ₄	10	3,32
2 Закись азота	N ₂ O	5	2,87; 3,88; 4,47; 7,67
3 Ацетон	CH ₃ -CO-CH ₃	6	3,37; 5,75; 7,30; 8,22
4 Тетрафторметан	CF ₄	0,25	7,795
5 Гексафторид серы	SF ₆	0,25	10,55
6 Азот	N ₂	78,5	–

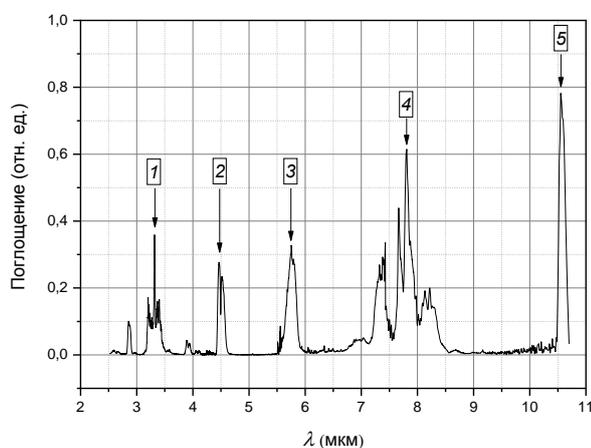


Рисунок 4.5 – Экспериментальная запись спектра поглощения газовой смеси в диапазоне $\lambda = 2,5 \dots 10,8$ мкм, полученная с помощью комбинированного ПГС и отпаянной газонаполненной ОА-ячейки (из нашей работы [A13])

На рисунке 4.5 представлена экспериментальная запись спектра поглощения газовой смеси в отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейке [A13], полученная при непрерывной перестройке длины волны комбинированного ПГС в диапазоне $\lambda_{id} = 2,5 \dots 10,8$ мкм. Полное время записи спектра поглощения составило ~ 10 мин. На этой экспериментальной записи можно выделить несколько отдельных характерных пиков поглощения (помечены цифрами от 1 до 5), по которым можно проводить проверку перестроечной характеристики ПГС-1 и ПГС-2:

- 1) $\lambda_1 = 3,32$ мкм – пик поглощения CH₄;
- 2) $\lambda_2 = 4,47$ мкм – пик поглощения N₂O;
- 3) $\lambda_3 = 5,75$ мкм – пик поглощения ацетона;
- 4) $\lambda_4 = 7,795$ мкм – пик поглощения CF₄;
- 5) $\lambda_5 = 10,55$ мкм – пик поглощения SF₆.

Отметим, что в диапазон перестройки ПГС-1 ($\lambda_{id} = 2,5 \dots 4,5$ мкм) попадает пик № 1 (метан) и расположенные вокруг него слабые полосы поглощения N_2O . В диапазон перестройки кристалла HGS № 1 ПГС-2 ($\lambda_{id} = 4,2 \dots 5,6$ мкм) попадает сильный пик № 2 (N_2O). Пики поглощения № 3 (ацетон), № 4 (CF_4), № 5 (SF_6) попадают в диапазон перестройки кристалла HGS № 2 ПГС-2 ($\lambda_{id} = 5,6 \dots 10,8$ мкм).

С помощью сигналов поглощения газовой смеси в отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейке предложено производить автоматическую проверку калибровки длины волны излучения комбинированного ПГС путем записи спектра поглощения газовой смеси в *Ref*-ячейке и сравнения положения характерных пиков поглощения газов-маркеров на текущей и контрольной спектрограмме, которая хранится в памяти компьютера [А13].

4.3 Разработка медицинского ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»

В ходе работ по Госконтракту № 16.522.11.2001 (2011–2013 гг.) [168] были разработаны и изготовлены несколько экземпляров лазерного ОА-газоанализатора на основе широкополосного комбинированного ПГС с диапазоном перестройки $\lambda_{id} = 2,5 \dots 10,8$ мкм. Эта экспериментальная модель медицинского ОА-газоанализатора получила название «ЛазерБриз» («*LaserBreeze*»), который начиная с 2013 г. активно используется в Томском государственном университете и различных клиниках г. Томска для экспресс-исследования многокомпонентного состава выдыхаемого человеком воздуха для динамической оценки эффективности лечения различных заболеваний [154–167].

Устройство медицинского ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»

Лазерный ОА-газоанализатор «ЛазерБриз» представляет собой настольный оптико-механический прибор. Принцип действия газоанализатора основан на методе ЛОАС. На рисунке 4.6 представлена упрощенная схема лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз».

Источником излучения является широкополосный комбинированный ПГС, излучающий в спектральном диапазоне $\lambda_{id} = 2,5 \dots 10,8$ мкм. Импульсы излучения ПГС проходят через Ge пластину, делительную пластину из ZnSe, резонансный дифференциальный детектор

ОАД-90, отпаянную газонаполненную ОА-ячейку. Ge пластина установлена под углом Брюстера (в горизонтальной плоскости) и пропускает только холостую волну комбинированного ПГС ($\lambda_{id} = 2,5 \dots 10,8$ мкм), отсекая сигнальную волну ($\lambda_s < 1,8$ мкм). Делительная пластина из ZnSe отщепляет малую часть пучка излучения ПГС на измеритель мощности (пиродетектор *МГ-30*).

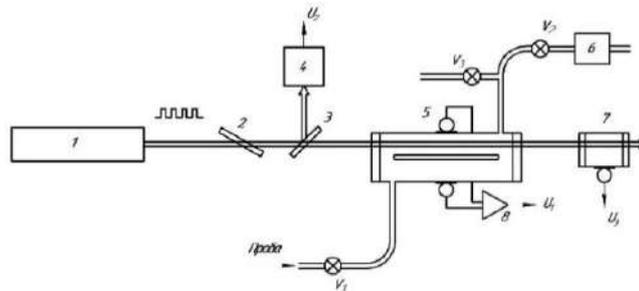


Рисунок 4.6 – Упрощенная схема лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»: 1 – широкополосный комбинированный ПГС; 2 – Ge пластина (спектральный фильтр); 3 – делительная пластина (ZnSe); 4 – измеритель мощности (пиродетектор *МГ-30*); 5 – резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*; 6 – воздушный насос; 7 – отпаянная газонаполненная ОА-ячейка (*Ref*); 8 – дифференциальный усилитель ОАД; V_1 – V_3 – клапаны

Резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90* регистрирует сигналы поглощения анализируемой газовой смеси. На детекторе под углом Брюстера установлены окна из ZnSe, обеспечивающие минимальные оптические потери для горизонтальной поляризации излучения в спектральном диапазоне $\lambda = 2 \dots 12$ мкм. Нормировка сигналов поглощения в детекторе *ОАД-90* производится по мощности излучения ПГС. Отпаянная газонаполненная ОА *Ref*-ячейка, заполненная газовой смесью с примесью нескольких газов-маркеров, регистрирует характерные пики поглощения (см. рисунок 4.5) на определенных длинах волн излучения (λ_{id}) комбинированного ПГС. На техническое решение по структуре данного ОА-газоанализатора на основе широкополосного комбинированного ПГС получен патент [А40].

Внешний вид и структура одного из первых экземпляров лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» (2013 г.) представлены в Приложении Б.1. Все узлы и блоки газоанализатора смонтированы в металлическом корпусе, который представляет собой двухъярусную конструкцию со съемным кожухом. Габаритные размеры лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» составляют не более $520 \times 500 \times 300$ мм, масса не превышает 28 кг. В дальнейшем внешний вид ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» был модернизирован [196].

Основными составными частями ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» являются:

- 1) Оптический блок.
- 2) Устройство пробоподготовки.
- 3) Электронный блок управления.

Предусмотрены следующие основные режимы работы ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»:

1) **Режим «Скан»:** в этом режиме длина волны излучения широкополосного комбинированного ПГС плавно перестраивается в спектральном диапазоне $\lambda_{id} = 2,5 \dots 10,8$ мкм; при этом микрофоны резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* регистрируют сигналы поглощения исследуемой газовой смеси, заполняющей детектор;

2) **Режим «Мониторинг»:** в этом режиме производится непрерывная регистрация поглощения определенной газовой примеси из списка контролируемых ЛС; длина волны излучения (λ_{id}) комбинированного ПГС фиксирована и устанавливается на центр характерного пика поглощения исследуемого газа-маркера, насос обеспечивает непрерывную прокачку анализируемой пробы воздуха через измерительный детектор *ОАД-90*;

3) **Режим «Калибровка»:** в этом режиме производится калибровка отклика ОА-газоанализатора на поглощение тестовой газовой смеси с известной концентрацией исследуемого газа-маркера из списка контролируемых ЛС; калибровка отклика ОА-газоанализатора проводится на определенной длине волны (λ_{id}), совпадающей с пиком поглощения исследуемого газа-маркера; длина волны (λ_{id}) определяется предварительно путем записи фрагмента спектра поглощения газа-маркера (режим «Скан») в окрестности пика поглощения данного ЛС.

Оптический блок

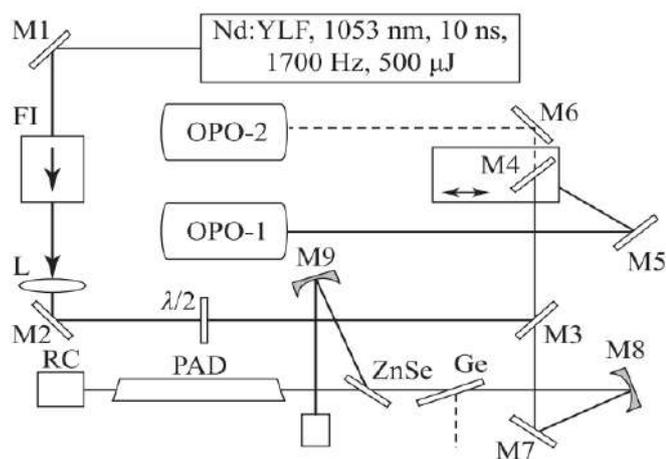


Рисунок 4.7 – Схема Оптического блока ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»: *M1–M9* – зеркала; *FI* – изолятор Фарадея; *L* – линза; $\lambda/2$ – полуволновая пластина; *OPO-1* – блок ПГС-1; *OPO-2* – блок ПГС-2; *PAD* – резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*; *RC* – отпаянная газонаполненная ОА-ячейка (*Ref*) (из нашей работы [А10])

Оптический блок объединяет все оптические элементы, входящие в состав лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз», которые смонтированы на жесткой металлической плите сотовой конструкции. На рисунке 4.7 представлена принципиальная схема Оптического блока,

в состав которого входят: Nd:YLF лазер накачки ($\lambda_p = 1,053$ мкм), параметрические генераторы света ПГС-1 (ОРО-1) и ПГС-2 (ОРО-2), селектор каналов, измерительный детектор ОАД-90, измеритель мощности, отпаянная газонаполненная ОА-ячейка (*Ref*), элементы оптического тракта (линзы, зеркала и др.). Импульсы излучения ПГС-1 ($\lambda_{id} = 2,5 \dots 4,5$ мкм) или ПГС-2 ($\lambda_{id} = 4,2 \dots 10,8$ мкм) направляются в блок детекторов (дифференциальный детектор ОАД-90 + газонаполненная ОА-ячейка), малая часть излучения отщепляется на измеритель мощности (пиродетектор МГ-30). Для удобства юстировки оптической схемы использована вспомогательная лазерная указка.

На рисунке Б.1.2 (Приложение Б.1) представлен внешний вид и схема расположения узлов Оптического блока. Высота распространения оптических лучей над плоскостью плиты равна 60 (30) мм. Габаритные размеры Оптического блока составляют не более $470 \times 380 \times 130$ мм, масса не более 14 кг. В целях защиты от вибраций Оптический блок установлен на днище корпуса на четырех эластичных амортизаторах, расположенных по углам оптической плиты.

Измерение концентрации газа-маркера

Оптическая схема лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» (см. рисунок 4.6) соответствует оптической схеме ОА-газоанализатора с делительным зеркалом и нормировкой сигналов поглощения в резонансном дифференциальном детекторе ОАД-90 по мощности излучения лазера. В этом случае отношение измеряемых сигналов (U_1/U_{PM}) на низшей резонансной частоте f_1 дифференциального детектора ОАД-90 в приближении слабого поглощения (при $\tau_1 \ll 1$) записывается в виде:

$$\frac{U_1}{U_{PM}} = \frac{(1 - R_{bs})}{R_{bs}} \cdot T_w \cdot \frac{S_1(f_1)}{S_{PM}(f_1, \lambda_i)} \cdot n_g \cdot \sigma_g(\lambda_i) \cdot l_1, \quad (4.1)$$

где R_{bs} – отражение делительной пластины;

T_w – пропускание оптических окон ОАД;

$S_1(f_1)$ и $S_{PM}(f_1)$ – чувствительность (отклик) резонансного дифференциального ОАД и измерителя мощности на резонансной частоте ОАД f_1 , соответственно;

n_g – концентрация тестового газа-маркера в измерительном ОАД;

$\sigma_g(\lambda_i)$ – сечение поглощения исследуемого газа на длине волны λ_i ;

l_1 – длина резонансного дифференциального ОАД.

Из выражения (4.1) определяем требуемую концентрацию n_g тестового газа (j), заполняющего ОАД:

$$n_g = C_g(f_1, \lambda_i) \cdot \frac{U_1}{U_{PM}}, \quad (4.2)$$

$$C_g(f_1, \lambda_i) = \left[\frac{S_{PM}(f_1)}{S_1(f_1)} \cdot \frac{R_{bs}}{T_w \cdot (1 - R_{bs}) \cdot \sigma_g(\lambda_i) \cdot l_1} \right] \quad (4.3)$$

где $C_g(f_1, \lambda_i)$ – калибровочный коэффициент ОА-газоанализатора по поверочному газу-маркеру на длине волны λ_i и низшей резонансной частоте f_1 дифференциального детектора *ОАД-90*, имеющий размерность [атм] или [ppm].

Для калибровки отклика ОА-газоанализатора были экспериментально измерены значения калибровочных коэффициентов $C_g(f_1, \lambda_i)$ каждого из 24 газов-маркеров на определенных длинах волн λ_i (попадающих на пики поглощения выбранного газа-маркера) и резонансной частоте f_1 детектора *ОАД-90* (1750...1780 Гц) путем заполнения детектора газовой смесью с известной концентрацией исследуемого газа (n_g).

4.4 Разработка новой системы сбора и осушения проб выдоха пациентов

Варианты осушения проб выдыхаемого воздуха

При записи спектров поглощения различных ЛС в среднем ИК диапазоне основным ограничивающим (мешающим) фактором в определенных спектральных интервалах является поглощение паров воды. На рисунке 4.8 представлен экспериментально записанный спектр поглощения комнатного воздуха при нормальных условиях (относительная влажность ~46 %). Пары H_2O имеют сильную широкую полосу поглощения в спектральном интервале 5...7,6 мкм и более слабую полосу поглощения в спектральном интервале 2,6...2,8 мкм. На длине волны $\lambda \approx 4,2...4,3$ мкм также видна полоса поглощения атмосферного CO_2 . Очевидно, что поглощение паров H_2O будет накладываться на полосы поглощения других газов-маркеров, расположенных в указанных спектральных интервалах, и маскировать их. Поэтому при проведении анализа проб выдыхаемого воздуха необходимо значительно осушать пробы выдоха для исключения влияния поглощения паров воды.

Для измерения поглощения паров воды в наших экспериментах была выбрана фиксированная длина волны комбинированного ПГС $\lambda_{id} = 2,8$ мкм, где находится один из пиков

поглощения паров воды. На этой длине волны средняя выходная мощность комбинированного ПГС составляла $P_0 \approx 20$ мВт при частоте следования импульсов $f_{\text{PRF}} = 1750$ Гц (низшая резонансная частота f_1 дифференциального детектора *ОАД-90*).

Были испытаны различные экспериментальные устройства для осушки газовых проб в режиме продувки (см. рисунок 4.9) [A23], которые могли быть использованы в составе медицинского лазерного ОА-газоанализатора.

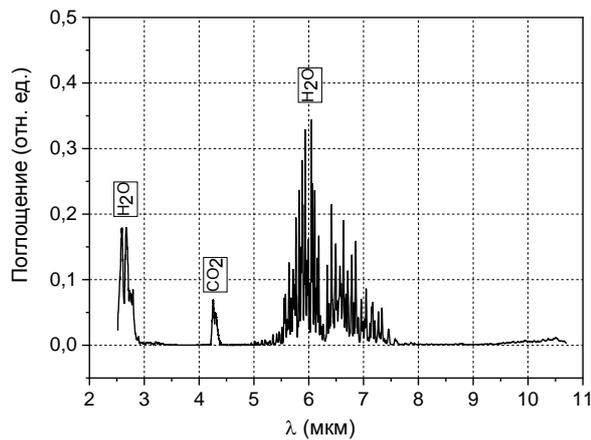


Рисунок 4.8 – Спектр поглощения комнатного воздуха при температуре 22 °С, относительная влажность 46 %

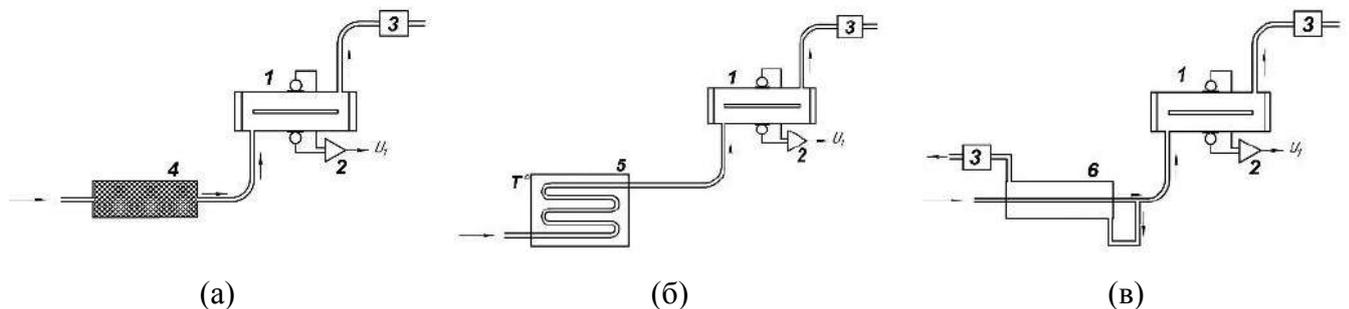


Рисунок 4.9 – Экспериментальные схемы газового тракта ОА-газоанализатора для осушки проб выдыхаемого воздуха: (а) – использование цеолитового адсорбера; (б) – использование змеевидного охладителя; (в) – использование мембранного осушителя; 1 – резонансный дифференциальный ОАД; 2 – дифференциальный усилитель; 3 – воздушный насос; 4 – цеолитовый адсорбер (сменный картридж); 5 – змеевидный охладитель с элементом Пельтье; 6 – мембранный осушитель (*Perma Pure LLC* [197])

Первым был испытан **адсорбционный осушитель** (см. рисунок 4.9.а). Он был выполнен по типу сменного картриджа в виде двух полых цилиндрических тонкостенных трубок из нержавеющей стали ($\text{Ø}35 \times 350$ мм), соединенных последовательно шлангом и заполненных гранулами цеолита. Этот осушитель подключался шлангом к входному штуцеру измерительного детектора *ОАД-90*. Воздушный насос обеспечивал слабый поток комнатного воздуха через данный осушитель и далее через детектор *ОАД-90* со скоростью $\sim 0,1$ л/мин. В ходе эксперимента с адсорбционным осушителем относительная влажность комнатного воздуха (~ 50 %) после прохождения через адсорбционный осушитель уменьшилась примерно в 2 раза.

Достигнутый уровень осушения оказался явно недостаточен для использования в медицинском ОА-газоанализаторе [A10].

Вторым был испытан **осушитель воздуха со змеевидным медным охладителем** (см. рисунок 4.9.б), термически изолированный поролоном. Температура змеевидного охладителя была снижена до -9°C с помощью элемента Пельтье. Воздушный насос обеспечивал поток воздуха через охладитель и детектор *ОАД-90* со скоростью $\sim 0,1$ л/мин. Выдыхаемый воздух предварительно собирали в пластиковый пакет (~ 3 л) при относительной влажности 100 %, а затем продували его через змеевидный охладитель и детектор *ОАД-90*. При использовании этого змеевидного охладителя экспериментально зарегистрировано снижение интенсивности поглощения паров воды в выдыхаемом воздухе примерно в 2 раза. Через $\sim 10\dots 15$ мин непрерывной продувки влажного воздуха внутренний объем змеевидного охладителя практически полностью заполнялся инеем и требовал регенерации охладителя путем его нагрева с продувкой воздухом и просушкой.

Третьим был испытан **мембранный осушитель** на основе трубок из материала *Nafion* (модель *PD-50 T-72*, *Perma Pure LLC* [197]) (см. рисунок 4.9.в). Особенностью мембраны *Nafion* является высокая проницаемость молекул H_2O , что позволяет удалять их из воздуха, прокачиваемого через пакет нафионовых трубок. При использовании мембранного осушителя необходимо обеспечить поток сухого газа, который продувается через внешнюю рубашку мембранного осушителя и удаляет прошедшие через мембрану *Nafion* молекулы H_2O . Для этого можно использовать сухой сжатый воздух из баллона высокого давления. В нашем эксперименте была использована одна из рекомендованных производителем схем подключения мембранного осушителя, в которой в качестве продувочного сухого газа используется часть потока осушенного воздуха, уже прошедшая через мембранный осушитель (см. рисунок 4.9.в) [197]. Расход осушенного воздуха через ОАД составлял $\sim 0,1$ л/мин. Выдох пациента также предварительно собирали в пластиковый пакет (~ 3 л). В данном эксперименте с мембранным осушителем зарегистрировано снижение интенсивности поглощения паров воды в выдыхаемом воздухе примерно в 2 раза.

Схема новой системы сбора и осушения проб выдыхаемого воздуха

Результаты описанных выше экспериментов по осушке пробы выдыхаемого воздуха с использованием различных типов осушителей воздуха оказались неудовлетворительными. Поэтому для сбора и осушения проб выдыхаемого воздуха предложена и испытана новая методика (см. рисунок 4.10) [A23], которая включает следующие операции:

1) выдыхаемый воздух предварительно собирается в одноразовый пластиковый пакет для отбора проб (см. рисунки 4.10.а; 4.11.а);

2) пакет с пробой выдоха помещается в морозильную камеру на определенное время, где влага в пробе выдоха вымораживается непосредственно в пробоотборном пакете;

3) часть осушенной охлажденной пробы выдоха забирается из пробоотборного пакета с помощью одноразового шприца (см. рисунки 4.10.б; 4.11.б) и переносится в газоанализатор (см. рисунки 4.10.в; 4.11.в).

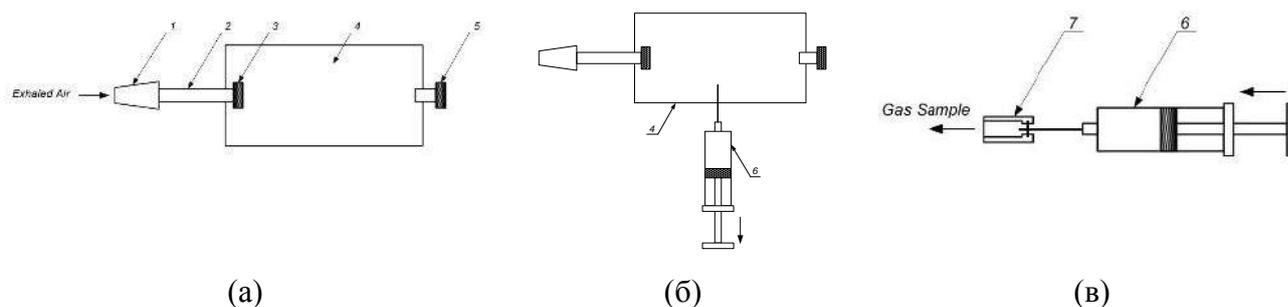


Рисунок 4.10 – Схема процедуры сбора и осушения пробы выдоха для газового анализа (из нашей работы [A23]): (а) – предварительный сбор выдоха в одноразовый пакет для отбора проб; (б) – отбор охлажденной осушенной пробы выдоха из пакета одноразовым шприцем после выдержки в морозильной камере; (в) – ввод осушенной пробы выдоха в газовый тракт ОА-газоанализатора; 1 – мундштук с крышкой; 2 – соединительная трубка; 3 – выпускной клапан; 4 – пластиковый пакет для сбора проб; 5 – выпускной клапан; 6 – шприц с иглой; 7 – пробка с мембраной для инъекций (*in-stopper*)

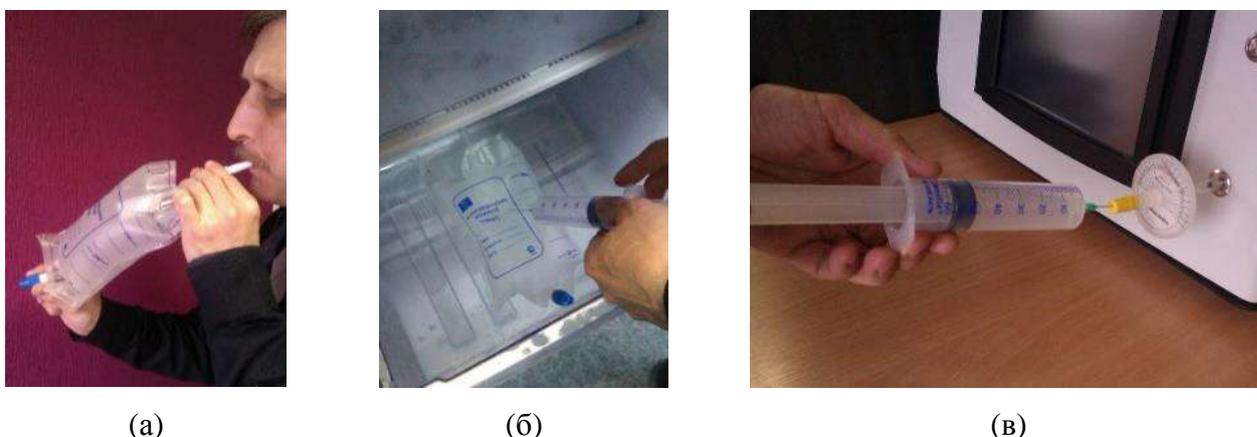


Рисунок 4.11 – Иллюстрация процедуры сбора и подготовки пробы выдоха к анализу [A23]: (а) – сбор пробы выдоха в одноразовый пластиковый пакет; (б) – отбор шприцем пробы охлажденного в морозильнике осушенного выдоха из пакета; (в) – ввод осушенной пробы выдоха в газоанализатор с помощью шприца

Для дальнейших оценок принимаем, что выдыхаемый воздух имеет 100 % относительную влажность (точка росы) при температуре около 25 °С. На рисунке 4.12 представлена расчетная зависимость $H(T)$ содержания водяного пара в воздухе от температуры при 100 % относительной влажности (точка росы) и нормальном давлении, нормированная на аналогичную величину H_0 при температуре 25 °С. Зависимость отношения $H(T)/H_0$ основана на данных из калькулятора влажности [198]. Видно, что содержание влаги в пробе выдоха при

снижении температуры от 25 °С до –10 °С падает в ~10 раз. При дальнейшем снижении температуры до –45 °С содержание влаги в пробе выдыхаемого воздуха упадет уже в ~200 раз.

Отметим, что в работе [199] образец выдыхаемого воздуха охлаждался до температуры –60 °С с помощью специально разработанной криогенной системы. Авторы работы [199] утверждают, что им удалось снизить содержание водяного пара в анализируемой пробе выдыхаемого воздуха в 2500 раз. Здесь следует отметить, что при такой низкой температуре некоторые исследуемые газовые примеси в охлажденной пробе выдыхаемого воздуха также могут быть выморожены (например, H_2O_2 , NO_2 и др.).

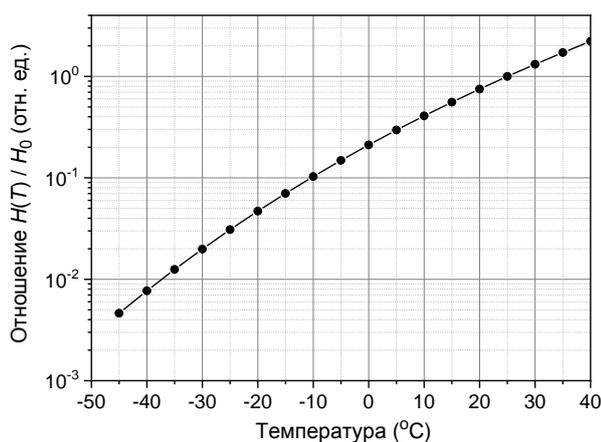


Рисунок 4.12 – Зависимость отношения $H(T)/H_0$ от температуры [A23]; H_0 – абсолютная 100 % влажность воздуха (точка росы) при температуре 25 °С и нормальном давлении (по данным из [198])

Экспериментальное измерение влажности пробы выдыхаемого воздуха

Проведен эксперимент по вымораживанию влаги из пробы выдоха непосредственно в пакете для отбора проб [A23]. Для сбора выдыхаемого воздуха обычно используют тедларовые (*Tedlar*) пакеты с мембраной для инъекций (импортные, достаточно дорогие), обеспечивающие сохранение исходной концентрации ЛС в течение нескольких дней. Мы выбрали более дешевый способ с использованием расходных материалов российского производства. В качестве пакета для отбора проб выдоха использован стандартный одноразовый пластиковый стерильный мочеприемник (750 мл), который снабжен мундштуком с колпачком, соединительной трубкой, впускным и выпускным клапанами (см. рисунок 4.11.а).

В ходе эксперимента доброволец выдыхал воздух через мундштук до полного надувания пакета для отбора проб (750 мл) (см. рисунок 4.11.а), после чего на мундштук надевался колпачок. Впускной и выпускной клапаны пакета не позволяли собранному в пакете воздуху покинуть его в течение ~30...60 мин. Время забора пробы и фамилия пациента были отмечены на пакете маркером. Затем пакет с пробой выдоха был помещен в морозильную камеру на

10 мин при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. За это время влага в охлажденной пробе выдоха вымерзла на стенках пакета в виде кристаллов льда, что было отмечено визуально [A23].

После выдержки пакета с пробой выдоха в морозильнике часть охлажденной пробы была взята с помощью одноразового шприца (50 мл) через стенку пакета (см. рисунок 4.11.б) и введена в газовый тракт ОА-газоанализатора через стандартную заглушку с мембраной для инъекций *in-stopper* (см. рисунок 4.11.в). Отметим, что внутренний объем измерительного дифференциального детектора *ОАД-90* (~18 мл) примерно в 3 раза меньше, чем объем шприца (50 мл). После выполнения этих операций использованные одноразовый пакет для отбора проб (мочеприемник) и одноразовый шприц с иглой следует утилизировать.

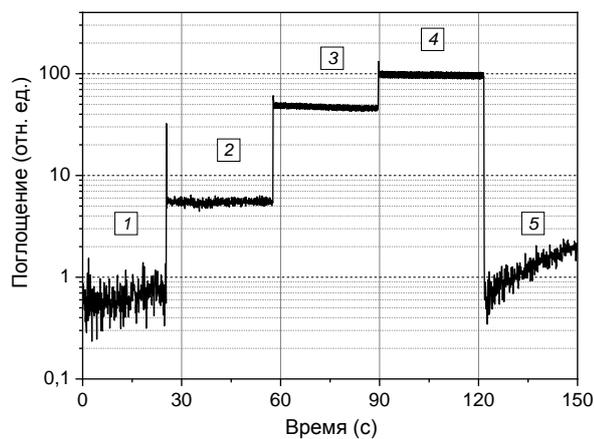


Рисунок 4.13 – Экспериментальный график измерения интенсивности поглощения паров воды в воздухе при заполнении детектора *ОАД-90* различными газовыми смесями: 1, 5 – сжатый сухой воздух (из баллона); 2 – проба выдоха после процедуры вымораживания влаги в пакете для отбора проб ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 мин); 3 – комнатный воздух; 4 – выдыхаемый воздух без процедуры осушения (100 % относительная влажность) (из нашей работы [A23])

На рисунке 4.13 представлены результаты измерений интенсивности поглощения паров воды в воздухе с разным уровнем влажности, полученные с помощью разработанного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» [A23]. Комбинированный ПГС работал на длине волны $\lambda_{\text{д}} = 2,8\text{ мкм}$. Измерения проводились путем регистрации интенсивности поглощения паров H_2O в детекторе *ОАД-90* в режиме реального времени с длительностью записи фрагментов ~30 с при последовательном увеличении влажности анализируемых проб воздуха:

- индексами 1 и 5 на графике (см. рисунок 4.13) отмечены фрагменты записей при заполнении детектора *ОАД-90* чистым сухим сжатым воздухом из баллона высокого давления промышленного производства, относительная влажность которого согласно спецификации не превышает 1 %;

- индексом 2 на графике отмечен фрагмент записи, когда детектор *ОАД-90* заполнен пробой выдыхаемого воздуха, вымороженной в пробоотборном пакете (см. рисунок 4.11.б) и введенной в ОАД с помощью шприца (см. рисунок 4.11.в);

- индексом 3 на графике отмечен фрагмент записи при заполнении детектора *ОАД-90* комнатным воздухом (температура 22 °С, относительная влажность ~46 %);

- индексом 4 на графике отмечен фрагмент записи при заполнении детектора *ОАД-90* выдыхаемым воздухом без какой-либо осушки (относительная влажность 100 %).

Все фрагменты на графике (см. рисунок 4.13) нормированы по фрагменту 4 к шкале измерения 100 отн. ед. (или 100 % относительной влажности). Таким образом, единицей измерения по вертикальной оси графика на рисунке 4.13 можно считать значение относительной влажности (%) анализируемых проб воздуха при комнатной температуре.

Как видно из рисунка 4.13, фрагмент 1 показал относительную влажность воздуха менее 1 %, что соответствует данным из спецификации для сжатого воздуха промышленного производства. Относительная влажность осушенного образца выдыхаемого воздуха (фрагмент 2) составила ~5 %, что соответствует расчетному значению остаточного содержания влаги в пробе выдоха при –18 °С (см. рисунок 4.12). Фрагмент 3 (воздух в помещении) показал хорошее совпадение с показаниями комнатного термогигрометра (относительная влажность ~46 %).

Последний фрагмент 5 (сухой сжатый воздух) имеет тенденцию к увеличению поглощения водяного пара с течением времени. Это связано с тем, что фрагмент 5 был записан после заполнения детектора *ОАД-90* выдыхаемым воздухом со 100 % относительной влажностью. В результате на стенках ОАД и шлангах адсорбировалось некоторое количество выдыхаемой влаги, которая со временем начала десорбироваться и способствовать увеличению поглощения сухого воздуха внутри ОАД. После длительной продувки детектора *ОАД-90* сухим сжатым воздухом в течение 15...20 мин этот эффект исчез.

С помощью бытового морозильника, использованного в проведенных экспериментах по вымораживанию влаги в анализируемой пробе выдоха, была достигнута минимальная температура –27 °С. Согласно графика на рисунке 4.12, при этой температуре содержание влаги в выдыхаемом воздухе должно уменьшиться в ~50 раз по сравнению с исходным уровнем. Использование специального морозильника с температурой до –45 °С и ниже позволит снизить содержание водяного пара в охлажденной пробе выдоха не менее чем в 200 раз по сравнению с исходным уровнем (см. рисунок 4.12) и довести уровень влажности в пробе до показателей промышленного сухого сжатого воздуха (см. фрагмент 1 на рисунке 4.13). Отметим, что в лаборатории или медицинской клинике для глубокого охлаждения образцов выдыхаемого воздуха можно использовать, например, низкотемпературный морозильник *Arctiko ULUF 15* (минимальная температура –90 °С) или другое подобное оборудование.

На техническое решение по системе сбора и осушения проб выдоха для проведения анализа состава газовой смеси с помощью ОА-газоанализатора получен патент [А41].

Разработка газового тракта лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»

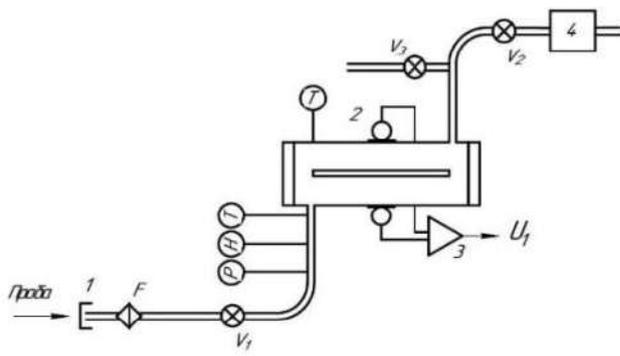
Разработан газовый тракт лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» для описанного выше способа введения охлажденной осушенной пробы выдоха с помощью шприца [А23]. В состав газового тракта входят (см. рисунок 4.14.а): бактериальный фильтр, заглушка с мембраной для инъекций (*in-stopper*), датчики давления, влажности и температуры, измерительный детектор ОАД-90, воздушный насос, электромагнитные клапаны, шланги, и проч.

На входном штуцере газового тракта ОА-газоанализатора установлен многоразовый бактериальный фильтр *F* (модель *Midisart 2000, Sartorius AG*) (см. рисунок 4.14.б), предназначенный для улавливания частиц пыли и аэрозолей и обеззараживания пробы выдоха. Стерилизацию многоразовых фильтров проводят автоклавированием при температуре 120 °С в течение 30 мин; фильтр выдерживает до 25 циклов автоклавирования.

На входе фильтра герметично установлена стандартная заглушка с мембраной для инъекций (*in-stopper*). Воздушный насос обеспечивает вакуумную откачку всего газового тракта, а также прокачку воздуха через измерительный детектор ОАД-90 (при снятой заглушке *in-stopper*). Датчики давления (*P*), влажности (*H*) и температуры (*T*) измеряют параметры анализируемых проб воздуха в режиме реального времени. Электромагнитные клапаны (V_1 , V_2 , V_3) позволяют переключаться между различными режимами вакуумной откачки, продувки и прокачки газового тракта воздухом.

Режим вакуумной откачки

Для вакуумной откачки газового тракта (см. рисунок 4.14.а) на входной штуцер бактериального фильтра *F* должна быть герметично установлена заглушка *I* с мембраной для инъекций (см. рисунок 4.14.б), воздушный насос *4* должен быть включен, клапаны V_1 и V_2 открыты, клапан V_3 закрыт. При этом осуществляется вакуумная откачка всего газового тракта газоанализатора до остаточного давления ~0,5 бар (проверено экспериментально). При работе в медицинской клинике для более глубокой вакуумной откачки газового тракта можно дополнительно временно присоединить центральную вакуумную систему к выходу открытого клапана V_3 , что позволит откачать газовый тракт ОА-газоанализатора до остаточного давления ~0,1 бар и ниже.

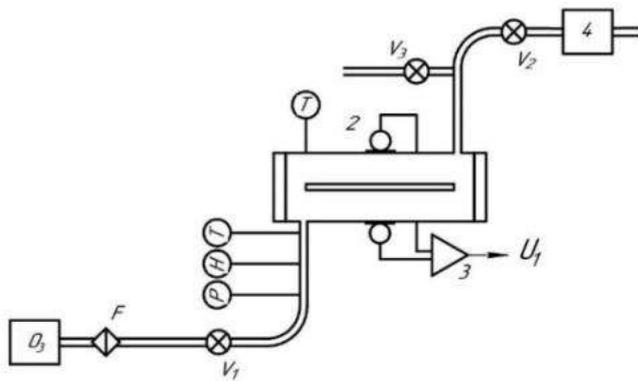


(a)



(б)

Рисунок 4.14 – (а) – Схема газового тракта ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» [A23]: 1 – заглушка с мембраной для инъекций; 2 – детектор ОАД-90; 3 – дифференциальный усилитель; 4 – воздушный насос; F – бактериальный фильтр; V₁, V₂, V₃ – клапаны; P – датчик давления; H – датчик влажности; T – датчик температуры; (б) – Установка бактериального фильтра и заглушки для инъекций (*in-stopper*) на входной штуцер ОА-газоанализатора



(a)



(б)

Рисунок 4.15 – (а) – Схема стерилизации газового тракта лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» с помощью потока озона [A23]: O₃ – озонатор «Гроза»; остальные обозначения – как на рисунке 5.15; (б) – Иллюстрация процедуры стерилизации газового тракта ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»

Режим ввода газовой пробы

Для ввода осушенной пробы выдоха в газоанализатор с помощью шприца (см. рисунок 4.11.в) необходимо, чтобы заглушка 1 с мембраной для инъекций была герметично установлена на входном штуцере бактериального фильтра F (см. рисунок 4.14), газовый тракт предварительно откачан до остаточного давления ~0,5 бар и ниже. После чего воздушный насос 4 выключается, клапан V₂ закрывается, клапан V₁ открыт. Иглу шприца, заполненного осушенной пробой выдоха (50 мл), вводят в мембрану заглушки 1, осушенная проба выдоха из шприца заполняет предварительно откачанный внутренний объем газового тракта (включая детектор ОАД-90), при этом поршень шприца смещается вперед примерно наполовину шкалы, что обусловлено разницей давлений (проверено экспериментально), а давление внутри газового тракта становится равным атмосферному (1 бар). После этого открывается клапан V₃, оператор нажимает на поршень шприца, и оставшаяся в шприце порция пробы выдоха (~50 % от

начального объема) принудительно продувается по газовому тракту, включая детектор *ОАД-90*, и выходит наружу через открытый клапан V_3 , затем клапаны V_1 и V_3 закрываются. В результате все клапаны газового тракта ОА-газоанализатора закрыты, воздушный насос выключен, а измерительный детектор *ОАД-90* заполнен осушенной пробой выдоха при атмосферном давлении. Датчики температуры, влажности и давления измеряют соответствующие параметры анализируемой пробы выдоха, которые отображаются на мониторе ОА-газоанализатора.

Режим прокачки воздухом

Для прокачки газового тракта воздухом (см. рисунок 4.14.а) необходимо снять с входного штуцера бактериального фильтра *F* заглушку с мембраной для инъекций *I*, включить воздушный насос *4*, клапаны V_1 и V_2 открыть, а клапан V_3 закрыть.

Стерилизация газового тракта потоком озона

Для стерилизации газового тракта ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» предложено использовать метод газовой стерилизации с помощью озона. Схема процедуры стерилизации газового тракта представлена на рисунке 4.15.а. В качестве источника озона использован бытовой озонатор (модель «Гроза», ТУ 3468-015-20907995-2009, Россия), который подключен шлангом к входному штуцеру бактериального фильтра (см. рисунок 4.15.б). Заглушка с мембраной для инъекций (*in-stopper*) должна быть снята, клапаны V_1 и V_3 открыты.

Озонатор «Гроза» (см. рисунок 4.15.б) имеет встроенный воздушный насос и реле времени; производительность озона составляет не менее 300 мг/ч. После включения озонатора «Гроза» на определенное время воздух с примесью озона начинает поступать через бактериальный фильтр в газовый тракт ОА-газоанализатора (см. рисунок 4.15.а), включая измерительный детектор *ОАД-90*, и выходит наружу через открытый клапан V_3 . Продолжительность процедуры стерилизации составляет ~10...15 мин. В результате все внутренние части газового тракта ОА-газоанализатора, контактирующие с пробой выдоха пациента, обрабатываются потоком озона и стерилизуются.

Дополнительные бактериологические исследования газового тракта ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» после процедуры стерилизации озоном не проводились. Отметим, что для повышения химической стойкости газового тракта ОА-газоанализатора к агрессивному воздействию озона в процессе стерилизации измерительный детектор *ОАД-90* и различные соединительные элементы могут быть выполнены из нержавеющей стали, а шланги – из тефлона.

4.5 Исследование спектров поглощения различных газов

В список регистрируемых лазерным ОА-газоанализатором «ЛазерБриз» летучих соединений (ЛС) в спектральном диапазоне $\lambda = 2,5 \dots 10,8$ мкм попадают как минимум 24 ЛС (доступные на момент проведения испытаний в 2013 г.), которые перечислены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Список контролируемых летучих соединений

1 Аммиак (NH_3)	9 Диоксид углерода (изотоп $^{13}\text{CO}_2$)	17 Пентан (C_5H_{12})
2 Ацетилен (C_2H_2)	10 Дихлорметан (CH_2Cl_2)	18 Пропан (C_3H_8)
3 Ацетон ($\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$)	11 Закись азота (N_2O)	19 Тетрафторметан (хладон-14) (CF_4)
4 Бутан (C_4H_{10})	12 Метан (CH_4)	20 Этан (C_2H_6)
5 Гексафторид серы (SF_6)	13 Монооксид азота (NO)	21 Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
6 Двоокись азота (NO_2)	14 Монооксид углерода (CO)	22 Этилацетат ($\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5$)
7 Двоокись серы (SO_2)	15 Муравьиная кислота (HCOOH)	23 Этилен (C_2H_4)
8 Диоксид углерода (CO_2)	16 Пары воды (H_2O)	24 Хлороформ (CHCl_3)

В Приложении Б.2 представлены экспериментальные записи спектров поглощения различных газов (24 ЛС), выполненные с помощью ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» в спектральном диапазоне 2,5...10,8 мкм. Проведены исследования спектров поглощения многокомпонентных газовых смесей.

Исследование спектра поглощения воздуха

На рисунке 4.8 представлен спектр поглощения комнатного воздуха, записанный в режиме «Скан» разработанным ОА-газоанализатором «ЛазерБриз». Спектр поглощения воздуха содержит две сильные полосы поглощения паров воды (на $\lambda = 2,6 \dots 2,8$ мкм и $\lambda = 5 \dots 7,5$ мкм), а также сильную полосу поглощения CO_2 ($\lambda = 4,2 \dots 4,3$ мкм). Температура воздуха в комнате по показаниям термогигрометра составляла 22 °С, относительная влажность 46 %. Пересчет с помощью калькулятора влажности [198] показал, что концентрация паров воды в воздухе в этом случае составляла 8,95 г/м³, или около 11 140 ppm.

Концентрация CO_2 в чистом воздухе известна и составляет около 330...350 ppm (2013 г.). В спектральной области $\lambda = 3,2 \dots 3,3$ мкм виден слабый сигнал, который можно отнести к поглощению углеводородов. Других примесей на записанном участке спектра поглощения воздуха не обнаружено.

Исследование спектра поглощения многокомпонентной газовой смеси

На рисунке 4.16 представлен экспериментальный спектр поглощения многокомпонентной газовой смеси, записанный с помощью лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» в режиме «Скан». В состав многокомпонентной газовой смеси входят следующие вещества:

- | | |
|---|---|
| 1) 1000 ppm H ₂ O | (пики поглощения на $\lambda = 2,6$ мкм; 2,8 мкм; полоса 5,5...7,5 мкм [108, 115]); |
| 2) 2500 ppm C ₂ H ₂ | (пики поглощения на $\lambda = 3,02$ мкм; 3,07 мкм) |
| 3) 750 ppm CH ₄ | (пики поглощения на $\lambda = 3,32$ мкм; 7,65 мкм); |
| 4) 1000 ppm CO ₂ | (пики поглощения на $\lambda = 4,23$ мкм; 4,28 мкм); |
| 5) 5000 ppm N ₂ O | (пики поглощения на $\lambda = 4,47$ мкм; 7,68 мкм); |
| 6) 250 ppm NO ₂ | (пик поглощения на $\lambda = 6,24$ мкм); |
| 7) 25 ppm CF ₄ | (пик поглощения на $\lambda = 7,795$ мкм); |
| 8) 2000 ppm CHCl ₃ | (пик поглощения на $\lambda = 8,2$ мкм); |
| 9) 250 ppm NH ₃ | (пик поглощения на $\lambda = 10,35$ мкм; 10,75 мкм); |
| 10) 25 ppm SF ₆ | (пик поглощения на $\lambda = 10,55$ мкм); |
| 11) остальное – азот особой чистоты (1 сорт; ГОСТ 9293-74). | |

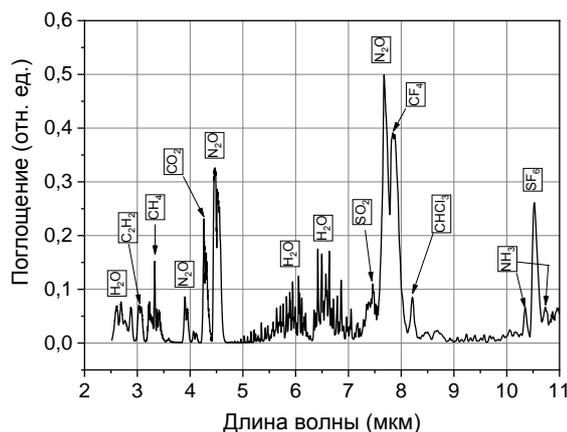


Рисунок 4.16 – Экспериментальный спектр поглощения многокомпонентной газовой смеси

Как видно из рисунка 4.16, все пики поглощения, характерные для входящих в состав многокомпонентной газовой смеси веществ, хорошо различимы. Спектр поглощения паров воды занимает центральную часть записи в интервале $\lambda = 5...7,5$ мкм. В этой области поглощение паров воды маскирует спектр поглощения NO₂ с пиком на $\lambda = 6,24$ мкм, который также можно детектировать в видимом диапазоне на $\lambda = 447$ нм (см. работу [74]).

В спектральной области $\lambda = 2,5...5$ мкм (слева от широкой полосы поглощения паров H₂O) на записи спектров можно видеть пики поглощения следующих веществ:

- паров воды (H₂O): $\lambda = 2,6$ и 2,8 мкм;
- ацетилена (C₂H₂): $\lambda = 3,03$ мкм;
- метана (CH₄): $\lambda = 3,32$ мкм;

- углекислого газа (CO_2): $\lambda = 4,23$ мкм;
- закиси азота (N_2O): $\lambda = 3,9$ мкм; $4,47$ мкм.

В спектральной области $\lambda = 7 \dots 11$ мкм (справа от широкой полосы поглощения паров H_2O) на записи спектров расположены пики поглощения следующих веществ:

- диоксида серы (SO_2): $\lambda = 7,46$ мкм;
- закиси азота (N_2O): $\lambda = 7,68$ мкм;
- тетрафторметана (CF_4): $\lambda = 7,795$ мкм;
- хлороформа (CHCl_3): $\lambda = 8,2$ мкм;
- аммиака (NH_3): $\lambda = 10,35$ мкм; $10,75$ мкм;
- гексафторида серы (SF_6): $\lambda = 10,55$ мкм.

Из рисунка 4.16 видно, что наиболее близко друг к другу расположены пики поглощения N_2O ($\lambda = 7,68$ мкм) и CF_4 ($\lambda = 7,795$ мкм), а также NH_3 ($\lambda = 10,35$ мкм; $10,75$ мкм) и SF_6 ($\lambda = 10,55$ мкм). Однако структура указанных пиков поглощения хорошо разрешена, расстояние между центрами пиков больше, чем полусумма ширин каждого из пиков в указанной паре ЛС. Поэтому коэффициент селективности для выбранных пар близкорасположенных пиков поглощения ЛС составляет величину более 0,95.

Калибровка отклика ОА-газоанализатора на поглощение различных газов

Калибровка отклика лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» проведена отдельно для каждого из исследованных 24 веществ. При этом использовались бинарные поверочные газовые смеси на основе чистого азота с примесью целевого ЛС с известной концентрацией. Результаты калибровки отклика одного из образцов ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» на поглощение различных ЛС представлены в Приложении Б.3 с указанием оптимальных длин волн и концентрации ЛС в составе использованных поверочных газовых смесей.

Определение относительной погрешности и достоверности измерений

Измерение концентрации ЛС и определение относительной погрешности измерений проводилось с помощью бинарных поверочных газовых смесей, содержащих примесь целевого ЛС с известной концентрацией. Для каждого ЛС после калибровки отклика ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» проводилась серия из 5 последовательных измерений, после чего по результатам измерений вычислялось среднее значение измеренной концентрации ЛС и среднеквадратичное отклонение. Результаты измерения концентраций ЛС, определения доверительных границ случайной и систематической погрешности, а также относительной погрешности измерений

представлены в Приложении Б.4. Методика оценки погрешности прямых измерений приведена в Приложении Б.5.

Относительная погрешность измерения концентрации различных ЛС составляет от 3,5 % до ~26 %. Таким образом, для данного средства измерения медицинского назначения определен класс точности – 30. Этот параметр занесен в эксплуатационные документы лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз».

В Приложении Б.4 для каждого из исследованных ЛС приведены границы доверительного интервала случайной погрешности измерений. Все измеренные концентрации укладываются в рамки приведенных границ доверительного интервала. Достоверность определения всех ЛС составляет не менее 0,95.

Определение концентрационной чувствительности

Определение концентрационной чувствительности лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» проведено с использованием поверочной газовой смеси $N_2 + 10 \text{ ppm } CF_4$. Выбор тетрафторметана обусловлен следующими причинами:

- коэффициент поглощения CF_4 на длине волны $\lambda = 7,795 \text{ мкм}$ по данным спектральной базы данных HITRAN [108] равен $k_{CF_4} \approx 1400 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$, что является самым высоким значением из списка регистрируемых веществ;

- на длине волны $\lambda = 7,795 \text{ мкм}$ остаточное поглощение атмосферных газов (пары воды, CO_2) при осушении пробы имеет незначительный уровень (см. рисунок 4.17.а, где слева от пика поглощения CF_4 расположена широкая полоса поглощения паров воды);

- на длине волны $\lambda = 7,795 \text{ мкм}$ ПГС-2 имеет устойчивую генерацию с требуемым уровнем средней мощности излучения.

Измерения концентрационной чувствительности лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» (см. рисунок 4.17.б) проведено в режиме «Мониторинг» с функцией «Вычитание фона». Как видно из графика на рисунке 4.17.б, после продувки измерительного детектора ОАД-90 сухим чистым сжатым воздухом уровень эквивалентного фонового сигнала на длине волны $\lambda = 7,795 \text{ мкм}$ (кривая 1, начало графика) составил ~30...40 ppb CF_4 . При включении режима «Вычитание фона» кривая 1 на графике с вычитанием фона опустилась до уровня ~0,7...1 ppb CF_4 (кривая 2). После продувки измерительного детектора ОАД-90 поверочной газовой смесью ($N_2 + 10 \text{ ppm } CF_4$) отклик ОА-газоанализатора (кривая 3) поднялся до уровня 10 ppb CF_4 , подтверждая правильность калибровки газоанализатора.

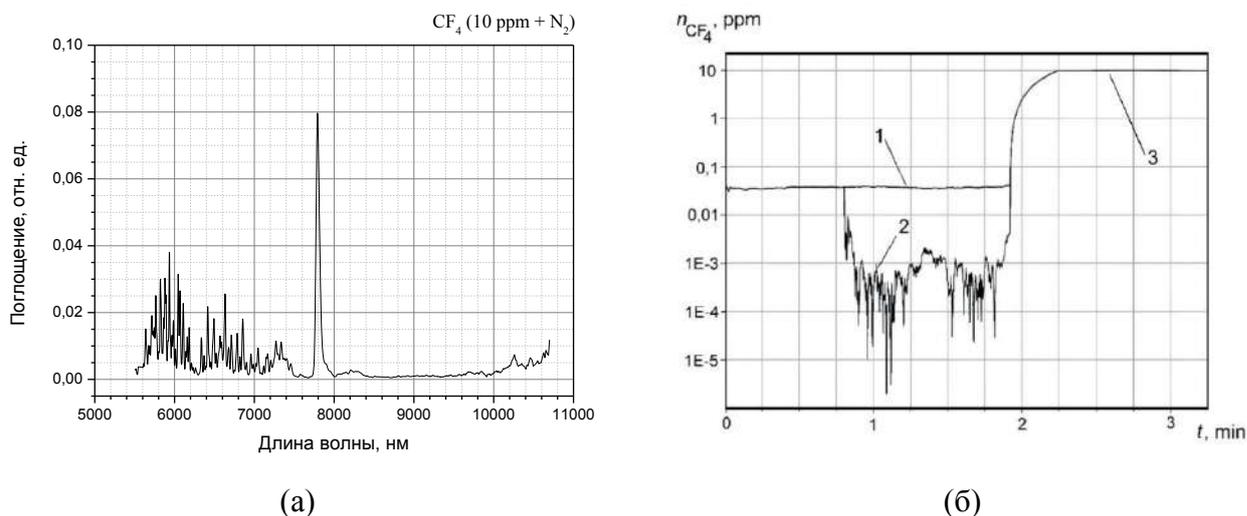


Рисунок 4.17 – (а) – Экспериментально записанный спектр поглощения CF₄ (хладон-14);
 (б) – Процедура измерения концентрационной чувствительности лазерного
 ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» по поглощению CF₄ на длине волны $\lambda = 7,795$ мкм

4.6 Заключение

В настоящей главе описаны результаты разработки и исследования лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» на основе широкополосного перестраиваемого ПГС и резонансного дифференциального ОАД. Этот ОА-газоанализатор предназначен для использования в медицине для экспресс-диагностики проб выдоха пациентов, страдающих различными хроническими заболеваниями. На техническое решение по построению ОА-газоанализатора с широкополосным перестраиваемым ПГС получен патент [А40].

В составе ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» использован комбинированный ПГС с непрерывной перестройкой длины волны излучения в спектральном диапазоне $\lambda_{id} = 2,5 \dots 10,8$ мкм (разработка Д.Б. Колкера; 2011–2013 гг.). В состав комбинированного ПГС входят два отдельных ПГС на основе MgO:PPLN «fan-out» структуры (ПГС-1) и нелинейных кристаллов HgGa₂S₄ (ПГС-2), перестраиваемых в различных спектральных диапазонах, при оптической накачке от одного Nd:YLF лазера ($\lambda_p = 1,053$ мкм) с модуляцией добротности.

С помощью разработанного лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» в спектральном диапазоне $\lambda = 2,5 \dots 10,8$ мкм записаны и исследованы спектры поглощения 24 различных газов-маркеров. Проведена калибровка отклика ОА-газоанализатора на каждый из исследованных газов-маркеров на определенных длинах волн излучения комбинированного ПГС, совпадающих

с характерными пиками поглощения этих газов. По результатам проведенных экспериментов определены относительные погрешности измерений и достоверность полученных результатов по измерению поглощения исследованных газов-маркеров. Относительная погрешность измерения концентрации различных ЛС составила от 3,5 % до 26 %. Определен класс точности средства измерения медицинского назначения – 30. Достоверность определения всех ЛС составила не менее 0,95. Экспериментально определена пороговая чувствительность разработанного ОА-газоанализатора по поглощению CF_4 на длине волны $\lambda = 7,795$ мкм. В режиме измерений с вычитанием фона уровень остаточного фоновый сигнала (отклика) лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» оказался эквивалентен фоновой концентрации ~ 1 ppb CF_4 .

Разработана, испытана и запатентована новая система сбора и осушения образцов выдоха пациента, которая основана на вымораживании влаги в морозильнике непосредственно в пробоотборном пакете, не требует помещения специального оборудования в ОА-газоанализатор, что делает ее универсальной. Эксперименты с отбором пробы реального выдыхаемого воздуха, вымораживанием влаги в морозильной камере и измерением остаточной влажности с помощью ОА-газоанализатора показали полное совпадение с расчетными параметрами. Предложено стерилизовать внутренние поверхности газового тракта лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» путем продувки воздуха с примесью озона (в течение 10...15 мин).

Начиная с 2013 г. один из образцов лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» активно используется для исследования проб выдыхаемого воздуха, взятых у добровольцев (здоровых людей) и пациентов медицинских клиник г. Томска, страдающих различными хроническими заболеваниями. Эти исследования проводятся в Томском государственном университете и продолжаются в настоящее время (см. работы [154–167]).

Краткие выводы к главе 4

1) Разработан лазерный ОА-газоанализатор «ЛазерБриз» на основе широкополосного перестраиваемого ПГС и резонансного дифференциального детектора ОАД-90, предназначенный для использования в медицине для экспресс-диагностики проб выдоха пациентов, страдающих различными хроническими заболеваниями. В качестве источника

излучения в составе лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» использован комбинированный ПГС с непрерывной перестройкой длины волны излучения в спектральном диапазоне $\lambda_{id} = 2,5 \dots 10,8$ мкм.

2) Предложено использовать отпаянную газонаполненную ОА-ячейку для проверки калибровки длины волны излучения перестраиваемого комбинированного ПГС в диапазоне $\lambda = 2,5 \dots 10,8$ мкм по положению характерных пиков поглощения определенных газов-маркеров, заполняющих отпаянную газонаполненную ОА-ячейку.

3) Исследованы спектры поглощения 24 различных газов-маркеров. Проведена калибровка отклика ОА-газоанализатора на каждый из исследованных газов-маркеров на определенных длинах волн излучения комбинированного ПГС, совпадающих с характерными пиками поглощения этих газов.

4) Измерена пороговая чувствительность ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» по поглощению CF_4 на длине волны $\lambda = 7,795$ мкм, которая составила ~ 1 ppb CF_4 (в режиме измерений с вычитанием фона).

5) Разработана, испытана и запатентована новая система сбора и осушения образцов выдоха пациента для лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз». Система сбора и осушения проб выдоха основана на вымораживании влаги непосредственно в пробоотборном пакете, не требует помещения специального оборудования в ОА-газоанализатор, что делает ее универсальной. Предложено стерилизовать внутренние поверхности газового тракта лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» путем продувки через него воздуха с примесью озона (в течение 10...15 мин).

6) С помощью разработанного лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» проводятся исследования проб выдыхаемого воздуха, взятых у добровольцев (здоровых людей) и пациентов медицинских клиник г. Томска, страдающих различными хроническими заболеваниями.

Глава 5.

РАЗРАБОТКА АЭРОМОБИЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА МЕТАНА

5.1 Введение

В настоящее время при выполнении геолого-геофизических работ широко используются различные методы дистанционного зондирования Земли с применением беспилотных летательных аппаратов (БПЛА). При проведении поисковых работ с целью обнаружения потенциальных месторождений нефти и природного газа используют различные косвенные методы, такие как аэромагнитная съемка, гамма-спектрометрия и др. [200, 201]. Перспективным дополнением к традиционным методам поиска является прямое измерение концентрации CH_4 в приземном слое атмосферы над обследуемой территорией, поскольку природный газ (~90 % метан) под естественным давлением просачивается через грунт к поверхности Земли. Средняя фоновая концентрация CH_4 в атмосфере составляет ~1,9 ppm [202, 203]. Заметное превышение фонового значения концентрации метана в воздухе на местности может (по совокупности) указывать на местоположение потенциального месторождения нефти или газа.

В этой связи актуальной становится задача построения высокочувствительного сенсора метана с малыми габаритами, массой и энергопотреблением, который можно будет установить на БПЛА [204] для проведения измерения фоновой концентрации CH_4 в приземном слое атмосферы над обширными территориями в режиме реального времени. Основным параметром пригодности такого сенсора метана является его пороговая чувствительность, которая должна обеспечивать уверенную регистрацию средней фоновой концентрации CH_4 в воздухе (от ~2 ppm и выше) с соотношением (сигнал/шум) не менее $(S/N) = 10 \dots 20$.

Метан имеет две сильные полосы поглощения, расположенные в спектральных областях вблизи $\lambda_1 \approx 3,3$ мкм и $\lambda_2 \approx 7,7$ мкм [108, 115] (см. рисунок 5.1.а), а также слабую полосу поглощения вблизи $\lambda_3 \approx 1,65$ мкм (обертон полосы поглощения на $\lambda_1 \approx 3,3$ мкм). Различные группы исследователей в мире используют все три полосы поглощения CH_4 для построения лазерных газоанализаторов метана [11, 44, 52, 73, 77, 81, 205–209], в том числе для размещения на БПЛА и самолетах [210–220].

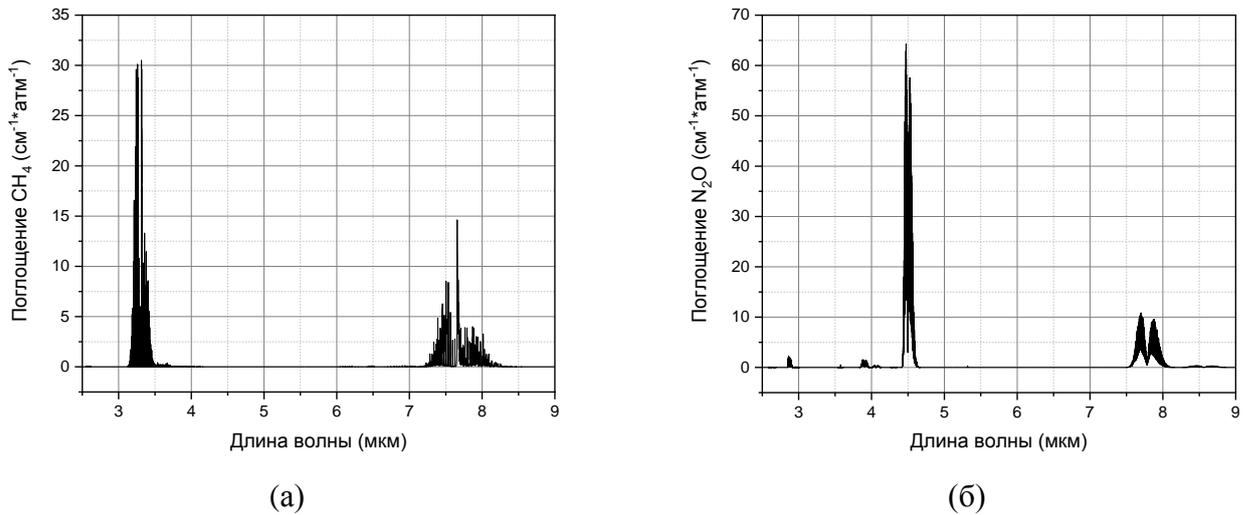


Рисунок 5.1 – Спектры поглощения CH_4 (а) и N_2O (б) в диапазоне 2,5...9 мкм (НІТRAN [108])

В настоящей главе описаны исследования ОА-газоанализатора метана на длине волны 7,7 мкм. Целью этих исследований является разработка высокочувствительного автомобильного ОА-сенсора метана с малыми габаритами, массой и энергопотреблением для проведения геолого-геофизических работ в полевых условиях. Исследования проведены в сотрудничестве с компанией ООО «СканАэро» (г. Новосибирск), Новосибирским государственным университетом (совместная «Лаборатория квантово-оптических технологий» ИЛФ СО РАН и НГУ).

5.2 Исследование ОА-газоанализатора метана на длине волны 7,7 мкм

В настоящем разделе рассмотрен вариант построения ОА-газоанализатора метана на длине волны $\lambda \approx 7,7$ мкм (см. наши работы [A21, A25]). В качестве источника излучения использован одномодовый (DFB) квантово-каскадный лазер (ККЛ). Применение ККЛ в составе ОА-газоанализаторов позволяет создавать достаточно компактные приборы на разных длинах волн, совпадающих с характерными пиками поглощения исследуемых газов-маркеров [21].

Оптическая схема лазерного ОА-газоанализатора метана на основе ККЛ

Исследования проведены на стендовой экспериментальной установке, схема которой показана на рисунке 5.2. Основными элементами исследуемого ОА-газоанализатора метана являются квантово-каскадный лазер, резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*, отпаянная газонаполненная ОА-ячейка (*Ref*), пиродетектор (модель *МГ-30*).

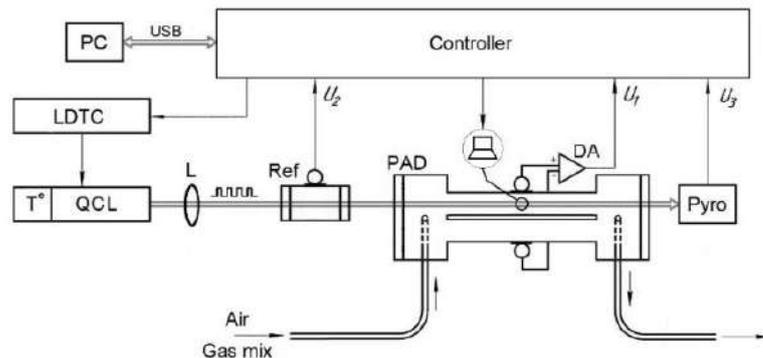
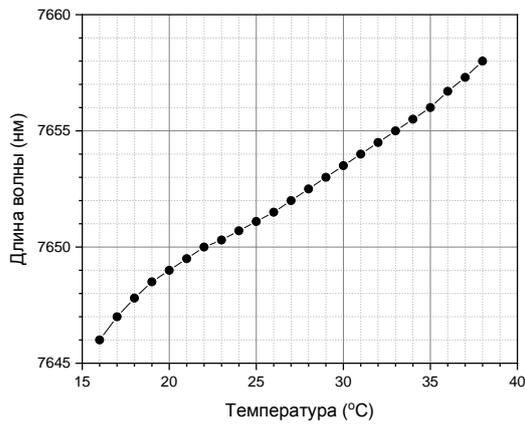


Рисунок 5.2 – Схема экспериментальной установки: *PC* – компьютер; *LDTC* – контроллер управления лазерным диодом и температурой (модель *ITC4002QCL*, *Thorlabs*); *T°* – термостат лазера; *QCL* – квантово-каскадный лазер (модель *QD7500CM1*, *Thorlabs*); *L* – асферическая линза ($f = 5,95$ мм); *Ref* – отпаянная газонаполненная ОА-ячейка; *PAD* – резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*; *Pyro* – пиродетектор (модель *МГ-30*); *DA* – дифференциальный усилитель (из нашей работы [A21])

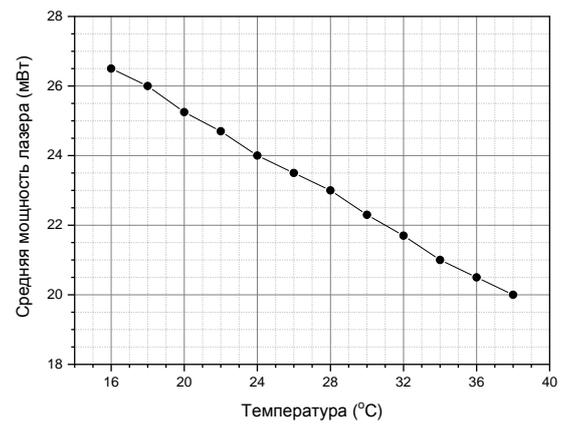
Квантово-каскадный лазер ($\lambda \approx 7,7$ мкм) работает в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов f_{PRF} , равной низшей резонансной частоте дифференциального детектора *ОАД-90* ($f_1 \approx 1750 \dots 1780$ Гц). Длина волны излучения ККЛ зависит от его рабочей температуры, которая поддерживается с помощью термостата лазера. Управление током и температурой ККЛ производится с помощью контроллера (модель *ITC4002QCL*, *Thorlabs*).

Пучок излучения ККЛ проходит последовательно через короткофокусную асферическую линзу (*L*), отпаянную газонаполненную ОА-ячейку (*Ref*), резонансный дифференциальный ОАД (*PAD*) и падает на пиродетектор (*Pyro*). Реализована условная оптическая схема *Ref-PAD-Pyro*. Диаметр пучка излучения лазера после прохождения через линзу составляет ~ 3 мм. Длина волны излучения ККЛ настраивается на максимум полосы поглощения метана вблизи $\lambda \approx 7,65$ мкм (см. рисунок 5.1.а). Регистрация, обработка и отображение экспериментальных данных производится на компьютере с помощью управляющей программы «*ILPA*».

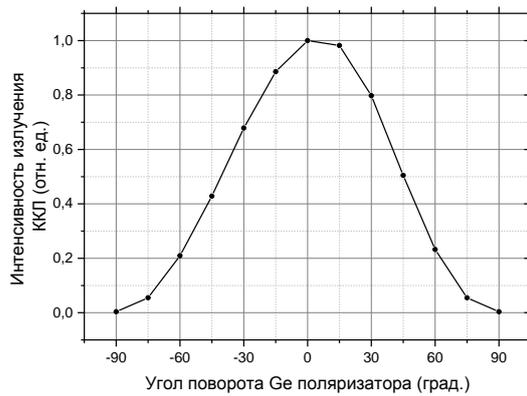
Для детектирования поглощения метана использован **квантово-каскадный лазер** модели *QD7500CM1* (*Thorlabs, Inc.*) ($\lambda \approx 7,5 \dots 7,7$ мкм). ККЛ первоначально был установлен в серийном блоке со стабилизацией температуры (тип *C-Mount*; модель *LDMC20/M*, *Thorlabs*). Для измерения параметров излучения ККЛ использованы измеритель мощности *ИМО-2Н*, измеритель длин волн *Angstrom WS IR-III*, камера *Pyrocam IV*.



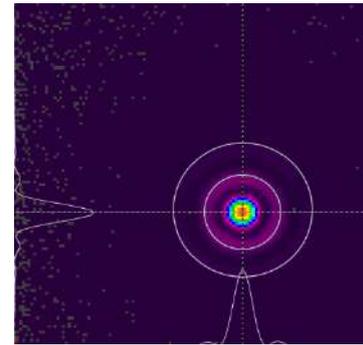
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 5.3 – Параметры излучения исследуемого образца ККЛ *QD7500CM1*: (а, б) – Зависимости длины волны и средней мощности излучения ККЛ от рабочей температуры лазера в импульсно-периодическом режиме работы (1800 Гц; рабочий цикл 50 %; ток 180/60 мА); (в) – Зависимость интенсивности излучения ККЛ от угла поворота Ge поляризатора; (г) – Поперечная структура пучка излучения ККЛ

Средняя мощность генерации ККЛ в непрерывном режиме (*CW*) (температура 25 °С, ток 200 мА) достигает $P_0 \approx 40$ мВт; диапазон перестройки $\sim 1,5$ см⁻¹; ширина спектра излучения – несколько десятков МГц. Распределение интенсивности излучения ККЛ в поперечном сечении пучка близко к одномодовому (см. рисунок 5.3.г), поляризация излучения – линейная (см. рисунок 5.3.в). В импульсно-периодическом режиме ($f_{PRF} = 1800$ Гц; рабочий цикл 50 %; ток $i_{max}/i_{min} = 180/60$ мА) длина волны излучения ККЛ при увеличении температуры излучателя плавно растет (см. рисунок 5.3.а), а средняя мощность излучения ($P_0 \approx 20 \dots 27$ мВт) монотонно падает (см. рисунок 5.3.б) [A21]. Пороговый ток ККЛ составляет ~ 70 мА.

При этом по сравнению с *CW* режимом наблюдается заметное увеличение ширины спектра генерации ККЛ (по показаниям измерителя длин волн *Angstrom WS IR-III*), связанное с изменением тока лазера в ходе формирования импульсов излучения. Так, вблизи рабочей точки ($T_{ККЛ} = 28,2$ °С; $\lambda \approx 7652$ нм) средняя мощность излучения ККЛ в импульсно-периодическом режиме составила $P_0 \approx 24$ мВт, ширина интегрального спектра излучения оценивается величиной $\Delta\nu \approx 0,2 \dots 0,3$ см⁻¹. Такое заметное уширение спектра излучения ККЛ связано с

«чирп-эффектом» из-за ступенчатого изменения тока при работе ККЛ в импульсно-периодическом режиме.

Для попадания длины волны излучения ККЛ в полосу поглощения метана ($\lambda \approx 7,7$ мкм) [108, 115] и обеспечения стабильности уровня поглощения метана и концентрационной калибровки ОА-газоанализатора необходимо установить оптимальную температуру излучателя ККЛ ($T_{\text{ККЛ}}$) по максимуму сигналов поглощения метана. В таком случае оптимальная температура $T_{\text{ККЛ}}$, соответствующая необходимой длине волны излучения, в рабочем режиме должна поддерживаться с помощью термостата лазера.

Блок детекторов включает резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90 (PAD)*, отпаянную газонаполненную ОА-ячейку (*Ref*) и пиродетектор (*Pyro*). Детектор *ОАД-90* предназначен для измерения поглощения исследуемой газовой смеси. Отпаянная газонаполненная ОА-ячейка или пиродетектор используются в разных схемах для нормировки сигналов поглощения метана в резонансном дифференциальном ОАД.

Сначала в экспериментах был использован детектор *ОАД-90*, оборудованный двумя микрофонами *СМЕ-1538*, дифференциальным усилителем, пьезоэлектрическим звуковым излучателем *СРЕ-171* и прозрачными окнами из ZnSe с просветлением на $\lambda_{\text{AR}} = 7,7$ мкм. Низшая резонансная частота данного детектора *ОАД-90* при заполнении воздухом равна $f_1(\text{air}) \approx 1750$ Гц, при заполнении азотом $f_1^*(\text{N}_2) \approx 1780$ Гц.

Отпаянная газонаполненная ОА-ячейка (см. рисунок 3.5) содержит прозрачные окна из ZnSe с просветлением на $\lambda_{\text{AR}} = 7,7$ мкм, заполнена газовой смесью $\text{N}_2 + 1\% \text{CH}_4$ (при нормальных условиях) и герметично отпаяна. Концентрация метана в отпаянной ОА-ячейке (n_2) постоянна.

При использовании предложенной оптической схемы ОА-газоанализатора метана (*Ref-PAD-Pyro*) на основе ККЛ (см. рисунок 5.2) возможны два варианта нормировки сигналов поглощения в измерительном резонансном дифференциальном ОАД (U_1):

- по сигналам пиродетектора U_3 (условная схема *PAD/Pyro*);
- по сигналам отпаянной газонаполненной ОА-ячейки U_2 (условная схема *PAD/Ref*).

При использовании пиродетектора для нормировки сигналов дифференциального ОАД по мощности лазера (схема *PAD/Pyro*) выражение для определения концентрации исследуемого газа-маркера (n_1) можно описать формулами (3.3)–(3.5) (см. раздел 3.3).

При использовании отпаянной газонаполненной ОА-ячейки (*Ref*) для нормировки сигналов резонансного дифференциального ОАД по поглощенной в ОА-ячейке мощности излучения (схема *PAD/Ref*) выражение для определения концентрации исследуемого газа-маркера (n_1) можно записать формулами (3.23)–(3.25) (см. раздел 3.4).

Определение рабочей точки лазера

Учитывая, что длина волны излучения ККЛ зависит от его температуры (см. рисунок 5.3.а), необходимо определить оптимальную рабочую температуру ККЛ, при которой поглощение метана будет максимальным. В качестве элемента, содержащего примесь метана с постоянной концентрацией, использована отпаянная газонаполненная ОА-ячейка (*Ref*).

На рисунке 5.4.а представлен экспериментальный график зависимости отношения (U_2/U_3) электрических сигналов газонаполненной ОА-ячейки и пиродетектора (условная схема *Ref/Pyro*) при изменении температуры ККЛ в диапазоне 10...46 °С с шагом 1 °С, в результате чего длина волны излучения ККЛ дискретно перестраивалась в диапазоне $\lambda \approx 7640...7660$ нм (см. рисунок 5.3.а). В ходе эксперимента частота повторения импульсов ККЛ составляла $f_{PRF} = 1780$ Гц, рабочий цикл 50 %, ток ККЛ 180/60 мА, средняя мощность излучения изменялась в диапазоне $P_0 = 20...27$ мВт (см. рисунок 5.3.б).

Как видно из рисунка 5.4.а, максимальный отклик на пик поглощения метана в газонаполненной ОА-ячейке наблюдался при рабочей температуре ККЛ ~ 28 °С. Справа от основного пика также видны несколько более слабых пиков поглощения метана, которые отображают тонкую структуру полосы поглощения метана вблизи $\lambda \approx 7,65$ мкм (см. рисунок 5.1.а).

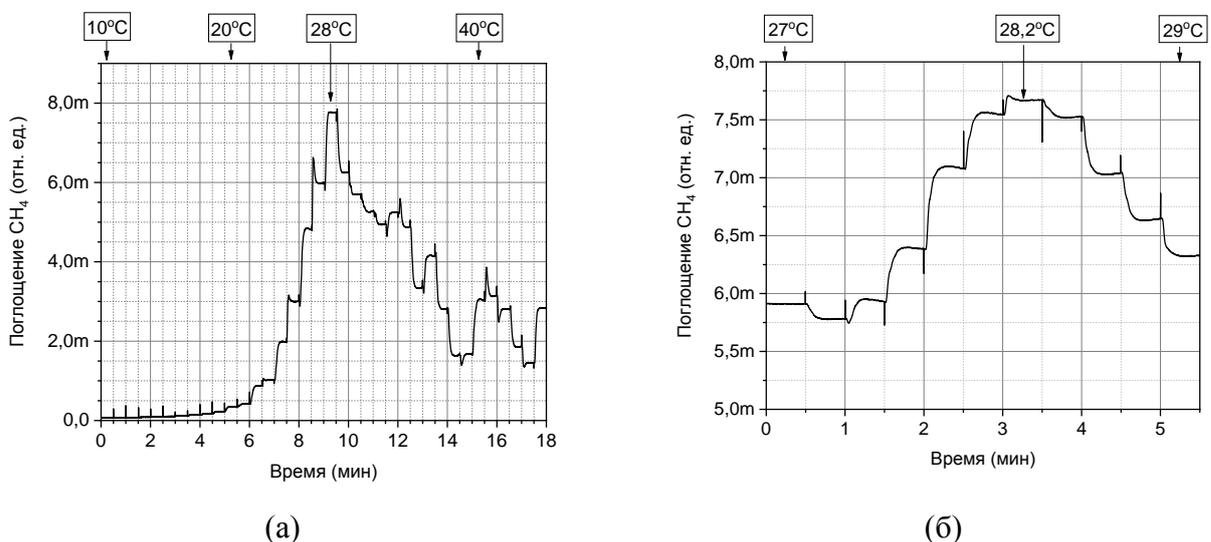


Рисунок 5.4 – Измерение поглощения метана в отпаянной газонаполненной ОА-ячейке (схема *Ref/Pyro*) при ступенчатом изменении температуры ККЛ: (а) – в диапазоне 10...46 °С, шаг 1 °С; (б) – в диапазоне 27...29 °С, шаг 0,2 °С (из нашей работы [A25])

На рисунке 5.4.б показан экспериментальный график нормированного отклика газонаполненной ОА-ячейки вблизи рабочей температуры ККЛ (28 ± 1) °С с шагом 0,2 °С. Остальные условия эксперимента прежние. Как видно из рисунка 5.4.б, в данной

экспериментальной установке оптимальной рабочей температурой ККЛ является значение $T_{\text{ККЛ}} = 28,2 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой наблюдается максимальный уровень поглощения метана в газонаполненной ОА-ячейке.

Отметим, что наличие отпаянной газонаполненной ОА-ячейки и пиродетектора в составе данного ОА-газоанализатора метана (схема *Ref-PAD-Pyro*) дает возможность реализации процедуры самотестирования ОА-газоанализатора и автоматического поиска оптимальной рабочей точки ККЛ по максимуму поглощения метана в газонаполненной ОА-ячейке при сканировании температуры лазера [A21], как показано на рисунке 5.4.а.

Измерение коэффициента поглощения метана

Представляет интерес экспериментальное измерение действующего интегрального коэффициента поглощения метана (k_{CH_4}) в выбранной рабочей точке ККЛ (температура $T_{\text{ККЛ}} = 28,2 \text{ }^\circ\text{C}$; импульсно-периодический режим; длина волны излучения $\lambda = 7652 \text{ нм}$; интегральная ширина спектра излучения $\Delta\nu \approx 0,2 \dots 0,3 \text{ см}^{-1}$). Для этого резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90* был заполнен сначала азотом, а затем тестовой газовой смесью $\text{N}_2 + 0,99 \text{ \% CH}_4$ (в обоих случаях при нормальных условиях). При этом измерялось ослабление мощности излучения ККЛ, проходящего через детектор *ОАД-90* и падающего на пиродетектор (сигнал U_3 на частоте $f_{\text{PRF}} = 1780 \text{ Гц}$, см. рисунок 6.4).

Внутренняя длина детектора *ОАД-90* от одного окна до другого составляет $L_0 = 107,5 \text{ мм}$. При заполнении детектора *ОАД-90* азотом величина сигнала пиродетектора равна $U_3(\text{N}_2) = 309,11 \text{ мВ}$; при заполнении смесью $\text{N}_2 + 0,99 \text{ \% CH}_4$ (при нормальных условиях) $U_3(\text{mix}) = 47,89 \text{ мВ}$. Из соотношения измеренных величин сигналов $[U_3(\text{mix})/U_3(\text{N}_2)]$ определяем интегральный коэффициент поглощения метана в выбранной рабочей точке ККЛ [A21]:

$$k_{\text{CH}_4}(\lambda = 7652 \text{ нм}) \approx 17,52 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}. \quad (5.1)$$

При этом оптическая толщина отпаянной газонаполненной ОА-ячейки составляет величину $\tau_2 \approx 0,21$.

Отметим, что в спектральной базе данных HITRAN [108] (см. рисунок 5.1.а) пик поглощения CH_4 расположен на частоте $\nu = 1306,056 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 7,656 \text{ мкм}$), где коэффициент поглощения метана равен $k_{\text{CH}_4}(\text{HITRAN}) = 14,67 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, что достаточно близко к измеренной нами величине.

Исследование различных методов нормировки сигналов ОАД

Рассмотрим нормировку сигналов поглощения в резонансном дифференциальном детекторе *ОАД-90* по мощности излучения лазера с помощью пиродетектора (схема *PAD/Pyro*) или по поглощенной в отпаянной газонаполненной ОА-ячейке мощности импульсов излучения (схема *PAD/Ref*) в условиях нестабильности длины волны излучения ККЛ. Эти два варианта нормировки сигналов ОАД рассмотрены выше в главе 3.

На рисунке 5.5 (а, б) представлены фрагменты экспериментальных записей измерения концентрации метана при нормировке (*PAD/Pyro*) и (*PAD/Ref*) длительностью по 30 с каждый. Слева на указанных рисунках расположены фрагменты записей эквивалентного фонового сигнала при заполнении измерительного детектора *ОАД-90* азотом; справа – при заполнении детектора *ОАД-90* тестовой газовой смесью $N_2 + 97 \text{ ppm } CH_4$.

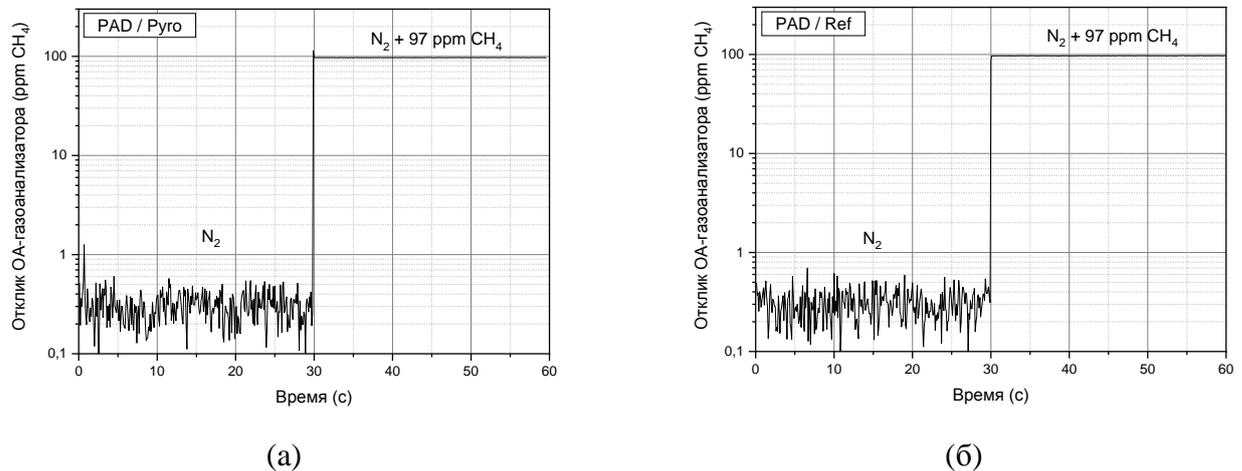


Рисунок 5.5 – Фрагменты экспериментальных записей измерения концентрации метана при различной нормировке сигналов поглощения в детекторе *ОАД-90*: (а) – по сигналам пиродетектора (схема *PAD/Pyro*); (б) – по сигналам ОА-ячейки (схема *PAD/Ref*); использованы азот или газовая смесь $N_2 + 97 \text{ ppm } CH_4$ (из работы [A21])

ККЛ работал в импульсно-периодическом режиме при рабочей температуре $T_{\text{ККЛ}} = 28,2 \text{ } ^\circ\text{C}$; частота повторения импульсов $f_{\text{PRF}} = 1780 \text{ Гц}$; рабочий цикл 50 %; ток 180/60 мА; средняя мощность излучения $P_0 \approx 24 \text{ мВт}$; полоса пропускания $\Delta f = 50 \text{ Гц}$. Калибровка нормированного отклика дифференциального ОАД в обоих случаях проведена по тестовой концентрации метана $n_1 = 97 \text{ ppm } CH_4$.

При нормировке (*PAD/Pyro*) (см. рисунок 5.5.а) среднее значение фонового сигнала при заполнении детектора *ОАД-90* азотом соответствует эквивалентной фоновой концентрации $n_b(\text{Pyro}) = (309 \pm 118) \text{ ppb } CH_4$. При нормировке (*PAD/Ref*) (см. рисунок 5.5.б) $n_b(\text{Ref}) = (307 \pm 105) \text{ ppb } CH_4$. Видно, что оба графика на рисунке 5.5 практически одинаковы. Обработка шумовой дорожки (фрагмент слева) методом «скользящего среднего» при времени

интегрирования 10 с показала, что стандартная дисперсия для обоих указанных графиков составила (1σ) \approx (10...11) ppb CH_4 [A21].

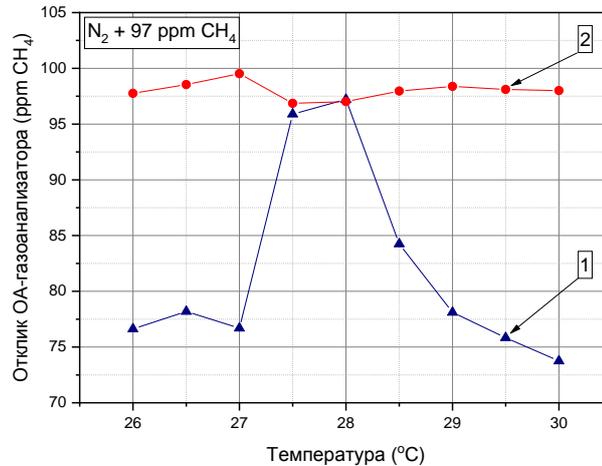


Рисунок 5.6 – Экспериментальное измерение концентрации метана при изменении температуры ККЛ в диапазоне ± 2 °C от оптимальной рабочей точки: 1 – нормировка (*PAD/Pyro*); 2 – нормировка (*PAD/Ref*); дифференциальный детектор *ОАД-90* заполнен газовой смесью $\text{N}_2 + 97 \text{ ppm CH}_4$ (из нашей работы [A21])

Рассмотрим погрешности измерения концентрации метана при перестройке длины волны излучения ККЛ в случае случайного изменения его рабочей температуры. На рисунке 5.6 представлены экспериментальные графики измерения концентрации метана при заполнении детектора *ОАД-90* газовой смесью $\text{N}_2 + 97 \text{ ppm CH}_4$ для разных вариантов нормировки, описанных выше. Рабочая температура ККЛ изменялась на ± 2 °C вокруг оптимального значения $T_{\text{ККЛ}} = 28$ °C с шагом 0,5 °C. Остальные условия такие же, как в предыдущем эксперименте. Кривая 1 на рисунке 5.6 показывает результаты измерения концентрации метана при нормировке (*PAD/Pyro*); кривая 2 соответствует нормировке (*PAD/Ref*).

Как видно из рисунка 5.6, при нормировке (*PAD/Ref*) (кривая 2) изменение рабочей температуры ККЛ в диапазоне ± 2 °C относительно оптимального значения привело к незначительным вариациям величины измеряемой концентрации метана; показания ОА-газоанализатора находятся в узком диапазоне 97...100 ppm CH_4 , что соответствует относительной вариации ~ 3 %. Однако в случае нормировки (*PAD/Pyro*) (кривая 1) на краях указанного температурного диапазона ($T_{\text{ККЛ}} = 26...30$ °C) наблюдается резкое изменение показаний исследуемого ОА-газоанализатора, когда величина измеряемой концентрации метана падает с 97 до $\sim 74...77$ ppm CH_4 (относительная вариация до ~ 25 %) [A21].

Таким образом, данные эксперименты показали, что при указанных выше условиях пороговые значения чувствительности (фоновые сигналы) исследуемой схемы ОА-газоанализатора метана практически одинаковы для нормировки (*PAD/Pyro*) и (*PAD/Ref*). Одной из причин, влияющих на погрешность измерения концентрации исследуемого газа,

является нестабильность длины волны излучения лазера (при случайном изменении рабочей температуры ККЛ).

Как было показано ранее в главе 3, при спонтанной перестройке длины волны излучения лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$) происходит неконтролируемое изменение величины сечения поглощения $[\sigma_g(\lambda_i) \pm \Delta\sigma]$ исследуемого газа. В таком случае нормировка отклика резонансного ОАД по мощности излучения лазера (схема *PAD/Pyro*) дает высокую погрешность измерения концентрации и нарушение концентрационной калибровки ОА-газоанализатора. Однако при использовании отпаянной газонаполненной ОА-ячейки для нормировки отклика резонансного ОАД по сигналам поглощенной в ОА-ячейке мощности излучения (схема *PAD/Ref*) удается минимизировать негативный эффект нестабильности длины волны излучения лазера ($\lambda_i \pm \Delta\lambda$), что было экспериментально показано в наших работах [A14, A21].

Исследование влияния мощности излучения лазера

Рассмотрим влияние средней мощности излучения ККЛ на фоновые значения показаний исследуемого ОА-газоанализатора метана. В дальнейшем при измерении концентрации метана используется только нормировка (*PAD/Ref*).

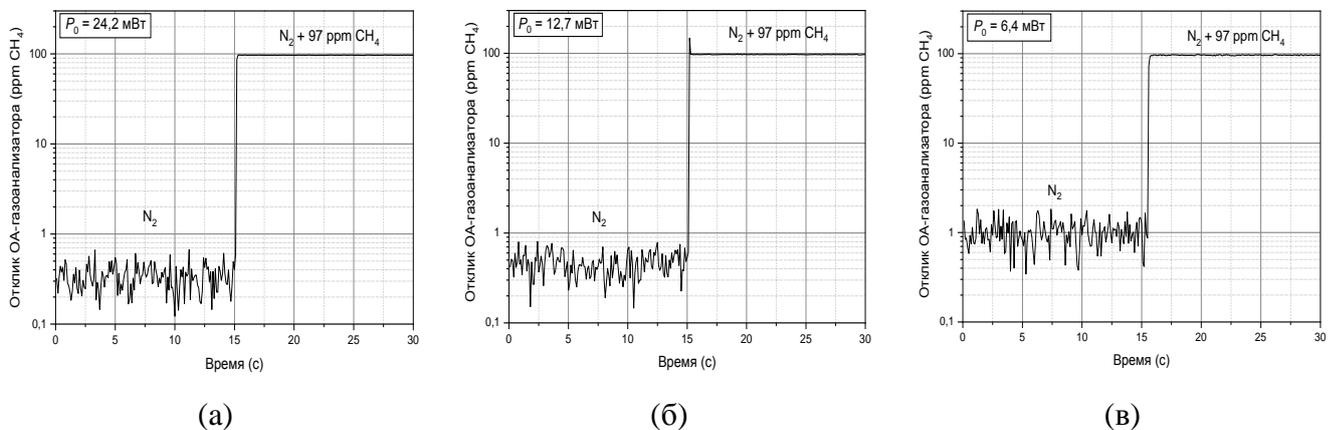


Рисунок 5.7 – Фрагменты экспериментальных записей измерения концентрации метана при различных значениях средней мощности излучения ККЛ: (а) – 24,2 мВт; (б) – 12,7 мВт; (в) – 6,4 мВт; использованы азот или газовая смесь $N_2 + 97 \text{ ppm } CH_4$; нормировка (*PAD/Ref*) (из нашей работы [A21])

На рисунке 5.7 (а–в) представлены экспериментальные записи показаний ОА-газоанализатора при измерении фонового сигнала и известной концентрации метана ($n_1 = 97 \text{ ppm } CH_4$) при различной величине средней мощности излучения ККЛ [A21]:

- а) $P_{01} = 24,2 \text{ мВт}$;
- б) $P_{02} = 12,7 \text{ мВт}$;
- в) $P_{03} = 6,4 \text{ мВт}$.

Эксперименты проведены при заполнении дифференциального детектора *ОАД-90* азотом или тестовой газовой смесью $N_2 + 97 \text{ ppm } CH_4$ при атмосферном давлении и комнатной температуре. Условия проведения экспериментов такие же, как на рисунке 5.5.б.

Для снижения средней мощности излучения ККЛ с помощью управляющей программы «*ILPA*» изменялась длительность импульсов (каждый раз – в 2 раза) при сохранении частоты повторения импульсов ($f_{PRF} = 1780 \text{ Гц}$): вначале рабочий цикл составлял 50 % (мощность $P_{01} = 24,2 \text{ мВт}$), затем – 25 % ($P_{02} = 12,7 \text{ мВт}$), наконец 12,5 % ($P_{03} = 6,4 \text{ мВт}$). Калибровка отклика ОА-газоанализатора проведена по тестовой газовой смеси с концентрацией метана $n_1 = 97 \text{ ppm}$.

Как видно из рисунка 5.7, при средней мощности излучения ККЛ $P_{01} = 24,2 \text{ мВт}$ (а) и заполнении детектора *ОАД-90* азотом средний уровень фонового сигнала ОА-газоанализатора (эквивалентная фоновая концентрация) составляет $n_{b1} \approx 0,3 \text{ ppm } CH_4$.

При уменьшении средней мощности ККЛ до $P_{02} = 12,7 \text{ мВт}$ (б) средний уровень фона немного увеличился до $n_{b2} \approx 0,45 \text{ ppm } CH_4$. Далее при уменьшении средней мощности ККЛ до $P_{03} = 6,4 \text{ мВт}$ (в) средний уровень фона возрос до $n_{b3} \approx 1 \text{ ppm } CH_4$. Очевидно, что уменьшение средней мощности излучения ККЛ приводит к заметному повышению фонового сигнала и ухудшению пороговой чувствительности исследуемого ОА-газоанализатора метана [A21].

При анализе первичных экспериментальных данных (сигналы U_1, U_2) последнего эксперимента со снижением средней мощности излучения ККЛ было отмечено следующее. При измерении концентрации метана главным определяющим фактором является отношение сигнал/фон (S/B) на выходе дифференциального детектора *ОАД-90* (сигнал U_1). Для всех указанных выше значений средней мощности излучения ККЛ (24,2 – 12,7 – 6,4 мВт) уровень фонового сигнала дифференциального ОАД (сигнал U_{1b}) при заполнении азотом оставался практически постоянным (среднее значение фона $U_{1b} \approx 2 \text{ мкВ}$).

Однако при заполнении дифференциального детектора *ОАД-90* тестовой газовой смесью $N_2 + 97 \text{ ppm } CH_4$ величина измеряемого сигнала ОАД (U_1), обусловленного поглощением метана, дискретно уменьшалась при ступенчатом уменьшении средней мощности излучения ККЛ (~500 – 378 – 165 мкВ соответственно). В результате отношение сигнал/фон (S/B) на выходе дифференциального детектора *ОАД-90* заметно падало с уменьшением средней мощности излучения ККЛ ($U_1 \approx 250 – 190 – 82 \text{ мВ}$ соответственно), что на рисунке 5.7 отражено как повышение среднего уровня фона (эквивалентной фоновой концентрации n_b [ppm]) при заполнении дифференциального детектора *ОАД-90* азотом.

С другой стороны, можно предположить, что увеличение средней мощности ККЛ до $P_0 \approx 50 \text{ мВт}$ и выше может привести к улучшению пороговой чувствительности ОА-газоанализатора метана. Увеличение средней мощности излучения ККЛ в

ОА-газоанализаторе метана целесообразно производить вплоть до начала повышения среднего уровня фонового сигнала (U_{1b}) дифференциального детектора *ОАД-90* при заполнении его азотом. При нахождении данной рабочей точки дальнейшее увеличение мощности излучения ККЛ будет нецелесообразно, поскольку это уже не приведет к увеличению отношения сигнал/фон на выходе дифференциального детектора *ОАД-90*.

5.3 Модернизация резонансного дифференциального детектора *ОАД-90*

Выбор малошумящих микрофонов в дифференциальный детектор *ОАД-90*

В течение 2007–2020 гг. резонансные дифференциальные детекторы *ОАД-90*, используемые в составе лазерных ОА-течейскателей SF_6 (см. наши работы [A14, A15, A22]) на основе волноводного CO_2 лазера с ВЧ накачкой (при средней мощности излучения лазера $P_0 \approx 250...300$ мВт), комплектовались недорогими электретными микрофонами типа *EM-6050*, *WM-61*, *CME-1538* и др., которые обладают отношением (S/N) ≈ 60 дБ (см. таблицу 5.1, поз. 1-3).

Таблица 5.1 – Типы и параметры электретных микрофонов, использованных в составе резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* (из нашей работы [A25])

Тип микрофона	Размеры	Импеданс	Отклик	Отношение сигнал/шум	Производитель
1 CME-1538-100LB	$\varnothing 4 \times 1,5$ мм	2200 Ом	$-(38 \pm 3)$ дБ	Более 58 дБ	CUI Devices
2 EM-6050	$\varnothing 6 \times 5$ мм	2200 Ом	$-(32...44)$ дБ	Более 60 дБ	Soberton Inc.
3 WM-61A	$\varnothing 6 \times 3,4$ мм	2200 Ом	$-(35 \pm 4)$ дБ	Более 62 дБ	Panasonic Corporation
4 НВО0603Н-50/1340	$\varnothing 6 \times 2,7$ мм	2200 Ом	$-(30 \pm 3)$ дБ	76 дБ	BeStar Technologies, Inc.
5 НВО0803А-48/1341	$\varnothing 8 \times 3$ мм	2200 Ом	$-(28 \pm 3)$ дБ	78 дБ	BeStar Technologies, Inc.
6 НВО1003D-46/1342	$\varnothing 9,7 \times 5$ мм	2200 Ом	$-(26 \pm 3)$ дБ	80 дБ	BeStar Technologies, Inc.
7 DOM-3027L-HD-R	$\varnothing 8 \times 3$ мм	2200 Ом	$-(27 \pm 3)$ дБ	77 дБ	PUI Audio, Inc.
8 АОМ-5024L-HD-R	$\varnothing 9,7 \times 5$ мм	2200 Ом	$-(24 \pm 3)$ дБ	80 дБ	PUI Audio, Inc.

Однако при разработке лазерных ОА-газоанализаторов с использованием других источников излучения с другой длиной волны и меньшей средней мощностью излучения (например, ПГС [A20] или ККЛ [A21, A25]) собственные шумы указанных типов микрофонов стали ограничивать пороговую чувствительность разрабатываемых ОА-газоанализаторов.

Поэтому несколько образцов резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* были доработаны для установки и испытания других типов малошумящих электретных микрофонов, обладающих более высоким отношением (S/N) $\approx 76...80$ дБ (см. таблицу 5.1, поз. 4-8). В ходе доработки конструкции детекторов *ОАД-90* были изменены посадочные гнезда для установки новых электретных микрофонов (под $\varnothing 8$ мм и $\varnothing 9,7$ мм), остальные конструктивные параметры детекторов остались без изменений.

Исследование пороговой чувствительности ОА-сенсора метана

Проведены сравнительные исследования пороговой чувствительности разрабатываемого ОА-сенсора метана на основе ККЛ (см. рисунок 5.2) при использовании однотипных измерительных дифференциальных детекторов *ОАД-90*, укомплектованных различными малошумящими электретными микрофонами (см. таблицу 5.1, поз. 4-8). Эксперименты проводились в нормальных лабораторных условиях. В ходе экспериментов один исследуемый детектор *ОАД-90* в оптической схеме ОА-газоанализатора метана последовательно заменялся на другой, укомплектованный другим типом микрофонов.

Для отбора микрофонов использован звуковой калибратор микрофонов (модель *NC-74*), который вырабатывал стандартный звуковой сигнал (частота 1 кГц; звуковое давление 1 Па). Из серии исследуемых микрофонов различных типов (по 6...9 шт. в каждой серии) предварительно были отобраны самые чувствительные образцы, которые затем по 2 шт. были установлены в несколько доработанных резонансных дифференциальных детекторов *ОАД-90*. Для объективной оценки параметров исследуемых микрофонов различных типов измеряемый сигнал (U_1) регистрировался на низшей резонансной частоте (f_1) только с одного из микрофонов дифференциального детектора *ОАД-90*, в этом случае дифференциальный усилитель детектора не использовался.

Для расчета нормированной пороговой чувствительности разрабатываемого ОА-сенсора метана (параметр *NNEA*) необходимо определить ширину полосы пропускания электронной системы регистрации. Экспериментальный отклик электронной системы регистрации («*ИЛРА*») на тестовый сигнал (синус / 1750 Гц / 100 мВ) представлен на рисунке 5.8; полоса пропускания составляет $\Delta f = 20$ Гц (по уровню -3 дБ) (из нашей работы [A25]).

В ходе экспериментов со всеми детекторами *ОАД-90* с различными исследуемыми микрофонами были последовательно записаны по 4 фрагмента откликов на разные газовые смеси длительностью по 30...60 сек каждый. Сначала производилось заполнение детектора *ОАД-90* особо чистым азотом (марка 5.6; степень чистоты – не менее 99,9996 %; примесь CH_4 – не более 1 ppm; примесь влаги – не более 1,5 ppm), затем тестовой газовой смесью

($N_2 + 9,7 \text{ ppm } CH_4$), затем детектор продувался комнатным воздухом, затем производилась продувка детектора воздухом с улицы.

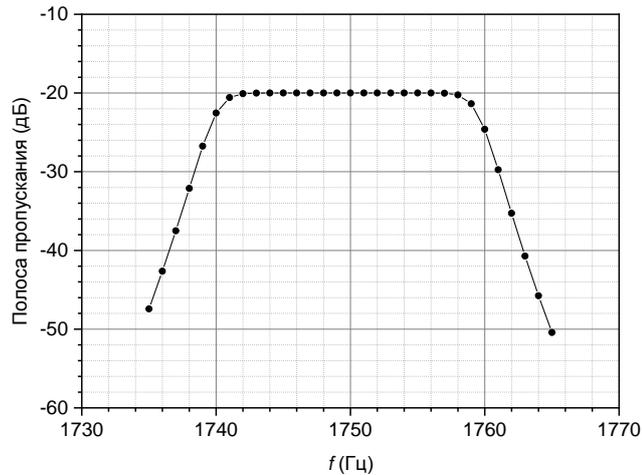


Рисунок 5.8 – Полоса пропускания электронной системы регистрации сигналов (из нашей работы [A25])

Во время измерений прокачка и продувка газа через исследуемые детекторы *ОАД-90* была отключена, газовые порты детекторов (вход/выход) были закрыты. ККЛ работал при оптимальной рабочей температуре $T_{\text{ККЛ}} = 28,2 \text{ }^\circ\text{C}$ с частотой повторения импульсов (f_{PRF}), равной низшей резонансной частоте f_1 дифференциального детектора *ОАД-90* (определялась автоматически в ходе эксперимента в начале каждого фрагмента записи). Средняя мощность излучения ККЛ составляла $P_0 = 25 \text{ мВт}$.

Наилучшие результаты по пороговой чувствительности разрабатываемого ОА-сенсора метана были зафиксированы при использовании в составе измерительного детектора *ОАД-90* микрофона типа *HBO1003D-46/1342* (см. таблицу 5.1, поз. б). На рисунке 5.9 представлены экспериментальные записи сигналов с микрофона этого типа (установленного в одном из акустических резонаторов дифференциального детектора *ОАД-90*), отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки, а также показания ОА-сенсора метана ($\text{ppm } CH_4$) при последовательном заполнении измерительного детектора особо чистым азотом, тестовой газовой смесью ($N_2 + 9,7 \text{ ppm } CH_4$), комнатным и уличным воздухом [A25].

Как видно из графиков на рисунке 5.9.а, при заполнении резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* особо чистым азотом средний уровень шума микрофона ОАД равен $U_{\text{ш}}(N_2) = (284,1 \pm 99,63) \text{ нВ}$ (полоса пропускания $\Delta f = 20 \text{ Гц}$). При заполнении детектора *ОАД-90* тестовой газовой смесью ($N_2 + 9,7 \text{ ppm } CH_4$), а затем комнатным или уличным воздухом, сигнал с микрофона (U_1) возрастает более чем в 100 раз. Отметим, что для достижения минимального уровня фонового поглощения в измерительном детекторе *ОАД-90* требовалось длительное время продувать его чистым азотом даже после кратковременного заполнения детектора комнатным воздухом.

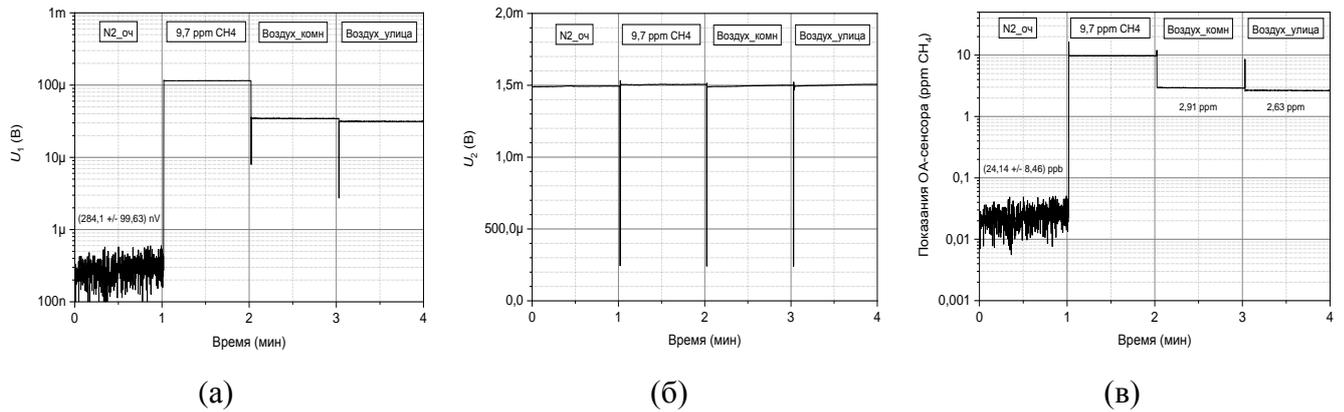


Рисунок 5.9 – Экспериментальные записи сигналов ОА-сенсора метана при укомплектовании резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* микрофонами типа *НВО1003D-46/1342* ($\varnothing 9,7$ мм): (а) – отклик с одного из микрофонов детектора *ОАД-90*; (б) – отклик с микрофона отпаянной газонаполненной ОА-ячейки; (в) – калиброванные показания ОА-сенсора метана (ppm CH₄); измерительный детектор *ОАД-90* последовательно заполнялся особо чистым азотом, тестовой газовой смесью (N₂ + 9,7 ppm CH₄) (для калибровки), комнатным воздухом, уличным воздухом (фрагменты длительностью по 1 мин каждый) (из нашей работы [A25])

Сигнал с микрофона отпаянной газонаполненной ОА-ячейки во всех фрагментах экспериментальной записи практически постоянен и составляет $U_2 \approx 1,5$ мВ (см. рисунок 5.9.б). Калибровка показаний ОА-сенсора метана по тестовой газовой смеси N₂ + 9,7 ppm CH₄ (см. рисунок 5.9.в) показала, что записанная шумовая дорожка при заполнении измерительного детектора *ОАД-90* особо чистым азотом соответствует эквивалентной фоновой концентрации $n_b(\text{N}_2) = (24,14 \pm 8,46) \text{ ppb CH}_4$ (см. также фрагмент записи на рисунке 5.10.а: $n_b(\text{N}_2) = (26,64 \pm 8,39) \text{ ppb CH}_4$). При заполнении измерительного детектора *ОАД-90* комнатным или уличным воздухом фоновая концентрация метана равна $n_{\text{room}} = 2,91 \text{ ppm}$ и $n_{\text{street}} = 2,63 \text{ ppm}$, соответственно.

Отметим, что в выбранной рабочей точке ОА-сенсора метана ($\lambda = 7652$ нм) также присутствует полоса поглощения закиси азота (см. рисунок 5.1.б), у которой коэффициент поглощения на этой длине волны равен $k(\text{N}_2\text{O}) = 7,6 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [108], фоновая концентрация N₂O в атмосфере составляет ~ 330 ppb. Поэтому при фоновой концентрации метана в атмосфере $\sim 1,9$ ppm влияние фонового поглощения N₂O составит около 7,5 %.

Собственный шум платы АЦП (по входу), измеренный в ходе экспериментов, составил $U_{\text{noise}}(\text{ADC}) \approx (140 \pm 44) \text{ нВ}$ (полоса пропускания $\Delta f = 20$ Гц), что соответствует эквивалентной фоновой концентрации $n_{\text{min}}(\text{ADC}) \approx (11,9 \pm 3,7) \text{ ppb CH}_4$, т.е. в $\sim 2,3$ раза ниже, чем зафиксирован минимальный фоновый отклик ОА-сенсора метана в рабочих условиях при заполнении измерительного детектора *ОАД-90* особо чистым азотом.

Чувствительность дифференциального детектора *ОАД-90*. На рисунке 5.9.а (фрагмент № 2) показан отклик резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* ($f_1 = 1780$ Гц; $U_1 \approx 115$ мкВ) при подключении одного из двух микрофонов типа

HBO1003D-46/1342 (чувствительность микрофона равна -26 дБ, или 50 мВ/Па). ККЛ излучал в импульсно-периодическом режиме ($\lambda = 7652$ нм; $f_{PRF} = 1780$ Гц; $P_0 = 25$ мВт). Детектор *ОАД-90* был заполнен газовой смесью $N_2 + 9,7$ ppm CH_4 при атмосферном давлении ($k_{CH_4}(\lambda = 7652 \text{ нм}) = 17,52 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$; $\alpha_{CH_4} = 1,7 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Используя эти экспериментальные данные, можно определить коэффициенты преобразования (чувствительность) исследованного резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* на его низшей резонансной частоте f_1 :

$$- F(f_1) \approx 540 \text{ Па} \cdot \text{см} / \text{Вт};$$

$$- \eta_1(f_1) \approx 27 \text{ В} \cdot \text{см} / \text{Вт} \text{ (подключен один микрофон из двух)}.$$

При подключении обоих микрофонов дифференциального детектора *ОАД-90* значение коэффициента $\eta_1(f_1)$ удваивается.

Результаты экспериментов с ОА-сенсором метана, проведенные с однотипными измерительными дифференциальными детекторами *ОАД-90*, укомплектованными различными типами микрофонов, представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Показания ОА-сенсора метана при использовании в составе дифференциального детектора *ОАД-90* различных типов малошумящих электретных микрофонов (из нашей работы [A25])

Тип микрофона	Особо чистый азот (n_b)	Воздух комнатный (n_{room})	Воздух уличный (n_{street})	Калибровочная смесь (n_1)
1 HBO0603H-50/1340 ($\varnothing 6$ мм)	$(33,66 \pm 11,25)$ ppb	2,91 ppm	2,63 ppm	$N_2 + 9,7$ ppm CH_4
2 HBO0803A-48/1341 ($\varnothing 8$ мм)	$(47,09 \pm 11,25)$ ppb	3,19 ppm	2,61 ppm	$N_2 + 9,7$ ppm CH_4
3 HBO1003D-46/1342 ($\varnothing 9,7$ мм)	$(24,14 \pm 8,46)$ ppb	2,85 ppm	2,66 ppm	$N_2 + 9,7$ ppm CH_4
	$(26,64 \pm 8,39)$ ppb	–	–	$N_2 + 97$ ppm CH_4
4 АОМ-5024L-HD-R ($\varnothing 9,7$ мм)	$(38,43 \pm 10,27)$ ppb	2,89 ppm	2,64 ppm	$N_2 + 9,7$ ppm CH_4

Используя измеренный нами в эксперименте коэффициент поглощения метана $k_{CH_4}(7,652 \text{ мкм}) = 17,52 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [A21], а также условия проведения настоящего эксперимента ($P_0 = 25$ мВт; $(1\sigma) = 8,39$ ppb CH_4 ; $\Delta f = 20$ Гц), можно определить величину эквивалентного шумового коэффициента поглощения разработанного ОА-сенсора метана [A25]:

$$(NNEA) = 8,22 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}. \quad (5.2)$$

Отметим, что минимальное значение нормированного параметра ($NNEA$), ограниченное собственным шумом АЦП, в нашем случае достигает величины [A25]:

$$(NNEA)_{ADC} = 3,62 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}. \quad (5.3)$$

Определение динамического диапазона измерения концентрации метана

Проведены эксперименты по определению линейного участка динамического диапазона измерений концентрации CH_4 разрабатываемого ОА-сенсора метана с использованием нескольких тестовых газовых смесей на основе азота с различной концентрацией примеси метана: 9,7 ppm; 97 ppm; 954 ppm; 0,99 % CH_4 . Все газовые смеси сертифицированы, содержатся в стандартных стальных газовых баллонах высокого давления объемом 5 л.

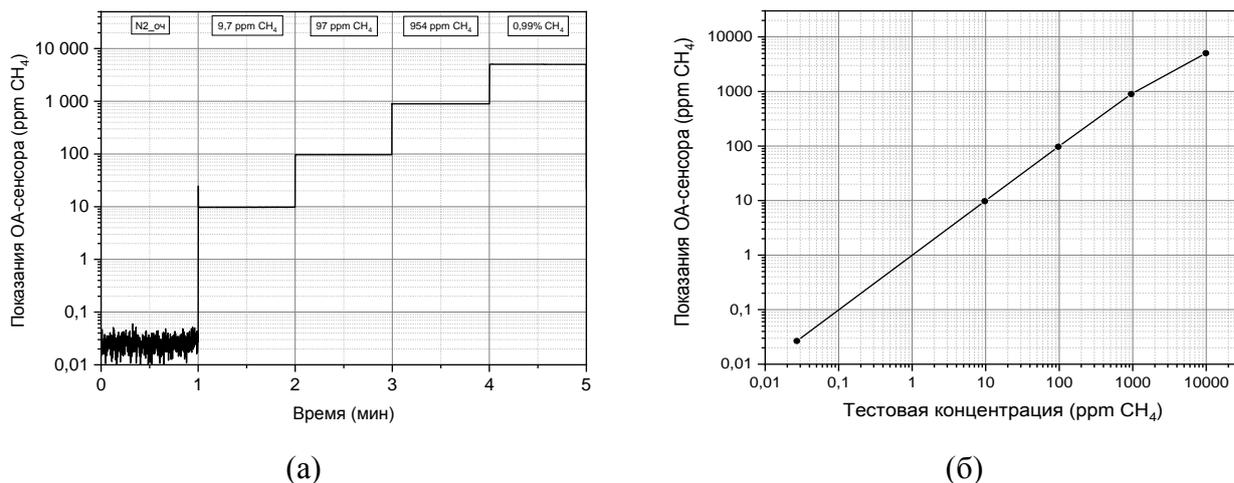


Рисунок 5.10 – (а) – Фрагменты экспериментальных записей показаний ОА-сенсора метана на тестовые газовые смеси с различной концентрацией примеси CH_4 ; (б) – Экспериментальная зависимость показаний ОА-сенсора на тестовые газовые смеси с различным содержанием примеси метана в диапазоне ~ 10 ppm... 1 % CH_4 , включая особо чистый азот (из нашей работы [A25])

Таблица 5.3 – Показания ОА-сенсора метана при использовании различных тестовых газовых смесей [A25]

Тестовая газовая смесь	Показания ОА-сенсора метана	Отклонение от тестовой концентрации CH_4	Примечание
1 Особо чистый азот	$(26,64 \pm 8,39)$ ppb CH_4	–	Минимальный фоновый сигнал показаний ОА-сенсора
2 $\text{N}_2 + 9,7$ ppm CH_4	$(9,74 \pm 0,02)$ ppm CH_4	+0,4 %	Линейный участок калибровочной зависимости ОА-сенсора
3 $\text{N}_2 + 97$ ppm CH_4	$(96,99 \pm 0,03)$ ppm CH_4	± 0 %	Точка калибровки ОА-сенсора метана
4 $\text{N}_2 + 954$ ppm CH_4	$(895,6 \pm 0,2)$ ppm CH_4	–6,1 %	Наблюдается слабое отклонение показаний ОА-сенсора от тестовой величины n_1
5 $\text{N}_2 + 0,99$ % CH_4	$(5031,9 \pm 10,8)$ ppm	–49,2 %	Наблюдается сильное отклонение показаний ОА-сенсора от тестовой величины n_1

На рисунке 5.10.а представлены экспериментальные записи фрагментов показаний ОА-сенсора метана (длительностью по 1 мин каждый) при заполнении измерительного детектора *ОАД-90* тестовыми газовыми смесями, перечисленными выше, включая особо чистый азот. В измерительном детекторе *ОАД-90* установлен микрофон *HBO1003D-46/1342* ($\varnothing 9,7$ мм)

(см. таблицу 5.2, поз. 3). Калибровка показаний ОА-сенсора метана проведена по тестовой газовой смеси ($N_2 + 97 \text{ ppm } CH_4$). Результаты экспериментальных измерений показаний ОА-сенсора метана (см. рисунок 5.10.а) представлены в таблице 5.3, а также на рисунке 5.10.б в виде графика экспериментальной зависимости показаний ОА-сенсора метана от концентрации CH_4 в составе тестовых газовых смесей (по данным графиков на рисунке 5.10.а и таблицы 5.3).

Линейный участок экспериментальной зависимости показаний ОА-сенсора от концентрации метана в тестовых газовых смесях наблюдается практически от $\sim 25 \text{ ppb } CH_4$ (минимальный средний фоновый сигнал) до $\sim 800 \text{ ppm } CH_4$ (см. рисунок 5.10.б; таблицу 5.3), для более высоких концентраций метана наступает заметное отклонение показаний ОА-сенсора от тестовой концентрации n_1 . Это видно уже при использовании тестовой газовой смеси ($N_2 + 954 \text{ ppb } CH_4$), для которой показания ОА-сенсора составляют $(895,6 \pm 0,2) \text{ ppb } CH_4$, что на $\sim 6,1 \%$ ниже тестовой концентрации метана. Для другой газовой смеси ($N_2 + 0,99 \%$ CH_4) этот разбаланс в значениях тестовой и измеряемой концентрации CH_4 достигает уже почти 50 %. Столь заметная разница связана с увеличением оптической толщины измерительного детектора ОАД-90 ($\tau_1 \geq 0,2$), когда нарушается условие слабого поглощения и функция $\exp(-\tau_1)$ выходит из приближения линейной аппроксимации $\sim(1 - \tau_1)$.

Таким образом, для данного ОА-сенсора метана на основе ККЛ ($\lambda \approx 7,7 \text{ мкм}$) получен линейный участок динамического диапазона измерения концентрации от $\sim 25 \text{ ppb } CH_4$ до $\sim 800 \text{ ppm } CH_4$, что превышает 4 декады ($\sim 90 \text{ дБ}$): отношение крайних измеряемых значений концентрации метана в линейном режиме составляет $(n_{\max}/n_{\min}) \approx 3 \times 10^4$.

5.4 Сравнение полученных результатов с параметрами других ОА-газоанализаторов метана

Этот раздел посвящен сравнению полученных нами результатов с работами других групп, занимающихся исследованиями в области лазерной ОА спектроскопии. В таблице 5.4 представлены параметры лучших лазерных ОА-газоанализаторов среднего ИК диапазона, реализованных за последние ~ 30 лет в различных лабораториях мира с использованием резонансных продольных ОАД (схема Харрена) [45, 50, 51], резонансных дифференциальных ОАД (схема Миклоша) [33, 52, 81, 73–77, А12, А14, А15, А18–А22, А25], кварцевых камертонов (*QEPAS*-датчики) [53–55, 82, 85, 86], кантилеверов (*CEPAS*-датчики) [56, 57], и др.

Таблица 5.4 – Сводная таблица параметров различных ОА-газоанализаторов среднего ИК диапазона [A25]

Авторы, год, ссылка	Тип детектора	Газ	Источник излучения	Резонансная частота, f_1	$NNEA$ [$\text{см}^{-1}\cdot\text{Вт}\cdot\text{Гц}^{-1/2}$]	Пороговая чувствительность
1 Harren, et al. (1990) [45]	Схема Харрена (06 × 100 мм + Ø20 × 50 мм)	C ₂ H ₄	CO ₂ лазер $\nu = 949,479 \text{ см}^{-1}$ $P_{\text{intra}} = 100 \text{ Вт}$	1653 Гц ($Q = 32$)	–	(1 σ) = $1,8 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ ($n_{\text{min}} \approx 6 \text{ ppt C}_2\text{H}_4$)
2 Fink, et al. (1996) [50]	Схема Харрена	C ₂ H ₄	CO ₂ laser $\nu = 949,479 \text{ см}^{-1}$ $P_{\text{intra}} = 40 \text{ Вт}$	–	–	(1 σ) = $3 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ ($n_{\text{min}} \approx 11 \text{ ppt C}_2\text{H}_4$)
3 Herpen, et al. (2002) [51]	Схема Харрена (06 × 100 мм + Ø20 × 50 мм)	C ₂ H ₆	ПГС (PPLN) $\nu = 2996,9 \text{ см}^{-1}$ $P_0 = 2,2 \text{ Вт}$	1653 Гц ($Q = 32$)	–	(1 σ) = $3,3 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ ($n_{\text{min}} \approx 10 \text{ ppt C}_2\text{H}_6$)
4 Miklos, et al. (2001) [33]	Схема Миклоша (05,5 × 40 мм + Ø20 × 20 мм)	CH ₄ C ₂ H ₄ NH ₃	$P_0 = 1 \text{ Вт}$	~4000 Гц	– – –	(1 σ) = $1 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$
5 Miklos, et al. (2002) [52]	Схема Миклоша (05,5 × 40 мм + Ø20 × 20 мм)	CH ₄	ПГС (PPLN-GIОPO) $\nu = 2948 \text{ см}^{-1}$ $P_0 = 60 \text{ мВт}$	4100 Гц ($Q = 17$)	$\sim 1,1 \times 10^{-9} *$	(1 σ) = $1 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ (1 с) ($n_{\text{min}} = 1,2 \text{ ppbV CH}_4$)
6 Kosterev, et al. (2008) [85]	QEPAS	CH ₄	$\nu = 6057,1 \text{ см}^{-1}$	32,7 кГц	$2,9 \times 10^{-8}$	$n_{\text{min}}(\text{CH}_4) = 6 \text{ ppbV}\cdot\text{Вт}\cdot\text{Гц}^{-1/2}$
7 Spagnolo, et al. (2012) [53]	QEPAS	SF ₆	948,62 см^{-1} (ККЛ) $P_0 = 18 \text{ мВт}$	32,7 кГц	$2,7 \times 10^{-10}$ $\sim 7,1 \times 10^{-10} *$	(1 σ) = 50 ppt SF ₆ (1 с) ($\Delta f = 0,16675 \text{ Гц}$)
8 Sampaolo, et al. (2016) [86]	QEPAS	SF ₆	947,93 см^{-1} (ККЛ) $P_0 = 25 \text{ мВт}$	32,7 кГц	$\sim 2,5 \times 10^{-7} *$	(1 σ) = 2,75 ppb SF ₆ (1 с) ($\Delta f = 0,16675 \text{ Гц}$)
9 Wu, et al. (2019) [82]	QEPAS	CH ₄	$\lambda_2 = 3,3 \text{ мкм}$ (ICL) $P_2 = 5,2 \text{ мВт}$	$f_1 = 2868 \text{ Гц}$ $f_2 = 17741 \text{ Гц}$	$2,9 \times 10^{-9}$	(1 σ) = 50 ppb CH ₄ (1 с) ($\Delta f = 0,833 \text{ Гц}$)
10 Menduni, et al. (2023) [54]	QEPAS	CH ₄ N ₂ O NH ₃	1275,04 см^{-1} (74 мВт) 1275,49 см^{-1} (77 мВт) 1103,44 см^{-1} (59 мВт)	12,467 кГц ($Q = 13180$)	$\sim 6,4 \times 10^{-9} *$ $\sim 3,8 \times 10^{-9} *$ $\sim 2,1 \times 10^{-9} *$	(1 σ) = 28 ppb CH ₄ (0,1 с) (1 σ) = 9 ppb N ₂ O (0,1 с) (1 σ) = 6 ppb NH ₃ (0,1 с)
11 Sherstov, et al. (2017) [A14]	ОАД-90 (09 × 90 мм + Ø20 × 8 мм)	SF ₆	CO ₂ лазер $\lambda \approx 10,5 \dots 10,6 \text{ мкм}$ $P_0 = 250 \text{ мВт}$	1750 Гц ($Q \approx 54$)	$\sim 2,9 \times 10^{-9} *$	$n_b \approx 100 \text{ ppt SF}_6$ (0,1 с)
12 Zheng, et al. (2017) [73]	ОАД-90 (08 × 90 мм + Ø20 × 10 мм)	CH ₄	$\lambda = 3,2 \text{ мкм}$ (ICLED) $P_0 \approx 0,7 \text{ мВт}$	1799 Гц	$\sim 1,5 \times 10^{-7} *$	(1 σ) = 3,6 ppmV CH ₄ (1 с) (12 дБ/окт.; $\Delta f = 0,25 \text{ Гц}$)
13 Yin, et al. (2017) [74]	ОАД-90 (08 × 90 мм + Ø20 × 10 мм)	NO ₂	$\lambda = 447 \text{ нм}$ $P_0 = 3,5 \text{ Вт}$	1752 Гц	$1,583 \times 10^{-9}$	(1 σ) $\approx 54 \text{ pptV NO}_2$ (1 с) (12 дБ/окт.; $\Delta f = 0,25 \text{ Гц}$)
14 Yin, et al. (2017) [75]	ОАД-90 (08 × 90 мм + Ø20 × 10 мм)	SO ₂	$\lambda = 303,6 \text{ нм}$ $P_0 = 5 \text{ мВт}$	1783 Гц (N ₂) 683,6 Гц (SF ₆)	$1,15 \times 10^{-9}$	(1 σ) = 74 ppbV SO ₂ (1 с) (12 дБ/окт.; $\Delta f = 0,25 \text{ Гц}$)
15 Yin, et al. (2020) [76]	ОАД-90 (08 × 90 мм + Ø20 × 10 мм)	SO ₂	$\lambda = 7,41 \text{ мкм}$ (ККЛ) $P_0 \approx 30 \text{ мВт}$	1780 Гц	$3,32 \times 10^{-9}$	(1 σ) = 2,45 ppb SO ₂ (1 с) (12 дБ/окт.; $\Delta f = 0,25 \text{ Гц}$)
16 Zheng, et al. (2020) [77]	ОАД-90 (08 × 90 мм + Ø20 × 10 мм)	CH ₄	$\lambda = 3,3 \text{ мкм}$ (ICL) $P_0 = 9,6 \text{ мВт}$	1800 Гц	$1,23 \times 10^{-9}$	(1 σ) $\approx 4,35 \text{ ppb CH}_4$ (1 с) (12 дБ/окт.; $\Delta f = 0,25 \text{ Гц}$) (1 σ) = 0,6 ppb CH ₄ (90 с)
17 Sherstov, Vasiliev (2021) [A22]	ОАД-90 (09 × 90 мм + Ø20 × 8 мм)	SF ₆	CO ₂ лазер $\lambda \approx 10,5 \dots 10,6 \text{ мкм}$ $P_0 = 250 \text{ мВт}$	1750 Гц ($Q \approx 54$)	$\sim 2,9 \times 10^{-9} *$	$n_b \approx (640 \pm 130) \text{ ppt SF}_6$ (0,1 с) (1 σ) $\approx 10 \text{ ppt SF}_6$ (10 с)
18 Sherstov, et al. (2023) [A25]	ОАД-90 (09 × 90 мм + Ø20 × 8 мм)	CH ₄	$\lambda = 7,652 \text{ мкм}$ (ККЛ) $P_0 = 25 \text{ мВт}$	1750 Гц ($Q \approx 54$)	$8,22 \times 10^{-10}$	$n_b \sim (26,64 \pm 8,39) \text{ ppb CH}_4$ ($\Delta f = 20 \text{ Гц}$) (1 σ) $\approx 2,5 \text{ ppb CH}_4$ (1 с)
19 Koskinen, et al. (2007) [56]	CEPAS	CO ₂	$\lambda = 1572 \text{ нм}$ (DFB) $P_0 = 30 \text{ мВт}$	20 Гц	$1,7 \times 10^{-10}$	(1 σ) = 1,9 ppm (2,6 с)
20 Tomberg, et al. (2018) [57]	CEPAS (PA-201)	HF	ПГС (PPLN) $\lambda = 2475 \text{ нм}$ (950 мВт)	–	$5,19 \times 10^{-10}$	(1 σ) = 2,5 ppt (15 с)
21 Khan, et al. (2012) [210] **	TDLS (18 м)	CH ₄	$\lambda = 1653 \text{ нм}$	–	–	(1 σ) $\approx 2 \text{ ppb CH}_4$ (1 с)
22 Berman, et al. (2012) [211] **	ICOS	CH ₄ CO ₂ H ₂ O	$\lambda_1 = 1650 \text{ нм}$ $\lambda_2 = 1603 \text{ нм}$ $\lambda_3 = 1603 \text{ нм}$	–	–	(1 σ) = 1,7 ppb CH ₄
23 Nathan, et al. (2015) [212] **	Herriott (20 м)	CH ₄	$\lambda = 1651 \text{ нм}$	50 кГц/50 Гц	–	(1 σ) $\approx 0,1 \text{ ppm CH}_4$ (1 с)
24 Golston, et al. (2017) [213] **	Herriott	CH ₄	$\lambda = 3,27 \text{ мкм}$	–	–	(1 σ) $\approx 5 \dots 10 \text{ ppb CH}_4$ (1 с)
25 Brody, et al. (2017) [214] **	CRDS (Picarro)	CH ₄	–	–	–	(1 σ) $\approx 7 \text{ ppb CH}_4$
26 Martinez, et al. (2020) [217] **	CRDS	CH ₄	$\lambda = 1651 \text{ нм}$ $P_0 = 5 \text{ мВт}$	350...500 Гц	–	(1 σ) $\approx 10 \dots 30 \text{ ppb CH}_4$ (1 с)
27 Tuzson, et al. (2020) [218] **	Многопроходная ячейка	CH ₄	$\lambda = 7,83 \text{ мкм}$ (ККЛ)	~570 Гц	–	(1 σ) $\approx 1,1 \text{ ppb CH}_4$ (1 с)
28 Shah, et al. (2020) [219] **	ICOS	CH ₄	$\lambda = 1651 \text{ нм}$	–	–	(1 σ) $\approx 0,71 \text{ ppb CH}_4$ (1 с)

* Значения рассчитаны И.В. Шерстовым; ** Лазерные газоанализаторы, размещаемые на БПЛА или самолете.

Как видно из таблицы 5.4, величина измеренного различными авторами нормированного параметра ($NNEA$) для ОА-газоанализаторов на основе резонансного дифференциального ОАД (например, детектор *ОАД-90*) (см. поз. 11–18) находится в диапазоне ($NNEA$) = $(0,82...3,32) \times 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$. Для *QEPAS*-датчиков (см. поз. 6, 8–10) величина нормированного параметра ($NNEA$) = $(2,1...2,9) \times 10^{-9} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$. Отдельно отметим величину нормированного параметра ($NNEA$) = $2,7 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$ (см. таблицу 5.4, поз. 7), полученную в работе [53] для *QEPAS*-датчика SF_6 , которая явно выбивается из общего ряда аналогичных датчиков на основе кварцевых камертонов.

В работе [53] подробно описаны условия проведения эксперимента по детектированию малой примеси SF_6 : $\nu = 948,62 \text{ см}^{-1}$; $P_0 = 18 \text{ мВт}$ (ККЛ); $(1\sigma) = 50 \text{ ppt SF}_6$ (1 с); $\Delta f = 0,16675 \text{ Гц}$; ($NNEA$) = $2,7 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$. Из условий эксперимента ясно, что для расчета величины параметра ($NNEA$) был использован коэффициент поглощения $k_{\text{SF}_6}(948,62 \text{ см}^{-1}) \approx 122 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (вероятно, взят из спектральной базы данных HITRAN [108]: на указанной частоте $k_{\text{SF}_6}(\text{HITRAN}) \approx 100 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$), что является ошибкой.

В работе [121] приведены результаты экспериментального измерения коэффициента поглощения SF_6 в спектральном интервале $\nu = 936...954 \text{ см}^{-1}$, где показано, что на частоте $\nu = 948,62 \text{ см}^{-1}$ (как в статье [53]) коэффициент поглощения $k_{\text{SF}_6}^* \approx 322 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, который отличается от данных спектральной базы HITRAN [108] более чем в 3 раза. При использовании этого экспериментально измеренного значения $k_{\text{SF}_6}^*(948,62 \text{ см}^{-1})$ расчетная величина нормированного параметра в работе [53] (см. таблицу 5.4, поз. 7) составит ($NNEA$)* $\approx 7,1 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$, что достаточно близко к значению нормированного параметра ($NNEA$), полученному в нашей работе [A25] (см. таблицу 5.4, поз. 18).

Отметим, что размещение ОА детекторов внутри высокочастотных оптических резонаторов заметно увеличивает пороговую чувствительность ОА газоанализаторов (см. работы [45, 50, 88–90]).

В конце таблицы 5.4 (см. поз. 21–28) также приведены параметры некоторых реализованных автомобильных сенсоров метана [210–214, 217–219], пороговая чувствительность которых находится в диапазоне $\sim 1...10 \text{ ppb CH}_4$ (при времени интегрирования 1 с). В этих сенсорах метана используются различные методы абсорбционного обнаружения (*TDLS*, *ICOS*, *CRDS*, многопроходные ячейки и др.).

Из таблицы 5.4 видно, что разработанный и исследованный нами лазерный ОА-сенсор метана на основе ККЛ ($\lambda \approx 7,65 \text{ мкм}$), резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* и отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки в настоящее время является одним из наиболее чувствительных ОА-газоанализаторов CH_4 , который может быть использован на борту БПЛА.

Кроме того, сравнение результатов различных работ, проведенное соискателем, показало, что лазерные ОА-газоанализаторы среднего ИК диапазона на основе резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* практически ничем не уступают, а в ряде случаев заметно превосходят пороговую чувствительность ОА датчиков метана, построенных с использованием технологии *QEPAS* с кварцевыми камертонами, что было отмечено в работе [77].

5.5 Приборная реализация аэромобильного лазерного ОА Сенсора метана

На основании результатов описанных выше исследований разработан аэромобильный ОА-газоанализатор метана (далее – Сенсор метана) на основе квантово-каскадного лазера ($\lambda \approx 7,7$ мкм), резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* и отпаянной газонаполненной ОА-ячейки. Разработанный Сенсор метана адаптирован для установки на борту БПЛА подобно приборам, описанным в работах [210–220]. Разработка Сенсора метана проведена при сотрудничестве компании ООО «СканАэро» (г. Новосибирск), НГУ, ИЛФ СО РАН.

Областью применения аэромобильного Сенсора метана является измерение фоновой концентрации метана в воздухе при проведении геофизических исследований с помощью БПЛА. Оперативное получение карты по концентрации метана необходимо для выявления перспективных участков по залежам углеводородных полезных ископаемых (геологоразведка), выявления мест утечки в магистральных трубопроводах, экологического мониторинга состояния окружающей среды (оценка вредных выбросов различных предприятий, отвалов горно-перерабатывающих комбинатов, рудников и т.п.).

Структура разработанного ОА-сенсора метана представлена на рисунке 5.11 [A25]. Реализована оптическая схема *Ref-PAD-Pyro*. Основными оптическими узлами Сенсора метана являются ККЛ ($\lambda \approx 7,65$ мкм), резонансный дифференциальный детектор *ОАД-90*, отпаянная газонаполненная ОА *Ref*-ячейка. Порядок работы ОА-сенсора метана и алгоритм измерения концентрации CH_4 в анализируемой пробе воздуха, прокачиваемой через измерительный детектор *ОАД-90*, описан выше.

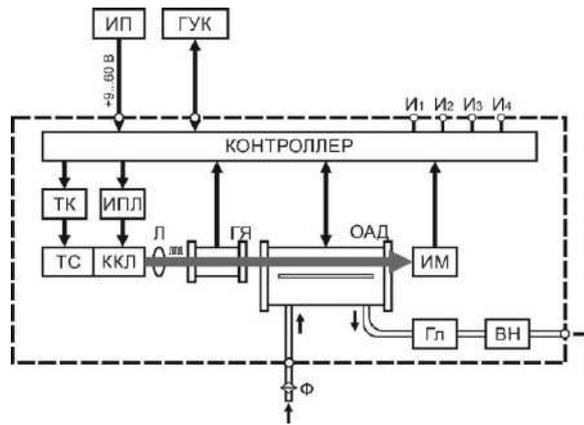


Рисунок 5.11 – Структура лазерного ОА-сенсора метана: ИП – источник питания (аккумулятор); ГУК – головной управляющий контроллер; ТК – термоконтроллер; ИПЛ – источник питания лазера; ТС – термостат лазера; ККЛ – квантово-каскадный лазер; Л – линза; ГЯ – отпаянная газонаполненная ОА-ячейка; ОАД – резонансный дифференциальный детектор; ИМ – измеритель мощности (пиродетектор); Гл – акустический глушитель; ВН – воздушный насос; И₁–И₄ – световые индикаторы (из нашей работы [A25])

ККЛ работает в импульсно-периодическом режиме на длине волны $\lambda = 7,652$ мкм, которая попадает на пик поглощения метана вблизи $\sim 7,65$ мкм. Рабочую температуру ККЛ поддерживают термостат лазера и термоконтроллер. Рабочий ток и частоту повторения импульсов излучения ККЛ задает контроллер и источник питания лазера. Воздушный насос обеспечивает прокачку воздуха через измерительный детектор ОАД-90 со скоростью $\sim 0,5$ л/мин (бесшумный ламинарный поток). Акустический глушитель предназначен для подавления флуктуаций давления, возникающих при работе воздушного роторного насоса в режиме прокачки воздуха через измерительный детектор ОАД-90.

Измерение поглощения метана в анализируемой пробе воздуха производится резонансным дифференциальным детектором ОАД-90. Нормировка сигналов поглощения в детекторе ОАД-90 производится по сигналам поглощения в отпаянной газонаполненной ОА Ref-ячейке. Пиродетектор играет вспомогательную роль; он предназначен для удобства настройки оптической схемы ОА-газоанализатора и индикации работы ККЛ.

Отметим, что использование малогабаритной отпаянной газонаполненной ОА Ref-ячейки (внешние размеры $\sim \varnothing 13 \times 18$ мм, включая окна; см. рисунок 3.5) в конструкции данного ОА-сенсора метана для нормировки сигналов поглощения в измерительном ОАД практически заменяет вспомогательную часть некоторых QEPAS-сенсоров для настройки на центр полосы поглощения исследуемого газа (см. работы [53, 85, 86]), включающую простую газонаполненную Ref-ячейку (длиной 5...10 см) и фотодетектор. В нашем случае более простым и дешевым решением является малогабаритная отпаянная газонаполненная ОА-ячейка, оборудованная микрофоном.

Контроллер ОА-сенсора метана измеряет низшую резонансную частоту детектора ОАД-90 (f_1), задает частоту повторения импульсов ККЛ (f_{PRF}), равную частоте f_1 , собирает и

обрабатывает сигналы с микрофонов дифференциального детектора *ОАД-90*, отпаянной газонаполненной *ОА Ref*-ячейки, пиродетектора, вычисляет концентрацию CH_4 в анализируемой пробе воздуха, передает обработанную информацию в головной управляющий контроллер (*ГУК*), управляет включением/выключением световых индикаторов (*И1-И4*) на передней панели прибора, информирующих оператора о функциональном состоянии Сенсора метана в процессе работы.

На рисунке 5.12 представлена схема работы аэромобильного Сенсора метана в реальных условиях. Газоанализатор с помощью ремней мягко закреплен под днищем БПЛА. Пропеллеры БПЛА в рабочем режиме (полет на малой высоте ~ 10 м) создают нисходящие струи воздуха. Поэтому для забора пробы воздуха в приземном слое атмосферы используется длинный пробозаборный шланг (длиной до $\sim 3...6$ м) с грузилом и фильтром на конце. Фильтр предназначен для предотвращения попадания в газовый тракт Сенсора метана пыли, грязи, воды и проч. Грузило необходимо для придания вертикального положения пробозаборному шлангу.

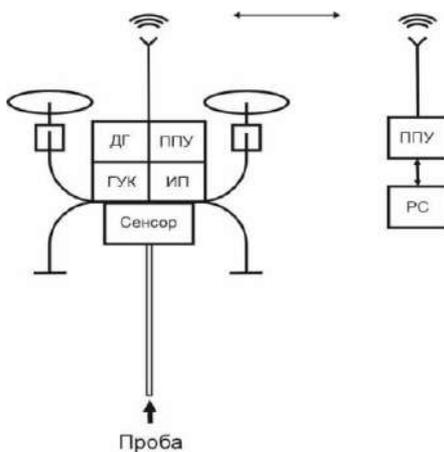


Рисунок 5.12 – Схема практического использования ОА-сенсора метана на борту БПЛА: *Сенсор* – лазерный ОА-газоанализатор метана; *ГУК* – головной управляющий контроллер; *ИП* – источник питания (аккумулятор); *ДГ* – датчик ГЛОНАСС/GPS; *ППУ* – приемно-передающее устройство; *РС* – компьютер оператора (из нашей работы [A25])

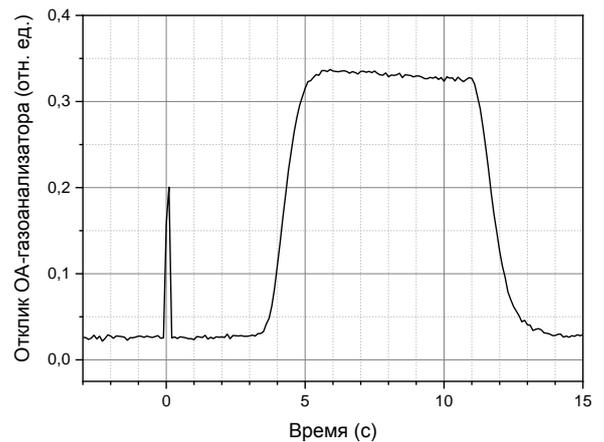


Рисунок 5.13 – Измерение времени задержки отклика ОА-сенсора метана при скорости прокачки воздуха 0,6 л/мин и длине воздухозаборного шланга 6 м; пик на отметке 0 с (удар молотком по экспериментальному стенду) соответствует моменту открытия газовой зажигалки

Такая схема доставки пробы воздуха для анализа была предложена для исключения влияния нисходящего потока воздуха от винтов БПЛА (см. работы [221, 222]). Отметим, что в работе [223] было проведено моделирование нисходящего потока воздуха от пропеллеров БПЛА (модель *JF01-10*; 6 пропеллеров) и показано, что подходящая рабочая высота зависания над поверхностью земли для этого БПЛА составляет ~ 3 м. Отметим, что воздух для анализа

можно брать даже из области немного выше расположения плоскости винтов БПЛА, как реализовано в работе [224].

При использовании длинного пробозаборного шланга возникает некоторая задержка отклика Сенсора метана, связанная с доставкой анализируемой пробы воздуха в измерительный детектор *ОАД-90*. Проведено измерение времени задержки отклика резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* при использовании длинного воздухозаборного шланга ($\text{Ø}4 \times 0,75$ мм; длина 6 м). В качестве источника регистрируемой газовой примеси использована обычная газовая зажигалка. В ходе экспериментов установлено, что при длине воздухозаборного шланга 6 м и скорости прокачки воздуха через ОАД 0,6 л/мин время задержки отклика ОАД составило ~ 6 с (см. рисунок 5.13).

Управление Сенсором метана производится от головного управляющего контроллера (см. рисунок 5.12), установленного на борту БПЛА, который получает и передает информацию в компьютер оператора по радиоканалу. Топографическая привязка к местности производится с помощью датчика *ГЛОНАСС/GPS*. Электрическое питание ОА-сенсора метана производится от внешнего источника постоянного тока (аккумуляторная батарея) напряжением $+9...60$ В (оптимально $+24...27$ В), потребляемая мощность не превышает 20 Вт.

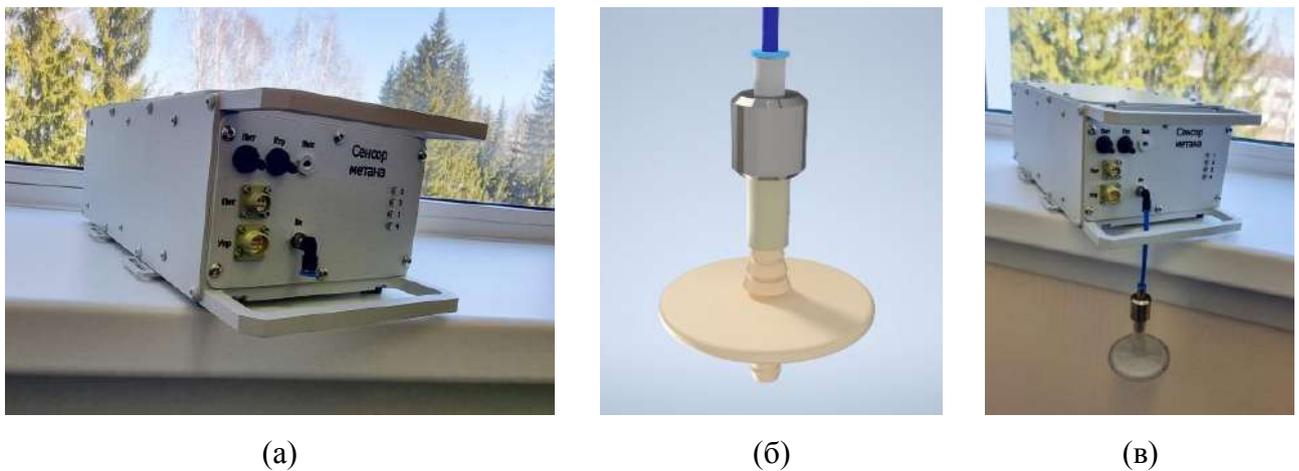


Рисунок 5.14 – (а) – Внешний вид аэромобильного лазерного ОА-сенсора метана; (б) – Устройство входного аэрозольного фильтра с грузилом; (в) – ОА-сенсор метана в снаряженном состоянии с присоединенным пробозаборным шлангом (длиной до 6 м) с фильтром и грузилом на конце (из нашей работы [А25])

На рисунке 5.14 представлены фотографии изготовленного аэромобильного лазерного Сенсора метана. Герметичный корпус прибора прямоугольной формы имеет размеры $315 \times 165 \times 110$ мм, собран из алюминиевых пластин различной толщины, соединенных винтами; стыки между пластинами и резьба винтов при сборке обработаны герметиком. Съемные крышки прибора (передняя и верхняя крышки) герметизированы резиновым шнуром круглого сечения, уложенным в технологические пазы.

На передней панели Сенсора метана расположены электрические и газовые разъемы, тумблеры, световые индикаторы. Для переноски прибора предусмотрены выступающие вперед крепкие рукоятки, предохраняющие электрические разъемы от механических повреждений при падении. Избыточное тепло, выделяемое термостатом лазера, отводится на заднюю стенку прибора. На днище и задней стенке корпуса установлены резиновые ножки. На днище прибора также предусмотрены специальные проушины для мягкого закрепления ОА-сенсора метана на борту БПЛА с помощью ремней.

Масса прибора в сборе составляет $\sim 3,1$ кг. Предусмотрена работа данного ОА-сенсора метана в ручном режиме при использовании ранее разработанного ручного пульта управления от ОА-течеискателя SF₆ «KARAT» (см. нашу работу [A22]). В ходе предварительных испытаний разработанный Сенсор метана показал работоспособность в диапазоне температур $+5 \dots +45$ °С.

5.6 Заключение

Оптическая схема ОА-газоанализатора метана на основе ККЛ ($\lambda \approx 7,7$ мкм) построена с использованием резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* и отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки. Нормировка сигналов поглощения в дифференциальном детекторе *ОАД-90* производится по сигналам поглощения в отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейке, что позволяет значительно снизить погрешность измерения поглощения метана (до ~ 3 %), вызванную нестабильностью длины волны излучения лазера.

Экспериментально определена оптимальная рабочая температура ККЛ (28,2 °С) по максимальному уровню поглощению метана в отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейке, а также оптимальный импульсно-периодический токовый режим работы ККЛ. Средняя мощность ККЛ составила $P_0 \approx 24$ мВт, длина волны излучения $\lambda = 7,652$ мкм.

Снижение средней мощности излучения ККЛ приводит к ухудшению пороговой чувствительности исследованного ОА-газоанализатора метана. Увеличение средней мощности ККЛ до $P_0 = 50$ мВт и выше может привести к улучшению пороговой чувствительности.

Проведена модернизация резонансного дифференциального детектора *ОАД-90*. Были использованы современные малошумящие электретные микрофоны с отношением (S/N) = 80 дБ. В результате пороговая чувствительность ОА-газоанализатора метана на основе ККЛ достигла величины $n_{\min} = (26,64 \pm 8,39)$ ppb CH₄ (при полосе пропускания $\Delta f = 20$ Гц).

Величина эквивалентного шумового коэффициента поглощения составила ($NNEA$) = $8,22 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$. При увеличении времени интегрирования до 10 с величина стандартной дисперсии (1σ) может быть снижена до уровня менее 1 ppb CH_4 .

Проведено сравнение параметров разработанного ОА-газоанализатора метана с лучшими результатами работ других групп исследователей в области лазерной ОА-спектроскопии. Разработанный лазерный ОА-сенсор метана на основе ККЛ ($\lambda \approx 7,65 \text{ мкм}$), резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* и отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки в настоящее время является одним из наиболее чувствительных ОА-газоанализаторов CH_4 , который может быть использован на борту БПЛА. Показано, что лазерные ОА-газоанализаторы среднего ИК диапазона на основе резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* практически ничем не уступают, а в ряде случаев заметно превосходят пороговую чувствительность *QEPA*S-датчиков метана.

Динамический диапазон измерения концентрации метана (линейный участок) разработанного ОА-сенсора составляет более 4 декад ($\sim 90 \text{ дБ}$): от $n_b \approx 25 \text{ ppb } \text{CH}_4$ (нижний порог) до $\sim 800 \text{ ppm } \text{CH}_4$ (верхний порог). При заполнении дифференциального ОАД воздухом с улицы ОА-сенсор метана показал эквивалентную фоновую концентрацию $n_{\text{street}} \approx 2,6 \text{ ppm } \text{CH}_4$, что близко ожидаемому значению.

Разработан экспериментальный образец аэромобильного Сенсора метана на основе ККЛ ($\lambda = 7,652 \text{ мкм}$). Областью применения аэромобильного Сенсора метана является измерение фоновой концентрации метана в воздухе при проведении геофизических исследований (геологоразведка) с помощью БПЛА.

Экспериментальный образец аэромобильного Сенсора метана имеет габаритные размеры $315 \times 165 \times 110 \text{ мм}$; масса не превышает 3,1 кг. Питание Сенсора метана производится от внешнего источника постоянного тока (аккумулятор) напряжением от +9 до +60 В; потребляемая мощность не превышает 20 Вт. Возможна работа данного Сенсора метана в ручном режиме при подключении к нему ручного пульта управления от ранее разработанного ОА-течеискателя SF_6 «*KARAT*» («*SF₆ LaserGasTest*»).

Краткие выводы к главе 5

1) Исследован ОА-газоанализатор метана на основе ККЛ ($\sim 7,7$ мкм; ~ 24 мВт) с нормировкой сигналов поглощения в дифференциальном ОАД по поглощенной мощности в отпаянной газонаполненной ОА-ячейке, построенный по оптической схеме *Ref-PAD-Pyro*. Пороговая чувствительность ОА-газоанализатора составила $n_{\min} = (26,64 \pm 8,39)$ ppb CH_4 (при полосе пропускания $\Delta f = 20$ Гц). Величина эквивалентного шумового коэффициента поглощения ОА-газоанализатора метана равна ($NNEA$) $= 8,22 \times 10^{-10} \text{ см}^{-1} \cdot \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$.

2) При нормировке сигналов поглощения в дифференциальном ОАД по мощности излучения лазера (схема *PAD-Pyro*) неконтролируемое изменение рабочей температуры ККЛ в диапазоне ± 2 °С (и соответствующее изменение длины волны излучения) приводит к вариациям измеряемого значения концентрации CH_4 в тестовой газовой смеси до 25 %. При использовании отпаянной газонаполненной ОА *Ref*-ячейки для нормировки сигналов поглощения в ОАД (схема *PAD-Ref*) в тех же условиях вариации измеряемого значения концентрации метана не превышают 3 %.

3) Снижение средней мощности излучения ККЛ ниже $P_0 = 24$ мВт приводит к заметному ухудшению пороговой чувствительности исследованного ОА-газоанализатора метана. Увеличение средней мощности излучения ККЛ до $P_0 = 50$ мВт и выше может привести к улучшению пороговой чувствительности ОА-газоанализатора метана.

4) Линейный участок динамического диапазона измерения концентрации метана разработанного ОА-газоанализатора составляет более 4 декад (~ 90 дБ): от $n_{\min} \approx 25$ ppb CH_4 (нижний порог) до ~ 800 ppm CH_4 (верхний порог, линейный режим).

5) Сравнительный анализ показал, что лазерные ОА-газоанализаторы среднего ИК диапазона на основе резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* практически ничем не уступают, а в ряде случаев заметно превосходят пороговую чувствительность известных *QEPAS*-датчиков метана.

6) Разработан экспериментальный образец аэромобильного оптико-акустического Сенсора метана на основе ККЛ ($\lambda = 7,652$ мкм). Масса прибора не превышает 3,1 кг; питание производится от внешнего источника постоянного тока напряжением $+9 \dots +60$ В; потребляемая мощность не превышает 20 Вт. Разработанный Сенсор метана показал работоспособность в диапазоне температур $+5 \dots +45$ °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация посвящена разработке и исследованию лазерных ОА-газоанализаторов, построенных на основе резонансного дифференциального ОАД при использовании различных источников излучения среднего ИК диапазона. Исследованы процессы формирования акустических мод в разных типах резонансных ОАД, обоснован выбор оптимальной конструкции резонансного дифференциального ОАД для применения его в составе новых моделей высокочувствительных лазерных ОА-газоанализаторов. На предложенные оригинальные технические решения соискателем получен ряд патентов (в соавторстве и индивидуально). Разработанные при определяющем участии соискателя лазерные ОА-газоанализаторы нашли широкое применение в науке, технике и медицине.

В диссертации получены следующие **основные результаты**:

1) Экспериментально показано, что в резонансном дифференциальном ОАД на низшей резонансной частоте формируется акустическая мода (типа А) с кольцевой траекторией распространения колебаний давления через оба акустических резонатора, у которой узлы выступают в буферные полости на расстояние 1...2 мм и не контактируют с окнами детектора, что обеспечивает снижение влияния поглощения в окнах. Также показано, что в резонансном дифференциальном ОАД формируются продольные акустические моды (типа В), у которых пучности колебаний давления расположены на фланцах (окнах) ОАД. При малой длине буферных полостей обеспечивается максимальный частотный интервал между резонансами низшей кольцевой акустической моды (типа А) и ближайшей продольной акустической моды (типа В).

2) Экспериментально установлено, что в резонансном продольном ОАД формируются только резонансные продольные акустические моды (типа С; аналог мод типа В дифференциального ОАД), которые распространяются по всей длине детектора, включая буферные полости, отражаясь от фланцев ОАД, причем на фланцах (окнах) детектора расположены пучности колебаний давления.

3) Разработана и испытана процедура оперативного измерения низшей резонансной частоты ОАД практически в реальном времени (не более 0,1 с), погрешность измерения не превышает $\pm 0,1$ Гц. Данная процедура обеспечивает сохранение концентрационной калибровки отклика лазерного ОА-газоанализатора на поглощение газа-маркера в условиях изменения

температуры и состава исследуемых газовых смесей, снижает погрешности измерений поглощения.

4) На основе волноводного CO_2 лазера и резонансного дифференциального ОАД с малой длиной буферных полостей (детектор *ОАД-90*) разработан высокочувствительный лазерный ОА-газоанализатор элегаза с пороговой чувствительностью ~ 100 ppt SF_6 , которая превосходит чувствительность лучших течеискателей элегаза в мире как минимум в ~ 1000 раз. Для снижения погрешности измерения концентрации SF_6 предложено проводить нормировку сигналов поглощения в измерительном ОАД по сигналам поглощения в отпаянной газонаполненной ОА-ячейке (*Ref*), заполненной газовой смесью с примесью SF_6 . В этом случае происходит компенсация зависимости показаний ОА-газоанализатора SF_6 от влияния нестабильности длины волны излучения CO_2 лазера. Показано, что для уверенного детектирования малых концентраций SF_6 (ppb уровень) с помощью разработанного лазерного ОА-газоанализатора необходима средняя мощность излучения CO_2 лазера не менее ~ 150 мВт.

5) Для снижения энергопотребления и тепловыделения элементов лазерного ОА-газоанализатора SF_6 предложено установить частоту повторения импульсов излучения CO_2 лазера, равной одной из субгармоник низшей резонансной частоты дифференциального ОАД. Это техническое решение привело к существенному уменьшению общего энергопотребления лазерного ОА-газоанализатора SF_6 без снижения пороговой чувствительности, что позволило использовать в приборе встроенный *Li-ion* аккумулятор и обеспечить автономной ресурс непрерывной работы прибора в течение ~ 6 час.

6) Экспериментально показано, что оптическая схема лазерного ОА-газоанализатора SF_6 с комбинацией детекторов *Ref-PAD* имеет верхний предел измерения концентрации SF_6 ~ 50 ppm из-за насыщения отклика резонансного дифференциального детектора *ОАД-90*. Для расширения динамического диапазона измерения концентрации SF_6 до ~ 1000 ppm (требуемый уровень ПДК) в оптической схеме лазерного ОА-газоанализатора SF_6 предложено использовать дополнительный ОА-детектор (*Mid*) с малой оптической базой ($\sim 0,5 \dots 1$ мм). В результате динамический диапазон измерения составил от ~ 100 ppt до 1000 ppm SF_6 (~ 7 декад).

7) Экспериментально показана возможность расширения динамического диапазона измерения концентрации элегаза до ~ 10 декад (от ~ 100 ppt до 100 % SF_6), используя эффект изменения скорости звука в газовых смесях с высоким содержанием примеси SF_6 (от 0,1 % до 100 %). При этом достаточно измерять только низшую резонансную частоту дифференциального детектора *ОАД-90* и температуру газовой смеси.

8) Разработана и испытана новая серия переносных высокочувствительных лазерных ОА-течеискателей SF_6 (серия «*KARAT*»). Одна из модернизированных моделей лазерного

ОА-течеискателя элегаза («*SF₆ LaserGasTest*») зарегистрирована в реестре Средств измерений Росстандарта.

9) Разработан и исследован лазерный ОА-газоанализатор «*ЛазерБриз*» на основе широкополосного перестраиваемого ПГС (2,5...10,8 мкм) и резонансного дифференциального детектора *ОАД-90*, предназначенный для экспресс-анализа выдыхаемого воздуха. В ОА-газоанализаторе «*ЛазерБриз*» использован комбинированный ПГС с непрерывной плавной перестройкой длины волны излучения в спектральном диапазоне $\lambda_{id} = 2,5...10,8$ мкм, состоящий из двух отдельных ПГС на основе MgO:PPLN «*fan-out*» структуры (блок ПГС-1) и нелинейных кристаллов HgGa₂S₄ (блок ПГС-2) при оптической накачке от одного Nd:YLF лазера ($\lambda_p = 1,053$ мкм). Предложено использовать отпаянную газонаполненную ОА-ячейку (*Ref*) для проверки калибровки длины волны излучения перестраиваемого ПГС в спектральном диапазоне $\lambda = 2,5...10,8$ мкм по положению характерных пиков поглощения определенных газов-маркеров, заполняющих *Ref*-ячейку.

10) Экспериментально исследованы спектры поглощения 24 газовых соединений. Проведена калибровка отклика ОА-газоанализатора «*ЛазерБриз*» на каждый из исследованных газов. Относительная погрешность измерения концентрации различных газов составила от 3,5 % до 26 %. Достоверность определения всех газов составила не менее 0,95. Пороговая чувствительность ОА-газоанализатора «*ЛазерБриз*» составила ~1 ppb CF₄ (при $\lambda = 7,795$ мкм).

11) Разработана и испытана новая система сбора и осушения проб выдоха пациентов, которая основана на вымораживании влаги в морозильнике непосредственно в пробоотборном пакете, не требует помещения специального оборудования в ОА-газоанализатор, что делает ее универсальной для применения в других устройствах.

12) Разработан и исследован ОА-сенсор метана, построенный на основе квантово-каскадного лазера ($\lambda \approx 7,65$ мкм), резонансного дифференциального детектора *ОАД-90*, отпаянной газонаполненной ОА-ячейки. Пороговая чувствительность ОА-сенсора метана составила ~25 ppb CH₄ (средний фоновый сигнал), величина нормированного параметра ($NNEA$) = $8,22 \times 10^{-10}$ см⁻¹·Вт·Гц^{-1/2}, что ставит его в ряд наиболее чувствительных лазерных ОА-сенсоров метана. Сравнительный анализ показал, что лазерные ОА-газоанализаторы среднего ИК диапазона на основе резонансного дифференциального детектора *ОАД-90* практически ничем не уступают, а в ряде случаев заметно превосходят пороговую чувствительность *QEPAS*-датчиков метана.

13) Разработан экспериментальный образец аэромобильного оптико-акустического Сенсора метана на основе ККЛ ($\lambda = 7,652$ мкм), приспособленного для работы на борту БПЛА. Масса прибора не превышает 3,1 кг; питание производится от внешнего источника постоянного тока напряжением +9...+60 В; потребляемая мощность не превышает 20 Вт.

Таким образом, на основе модернизированного варианта резонансного дифференциального ОАД соискателем (лично или при его определяющем участии) разработан ряд лазерных ОА-газоанализаторов с использованием волноводных CO_2 лазеров ($\lambda = 9,2 \dots 10,8$ мкм; разработка А.И. Карапузиков), широкополосного комбинированного ПГС ($\lambda = 2,5 \dots 10,8$ мкм; разработка Д.Б. Колкера), квантово-каскадного лазера ($\lambda = 7,7$ мкм), которые нашли широкое применение в электроэнергетике (поиск мест утечки SF_6 из газонаполненного высоковольтного оборудования), медицине (многокомпонентный экспресс-анализ выдыхаемого воздуха), при измерении фоновой концентрации метана в атмосфере (геологоразведка, МЧС и др.).

Соискатель считает своим долгом выразить глубокую признательность проф., д.ф.-м.н. Ю.Н. Пономареву, к.ф.-м.н. В.А. Капитанову, к.ф.-м.н. Б.Г. Агееву (все – ИОА СО РАН, г. Томск) за сотрудничество и консультации при выполнении данной работы, д.ф.-м.н. Д.Б. Колкеру (ИЛФ СО РАН, НГТУ, НГУ), к.ф.-м.н. А.И. Карапузикову, В.В. Спицыну, С.Б. Черникову, В.А. Васильеву, А.М. Гончаренко, Р.В. Пустоваловой (все – ИЛФ СО РАН), к.ф.-м.н. Н.Ю. Костюковой, к.ф.-м.н. А.А. Бойко (оба – ИЛФ СО РАН, НГУ, ООО «Специальные технологии»), А.А. Карапузикову, К.Г. Зенову (оба – ООО «Специальные технологии») за многолетнее плодотворное сотрудничество, всем другим коллегам из ИЛФ СО РАН, ООО «Специальные технологии», АО «ОКТАВА», НГУ, в коллективе которых автор разрабатывал и исследовал новые модели лазерных ОА-газоанализаторов, д.т.н. В.А. Жмудю, д.ф.-м.н. А.К. Дмитриеву, д.т.н. Б.В. Поллеру, к.т.н. А.Н. Бритвину (все – ИЛФ СО РАН) за полезные замечания и рекомендации при оформлении диссертации, а также другим сотрудникам, которые помогали в подготовке и проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных, оформлении рисунков, текстов статей, и проч.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЦП (ADC)	аналого-цифровой преобразователь
ВЧ (RF)	высокочастотный (<i>Radio Frequency</i>)
ГХ	газовая хроматография
ИК (IR)	инфракрасный (<i>Infrared</i>)
ИЛФ СО РАН	Институт лазерной физики Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск)
ИОА СО РАН	Институт оптики атмосферы Сибирского отделения РАН (г. Томск)
ККЛ (QCL)	квантово-каскадные лазер (<i>Quantum Cascade Laser</i>)
ЛОАС	лазерная оптико-акустическая спектроскопия
ЛС	летучие соединения
МС	масс-спектрометрия
НГУ	Новосибирский государственный университет
НГТУ	Новосибирский государственный технический университет
ОА	оптико-акустический
ОАД	оптико-акустический детектор
ПГС	параметрический генератор света
ПДК	предельно допустимая концентрация
ПО	программное обеспечение
УПП	устройство пробоподготовки
ЭБУ	электронный блок управления
CEPAS	оптико-акустическая спектроскопия с использованием кантилеверного датчика и интерферометра (<i>Cantilever Enhanced Photo-Acoustic Spectroscopy</i>)
CRDS	спектроскопия внутриврезонаторного затухания (<i>Cavity Ring-Down Spectroscopy</i>)
CW	непрерывный режим генерации (<i>Continuous Wave</i>)
DFG	генерация разностной частоты (<i>Difference Frequency Generation</i>)
DHR	дифференциальный резонатор Гельмгольца (<i>Differential Helmholtz Resonator</i>)
fan-out	кристаллическая структура веерной геометрии
FTIR	Фурье-спектроскопия в ИК диапазоне (<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>)
GIPOO	конфигурация оптического резонатора ПГС с дифракционной решеткой скользящего падения
HGS	кристалл тиогаллата ртути (HgGa_2S_4)
ICL	межзонный каскадный лазер (<i>Interband Cascade Laser</i>)
MgO:PPLN	кристалл периодически поляризованного ниобата лития (LiNbO_3), легированный MgO (<i>Periodically Poled Lithium Niobate</i>)
Nd:YLF	кристалл иттрий-литиевого фторида, легированный неодимом ($\lambda = 1,053$ мкм)
NNEA	нормализованное поглощение, эквивалентное шуму (<i>Normalized Noise Equivalent Absorption</i>)
ppmV	объемных частей на миллион (<i>Parts per Million</i>)
ppbV	объемных частей на миллиард (<i>Parts per Billion</i>)
PRF	частота повторения импульсов (<i>Pulse Repetition Frequency</i>)
PZT	пьезоэлектрический преобразователь
QEPAS	оптико-акустическая спектроскопия с использованием кварцевых камертонов (<i>Quartz-Enhanced Photo-Acoustic Spectroscopy</i>)
QTF	кварцевый камертон (<i>Quartz Tuning Fork</i>)
Q-switch	модуляция добротности лазера
(S/B)	отношение сигнал/фон
(S/N)	отношение сигнал/шум
TEM ₀₀	основная (гауссова) мода лазерного излучения
α_{\min}	величина минимально детектируемого поглощения
(1 σ)	величина стандартной дисперсии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Другов Ю.С., Березкин В.Г. Газохроматографический анализ загрязнённого воздуха. – М.: «Химия», 1981. – 256 с.
2. Sparkman D.O., Penton Z.E., Kitson F.G. Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A practical guide. - 2nd ed. – Academic Press, 2011. – 632 pp. – eBook ISBN 978-0-08-092015-3.
3. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Техносфера, 2015. - 704 с.
4. Hübschmann H.J. Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications. – 3 ed. – John Wiley & Sons, 2015. – 863 pp. – ISBN 9783527674336.
5. Herriott D.R., Kogelnik H., Kompfner H.R. Off-axis paths in spherical mirror interferometers // Appl. Opt. – 1964. – Vol. 3. – N 4. – P. 523–526.
6. White J.U. Long Optical Paths of Large Aperture // J. Opt. Soc. Amer. – 1942. – Vol. 32. – N 5. – P. 285–288.
7. Herriott D.R., Schulte H.J. Folded Optical Delay Lines // Appl. Opt. – 1965. – Vol. 4. – N 8. – P. 883–889.
8. Чернин С.М. Многоходовые системы в оптике и спектроскопии. – М.: Физматлит, 2010. – 240 с. – ISBN 978-5-9221-1221-5.
9. Guo Y., Sun L. Compact optical multipass matrix system design based on slicer mirrors // Appl. Opt. – 2018. – Vol. 57. – N 5. – P. 1174–1181.
10. Moskalenko K.L., Sobolev N.Ya., Adamovskay I.A., Stepanov E.V., Nadezhdinskii A.I., McKenna-Lawlor S. Tunable diode lasers application for fully automated absolute measurements of CO and CO₂ concentrations in human breath // Proc. SPIE. – 1994. – Vol. 2205. – P. 440–447.
11. Moskalenko K.L., Nadezhdinskii A.I., Stepanov E.V. Tunable diode laser spectroscopy application for ammonia and methane content measurements in human breath // Proc. SPIE. – 1994. – Vol. 2205. – P. 448.
12. Степанов Е.В. Лазерный анализ изотопического отношения углерода ¹³C/¹²C в CO₂ выдыхаемого воздуха // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – № 11. – С. 981–986.
13. Степанов Е.В. Методы высокочувствительного газового анализа молекул-биомаркеров в исследованиях выдыхаемого воздуха // Труды Института общей физики РАН им. А.М. Прохорова. – 2005. – Т. 61. – С. 5–47.
14. Бинги В.Н., Степанов Е.В., Чучалин А.Г., и др. Высокочувствительный анализ NO, NH₃ и CH₄ в выдыхаемом воздухе с помощью перестраиваемых диодных лазеров // Труды Института общей физики РАН им. А.М. Прохорова. – 2005. – Т. 61. – С. 189–210.
15. Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я. Спектрометр на основе диодных лазеров для высокоточных измерений // Квантовая электроника. – 2019. – Т. 49. – № 7. – С. 613–622.
16. Berden G., Engeln R. Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications. – Chichester: Wiley, 2009. – 322 pp. – ISBN 9781405176880.
17. Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Peters G.S., Spiridonov M.V., Tskhai S.N. Recording weak absorption spectra by the phase-shift method with deep amplitude and frequency modulation using a diode laser and a high Q cavity // Laser Phys. – 2013. – Vol. 23. – N 3. – A.n. 035701.
18. Короленко П.В., Николаев И.В., Очкин В.Н., Цхай С.Н. Регистрация абсорбционных спектров интегральным трехлучевым методом с использованием перестраиваемого лазера и внешнего резонатора // Квантовая электроника. - 2014. - Т. 44. - № 4. - С. 353-361.
19. Kostenko A.S., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., и др. Application of R-ICOS laser spectroscopy technique for measurement of absorption in optically dense media // Laser Phys. Lett. – 2015. – Vol. 12. – A.n. 015702.
20. Henderson B., Khodabakhsh A., Harren F.J.M., Cristescu S.M., et al. Laser spectroscopy for breath analysis: towards clinical implementation // Appl. Phys. B. – 2018. – Vol. 124. – A.n. 161.
21. Абрамов П.И., Кузнецов Е.В., Скворцов Л.А., и др. Квантово-каскадные лазеры в медицине и биологии (Обзор) // Журнал прикладной спектроскопии. – 2019. – Т. 86. – № 1. – С. 5–32.

22. Хинкли Э.Д. (ред.) Лазерный контроль атмосферы. – М.: Мир, 1979. – 416 с.
23. Zanzottera E. Differential Absorption Lidar Techniques in the Determination of Trace Pollutants and Physical Parameters of the Atmosphere // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 1990. – Vol. 21. – N 4. – P. 279–319.
24. Васильев Б.И., Маннун У.М. ИК лидары дифференциального поглощения для экологического мониторинга окружающей среды // *Квантовая электроника.* – 2006. – Т. 36. – № 9. – С. 801–820.
25. Yang S., Talbot R.W., Frish M.B., Golston L.M., Aubut N.F., Zondlo M.A., Gretencord C., McSpirtt J. Natural gas fugitive leak detection using an unmanned aerial vehicle: Measurement system description and mass balance approach // *Atmosphere.* – 2018. – Vol. 9. – N 10. – A.n. 383.
26. Barchyn T.E., Hugenholtz C.H., Myshak S., Bauer J. A UAV-based system for detecting natural gas leaks // *J. Unmanned Veh. Syst.* – 2018. – Vol. 6. – N 1 – P. 18–30.
27. Shaw J.T., Shah A., Yong H., Allen G. Methods for quantifying methane emissions using unmanned aerial vehicles: a review // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2021. – Vol. 379. – N 2210. – A.n. 20200450.
28. Жаров В.П., Летохов В.С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. – М: Наука, 1984. – 320 с.
29. Пономарев Ю.Н., Агеев Б.Г., Зигрист М.В., Капитанов В.А., Куртуа Д., Никифорова О.Ю. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в газах / Под ред. Л.Н. Синицы. – Томск: МГП «РАСКО», 2000. – 199 с. – ISBN 5-88276-055-5.
30. Harren F.J.M., Cotti G., Oomens J., te Lintel Hekkert S. Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / R.A. Meyers (Ed.). – John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. – P. 2203-2226.
31. Harren F.J.M., Mandon J., Cristescu S.M. Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring // *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* – John Wiley & Sons, Ltd., 2012. – <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0718.pub2>.
32. Harren F.J.M., Cristescu S.M. Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring // *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* – John Wiley & Sons, Ltd., 2019. – <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0718.pub3>.
33. Miklos A., Hess P., Bozoki Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology // *Rev. Sci. Instrum.* – 2001. – Vol. 72. – N 4. – P. 1937–1955.
34. Patimisco P., Spagnolo V. Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy for Trace Gas Sensing // *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation.* – Wiley Online Library, 2021. – DOI: 10.1002/9780470027318.a9760.
35. Yin Y., Ren D., Li C., Chen R., Shi J. Cantilever-enhanced photoacoustic spectroscopy for gas sensing: A comparison of different displacement detection methods // *Photoacoustics.* – 2022. – Vol. 28. – A.n. 100423.
36. Vitiello M.S., Scaliari G., Williams B., Natale P.D. Quantum cascade lasers: 20 years of challenges // *Opt. Express.* – 2015. – Vol. 23. – N 4. – P. 5167–5182.
37. Spitz O., Grillot F. A review of recent results of mid-infrared quantum cascade photonic devices operating under external optical control // *J. Phys. Photonics.* – 2022. – Vol. 4. – N 2. – A.n. 022001.
38. Miklós A., Lörincz A. Windowless resonant acoustic chamber for laser-photoacoustic applications // *Appl. Phys. B.* – 1989. – Vol. 48. – P. 213–218.
39. Angeli G.Z., Bozóki Z., Miklós A., Lörincz A., Thöny A., Sigrist M.W. Design and characterization of a windowless resonant photoacoustic chamber equipped with resonance locking circuitry // *Rev. Sci. Instrum.* – 1991. – Vol. 62. – N 3. – P. 810–813.
40. Bozóki Z., Sneider J., Szabó G., Miklós A., Serényi M., Nagy G., Fehér M. Intracavity photoacoustic gas detection with an external cavity diode laser // *Appl. Phys. B.* – 1996. – Vol. 63. – N 4. – P. 399–401.
41. Starecki T., Geras A. Improved Open Photoacoustic Helmholtz Cell // *Int. J. Thermophys.* – 2014. – Vol. 35. – P. 2023–2031.
42. Thöny A., Sigrist M.W. New developments in CO₂-laser photoacoustic monitoring of trace gases // *Infrared Physics & Technology.* – 1995. – Vol. 36. – N 2. – P. 585–615.
43. Kosterev A., Wsocki G., Bakhirkin Y., So S., Lewicki R., Fraser M., Tittel F., Curl R.F. Application of Quantum Cascade Lasers to Trace Gas Analysis // *Appl. Phys. B.* – 2008. – Vol. 90. – P. 165–176.

44. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Tyryshkin I.S., Rostov A.P. Two-channel opto-acoustic diode laser spectrometer and fine structure of methane absorption spectra in 6070-6180 cm^{-1} region // *Spectrochim. Acta A.* – 2007. – Vol. 66. – N 4-5. – P. 811–818.
45. Harren F.J.M., Bijnen F.G.C., Reuss J., et al. Sensitive intracavity photoacoustic measurements with a CO_2 waveguide laser // *Appl. Phys. B.* – 1990. – Vol. 50. – N 2. – P. 137–144.
46. Song K., Cha H.K., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Rostov A.P., Courtois D., Parvitte B., Zeninari V. Differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for spectroscopy and gas analysis with room-temperature diode lasers // *Appl. Phys. B.* – 2002. – Vol. 75. – N 2. – P. 215–227.
47. Гомбоева С.С. Исследование газовой выделений у больных с острыми вирусными гепатитами методом оптико-акустической лазерной спектроскопии // Диссер. ... канд. мед. наук: 03.01.02. – Саратов, ГОУВПО «Саратовский государственный университет», 2013. – 119 с.
48. Кулаков М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств. – М.: Машиностроение, 1983. – 424 с.
49. Nikolic M.V., Milovanovic V., Vasiljevic Z.Z., Stamenkovic Z. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application // *Sensors.* – 2020. – Vol. 20. – N 22. – A.n. 6694.
50. Fink T., Büscher S., Gäbler R., Yu Q., Dax A., Urban W. An improved CO_2 laser intracavity photoacoustic spectrometer for trace gas analysis // *Rev. Sci. Instrum.* – 1996. – Vol. 67. – N 11. – P. 4000–4004.
51. van Herpen M.M.J.W., Li S., Bisson S.E., te Lintel Hekkert S., Harren F.J.M. Tuning and stability of a continuous-wave mid-infrared high-power single resonant optical parametric oscillator // *Appl. Phys. B.* – 2002. – Vol. 75. – N 2. – P. 329–333.
52. Miklós A., Lim C.H., Hsiang W.W., Liang G.C., Kung A.H., Schmohl A., Hess P. Photoacoustic measurement of methane concentrations with a compact pulsed optical parametric oscillator // *Appl. Opt.* – 2002. – Vol. 41. – N 15. – P. 2985–2993.
53. Spagnolo V., Patimisco P., Borri S., Scamarcio G., et al. Part-per-trillion level SF_6 detection using a quartz enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor with single-mode fiber-coupled quantum cascade laser excitation // *Opt. Lett.* – 2012. – Vol. 37. – N 21. – P. 4461–4463.
54. Menduni G., Zifarelli A., Kniazeva E., Patimisco P., Sampaolo A., Spagnolo V., et al. Measurement of methane, nitrous oxide and ammonia in atmosphere with a compact quartz-enhanced photoacoustic sensor // *Sensors and Actuators B.* – 2023. – Vol. 375. – N 15. – A.n. 132953.
55. Patimisco P., Ardito N., De Toma E., Burghart D., Tigeaev V., Belkin M.A., Spagnolo V. Quartz-Enhanced Photoacoustic Sensor Based on a Multi-Laser Source for In-Sequence Detection of NO_2 , SO_2 , and NH_3 // *Sensors.* – 2023. – Vol. 23. – A.n. 9005.
56. Koskinen V., Fonsen J., Roth K., Kauppinen J. Cantilever enhanced photoacoustic detection of carbon dioxide using a tunable diode laser source // *Appl. Phys. B.* – 2007. – Vol. 86. – P. 451–454.
57. Tomberg T., Vainio M., Hieta T., Halonen L. Sub-parts-per-trillion level sensitivity in trace gas detection by cantilever-enhanced photo-acoustic spectroscopy // *Sci. Rep.* – 2018. – Vol. 8. – N 1. – A.n. 1848.
58. Meyer P.L., Sigrist M.W. Atmospheric pollution monitoring using CO_2 -laser photoacoustic spectroscopy and other techniques // *Rev. Sci. Instrum.* – 1990. – Vol. 61. – N 7. – P. 1779–1807.
59. Sigrist M.W. Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques plenary // *Rev. Sci. Instrum.* – 2003. – Vol. 74. – N 1. – P. 486–490.
60. Sigrist M.W., Bartlome R., Marinov D., Rey J.M., Vogler D.E., Wachter H. Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes // *Appl. Phys. B.* – 2008. – Vol. 90. – P. 289–300.
61. Bernegger S., Sigrist M.W. Longitudinal resonant spectrophone for CO -laser photoacoustic spectroscopy // *Appl. Phys. B.* – 1987. – Vol. 44. – P. 125–132.
62. Woltering E.J., Harren F., et al. Use of a laser driven photoacoustic detection system for measurements of ethylene production in *Cymbidium* flowers // *Plant Physiol.* – 1988. – Vol. 88. – N 2. – P. 506–510.
63. Bijnen F.G.C., Reuss J., Harren F.J.M. Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection // *Rev. Sci. Instrum.* – 1996. – Vol. 67. – N 8. – P. 2914–2923.
64. Fehér M., Jiang Y., Maier J.P., Miklós A. Optoacoustic trace-gas monitoring with near-infrared diode lasers // *Appl. Opt.* – 1994. – Vol. 33. – N 9. – P. 1655–1658.

65. Bijnen F.G.C., Harren F., Hackstein J.H.P., Reuss J. Intracavity CO Laser Photoacoustic Trace Gas Detection: Cyclic CH₄, H₂O and CO₂ Emission by Cockroaches and Scarab Beetles // *Appl. Opt.* – 1996. – Vol. 35. – N 21. – P. 5357–5368.
66. Ngai A.K.Y., Persijn S.T., von Basum G., Harren F.J.M. Automatically tunable continuous-wave optical parametric oscillator for high-resolution spectroscopy and sensitive trace-gas detection // *Appl. Phys. B.* – 2006. – Vol. 85. – N 2. – P. 173–180.
67. van Herpen M.M.J.W., Ngai A.K.Y., Bisson S.E., Hackstein J.H.P., Woltering E.J., Harren F.J.M. Optical parametric oscillator-based photoacoustic detection of CO₂ at 4.23 μm allows real-time monitoring of the respiration of small insects // *Appl. Phys. B.* – 2006. – Vol. 82. – P. 665–669.
68. de Gouw J.A., te Lintel Hekkert S., Mellqvist J., Warneke C., Harren F.J.M., et al. Airborne measurements of ethene from industrial sources using laser photo-acoustic spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43. – N 7. – P. 2437–2442.
69. Sigrist M.W., Kästle R. Temperature-dependent photoacoustic spectroscopy with a Helmholtz resonator // *Appl. Phys. B.* – 1996. – Vol. 63. – N 4. – P. 389–397.
70. Zeninari V., Kapitanov V.A., Courtois D., Ponomarev Yu.N. Design and characteristics of a differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for infrared gas detection // *Infrared Physics & Technology.* – 1999. – Vol. 40. – N 1. – P. 1–23.
71. Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Song K., Cha H.K., Lee J. Resonance photoacoustic spectroscopy and gas analysis of gaseous flow at reduced pressure // *Appl. Phys. B.* – 2001. – Vol. 73. – P. 745–750.
72. Miklós A., Hess P., Mohácsi Á., Sneider J., Kamm S., Schäfer S. Improved photoacoustic detector for monitoring polar molecules such as ammonia with a 1.53 μm DFB diode laser // *Proc. of Photoacoustic and Photothermal Phenomena: X Int. Conf.* – 1999. – Vol. 463. – P. 126–128.
73. Zheng H., Dong L., Wu H., Ye W., Yin X., Vurgaftman I., Meyer J.R., Tittel F.K., et al. Compact photoacoustic module for methane detection incorporating interband cascade light emitting device // *Opt. Express.* – 2017. – Vol. 25. – N 14. – P. 16761–16770.
74. Yin X., Dong L., Wu H., Zheng H., Ma W., Zhang L., Yin W., Jia S., Tittel F.K. Sub-ppb nitrogen dioxide detection with a large linear dynamic range by use of a differential photoacoustic cell and a 3.5 W blue multimode diode laser // *Sensors & Actuators B.* – 2017. – Vol. 247. – P. 329–335.
75. Yin X., Dong L., Wu H., Zheng H., Tittel F.K., et al. Highly sensitive SO₂ photoacoustic sensor for SF₆ decomposition detection using a compact mW-level diode-pumped solid-state laser emitting at 303 nm // *Opt. Express.* – 2017. – Vol. 25. – N 26. – P. 32581–32590.
76. Yin X., Wu H., Dong L., Li B., Ma W., Zhang L., Yin W., Xiao L., Jia S., Tittel F.K. Ppb-Level SO₂ Photoacoustic Sensors with a Suppressed Absorption-Desorption Effect by Using a 7.41 μm External-Cavity Quantum Cascade Laser // *ACS Sensors.* – 2020. – Vol. 5. – P. 549–556.
77. Zheng H., Liu Y., Lin H., Kan R., Patimisco P., Sampaolo A., Tittel F.K., Spagnolo V., et al. Sub-ppb-level CH₄ detection by exploiting a low-noise differential photoacoustic resonator with a room-temperature interband cascade laser // *Opt. Express.* – 2020. – Vol. 28. – N 13. – P. 19446–19456.
78. da Silva M.G., Miklós A., et al. Photoacoustic measurement of N₂O concentrations in ambient air with a pulsed optical parametric oscillator // *Appl. Phys. B.* – 2006. – Vol. 82. – N 2. – P. 329–336.
79. Gong L., Lewicki R., Griffin R.J., Flynn J.H., Lefer B.L., Tittel F.K. Atmospheric ammonia measurements in Houston, TX using an external-cavity quantum cascade laser-based sensor // *Atmos. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 11. – P. 9721–9733.
80. Rocha M., Sthel M., Lima G., da Silva M., Schramm D., Miklós A., Vargas H. A Sulfur Hexafluoride Sensor Using Quantum Cascade and CO₂ Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy // *Sensors.* – 2010. – Vol. 10. – N 10. – P. 9359–9368.
81. Rocha M.V., Sthel M.S., Silva M.G., Paiva L.B., Pinheiro F.W., Miklós A., Vargas H. Quantum-cascade laser photoacoustic detection of methane emitted from natural gas powered engines // *Appl. Phys. B.* – 2012. – Vol. 106. – N 3. – P. 701–706.

82. Wu H., Dong L., Yin X., Sampaolo A., Patimisco P., Spagnolo V., et al. Atmospheric CH₄ measurement near a landfill using an ICL-based QEPAS sensor with V-T relaxation self-calibration // *Sensors & Actuators B.* – 2019. – Vol. 297. – A.n. 126753.
83. Kosterev A.A., Bakhirkin Yu.A., Curl R.F., Tittel F.K. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy // *Opt. Lett.* – 2002. – Vol. 27. – N 21. – P. 1902–1904.
84. Kosterev A.A., Tittel F.K., Serebryakov D.V., Malinovsky A.L., Morozov I.V. Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing // *Rev. Sci. Instrum.* – 2005. – Vol. 76. – N 4. – A.n. 043105.
85. Kosterev A.A., Bakhirkin Y.A., Tittel F.K., McWhorter S., Ashcraft B. QEPAS methane sensor performance for humidified gases // *Appl. Phys. B.* – 2008. – Vol. 92. – P. 103–109.
86. Sampaolo A., Patimisco P., Giglio M., Chieco L., Scamarcio G., Tittel F.K., Spagnolo V. Highly sensitive gas leak detector based on a quartz-enhanced photoacoustic SF₆ sensor // *Opt. Express.* – 2016. – Vol. 24. – N 14. – P. 15872–15881.
87. Kauppinen J., Wilcken K., Kauppinen I., Koskinen V. High sensitivity in gas analysis with photoacoustic detection // *Microchem. J.* – 2004. – Vol. 76. – N 1-2. – P. 151–159.
88. Kachanov A., Koulikov S., Tittel F.K. Cavity-enhanced optical feedback-assisted photo-acoustic spectroscopy with a 10.4 μm external cavity quantum cascade laser // *Appl. Phys. B.* – 2013. – Vol. 110. – P. 47–56.
89. Patimisco P., Borri S., Galli I., Mazzotti D., Giusfredi G., Akikusa N., Yamanishi M., Scamarcio G., Natale P.D., Spagnolo V. High finesse optical cavity coupled with a quartz-enhanced photoacoustic spectroscopic sensor // *Analyst.* – 2015. – Vol. 140. – N 3. – P. 736–743.
90. Tomberg T., Hieta T., Vainio M., Halonen L. Cavity-enhanced cantilever-enhanced photo-acoustic spectroscopy // *Analyst.* – 2019. – Vol. 144. – N 7 – P. 2291–2296.
91. Feng C., Shen X., Li B., Liu X., Jing Y., Huang Q., Patimisco P., Spagnolo V., Dong L., Wu H. Carbon monoxide impurities in hydrogen detected with resonant photoacoustic cell using a mid-IR laser source // *Photoacoustics.* – 2024. – Vol. 36. – A.n. 100585.
92. Feng C., Li B., Jing Y., Wang J., Patimisco P., Spagnolo V., Sampaolo A., Dong L., Wu H. Enrichment-enhanced photoacoustic spectroscopy based on vertical graphene // *Sensors & Actuators: B. Chemical.* – 2024. – Vol. 417. – A.n. 36204.
93. Sound speed in the air [Электронный ресурс]: <http://www.sengpielaudio.com/calculator-speedsound.htm>.
94. Busse G., Herboeck D. Differential Helmholtz resonator as an optoacoustic detector // *Appl. Opt.* – 1979. – Vol. 18. – N 23. – P. 3959–3961.
95. Rooth R.A., Verhage A.J.L., Wouters L.W. Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapor and carbon dioxide // *Appl. Opt.* – 1990. – Vol. 29. – N 25. – P. 3643–3653.
96. Физические величины. Справочник / Баби́чев А.П., Бабу́шкина Н.А., Бра́тковский А.М. и др.; Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
97. Grandke T. Interpolation algorithms for discrete Fourier transforms of weighted signals, instrumentation and measurement // *IEEE Trans. Instrum. Measur.* – 1983. – Vol. 32. – P. 350–355.
98. Quinn B.G., Fernandes J.M. A Fast Efficient Technique for the Estimation of Frequency // *Biometrika.* – 1991. – Vol. 78. – N 3. – P. 489–497.
99. Quinn B.G. Estimating frequency by interpolation using Fourier coefficients // *IEEE Trans. Sig. Proc.* – 1994. – Vol. 42. – N 5. – P. 1264–1268.
100. Quinn B.G. Estimation of frequency, amplitude and phase from the DFT of a time series // *IEEE Trans. Sig. Proc.* – 1997. – Vol. 45. – N 3. – P. 814–817.
101. Quinn B.G. Estimating the number of terms in a sinusoidal regression // *J. Time Ser. Anal.* – 1989. – Vol. 10. – N 1. – P. 71–75.
102. Hannan E.J., Quinn B.G. The resolution of closely adjacent spectral lines // *J. Time Ser. Anal.* – 1989. – Vol. 10. – N 1. – P. 13–31.
103. Macleod M.D. Fast Nearly ML Estimation of the Parameters of Real or Complex Single Tones or Resolved Multiple Tones // *IEEE Trans. Sig. Proc.* – 1998. – Vol. 46. – N 1. – P. 141–148.

104. Kootsookos P.J. A Review of the Frequency Estimation and Tracking Problems [Электронный ресурс]. – CRC, 1999. – 38 pp. – <https://core.ac.uk/download/pdf/14981489.pdf>.
105. Jacobsen E.: Eric Jacobsen's Second Frequency Estimation Page [Электронный ресурс]: www.ericjacobsen.org/fe2/fe2.htm.
106. Jacobsen E., Kootsookos P. Fast, accurate frequency estimators [DSP Tips & Tricks] // IEEE Signal Process. Mag. – 2007. – Vol. 24. – N 3. – P. 123–125.
107. Hannan E.J., Huang D. On-line Frequency Estimation // J. Time Ser. Anal. – 2008. – Vol. 14. – N 2. – P. 147–161.
108. Rothman L.S., Gordon I.E., et al. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 2013. – Vol. 130. – P. 4–50.
109. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Чистякова Л.К. Исследование поглощения импульсного излучения CO₂-лазера воздухом и углекислым газом // Изв. вузов. Физика. – 1982. – № 10. – С. 49–51.
110. Cookson A.H. Review of high voltage gas breakdown and flashover of insulators in compressed sulfur hexafluoride // 3rd Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials, Tokyo, Japan, July 8-12, 1991: proc. – Vol. 1. – P. 369–376.
111. Великолукский завод электротехнического оборудования ЗАО «ЗЭТО» [Электронный ресурс]: <https://zeto.ru/>.
112. ПТЭЭП. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей (с изменениями на 13 сентября 2018 года). – Глава 2.2, п. 2.2.34.
113. Правила техники безопасности при эксплуатации элегазового оборудования ИКЭС-ПР-051-2017 / Исполнительный комитет ЭЭС СНГ. – М.: 2017. – 26 с.
114. Boudon V., Champion J.-P., Gabard T., Pierre G., Loete M., Wenger C. Spectroscopic tools for remote sensing of greenhouse gases CH₄, CF₄ and SF₆ // Environ. Chem. Lett. – 2003. – Vol. 1. – N 1. – P. 86–91.
115. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
116. Cox D.M., Gnauck A. Continuous-wave CO₂ laser spectroscopy of SF₆, WF₆, and UF₆ // J. Mol. Spectrosc. – 1980. – Vol. 81. – P. 207–215.
117. Витteman В. CO₂-лазер: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 360 с. – ISBN 5-03-001351-2.
118. Shwehdi M.H., Gondal S.A. A laser photoacoustic system for detection of SF₆ in gas insulated systems // 2001 Annual Report Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. – Kitchener, ON, Canada, 14-17 October 2001. – DOI: 10.1109/CEIDP.2001.963498.
119. Gondal M.A., Baig M.A., Shwehdi M.H. Laser sensor for detection of SF₆ leaks in high insulated switch gear systems // IEEE Trans. Dielectrics Eletrical Insulations. – 2002. – Vol. 9. – N 3. – P. 421–427.
120. Huang E., Dowling D.R., Whelan T., Spiesberger J.L. High-sensitivity photoacoustic leak testing // J. Acoust. Soc. Am. – 2003. – Vol. 114. – N 4. – P. 1926–1933.
121. Varanasi P., Li Z., Nemtchinov V., Cherukuri A. Spectral absorption-coefficient data on HCFC-22 and SF₆ for remote-sensing applications // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. – 1994. – Vol. 52. – N 3-4. – P. 323–332.
122. Karapuzikov A.I., Malov A.N., Sherstov I.V. Tunable TEA CO₂ laser for long-range DIAL lidar // Infrared Phys. Technol. – 2000. – Vol. 41. – N 2. – P. 77–85.
123. Andreev Y.M., Geiko P.P., Sherstov I.V. Development and testing of the LIDAR gas analyzing complex // Proc. SPIE. – 1999. – Vol. 3983. – P. 386–394.
124. Sherstov I.V., Ivashchenko M.V. Operation range evaluation of TEA CO₂-laser based DIAL system // Proc. SPIE. – 2000. – Vol. 4341. – P. 398–408.
125. Karapuzikov A.I., Sherstov I.V., Ptashnik I.V., Romanovskii O.A., Matvienko G.G., Ponomarev Y.N. Modeling of helicopter-borne tunable TEA CO₂ DIAL system employment for detection of methane and ammonia leakages // Infrared Phys. Technol. – 2000. – Vol. 41. – N 2. – P. 87–96.
126. Gondal M.A., Yamani Z.H. Highly sensitive electronically modulated photoacoustic spectrometer for ozone detection // Appl. Opt. – 2007. – Vol. 46. – N 29. – P. 7083–7090.
127. Гоноровский И.С. Радиотехнические цепи и сигналы. – М.: Радио и связь, 1986. – 512 с.

128. Лазерный течеискатель элегаза «SF₆ LaserGasTest» [Электронный ресурс]: <http://www.xn---7sbkfbbrfaydudobe7a0a2dl3iua.xn--p1ai/LaserGasTest.html>.
129. ГОСТ 7746-2001. Трансформаторы тока. Общие технические условия.
130. Карапузиков А.И., Козина М.А., Долин А.П. Эффективность использования лазерного течеискателя элегаза «КАРАТ» для определения места и уровня развития дефектов электрооборудования [Устный доклад] // Междунар. выставка-семинар «Электрические сети России» (ЛЭП-2008), Москва, 2-5 декабря 2008 г.
131. Долин А.П., Карапузиков А.И., Ковалькова Ю.А. Эффективность использования лазерного течеискателя элегаза «КАРАТ» для определения места и уровня развития дефектов электрооборудования // Электро. Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность. – 2009. – № 6. – С. 25–28.
132. Wilburn W.S., Gould C.R., Haase D.G., Hoffenberg R.S., et al. Determination of the concentration of SF₆ in an accelerator gas mixture by measuring the velocity of sound // Nucl. Instr. and Meth. A. – 1995. – Vol. 355. – N 2-3. – P. 195–198.
133. Varberg T.D., Pearlman B., Wyse I.A., et al. Determining the speed of sound and heat capacity ratios of gases by acoustic interferometry // J. Chem. Educ. – 2017. – Vol. 94. – N 12. – P. 1995–1998.
134. Anders J., Anderson W., Murthy A. The use of heavy gas for increased Reynolds numbers in transonic wind tunnels // AIAA Report. – 1998. – <https://doi.org/10.2514/6.1998-2882>.
135. Капитанов В.А., Топольницкий Е.Б., Пономарев Ю.Н. Применение лазерного оптико-акустического течеискателя для контроля герметичности легочных и трахеобронхиальных швов // Оптика атмосферы и океана. – 2013. – Т. 26. – № 7. – С. 595–600.
136. Gondal M.A., Dastageer A., Shwehdi M.H. Photoacoustic spectrometry for trace gas analysis and leak detection using different cell geometries // Talanta. – 2004. – Vol. 62. – N 1. – P. 131–141.
137. Осипов К.Ю., Капитанов В.А. Моделирование оптико-акустического анализатора SF₆ в атмосферном воздухе с частотной модуляцией излучения теплового источника // Оптика атмосферы и океана. – 2012. – Т. 25. – № 9. – С. 810–814.
138. Phillips M., Herrera J., Krishnan S., Zain M., Greenberg J., Cataneo R.N. Variations in Volatile Organic Compounds in the Breath of Normal Humans // J. Chromatograph. B. Bio-med. Sci. Appl. – 1999. – Vol. 729. – N 1-2. – P. 75–88.
139. Corradi M., Mutti A. Exhaled breath analysis: from occupational to respiratory medicine // Acta Biomed. – 2005. – Vol. 76 (Suppl. 2). – P. 20–29.
140. Natale C.D., Paolesse R., Martinelli E., Capuano R. Solid-state gas sensors for breath analysis: A review // Anal. Chim. Acta. – 2014. – Vol. 824. – P. 1–17.
141. Konstantinidi E.M., Lappas A.S., Tzortzi A.S., Behrakis P.K. Exhaled breath condensate: technical and diagnostic aspects // Sci. World J. – 2015. – Vol. 2015. – A.n. 435160.
142. Mathew T.L., Pownraj P., Abdulla S., Pullithadathil B. Technologies for clinical diagnosis using expired human breath analysis // Diagnostics (Basel). – 2015. – Vol. 5. – N 1. – P. 27–60.
143. Zhou J., Huang Z.A., Kumar U., Chen D.D.Y. Review of recent developments in determining volatile organic compounds in exhaled breath as biomarkers for lung cancer diagnosis // Anal. Chim. Acta. – 2017. – Vol. 996. – P. 1–9.
144. Chang J.E., Lee D.S., Ban S.W., et al. Analysis of volatile organic compounds in exhaled breath for lung cancer diagnosis using a sensor system // Sensors & Actuators B. – 2018. – Vol. 255. – N 1. – P. 800–807.
145. Yamaya M., Sekizawa K., Ishizuka S., Monma M., Sasaki H. Exhaled carbon monoxide levels during treatment of acute asthma // Eur. Respir. J. – 1999. – Vol. 13. – N 4. – P. 757–760.
146. Pikas O.B. Effects of alcoholic beverages on the fatty acid spectrum of the expired air condensate lipids in patients with tuberculosis of the respiratory organs // Lik. Sprava. – 2000. – N 7-8. – P. 30.
147. Kharitonov S.A., Barnes P.J. Exhaled markers of pulmonary disease // Am. J. Respir. Crit. Care Med. – 2001. – Vol. 163. – N 7. – P. 1693–1722.
148. Kwiatkowska S., Szkudlarek U., et al. Elevated exhalation of hydrogen peroxide and circulating IL-18 in patients with pulmonary tuberculosis // Respir. Med. – 2007. – Vol. 101. – N 3. – P. 574–580.

149. Lechner M., Rieder J. Mass spectrometric profiling of low-molecular-weight volatile compounds-diagnostic potential and latest applications // *Curr. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 14. – N 9. – P. 987–995.
150. Mielisch W., Schubert J.K., Noelde-Schomburg G.F.E. Diagnostic potential of breath analysis – focus on volatile organic compounds // *Clin. Chem. Acta.* – 2004. – Vol. 347. – N 1-2. – P. 25–39.
151. de Lacy C.B., Amann A., Al-Kateb H., Flynn C., et al. A review of the volatiles from the healthy human body // *J. Breath Res.* – 2014. – Vol. 8. – N 1. – A.n. 014001.
152. Nakhleh M.K., Amal H., Jeries R., Broza Y.Y., et al. Diagnosis and classification of 17 diseases from 1404 subjects via pattern analysis of exhaled molecules // *ACS Nano.* – 2017. – Vol. 11. – N 1. – P. 112–125.
153. Краснобаева Л.А., Кистенев Ю.В., Огородова Л.М., и др. Динамика газовыделений больных тяжелой бронхиальной астмой на фоне базисной противовоспалительной терапии // *Бюллетень сибирской медицины.* – 2010. – Т. 9. – № 6. – С. 55–61.
154. Букреева Е.Б., Буланова А.А., Кистенев Ю.В. Возможности применения газоанализа выдыхаемого воздуха при бронхолегочных заболеваниях // *Бюллетень сибирской медицины.* – 2014. – Т. 13. – № 5. – С. 122–129.
155. Буланова А.А., Букреева Е.Б., Кистенев Ю.В. Анализ выдыхаемого воздуха как способ диагностики и мониторинга хронической обструктивной болезни легких // *Современные проблемы науки и образования.* – 2014. – № 4. – С. 338. [Буланова А.А., Букреева Е.Б., Кистенев Ю.В. Анализ выдыхаемого воздуха как способ диагностики и мониторинга хронической обструктивной болезни легких // *Научное обозрение. Медицинские науки.* – 2015. – № 1. – С. 95.]
156. Bulanova A., Bukreeva E., Nikiforova O., Kistenev J. The analysis of breath air by laser spectroscopy method for diagnosis of COPD // *Eur. Respir. J.* – 2014. – Vol. 44. – P. 1004.
157. Kistenev Y.V., Bukreeva E.B., Bulanova A.A., et al. Laser spectroscopy and chemometric study of the specific features of air exhaled by patients with lung cancer and chronic obstructive pulmonary disease // *Phys. Wave Phen.* – 2014. – Vol. 22. – N 3. – P. 210–215.
158. Буланова А.А., Букреева Е.Б., Кистенев Ю.В., Никифорова О.Ю. Диагностика хронической обструктивной болезни легких с помощью оптико-акустического газоанализа // *Пульмонология.* – 2015. – Т. 25. – № 1. – С. 45–49.
159. Kistenev Y.V., Bukreeva E.B., Bulanova A.A., Kuzmin D.A., et al. Screening of patients with bronchopulmonary diseases using methods of infrared laser photoacoustic spectroscopy and principal component analysis // *J. Biomed. Opt.* – 2015. – Vol. 20. – N 6. – A.n. 065001.
160. Bulanova A.A., Bukreeva E.B., Kistenev Y.V., Nikiforova O.Y. Diagnostics of bronchopulmonary diseases through mahalanobis distance-based absorption spectral analysis of exhaled air // *Fron. Optoelectron.* – 2015. – Vol. 8. – N 2. – P. 183–186.
161. Букреева Е.Б., Буланова А.А., Никифорова О.Ю., Кистенев Ю.В., и др. Анализ выдыхаемого воздуха как метод диагностики внебольничной пневмонии и туберкулеза легких // *Современные проблемы науки и образования.* – 2016. – № 6. – С. 27.
162. Букреева Е.Б., Буланова А.А., Кистенев Ю.В., и др. Оценка влияния курения на состав выдыхаемого воздуха пациентов с бронхолегочными заболеваниями с применением оптико-акустической спектроскопии // *Терапевтический архив.* – 2017. – Т. 89. – № 3. – С. 34–37.
163. Кистенев Ю.В., Чуйкова К.И., Гомбоева С.С., Карапузиков А.А. Изучение взаимосвязи спектров поглощения газовыделений пациентов с острыми вирусными гепатитами, полученных методами лазерной оптико-акустической спектроскопии, с биохимическими показателями крови // *Медицинская физика.* – 2017. – № 4. – С. 32.
164. Kistenev Y.V., Borisov A.V., Kuzmin D.A., Penkova O.V., Kostyukova N.Y., Karapuzikov A.A. Exhaled air analysis using wideband wave number tuning range infrared laser photoacoustic spectroscopy // *J. Biomed. Opt.* – 2017. – Vol. 22. – N 1. – A.n. 017002.
165. Kistenev Yu.V., Borisov A.V., Nikolaev V.V., et al. Laser photoacoustic spectroscopy applications in breathomics // *J. Biomed. Photonics & Eng.* – 2019. – Vol. 5. – N 1. – A.n. 10303.

166. Borisov A.V., Boyko A.A., Zaharova O., Zasedatel V.S., Kistenev Y.V., et al. Application of machine learning and laser optical-acoustic spectroscopy to study the profile of exhaled air volatile markers of acute myocardial infarction // *J. Breath Res.* – 2021. – Vol. 15. – N 2. – A.n. 027104.
167. Boyko A.A., Borisov A.V., Zasedatel V.S., Romanchuk V.V., Kistenev Y.V. Diagnostics of Oxidative Stress by Laser Optical-Acoustic Spectroscopy // *J. Biomed. Photonics & Eng.* – 2022. – Vol. 8. – N 4. – A.n. 040301.
168. Локонов В.Н., Шерстов И.В., Колкер Д.Б., Карапузиков А.И., и др. Отчет об ОКР «Разработка газоанализатора для регистрации состава выдыхаемого воздуха методом оптико-акустической спектроскопии» (заключительный, этап 6) / Гос. контракт № 16.522.11.2001 от 05.08.2011. – ОАО «ОКТАВА», Новосибирск, 2013. – 117 с.
169. Petrov V. Parametric down-conversion devices: The coverage of the mid-infrared spectral range by solid-state laser sources // *Opt. Mater.* – 2012. – Vol. 34. – N 3. – P. 536–554.
170. Petrov V. Frequency down-conversion of solid-state laser sources to the mid-infrared spectral range using non-oxide nonlinear crystals // *Prog. Quantum Electron.* – 2015. – Vol. 42. – P. 1–106.
171. Petrov V. New applications of chalcopyrite crystals in nonlinear optics // *Phys. Status Solidi C.* – 2017. – A.n. 1600161.
172. Myers L.E., Eckardt R.C., Fejer M.M., Byer R.L., et al. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃ // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1995. – Vol. 12. – P. 2102–2116.
173. Powers P.E., Kulp T.J., Bisson S.E. Continuous tuning of a continuous-wave periodically poled lithium niobate optical parametric oscillator by use of a fan-out grating design // *Opt. Lett.* – 1998. – Vol. 23. – N 3. – P. 159–161.
174. Vodopyanov K.L., Maffetone J.P., Zwieback I., Ruderman W. AgGaS₂ optical parametric oscillator continuously tunable from 3.9 to 11.3 μm // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 75. – P. 1204–1206.
175. Vodopyanov K.L., Ganikhanov F., Maffetone J.P., et al. ZnGeP₂ optical parametric oscillator with 3.8-12.4-μm tunability // *Opt. Lett.* – 2000. – Vol. 25. – N 11 – P. 841–843.
176. Adler F., Cossel K.C., Thorpe M.J., Hartl I., Ferman M.E., Ye J. Phase-stabilized, 1.5 W frequency comb at 2.8-4.8 micron // *Opt. Lett.* – 2009. – Vol. 34. – N 9. – P. 1330–1332.
177. Tyazhev A., Kolker D., Marchev G., Badikov V., Badikov D., Shevyrdyaeva G., Panyutin V., Petrov V. Midinfrared optical parametric oscillator based on the wide-bandgap BaGa₄S₇ nonlinear crystal // *Opt. Lett.* – 2012. – Vol. 37. – N 19. – P. 4146–4148.
178. Bosenberg W.R., Drobshoff A., Alexander J.I., Myers L.E., Byer R.L. 93% pump depletion, 3.5-W continuous-wave, singly resonant optical parametric oscillator // *Opt. Lett.* – 1996. – Vol. 21. – N 17. – P. 1336–1338.
179. Chen D.W., Rose T.S. Low noise 10-W CW OPO generation near 3 μm with MgO doped PPLN // *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO:S&I) 2005: OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2005).* – paper CThQ2. – ISBN: 1-55752-770-9.
180. Ishizuki H., Taira T. High-energy quasi-phase-matched optical parametric oscillation in a periodically poled MgO:LiNbO₃ device with a 5 mm×5 mm aperture // *Opt. Lett.* – 2005. – Vol. 30. – N 21. – P. 2918–2920.
181. Myers L.E., Eckardt R.C., Fejer M.M., Byer R.L., et al. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃ // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1995. – Vol. 12. – P. 2102–2116.
182. Powers P.E., Kulp T.J., Bisson S.E. Continuous tuning of a continuous-wave periodically poled lithium niobate optical parametric oscillator by use of a fan-out grating design // *Opt. Lett.* – 1998. – Vol. 23. – N 3. – P. 159–161.
183. Vodopyanov K.L., Maffetone J.P., Zwieback I., Ruderman W. AgGaS₂ optical parametric oscillator continuously tunable from 3.9 to 11.3 μm // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 75. – P. 1204–1206.
184. Vodopyanov K.L., Ganikhanov F., Maffetone J.P., et al. ZnGeP₂ optical parametric oscillator with 3.8-12.4-μm tunability // *Opt. Lett.* – 2000. – Vol. 25. – N 11 – P. 841–843.
185. Adler F., Cossel K.C., Thorpe M.J., Hartl I., Ferman M.E., Ye J. Phase-stabilized, 1.5 W frequency comb at 2.8-4.8 micron // *Opt. Lett.* – 2009. – Vol. 34. – N 9. – P. 1330–1332.

186. Tyazhev A., Kolker D., Marchev G., Badikov V., Badikov D., Shevyrdyaeva G., Panyutin V., Petrov V. Midinfrared optical parametric oscillator based on the wide-bandgap BaGa₄S₇ nonlinear crystal // *Opt. Lett.* – 2012. – Vol. 37. – N 19. – P. 4146-4148.
187. Бадиков В.В., Дон А.К., Митин К.В., Серегин А.М., и др. Оптический параметрический генератор на кристалле HgGa₂S₄ // *Квантовая электроника.* – 2003. – Т. 33. – № 9. – С. 831–832.
188. Бадиков В.В., Кузьмин Н.В., Лаптев В.Б., Малиновский А.Л., и др. Исследование оптических и теплофизических свойств нелинейных кристаллов титогаллата ртути // *Квантовая электроника.* – 2004. – Т. 34. – № 5. – С. 451–456.
189. Бадиков В.В., Дон А.К., Митин К.В., и др. Оптический параметрический генератор среднего ИК диапазона на кристалле HgGa₂S₄ с накачкой импульсно-периодическим Nd:YAG-лазером // *Квантовая электроника.* – 2007. – Т. 37. – № 4. – С. 363–365.
190. Tyazhev A., Marchev G., Badikov V., Esteban-Martin A., Badikov D., Panyutin V., et al. High-power, 100-Hz HgGa₂S₄ OPO pumped at 1064 nm // *CLEO-2013: OSA Technical Digest (Optica Publishing Group, 2013).* – paper JM4K.3. – https://doi.org/10.1364/CLEO_AT.2013.JM4K.3.
191. Esteban-Martin A., Marchev G., Badikov V., Panyutin V., et al. HgGa₂S₄-based RISTRA OPO pumped at 1064 nm // *CLEO-2014, San Jose, CA, USA: OSA Technical Digest (online) (Optica Publishing Group, 2014).* – paper JTu4A.113. – https://doi.org/10.1364/CLEO_AT.2014.JTu4A.113.
192. Kato K., Petrov V., Umemura N. Phase-matching properties of yellow color HgGa₂S₄ for SHG and SFG in the 0.944-10.5910 μm range // *Appl. Opt.* – 2016. – Vol. 55. – N 12. – P. 3145–3148.
193. Popien S., Beutler M., Rimke I., Badikov D., Badikov V., Petrov V. Femtosecond Yb-fiber laser synchronously pumped HgGa₂S₄ optical parametric oscillator tunable in the 4.4- to 12-μm range // *Opt. Eng.* – 2018. – Vol. 57. – N 11. – A.n. 111802.
194. Бойко А.А., Костюкова Н.Ю., Колкер Д.Б., и др. Выбор оптимальных условий фазового синхронизма для полупроводниковых нелинейных кристаллов при каскадной накачке в области 2 мкм // *Известия вузов. Физика.* – 2021. – Т. 64. – № 8 (765). – С. 126–130.
195. Kim I., Lee D., Lee K.J. Investigation of Mid-Infrared Broadband Second-Harmonic Generation in Non-Oxide Nonlinear Optic Crystals // *Crystals.* – 2021. – Vol. 11. – N 8. – A.n. 921.
196. Старикова М., Кузнецова И., Костюкова Н. Лазерный оптико-акустический газоанализатор LaserBreeze // *Фотоника.* – 2015. – № 3. – С. 84–93.
197. Perma Pure Membrane dryer [Электронный ресурс]: <http://www.permapure.com/>.
198. Absolute humidity and relative humidity calculator [Электронный ресурс]: <http://planetcalc.ru/2167/>.
199. Maiti K.S., Lewton M., Fill E., Apolonski A. Sensitive spectroscopic breath analysis by water condensation // *J. Breath Res.* – 2018. – Vol. 12. – N 4. – A.n. 046003.
200. Злыгостев И.Н., Эпов М.И., Савлук А.В. Об измерении вектора магнитной индукции с использованием трехкомпонентного магнитометра, размещенного на подвижном носителе // *Геофизические технологии.* – 2021. – № 4. – С. 47–56.
201. Tuck L.E., Samson C., Laliberté J., Cunningham M. Magnetic interference mapping of four types of unmanned aircraft systems intended for aeromagnetic surveying // *Geosci. Instrum. Method. Data Syst.* – 2021. – Vol. 10. – N 1. – P. 101–112.
202. Real-time and historical methane CH₄ levels [Электронный ресурс]: <https://www.methanelevels.org>.
203. Kirschke S., Bousquet P., Ciais P., Saunoy M., Canadell J.G., et al. Three decades of global methane sources and sinks // *Nature Geosci.* – 2013. – Vol. 6. – N 10. – P. 813–823.
204. Villa T.F., Gonzalez F., et al. An overview of small unmanned aerial vehicles for air quality measurements: Present applications and future perspectives // *Sensors.* – 2016. – Vol. 16. – N 7 – A.n. 1072.
205. Nadezhdinskii A., Berezin A., Chernin S., Ershov O., Kutnyak V. High sensitivity methane analyzer based on tuned near infrared diode laser // *Spectrochim. Acta A.* – 1999. – Vol. 55. – N 10. – P. 2083–2089.
206. Kapitanov V.A., Tyryshkin I.S., Krivolutskii N.P., Ponomarev Yu.N., et al. Spatial distribution of methane over Lake Baikal surface // *Spectrochim. Acta A.* – 2007. – Vol. 66. – N 4-5. – P. 788–795.
207. Wang J., Wang H., Liu X. A portable laser photoacoustic methane sensor based on FPGA // *Sensors.* – 2016. – Vol. 16. – N 9. – A.n. 1551.

208. Lamard L., Balslev-Harder D., Peremans A., et al. Versatile photoacoustic spectrometer based on a mid-infrared pulsed optical parametric oscillator // *Appl. Opt.* – 2019. – Vol. 58. – N 2. – P. 250–256.
209. Giglio M., Zifarelli A., Sampaolo A., Menduni G., Elefante A., Blanchard R., Pfluegl C., Witinski M.F., Vakhshoori D., Wu H., Passaro V.M.N., Patimisco P., Tittel F.K., Dong L., Spagnolo V. Broadband detection of methane and nitrous oxide using a distributed-feedback quantum cascade laser array and quartz-enhanced photoacoustic sensing // *Photoacoustics*. – 2020. – Vol. 17. – A.n. 100159.
210. Khan A., Schaefer D., Tao L., Miller D.J., Sun K., Zondlo M.A., et al. Low Power Greenhouse Gas Sensors for Unmanned Aerial Vehicles // *Remote Sens.* – 2012. – Vol. 4. – N 5. – P. 1355–1368.
211. Berman E.S.F., Fladeland M., Liem J., Kolyer R., Gupta M. Greenhouse gas analyzer for measurements of carbon dioxide, methane, and water vapor aboard an unmanned aerial vehicle // *Sensors & Actuators B.* – 2012. – Vol. 169. – P. 128–135.
212. Nathan B.J., Golston L.M., O'Brien A.S., et al. Near-Field Characterization of Methane Emission Variability from a Compressor Station Using a Model Aircraft // *Environ. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 49. – N 13. – P. 7896–7903.
213. Golston L.M., Tao L., Broisy C., et al. Lightweight mid-infrared methane sensor for unmanned aerial systems // *Appl. Phys. B.* – 2017. – Vol. 123. – N 6. – A.n. 170.
214. Broisy C., Krampf K., Zeeman M., et al. Simultaneous multicopter-based air sampling and sensing of meteorological variables // *Atmos. Meas. Tech.* – 2017. – Vol. 10. – N 8. – P. 2773–2784.
215. Yang S., Talbot R.W., Frish M.B., Golston L.M., Aubut N.F., Zondlo M.A., Gretencord C., McSpirt J. Natural gas fugitive leak detection using an unmanned aerial vehicle: Measurement system description and mass balance approach // *Atmosphere*. – 2018. – Vol. 9. – N 10. – A.n. 383.
216. Barchyn T.E., Hugenholz C.H., Myshak S., Bauer J. A UAV-based system for detecting natural gas leaks // *J. Unmanned Veh. Syst.* – 2018. – Vol. 6. – N 1 – P. 18–30.
217. Martinez B., Miller T.W., Yalin A.P. Cavity Ring-Down methane sensor for small unmanned aerial systems // *Sensors*. – 2020. – Vol. 20. – N 2. – A.n. 454.
218. Tuzson B., Graf M., Ravelid J., et al. A compact QCL spectrometer for mobile, high-precision methane sensing aboard drones // *Atmos. Meas. Tech.* – 2020. – Vol. 13. – N 9. – P. 4715–4726.
219. Shah A., Pitt J.R., et al. Testing the near-field Gaussian plume inversion flux quantification, technique using unmanned aerial vehicle sampling // *Atmos. Meas. Tech.* – 2020. – Vol. 13. – N 3. – P. 1467–1484.
220. Shaw J.T., Shah A., Yong H., Allen G. Methods for quantifying methane emissions using unmanned aerial vehicles: a review // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2021. – Vol. 379. – N 2210. – A.n. 20200450.
221. Kaliszewski M., Włodarski M., Młyńczak J., et al. The Multi-Gas Sensor for Remote UAV and UGV Missions - Development and Tests // *Sensors*. – 2021. – Vol. 21. – N 22. – A.n. 7608.
222. Szczurek A., Gonstal D., Maciejewska M. The Gas Sensing Drone with the Lowered and Lifted Measurement Platform // *Sensors*. – 2023. – Vol. 23. – N 3. – A.n. 1253.
223. Zheng Y., Yang S., Liu X., et al. The computational fluid dynamic modeling of downwash flow field for a six-rotor UAV // *Front. Agr. Sci. Eng.* – 2018. – Vol. 5. – N 2. – P. 159–167.
224. Jumaah H.J., Kalantar B., Halin A.A., et al. Development of UAV-Based PM2.5 Monitoring System // *Drones*. – 2021. – Vol. 5. – N 3. – A.n. 60.

ПУБЛИКАЦИИ СОИСКАТЕЛЯ НА ТЕМУ ДИССЕРТАЦИИ

а) Статьи в периодических журналах, входящих в базы Scopus и Web of Science:

- A01. Пономарев Ю.Н., Капитанов В.А., Карапузиков А.И., Шерстов И.В. Измерения уширения и сдвига линий поглощения молекул столкновениями с селективно возбужденными молекулами буферного газа. 1. Экспериментальный стенд // *Оптика атмосферы и океана*. – 2004. – Т. 17. – № 10. – С. 865–868.

- A02. Шерстов И.В., Капитанов В.А., Агеев Б.Г., Карапузиков А.И., Пономарев Ю.Н. Лазерный оптико-акустический течеискатель // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17. – № 2-3. – С. 119–123. [Sherstov I.V., Kapitanov V.A., Ageev B.G., Karapuzikov A.I., Ponomarev Y.N. Laser optoacoustic leak detector // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2004. – Vol. 17. – N 2-3. – P. 102–105.]
- A03. Шерстов И.В., Бычков К.В., Васильев В.А., Карапузиков А.И., Спицын В.В., Черников С.Б. Двухканальная CO₂ лазерная система для гетеродинного лидара // Оптика атмосферы и океана. – 2005. – Т. 18. – № 3. – С. 270–276. [Sherstov I.V., Bychkov K.V., Vasiliev V.A., Karapuzikov A.I., Spitsin V.V., Chernikov S.B. Two-channel CO₂ laser system for heterodyne lidar // Atmospheric and oceanic optics. – 2005. – Vol. 18. – N 3. – P. 248–253.]
- A04. Карапузиков А.И., Шерстов И.В., Агеев Б.Г., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. Лазерные сенсоры-газоанализаторы на основе интеллектуальных волноводных CO₂-лазеров и резонансных оптико-акустических детекторов и их приложения // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – Т. 20. – № 5. – С. 453–458. [Karapuzikov A.I., Sherstov I.V., Ageev B.G., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. Laser sensors-gas analyzers based on smart waveguide CO₂ lasers and resonance photoacoustic detectors and their applications // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2007. – Vol. 20. – N 5. – P. 418–423.]
- A05. Lee С.-М., Bychkov K.V., Karapuzikov A.I., Sherstov I.V., Vasiliev V.A., Kapitanov V.A., Ponomarev Y.N. High-sensitivity laser photoacoustic leak detector // Optical Engineering. – 2007. – Vol. 46. – N 6. – P. 064302.
- A06. Каштанов Д.А., Васильев В.А., Карапузиков А.И., Шерстов И.В. Стабилизация линии излучения волноводного CO₂-лазера для лазерного оптико-акустического детектора утечек SF₆ // Оптика атмосферы и океана. – 2011. – Т. 24. – № 5. – С. 411–417. [Kashtanov D.A., Vasiliev V.A., Karapuzikov A.I., Sherstov I.V. Stabilization of the waveguide CO₂ laser line for a laser photoacoustic SF₆-leak detector // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2011. – Vol. 24. – N 5. – P. 495–501]
- A07. Kolker D.B., Sherstov I.V., Karapuzikov A.I., Karapuzikov A.A., Boyko A.A., Starikova M.K., Dukhovnikova N.Yu., Loconov V.N., Shtyrov M.Yu., Miroshnichenko I.B., Zenov K.G., Miroshnichenko M.B. PAD spectrometer based on wide tunable optical parametric oscillator for noninvasive medical diagnostics // Optics and Photonics Journal. – 2013. – Vol. 3. – N 2B. – P. 43–46.
- A08. Колкер Д.Б., Бойко А.А., Духовникова Н.Ю., Зенов К.Г., Шерстов И.В., Старикова М.К., Мирошниченко И.Б., Мирошниченко М.Б., Каштанов Д.А., Кузнецова И.Б., Штыров М.Ю., Zachariadis S., Карапузиков А.И., Карапузиков А.А., Локонов В.Н. Параметрический генератор света на основе периодических структур ниобата лития с плавной перестройкой длины волны излучения // Приборы и техника эксперимента. – 2014. – № 1. – С. 85-89. [Kolker D.B., Boyko A.A., Dukhovnikova N.Y., Zenov K.G., Sherstov I.V., Starikova M.K., Miroshnichenko I.B., Miroshnichenko M.B., Kashtanov D.A., Kuznetsova I.B., Shtyrov M.Y., Karapuzikov A.I., Karapuzikov A.A., Lokonov V.N., Zachariadis S. Continuously wavelength tuned optical parametric oscillator based on fan-out periodically poled lithium niobate // Instruments and Experimental Techniques. – 2014. – Vol. 57. – N 1. – P. 50–54.]
- A09. Карапузиков А.А., Карапузиков А.И., Каштанов Д.А., Мирошниченко И.Б., Шерстов И.В. Компактный частотно-стабилизированный импульсно-периодический CO₂-лазер для калибровки измерителей длин волн // Приборы и техника эксперимента. – 2014. – № 2. – С. 122–126. [Karapuzikov A.A., Sherstov I.V., Karapuzikov A.I., Kashtanov D.A., Miroshnichenko I.B. A compact frequency-stabilized pulse-periodic waveguide CO₂ laser for calibration of wavelength meters // Instruments and Experimental Techniques. – 2014. – Vol. 57. – N 2. – P. 209–213.]
- A10. Karapuzikov A.A., Sherstov I.V., Karapuzikov A.I., Shtyrov M.Y., Dukhovnikova N.Y., Zenov K.G., Boyko A.A., Starikova M.K., Tikhonyuk I.I., Miroshnichenko I.B., Miroshnichenko M.B., Kolker D.B., Myakishev Y.B., Lokonov V.N., Kistenev Y.V., Kuzmin D.A. LaserBreeze gas analyzer for noninvasive diagnostics of air exhaled by patients // Physics of Wave Phenomena. – 2014. – Vol. 22. – N 3. – P. 189–196.

- A11. Kostyukova N.Y., Kolker D.B., Zenov K.G., Boyko A.A., Starikova M.K., Sherstov I.V., Karapuzikov A.A. Mercury thiogallate nanosecond optical parametric oscillator continuously tunable from 4.2 to 10.8 μm // *Laser Physics Letters*. – 2015. – Vol. 12. – N 9. – A.n. 095401.
- A12. Шерстов И.В., Васильев В.А., Гончаренко А.М., Зенов К.Г., Пустовалова Р.В., Карапузиков А.И. Метод измерения резонансной частоты оптико-акустического детектора в реальном времени // *Приборы и техника эксперимента*. – 2016. – № 5. – С. 133–137. [Sherstov I.V., Vasiliev V.A., Goncharenko A.M., Zenov K.G., Pustovalova R.V., Karapuzikov A.I. Method for measuring the resonant frequency of photoacoustic detector in the real-time mode // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2016. – Vol. 59. – N 5. – P. 749–753.]
- A13. Колкер Д.Б., Шерстов И.В., Костюкова Н.Ю., Бойко А.А., Зенов К.Г., Пустовалова Р.В. Комбинированный параметрический генератор света с непрерывной перестройкой длины волны излучения в спектральном диапазоне 2,5–10,8 мкм // *Квантовая электроника*. – 2017. – Т. 47. – № 1. – С. 14–19. [Kolker D.B., Sherstov I.V., Pustovalova R.V., Kostyukova N.Y., Boyko A.A., Zenov K.G. Combined optical parametric oscillator with continuous tuning of radiation wavelength in the spectral range 2.5–10.8 μm // *Quantum Electronics*. – 2017. – Vol. 47. – N 1. – P. 14–19.]
- A14. Шерстов И.В., Васильев В.А., Зенов К.Г., Пустовалова Р.В., Спицын В.В., Черников С.Б. Разработка и исследование лазерного оптико-акустического газоанализатора SF₆ // *Приборы и техника эксперимента*. – 2017. – № 3. – С. 106–113. [Sherstov I.V., Vasiliev V.A., Zenov K.G., Pustovalova R.V., Spitsin V.V., Chernikov S.B. Development and research of a laser photo-acoustic SF₆ gas analyzer // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2017. – Vol. 60. – N 3. – P. 407–413.]
- A15. Шерстов И.В., Васильев В.А., Карапузиков А.И., Зенов К.Г., Пустовалова Р.В. Снижение энергопотребления лазерного оптико-акустического газоанализатора SF₆ // *Приборы и техника эксперимента*. – 2018. – № 4. – С. 117–124. [Sherstov I.V., Vasiliev V.A., Karapuzikov A.I., Zenov K.G., Pustovalova R.V. Reducing the energy consumption of a laser photo-acoustic SF₆ gas analyzer // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2018. – Vol. 61. – N 4. – P. 583–589.]
- A16. Колкер Д.Б., Шерстов И.В., Костюкова Н.Ю., Бойко А.А., Кистенев Ю.В., Ньюшков Б.Н., Зенов К.Г., Шадринцева А.Г., Третьякова Н.Н. Перестраиваемый в широком спектральном интервале источник лазерного излучения среднего ИК диапазона для оптико-акустической спектроскопии // *Квантовая электроника*. – 2019. – Т. 49. – № 1. – С. 29–34. [Kolker D.B., Sherstov I.V., Kostyukova N.Y., Boyko A.A., Nyushkov B.N., Kistenev Y.V., Zenov K.G., Shadrinseva A.G., Tretyakova N.N. Broadband tunable source of mid-IR laser radiation for photoacoustic spectroscopy // *Quantum Electronics*. – 2019. – Vol. 49. – N 1. – P. 29–34.]
- A17. Колкер Д.Б., Шерстов И.В., Костюкова Н.Ю., Бойко А.А., Ерушин Е.Ю., Ньюшков Б.Н. Широкополосный источник излучения среднего ИК диапазона на основе параметрического генератора света с MgO:PPLN-структурой // *Квантовая электроника*. – 2019. – Т. 49. – № 2. – С. 191–194. [Kolker D.B., Sherstov I.V., Kostyukova N.Y., Boyko A.A., Nyushkov B.N., Erushin E.Y. Broadband mid-IR source based on a MgO:PPLN optical parametric oscillator // *Quantum Electronics*. – 2019. – Vol. 49. – N 2. – P. 191–194.]
- A18. Sherstov I.V., Vasiliev V.A., Karapuzikov A.I., Zenov K.G. Comparative studies of photo-acoustic gas analyzers based on tunable CO₂ lasers with external and intracavity detector arrangement // *Infrared Physics & Technology*. – 2020. – Vol. 105. – A.n. 103170.
- A19. Sherstov I., Chetvergova L. Experimental researches of acoustical modes of various types of resonant photo-acoustic detectors // *Optics Communications*. – 2020. – Vol. 462. – A.n. 125184.
- A20. Шерстов И.В., Колкер Д.Б. Оптико-акустический газоанализатор метана на основе параметрического генератора света с длиной волны 3,3 мкм // *Квантовая электроника*. – 2020. – Т. 50. – № 11. – С. 1063–1067. [Sherstov I.V., Kolker D.B. Photoacoustic methane gas analyser based on a 3.3- μm optical parametric oscillator // *Quantum Electronics*. – 2020. – Vol. 50. – N 11. – P. 1063–1067.]
- A21. Sherstov I.V., Kolker D.B., Boyko A.A., Vasiliev V.A., Pustovalova R.V. Methane photo-acoustic gas analyzer based on 7.7- μm quantum cascade laser // *Infrared Physics & Technology*. – 2021. – Vol. 117. – A.n. 103858.

- A22. Sherstov I.V., Vasiliev V.A. Highly sensitive laser photo-acoustic SF₆ gas analyzer with 10 decades dynamic range of concentration measurement // *Infrared Physics & Technology*. – 2021. – Vol. 119. – A.n. 103922.
- A23. Sherstov I.V., Pustovalova R.V. Development of a new system to collect and dry patient exhalation samples for laser photo-acoustic gas analyzer // *Lasers in Medical Science*. – 2021. – Vol. 36. – N 1. – P. 33–41.
- A24. Колкер Д.Б., Шерстов И.В., Бойко А.А., Костюкова Н.Ю., Ерушин Е.Ю., Павлюк А.В. Квантово-каскадные лазеры среднего ИК-диапазона в компактных оптико-акустических газовых сенсорах // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2022. – Т. 89. – № 4. – С. 580–586. [Kolker D.B., Sherstov I.V., Boiko A.A., Kostyukova N.Yu., Erushin E.Yu., Pavlyuk A.V. Mid-IR Range Quantum-Cascade Lasers in Compact Optoacoustic Gas Analyzers // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2022. – Vol. 89. – P. 742–747.]
- A25. Sherstov I.V., Kolker D.B., Vasiliev V.A., Pavlyuk A.V., Miroshnichenko M.B., Boyko A.A., Kostyukova N.Yu., Miroshnichenko I.B. Laser photo-acoustic methane sensor (7.7 μm) for use at unmanned aerial vehicles // *Infrared Physics & Technology*. – 2023. – Vol. 133. – A.n. 104865.
- A26. Sherstov I.V., Bychkov K.V., Chernikov S.B., Karapuzikov A.I., Spitsin V.V., Vasiliev V.A. Two-channel CO₂ laser system for heterodyne applications // *Proc. SPIE*. – 2004. – Vol. 5743: XI International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics/Atmospheric Physics, 2004, Tomsk, Russia. – P. 410–419. – DOI: 10.1117/12.606294.
- A27. Ageev B.C., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Vasiliev V.A., Karapuzikov A.I., Sherstov I.V. Laser gas-analyzers for studying kinetics of gas-exchange between vegetation biosystems and atmosphere // *Proc. SPIE*. – 2006. – Vol. 6580: 15th Symposium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, 2006, Nizhny Novgorod, Russia. – A.n. 65800P (8 pages). – DOI: 10.1117/12.724943.
- A28. Ageev B.G., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N., Nikiforova O.Yu., Karapuzikov A.I., Sherstov I.V., Volkova L.I., Djakova E.Yu., Kapilevich L.V., Kapitanova D.V., Kistenev Yu.V., Smotrova N.A., Fokin V.A., Plohotin A.V., Berendeeva T.A. Photoacoustic spectroscopy of the expired air at a human respiratory pathology // *Proc. SPIE*. – 2006. – Vol. 6580: 15th Symposium on High-Resolution Molecular Spectroscopy, 2006, Nizhny Novgorod, Russia. – A.n. 65800O. – DOI: 10.1117/12.724939.
- A29. Starikova M.K., Karapuzikov A.A., Kolker D.B., Sherstov I.V., Boyko A.A., Bulanova A.A., Bukreeva E.B., Kistenev Y.V., Kuzmin D.A., Karapuzikov A.I., Klementyev V.M., Nikiforova O.Y., Ponomarev Y.N. Noninvasive express diagnostics of pulmonary diseases based on control of patient's gas emission using methods of IR and Terahertz laser spectroscopy // *Proc. SPIE*. – 2013. – Vol. 9065: Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies 2013, 24-28 June 2013, St. Petersburg, Russian Federation. – A.n. 906514. – DOI: 10.1117/12.2053144.
- A30. Erushin E.Y., Boyko A.A., Kostyukova N.Y., Sherstov I.V., Antipov O.L., Kolker D.B. A narrow linewidth singly resonant PPLN OPO seeded by He-Ne at 3390 nm for CH₄ photoacoustic detection // 2020 International Conference Laser Optics (ICLO 2020), 2-6 Nov. 2020, Saint Petersburg, Russia: proc. – A.n. 9285572. – DOI: 10.1109/ICLO48556.2020.9285572.
- A31. Kolker D.B., Sherstov I.V., Boyko A.A., Nyushkov B.N., Erushin E.Y., Kostyukova N.Y., Pavluc A.V., Kiryakova A.Y., Akhmathanov A.I. Tunable mid-infrared laser sources for trace-gas analysis // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2067: The IX International Symposium “Modern Problems of Laser Physics” (MPLP 2021), August 22-29, 2021, Novosibirsk, Russia. – P. 012013. – DOI: 10.1088/1742-6596/2067/1/012013.
- A32. Kolker D.B., Sherstov I.V., Pavluc A.V., Miroshnichenko M.B., Kostyukova N.Yu., Boyko A.A. Compact transportable CH₄ PAD gas analyzer based on quantum cascade laser // 2022 International Conference Laser Optics (ICLO, June 20-24, 2022, Saint Petersburg, Russia: technical program. – P. 119 (R3-21). – DOI: 10.1109/ICLO54117.2022.9840076.
- A33. Erushin E.Y., Kostyukova N.Y., Boyko A.A., Miroshnichenko I.B., Sherstov I.V., Kolker D.B. Widely Tunable Automatic System for Multiple Gas Detection // 2022 IEEE 23rd International Conference of

Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM), 30 June-04 July 2022, Novosibirsk, Russia. – P. 356-359. – ISBN 978-166549804-3. – DOI: 10.1109/EDM55285.2022.9855152.

**б) Статьи в периодических журналах, включённых в перечень ВАК
(всего – 16, в т. ч. входящих в базы Scopus и Web of Science – 15):**

A34. Шерстов И.В., Пустовалова Р.В., Зенов К.Г. Система сбора и подготовки проб выдыхаемого воздуха для медицинского лазерного оптико-акустического газоанализатора // Оптика атмосферы и океана. – 2017. – Т. 30. – № 5. – С. 435–441.

в) Патенты:

A35. Капитанов В.А., Карапузиков А.И., Пономарев Ю.Н., Шерстов И.В. Оптико-акустический лазерный течеискатель / Патент на полезную модель RU 38228, 27.05.2004. Заявка № 2003134766/20 от 01.12.2003. Опубликовано: 27.05.2004, Бюл. № 15.

A36. Капитанов В.А., Карапузиков А.И., Пономарев Ю.Н., Шерстов И.В. Резонансный оптико-акустический детектор и оптико-акустический лазерный газоанализатор / Патент на полезную модель RU 51746 U1, 27.02.2006. Заявка № 2005109649/22 от 04.04.2005. Опубликовано: 27.02.2006, Бюл. № 6.

A37. Васильев В.А., Карапузиков А.И., Карапузиков А.А., Шерстов И.В. Лазерный оптико-акустический газоанализатор / Патент на полезную модель RU 90905 U1, 20.01.2010. Заявка № 2009134766/22 от 16.09.2009. Опубликовано: 20.01.2010, Бюл. № 2.

A38. Карапузиков А.И., Карапузиков А.А., Шерстов И.В. Оптико-акустический детектор / Патент на полезную модель RU 133306 U1, 10.10.2013. Заявка № 2012150902/28 от 28.11.2012. Опубликовано: 10.10.2013, Бюл. № 28.

A39. Карапузиков А.И., Карапузиков А.А., Колкер Д.Б., Шерстов И.В. Генератор лазерного излучения с перестраиваемой длиной волны / Патент на полезную модель RU 133355 U1, 10.10.2013. Заявка № 2012136126/28 от 22.08.2012. Опубликовано: 10.10.2013, Бюл. № 28.

A40. Карапузиков А.И., Карапузиков А.А., Колкер Д.Б., Шерстов И.В. Оптико-акустический газоанализатор / Патент на полезную модель RU 139181 U1, 10.04.2014. Заявка № 2013114813/28 от 01.04.2013. Опубликовано: 10.04.2014, Бюл. № 10.

A41. Карапузиков А.А., Шерстов И.В. Устройство подготовки газовых проб для анализа / Патент на полезную модель RU 150417 U1, 20.02.2015. Заявка № 2013154662/14 от 18.04.2014. Опубликовано: 20.02.2015, Бюл. № 5.

A42. Шерстов И.В. Резонансный дифференциальный оптико-акустический детектор / Патент на полезную модель 199702 U1, 15.09.2020. Заявка № 2020119036 от 02.06.2020. Опубликовано: 15.09.2020, Бюл. № 26.

A43. Шерстов И.В. Лазерный оптико-акустический газоанализатор и резонансный дифференциальный оптико-акустический детектор / Патент на изобретение 2748054 С1, 19.05.2021. Заявка № 2020119016 от 02.06.2020. Опубликовано: 19.05.2021, Бюл. № 14.

A44. Шерстов И.В. Резонансный дифференциальный оптико-акустический детектор / Патент на изобретение 2761906 С1, 14.12.2021. Заявка № 2020143429 от 25.12.2020. Опубликовано: 14.12.2021, Бюл. № 35.

г) Прочие публикации:

A45. Шерстов И.В., Капитанов В.А., Агеев Б.Г., Карапузиков А.И., Пономарев Ю.Н. Обнаружение малых утечек из герметичных объемов лазерным оптико-акустическим газоанализатором // Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия [Коллективная

- монография] / Под ред. Л.Н. Сеницы, Е.А. Виноградова. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2004. – С. 593-601. – ISBN 5-94458-040-2.
- A46. Sherstov I.V., Bychkov K.V., Vasiliev V.A., Karapuzikov A.I., Ageev B.G., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. Monitoring of gases leakage by laser photo-acoustic detectors // XII Joint International Symposium “Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric physics”, Tomsk, June 27-30, 2005. – Tomsk: Institute of Atmospheric Optic SB RAS, 2005. – P. 133. – ISBN 5-94458-038-0.
- A47. Sherstov I.V., Karapuzikov A.I., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. Laser Leak Detectors: [Устный доклад] // Рабочая группа по сокращению эмиссии метана на предприятиях нефтегазовой промышленности. – 14-16 сентября 2005, Томск, Россия.
- A48. Vasil'ev V.A., Kapitanov V.A., Karapuzikov A.I., Ponomarev Yu.N., Sherstov I.V. High-Sensitive Laser Opto-Acoustic Gas-Analyzer Based on the Wave-Guide CO₂ Laser // Proc. of 15th Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy, July 18-21, 2006, Nizhny Novgorod, Russia. – P. 41 (poster).
- A49. Шерстов И.В., Васильев В.А., Зенов К.Г., Карапузиков А.И., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н. Повышение точности измерений концентрации газа оптико-акустическим детектором [Устный доклад] // Семинар лаборатории «Атмосферной абсорбционной спектроскопии», ИОА СО РАН, г. Томск, 16 января 2007 г.
- A50. Sherstov I.V., Karapuzikov A.I., Vasiliev V.A., Zenov K.G. Research of metrological parameters of SF₆ laser photo-acoustic detector // Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics: Krasnoyarsk 2008: XV Intern. Symp., June 22-28, 2008: [abstracts]. – Tomsk, 2008. – P. 108. – ISBN 978-5-94458-088-7. – https://symp.iao.ru/files/symp/aoo/15/en/abstr_1420.pdf.
- A51. Sherstov I.V., Karapuzikov A.I., Ageev B.G., Kapitanov V.A., Ponomarev Yu.N. Photo-acoustic sensors and gas analyzers based on intellectual wave-guide CO₂ laser and their applications // Proc. 9-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies, October 26-31, 2008, Tomsk, Russia / Ed. by G.V. Mayer and A.N. Soldatov. – Tomsk: Tomsk State Univer., Harbin Inst. of Technology, 2008.
- A52. Шерстов И.В., Васильев В.А., Зенов К.Г., Карапузиков А.И. Лазерный оптико-акустический газоанализатор воздуха на основе перестраиваемого волноводного CO₂ лазера [Устный доклад] // XVII Международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». – 28 июня - 01 июля 2011, Томск, Россия. – https://symp-pv.iao.ru/files/symp/aoo/17/conference_C.pdf.
- A53. Старикова М.К., Пустовалова Р.В., Колкер Д.Б., Зенов К.Г., Шерстов И.В., Карапузиков А.И., Карапузиков А.А. Источник когерентного инфракрасного излучения в среднем ИК-диапазоне на основе ПГС для газоанализа // Сборник трудов VII Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2011», 17-21 октября 2011, Санкт-Петербург, Россия. – ISBN 978-5-7577-0385-5.
- A54. Шерстов И.В. Лазерный течеискатель элегаза “SF₆ LaserGasTest”. Устройство и принцип действия [Приглашенный доклад на семинаре в Научно-техническом центре «Электроинжиниринг, Диагностика и Сервис» (НТЦ «Э.Д.С.»), 14 февраля 2012, Москва, Россия].
- A55. Karapuzikov A.A., Karapuzikov A. I., Kolker D.B., Starikova M.K., Sherstov I.V., Kashtanov D.A., Mayorov F.A. IR photo-acoustic sensors of various chemicals: review of practical realizations // XVI GMA/ITG-Fachtagung Sensoren und Messsysteme, May 22-23, 2012, Nürnberg, Germany: proc. – P. 759-769. – DOI: 10.5162/sensoren2012/P4.5.
- A56. Starikova M., Karapuzikov A.A., Karapuzikov A.I., Kolker D.B., Boyko A.A., Duhovnikova N.Yu., Sherstov I.V., Ponomarev N.Yu., Mayorov F.A. Advanced photo-acoustic gas analyzer // AMA Conferences 2013, 13 Intern. Conf. on Infrared Sensors & Systems, Germany, Nuremberg Exhibition Centre, 14-16 May 2013: proc. – Wunstorf: AMA Publ., 2013. – P. 135–138. – DOI: 10.5162/irs2013/iP11.
- A57. Kolker D.B., Boyko A.A., Dukhovnikova N.Yu., Zenov K., Sherstov I.V., Starikova M., Karapuzikov A.I., Karapuzikov A.A. Experimental test of fan-out MgO:PPLN structures // VIII Int. Forum on Strategic Technology 2013 (IFOST 2013), 28 June - 1 July, 2013, Ulaanbaatar, Mongolia: proc. – P. 271-273. – ISBN 978-1-4799-0931-5.
- A58. Kolker D.B., Sherstov I.V., Karapuzikov A.A., Karapuzikov A.I., Starikova M.K., Kashtanov D.A., Mayorov F.A., Shtyrov M., Boyko A.A., Zenov K., Muroshnochenko M.B., Miroshnichenko I.B.,

- Dukhovnikova N.Yu. PAD spectrometer at 2.5-11 μm based on fun-out PPLN and HgGa_2S_4 optical parametric oscillator // MPLP'2013: VI International Symposium "Modern Problems of Laser Physics", Novosibirsk, Russia, August 25-31, 2013: technical digest. – Novosibirsk, 2013. – P. 156–157 (poster).
- A59. Никифорова О.Ю., Пономарев Ю.Н., Карапузиков А.И., Колкер Д.Б., Шерстов И.В. Анализ газовых смесей по спектрам поглощения в диапазоне 2-4 мкм, зарегистрированным с помощью оптико-акустического спектрометра на базе параметрического генератора света // XIX Международный симпозиум «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы - 2013», 1-6 июля 2013, Алтай, г. Барнаул (Телецкое озеро): Тез. докл. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. – С. 28. – ISBN 978-5-94458-137-2.
- A60. Колкер Д.Б., Карапузиков А.А., Кистенев Ю.В., Старикова М.К., Шерстов И.В., Бойко А.А., Духовникова Н.Ю., Зенов К.Н., Буланова А.А., Букреева Е., Кузьмин Д., Клементьев В.М., Никифорова О., Пономарев Ю.Н. Noninvasive express diagnostics of pulmonary diseases based on control of patient's gas emission using methods of IR and Terahertz laser spectroscopy // Proceedings of the International Conference on Laser Applications in Life Sciences (LALS-2014), June 29 - July 2, 2014, Ulm, Germany (German-Chinese Workshop on Biomedical Photonics).
- A61. Pustovalova R.V., Zenov K.G., Sherstov I.V. Development of photo-acoustic gas analyzer on the base of tunable waveguide CO_2 laser // V Russian-Chinese Workshop and School for Young Scientists on Laser Physics and Photonics (RCWLP&P–2015), Novosibirsk, Russia, August 26-30, 2015: technical digest. – P. 125-126. – ISBN 978-5-85957-118-5.
- A62. Zenov K.G., Pustovalova R.V., Sherstov I.V. A study of optical circuit of laser photo-acoustic gas analyzer // V Russian-Chinese Workshop and School for Young Scientists on Laser Physics and Photonics (RCWLP&P–2015), Novosibirsk, Russia, August 26-30, 2015: technical digest. – P. 129-130. – ISBN 978-5-85957-118-5.
- A63. Kolker D., Boyko A., Kostyukova N., Sherstov I.V., Zenov K.G. An optical parametric oscillator for fundamental metrology, spectroscopy and medical diagnostics // V Russian-Chinese Workshop and School for Young Scientists on Laser Physics and Photonics (RCWLP&P–2015), Novosibirsk, Russia, August 26-30, 2015: technical digest. – P. 18-19. – ISBN 978-5-85957-118-5.
- A64. Шерстов И.В., Колкер Д.Б., Васильев В.А., Карапузиков А.И. Лазерные оптико-акустические газоанализаторы на основе CO_2 лазеров и параметрических генераторов света // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2017: сб. статей по материалам науч.-практ. конф. с междунар. участием / под ред. Ю.А. Омельчук, Н.В. Ляминой, Г.В. Кучерик. – Севастополь: СевГУ, 2017. – С. 1542-1546. – ISBN 978-5-9907603-7-0.
- A65. Шерстов И.В. Дистанционное зондирование атмосферы излучением CO_2 лазера // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2017: Сб. статей по материалам науч.-практ. конф. с междунар. участием / под ред. Ю.А. Омельчук, Н.В. Ляминой, Г.В. Кучерик. – Севастополь: СевГУ, 2017. – С. 1538-1542. – ISBN 978-5-9907603-7-0.
- A66. Шерстов И.В., Четвергова Л.В. Исследование акустических мод резонансных фото-акустических детекторов // Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: Материалы XXV Международного симпозиума, 1-5 июля 2019, Новосибирск. Конф. С. Исследование атмосферы и океана оптическими методами [Электронный ресурс]. – Томск: ИОА СО РАН, 2019. – С. 624-627. – <https://symp.iao.ru/files/symp/aoo/25/C.pdf>. [Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: Тезисы докладов XXV Междунар. симпозиума, 1-5 июля 2019, Новосибирск. – Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2019. – С. 104. – ISBN 978-5-94458-175-4]
- A67. Sherstov I., Vasiliev V. SF_6 laser photo-acoustic gas analyzer with 10 decades range // Modern Problems of Laser Physics (MPLP-2021): The IX International Symposium, 22-28 August 2021, Novosibirsk, Russia: technical digest. – P. 140-141. – ISBN 978-5-85957-185-7.
- A68. Колкер Д.Б., Шерстов И.В., Бойко А.А., Костюкова Н.Ю., Павлюк А.В. Аэромобильный лазерный оптико-акустический сенсор метана // XXIX Международный Симпозиум «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы», 26-30 июня 2023, Москва. – <https://symp.iao.ru/ru/aoo/29/index>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Дополнительные материалы по разработке лазерного ОА-течеискателя элегаза

Приложение А.1 – Фотографии Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLD-1» (разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН; модель 2004 г.)

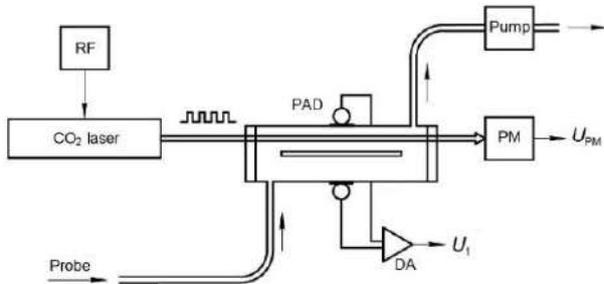


Рисунок А.1.1 – Блок-схема Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLD-1» (2004); разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН:
RF – ВЧ генератор накачки волноводного CO₂ лазера;
PAD – резонансный кольцевой ОАД (схема Капитанова);
PM – измеритель мощности; *Pump* – воздушный насос;
DA – дифференциальный усилитель



Рисунок А.1.2 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «LLD-1» (2004); разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН



Рисунок А.1.3 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «LLD-1» (2004) со снятыми крышками; виден корпус волноводного CO₂ лазера, ВЧ-генератор накачки

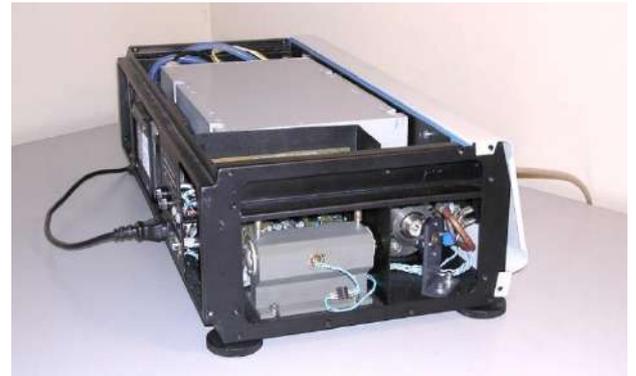


Рисунок А.1.4 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «LLD-1» (2004) со снятыми крышками; виден резонансный кольцевой ОАД (схема Капитанова)



Рисунок А.1.5 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «LLD-1» (2004)



Рисунок А.1.6 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «LLD-1» (2004) в работе; эксперимент по определению мест утечки SF₆ из автомобильного двигателя (ИЛФ СО РАН)

Приложение А.2 – Схемы и фотографии Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2005»
(разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН; модель 2005 г.)

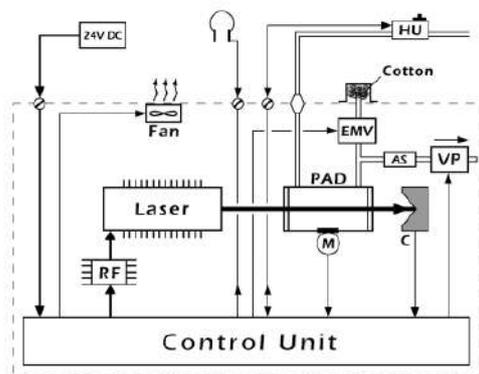


Рисунок А.2.1 – Блок-схема Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2005» (2005); разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН: RF – ВЧ генератор накачки волноводного CO₂ лазера; PAD – резонансный кольцевой ОАД (схема Капитанова); M – микрофон; C – калориметр; VP – вакуумный насос; AS – акустический глушитель, EMV – электромагнитный клапан, HU – ручной пульт управления

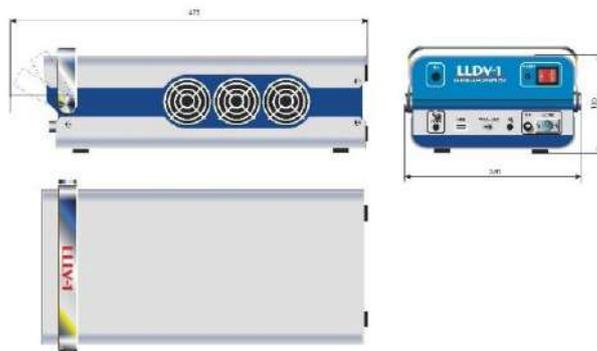


Рисунок А.2.2 – Габаритный чертеж Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2005» (2005; ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН)



Рисунок А.2.3 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «LLDV-1-2005» (2005)



Рисунок А.2.4 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «LLDV-1-2005» (2005) со снятыми крышками



Рисунок А.2.5 – Резонансный кольцевой оптико-акустический детектор (схема Капитанова), использованный в Лазерном ОА-газоанализаторе SF₆ «LLDV-1-2005» (2005)

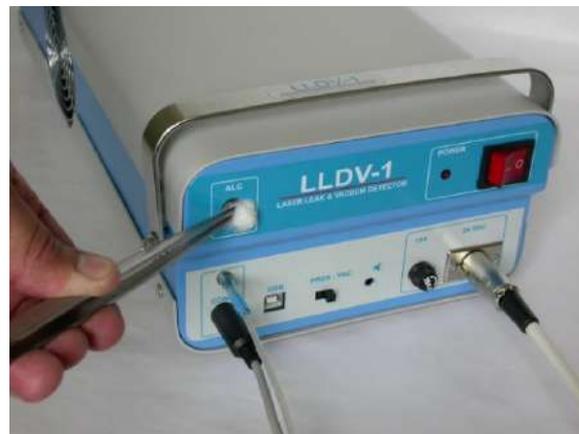


Рисунок А.2.6 – Процедура проверки работоспособности Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2005» (2005) по его реакции на пары спирта

Приложение А.3 – Схемы и фотографии Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2006» / «KARAT-2006» (разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН; модель 2006 г.)

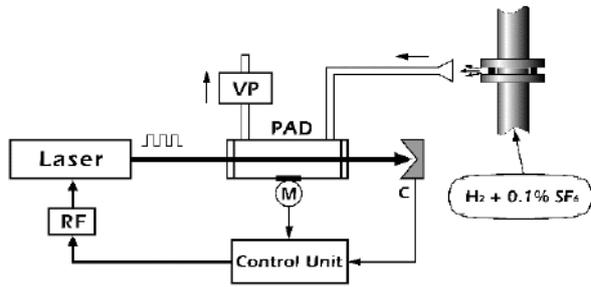


Рисунок А.3.1 – Блок-схема Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2006» / «KARAT-2006»; разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН: RF – ВЧ генератор накачки волноводного CO₂ лазера; PAD – резонансный дифференциальный; C – калориметр (измеритель мощности); VP – воздушный насос; Control Unit – контроллер



Рисунок А.3.2 – Габаритный чертеж Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2006» / «KARAT-2006»; разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН



Рисунок А.3.3 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «LLDV-1-2006» / «KARAT-2006»; разработка ИЛФ СО РАН и ИОА СО РАН



Рисунок А.3.4 – Ручной пульт управления Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2006» в рабочих условиях



Рисунок А.3.5 – Волноводный CO₂ лазер с ВЧ-возбуждением (разработка А.И. Карапузикова, ИЛФ СО РАН), использованный в составе Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2006» / «KARAT-2006» (2006 г.)



Рисунок А.3.6 – Первый вариант резонансного дифференциального ОАД (модель 2006 г., ИЛФ СО РАН), впервые использованного в составе Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2006» / «KARAT-2006»: акустические резонаторы - Ø6 × 90 мм; буферные полости - Ø17 × 8 мм; микрофоны - EM-6050

Приложение А.4 – Фотографии Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2007»
(разработка ИЛФ СО РАН; модель 2007 г.)

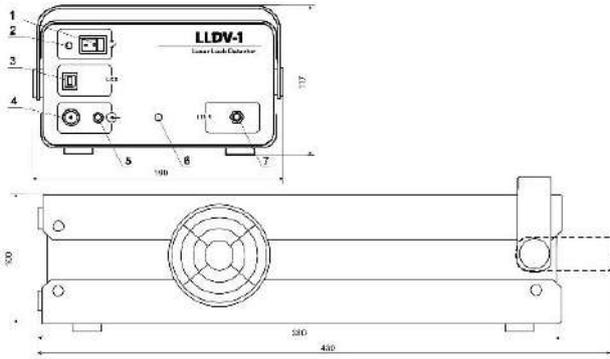


Рисунок А.4.1 – Габаритный чертеж Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2007» (2007 г.); разработка ИЛФ СО РАН

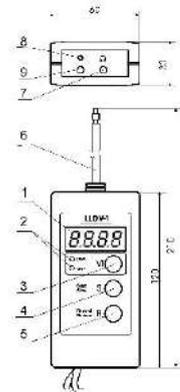


Рисунок А.4.2 – Габаритный чертеж Ручного пульта управления Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2007» (2007 г.); разработка ИЛФ СО РАН

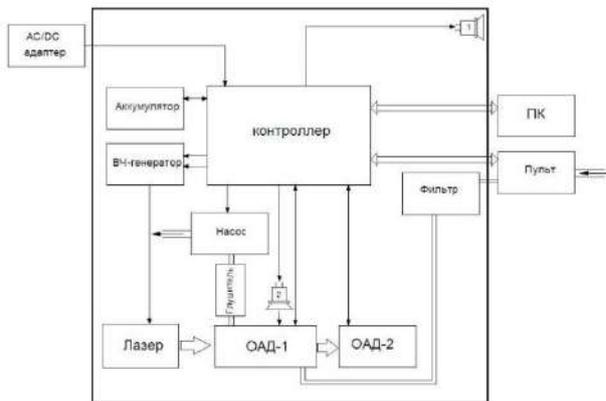


Рисунок А.4.3 – Блок-схема Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2007» (2007 г.); разработка ИЛФ СО РАН): ОАД-1 – резонансный дифференциальный ОАД (модель ОАД-90); ОАД-2 – оттаянная газонаполненная Ref-ячейка; ПК – компьютер



Рисунок А.4.4 – Два опытных экземпляра Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2007» (2007 г.) в процессе сборки, перед отгрузкой Заказчику в Республику Корея



Рисунок А.4.5 – Два опытных экземпляра Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2007» (2007 г.) в процессе сборки



Рисунок А.4.6 – Внешний вид Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «LLDV-1-2007» (2007 г., разработка ИЛФ СО РАН) с ручным пультом управления (отгружен Заказчику в Республику Корея)

Приложение А.5 – Фотографии Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «КАРАТ»
(разработка ИЛФ СО РАН; модель 2007 г.)

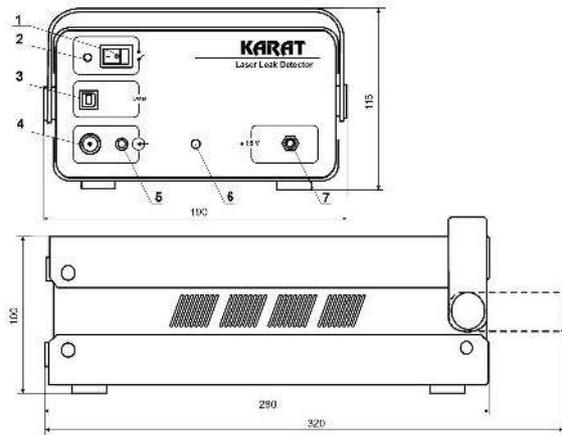


Рисунок А.5.1 – Габаритный чертеж Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «КАРАТ» (модель 2007 г., разработка ИЛФ СО РАН), является укороченным вариантом ОА-газоанализатора «LLDV-1-2007» (2007)

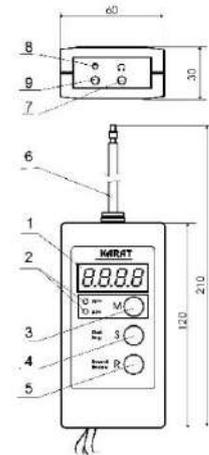


Рисунок А.5.2 – Габаритный чертеж Ручного пульта управления Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «КАРАТ» (модель 2007 г., разработка ИЛФ СО РАН), является копией ручного пульта управления ОА-газоанализатора «LLDV-1-2007» (2007)



Рисунок А.5.3 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «КАРАТ» (модель 2007 г.); разработка ИЛФ СО РАН



Рисунок А.5.4 – Лазерный ОА-газоанализатор SF₆ «КАРАТ» (модель 2007 г.); разработка ИЛФ СО РАН

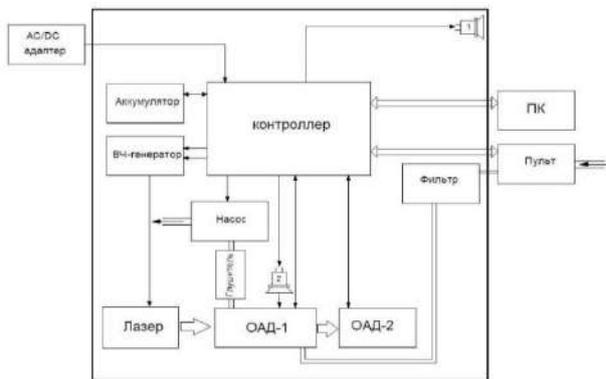


Рисунок А.5.5 – Блок-схема Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «КАРАТ» / «LLDV-1-2007» (модель 2007 г.); разработка ИЛФ СО РАН: ОАД-1 – резонансный дифференциальный ОАД (модель ОАД-90); ОАД-2 –отпаянная газонаполненная ячейка; ПК – компьютер



Рисунок А.5.6 – Внешний вид резонансного дифференциального ОАД (модель ОАД-90), использованного в 2007 г. в составе Лазерного ОА-газоанализатора SF₆ «КАРАТ» / «LLDV-1-2007» (модели 2007 г.): акустические резонаторы - Ø8 × 90 мм; буферные полости - Ø20 × 10 мм; микрофоны - EM-6050

Приложение А.6 – Спецификации лазерных ОА-течеискателей SF₆ «KARAT» / «SF₆ LaserGasTest»

Параметр	Модель «KARAT» (2007 г.) ИЛФ СО РАН	Модель «SF ₆ LaserGasTest» (2010 г.) ООО «Специальные технологии»
Внешний вид прибора		
Контролируемый газ	SF ₆	SF ₆
Режим детектирования утечки	Забор пробы воздуха	Забор пробы воздуха
Пороговая чувствительность к SF ₆ , не хуже:		
- по концентрации	0,01 ppm	0,01 ppm
- по интенсивности утечки	0,02 г/год	0,02 г/год
Динамический диапазон, не менее:		
- по концентрации	50 ppm	1000 ppm
- по интенсивности утечки	100 г/год	2000 г/год
Погрешности измерения, не более:		
- по концентрации SF ₆ (ppm)	± 10 %	± 10 %
- по интенсивности утечки SF ₆ (г/год)	не нормируется	не нормируется
Тип детектора	Оптико-акустический детектор	Оптико-акустический детектор
Источник излучения:	CO ₂ лазер	CO ₂ лазер
- длина волны	10,6 мкм	10,6 мкм
- средняя мощность, не более	0,5 Вт	0,5 Вт
Готовность к работе после включения, не более	0,5 мин	0,5 мин
Охлаждение	Воздушное, естественное	Воздушное, естественное
Скорость прокачки пробы воздуха	0,6 л/мин (10 см ³ /сек)	0,6 л/мин (10 см ³ /сек)
Время задержки отклика, не более	2 сек	2 сек
Соединение с компьютером	USB интерфейс	USB интерфейс
Индикация результатов измерений	Цифровая, звуковая, графическая	Цифровая, звуковая, графическая
Громкость звуковой индикации, не более	80 дБ	80 дБ
Запоминание результатов измерений	999	999
Встроенный аккумулятор	Li-ion PA2522U (10,8 В / 8800 мА·ч)	Li-ion PA2522U (10,8 В / 8800 мА·ч)
Напряжение / ток AC/DC адаптера	~100...240 В / +19 В; 4,7 А	~100...240 В / +19 В; 4,7 А
Гнездо для подключения AC/DC адаптера	Ø2,5 (+) / Ø5,5 мм	Ø2,5 (+) / Ø5,5 мм
Потребляемая мощность, не более:		
- ждущий режим	1 ВА	1 ВА
- режим измерения	15 ВА	15 ВА
- режим зарядки аккумулятора	50 ВА	50 ВА
Время непрерывной работы на одной зарядке встроенного Li-ion аккумулятора, не менее	6 час	6 час
Время зарядки встроенного Li-ion аккумулятора, не более	4 час	4 час
Длина кабеля/шланга между ТЕЧЕЙСКАТЕЛЕМ и пультом управления, не менее	1,35 м	1,35 м
Шланг для забора пробы	PUN-4×0.75BL (Ø4 × 0,75 мм)	PUN-4×0.75BL (Ø4 × 0,75 мм)
Габаритные размеры, не более:		
- ТЕЧЕЙСКАТЕЛЬ	320 × 190 × 115 мм	320 × 190 × 115 мм
- пульт управления	122 × 60 × 30 мм	122 × 60 × 30 мм
- длина телескопического зонда	700 мм	220 ... 980 мм
- AC/DC адаптер	130 × 50 × 30 мм	130 × 50 × 30 мм
- кейс для переноски	460 × 160 × 385 мм	400 × 254 × 182 мм
Масса, не более:		
- ТЕЧЕЙСКАТЕЛЬ	4,3 кг	4,3 кг
- пульт управления	0,2 кг	0,2 кг
- AC/DC адаптер	0,35 кг	0,35 кг
Масса брутто, не более:	6,5 кг	6,5 кг

Приложение А.7 – Сертификат соответствия на Лазерный течеискатель «КАРАТ» (создан при определяющем участии соискателя, получен ООО «Специальные технологии» в 2008 г.)

СИСТЕМА СЕРТИФИКАЦИИ ГОСТ Р ГОССТАНДАРТ РОССИИ	
	СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ
№ <i>РОСС RU.АЯ79.А12506</i>	по 8532135
Срок действия с <i>01.12.2008г.</i>	
ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ <i>РОСС RU.0001.10.АЯ79</i> ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ ПРОДУКЦИИ И УСЛУГ ООО "НОВОСИБИРСКИЙ ЦЕНТР СЕРТИФИКАЦИИ И МОНИТОРИНГА КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ" <i>630112, г. Новосибирск, пр-т Дзержинского 2/1, факт. адрес: 630004, а/я 91, г.Новосибирск, ул. Революции 36, тел.8(383) 2100847, факс 2100900</i>	
ПРОДУКЦИЯ <i>ЛАЗЕРНЫЙ ТЕЧЕИСКАТЕЛЬ "КАРАТ"</i> <i>выпускаемая по ТУ 4215-002-93831260-08</i> <i>партия в кол. 1 шт.</i>	код ОК 005 (ОКП): <i>42 1500</i>
СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ <i>ГОСТ 12997-84 (п.п. 2.16, 2.25, р.3), ГОСТ Р 51350-99, ГОСТ 12.1.040-83, ГОСТ Р 51522-99</i>	код ТН ВЭД России: <i>902750000</i>
ИЗГОТОВИТЕЛЬ <i>ООО "Специальные технологии", ИНН 5408239235</i> <i>630060, г. Новосибирск, ул. Зеленая горка, 1/3</i>	
СЕРТИФИКАТ ВЫДАН <i>ООО "Специальные технологии", ИНН 5408239235</i> <i>630060, г. Новосибирск, ул. Зеленая горка, 1/3</i>	
НА ОСНОВАНИИ <i>заявка-декларация № 225 от 25.11.2008г.</i>	
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ <i>Схема 9</i>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p style="text-align: center;">КОПИЯ</p> <p>Подпись _____</p> <p>Дата <i>06.12.2008г.</i></p> <p>распространяется на _____</p> </div>
	
Руководитель органа _____ Эксперт _____	 <i>Е.И. Филатов</i>  <i>Н.И. Семенников</i>
Сертификат имеет юридическую силу на всей территории Российской Федерации	

Приложение А.8 – Свидетельство об утверждении типа средства измерений на Лазерный газоанализатор элегаза «*SF₆ ЛазерГазТест*» (получено ООО «Специальные технологии» в 2014 г. на модернизированную модель течеискателя «*KARAT*», созданную при определяющем участии соискателя; см. Приложение А.6)



The certificate is issued by the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology (FAS) of Russia. It features a blue decorative border and the Russian coat of arms at the top center. The text is in Russian and provides technical details about the certified device.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО
об утверждении типа средств измерений

RU.C.31.001.A № 56554

Срок действия до 28 августа 2019 г.

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ
Газоанализаторы лазерные "SF₆ ЛазерГазТест"

ИЗГОТОВИТЕЛЬ
ООО "Специальные технологии", г. Новосибирск

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № 58268-14

ДОКУМЕНТ НА ПОВЕРКУ
МП-242-1631-2013

ИНТЕРВАЛ МЕЖДУ ПОВЕРКАМИ 1 год

Тип средств измерений утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28 августа 2014 г. № 1298

Описание типа средств измерений является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

Заместитель Руководителя
Федерального агентства

Ф.В.Булыгин

"09" 09 2014 г.

Серия СИ

№ 016661

Приложение А.9 – Испытание полимерных газонаполненных покрышек высоковольтных изделий с помощью лазерного течеискателя «KARAT» / «SF₆ LaserGasTest»



Рисунок А.9.1 – Испытание макета покрышки ППТЭ-110-4 УХЛ1 на испытательной станции филиала ООО «АББ Электроинжиниринг» (г. Екатеринбург, 23.10.2007) [130, 131]



(a)



(б)

Рисунок А.9.2 – Испытания полимерных покрышек ППТЭ-110-4 УХЛ1 на территории ЗАО «ФЕНИКС-88» (г. Новосибирск) [130, 131]



(a)



(б)



(в)

Рисунок А.9.3 – Использование лазерного ОА-течеискателя «KARAT» («SF₆ LaserGasTest») по назначению в производственных условиях (ООО «Элмаш (УЭТМ)», г. Екатеринбург, 2015 г.)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Дополнительные материалы по разработке лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»

Приложение Б.1 – Фотографии узлов и составных частей лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз»

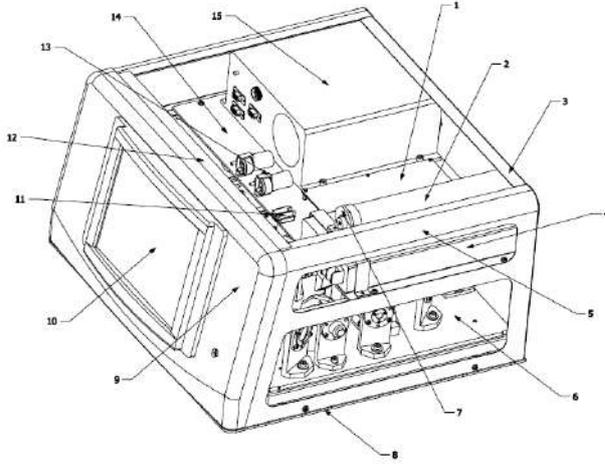


Рисунок Б.1.1 – Структура и внешний вид лазерного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» в сборе (2013 г.)

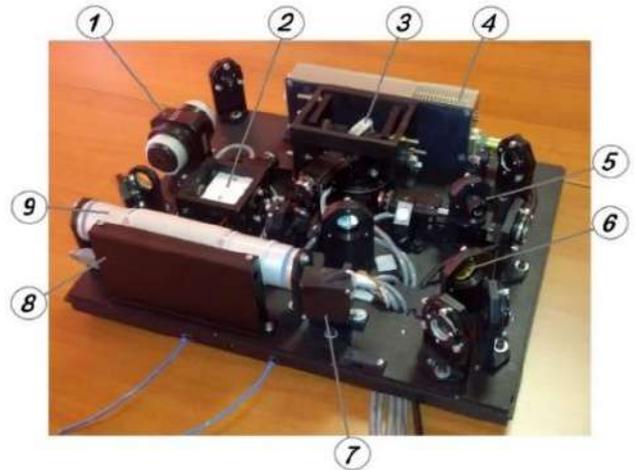
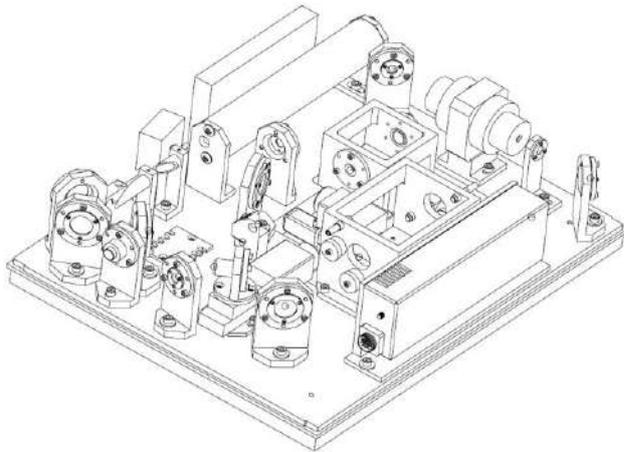


Рисунок Б.1.2 – Структура и внешний вид Оптического блока: 1 – оптический изолятор Фарадея; 2 – параметрический генератор света ПГС-1; 3 – параметрический генератор света ПГС-2; 4 – Nd:YLF лазер накачки; 5 – моторизованный селектор каналов; 6 – дихроичное зеркало; 7 – измеритель мощности; 8 – плата АЦП; 9 – блок ОА-детекторов (резонансный дифференциальный детектор ОАД-90 + отпаянная газонаполненная ОА-ячейка)

Приложение Б.2 – Спектры поглощения различных газовых примесей, записанные при использовании ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» в режиме «Скан» [168]

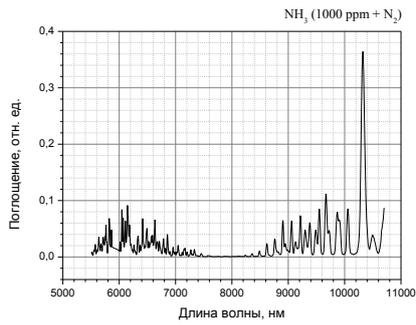


Рисунок Б.2.1 – Спектр поглощения аммиака (NH_3)

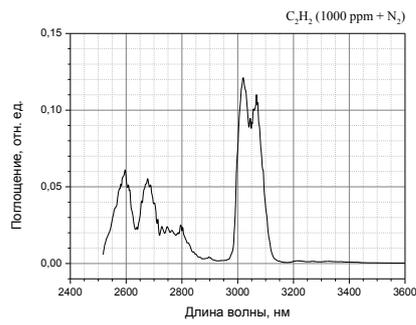


Рисунок Б.2.2 – Спектр поглощения ацетилена (C_2H_2)

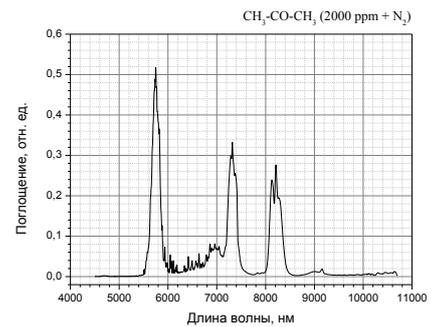


Рисунок Б.2.3 – Спектр поглощения ацетона ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$)

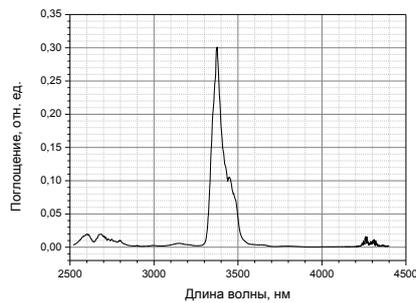


Рисунок Б.2.4 – Спектр поглощения бутана (C_4H_{10})

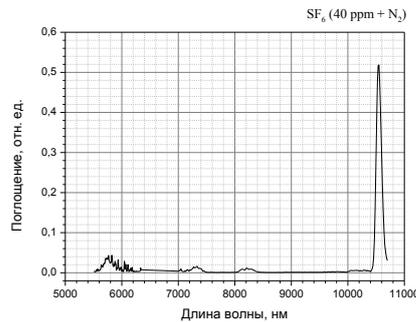


Рисунок Б.2.5 – Спектр поглощения гексафторида серы (SF_6)

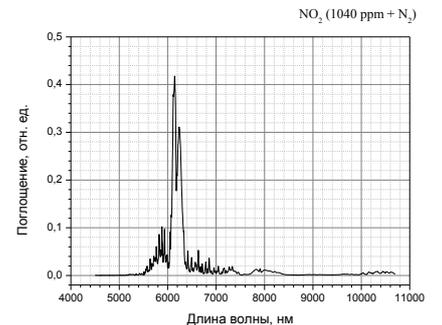


Рисунок Б.2.6 – Спектр поглощения диоксида азота (NO_2)

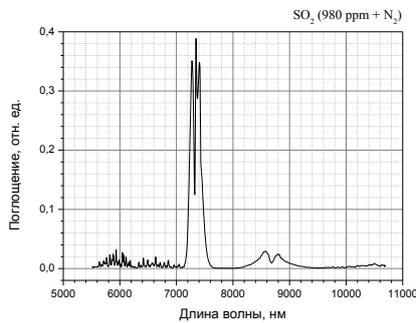


Рисунок Б.2.7 – Спектр поглощения диоксида серы (SO_2)

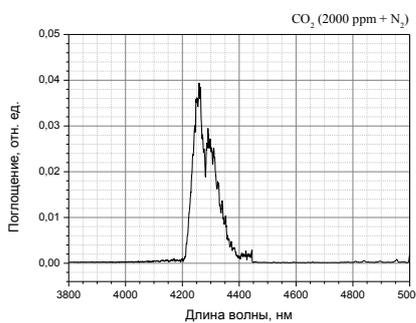


Рисунок Б.2.8 – Спектр поглощения диоксида углерода (CO_2)

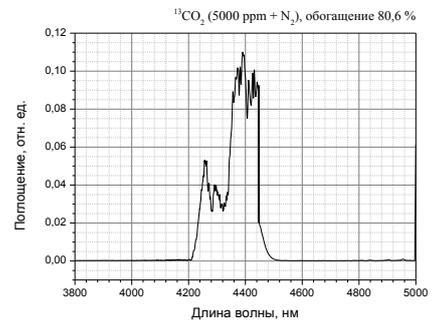


Рисунок Б.2.9 – Спектр поглощения изотопа диоксида углерода ($^{13}\text{CO}_2$)

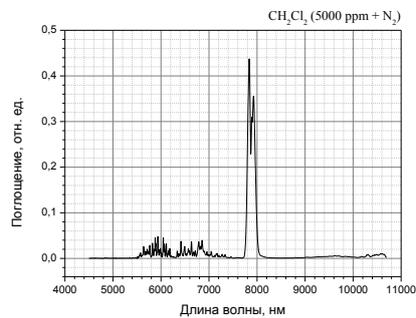


Рисунок Б.2.10 – Спектр поглощения дихлорметана (CH_2Cl_2)

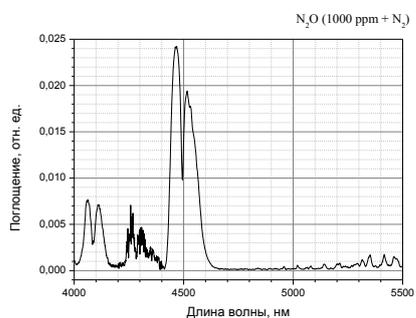


Рисунок Б.2.11 – Спектр поглощения закиси азота (N_2O)

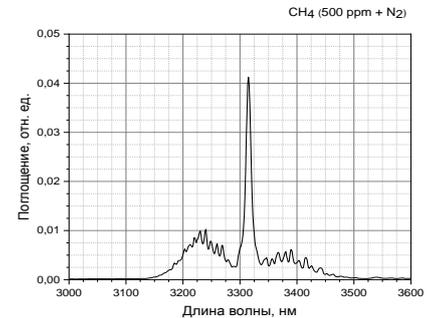


Рисунок Б.2.12 – Спектр поглощения метана (CH_4)

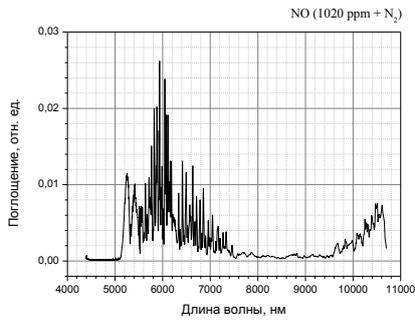


Рисунок Б.2.13 – Спектр поглощения оксида азота (NO)

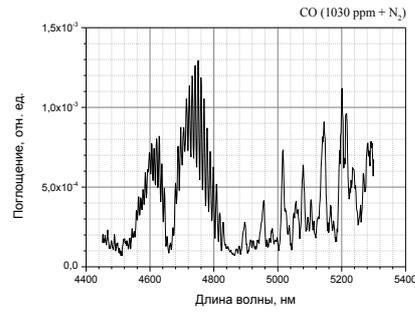


Рисунок Б.2.14 – Спектр поглощения оксида углерода (CO)

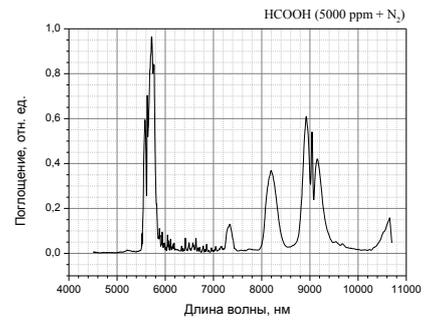


Рисунок Б.2.15 – Спектр поглощения муравьиной кислоты (HCOOH)

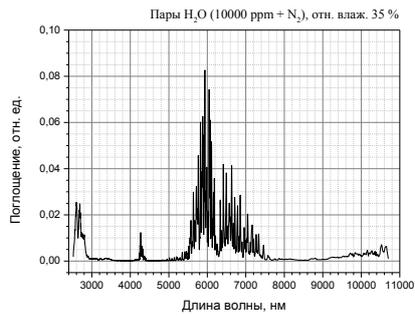


Рисунок Б.2.16 – Спектр поглощения паров воды (H₂O)

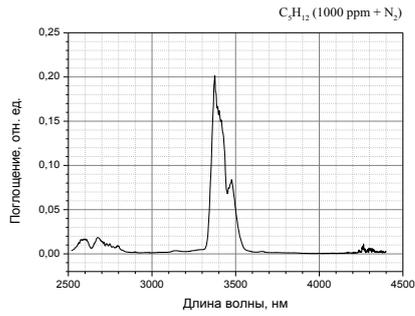


Рисунок Б.2.17 – Спектр поглощения пентана (C₅H₁₂)

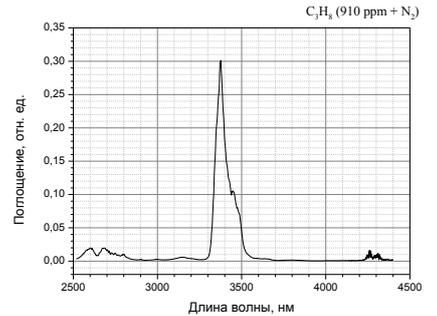


Рисунок Б.2.18 – Спектр поглощения пропана (C₃H₈)

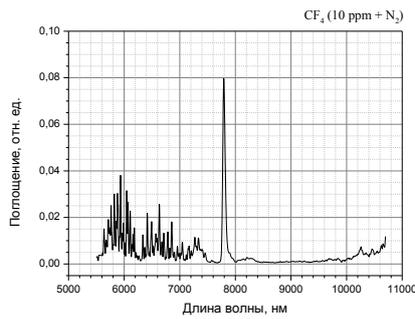


Рисунок Б.2.19 – Спектр поглощения тетрафторметана (хладон-14) (CF₄)

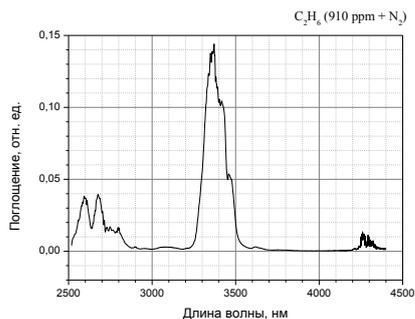


Рисунок Б.2.20 – Спектр поглощения этана (C₂H₆)

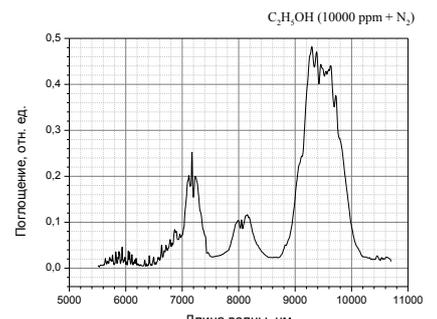


Рисунок Б.2.21 – Спектр поглощения этанола (C₂H₅OH)

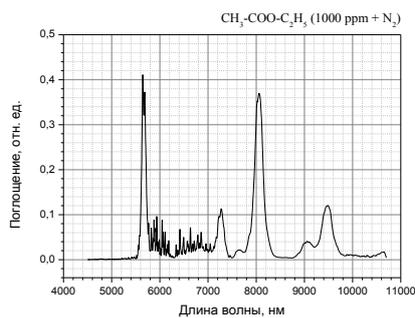


Рисунок Б.2.22 – Спектр поглощения этилацетата (CH₃-COO-C₂H₅)

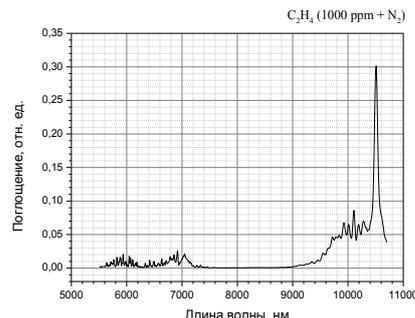


Рисунок Б.2.23 – Спектр поглощения этилена (C₂H₄)

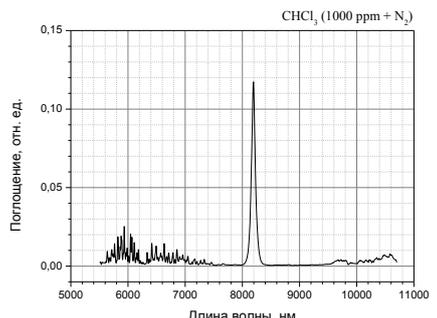


Рисунок Б.2.24 – Спектр поглощения трихлорметана (хлороформ) (CHCl₃)

Комментарии к рисункам Б.2.1 – Б.2.24

а) Исследование спектров поглощения углеводородов, этанола, ацетона

С помощью разработанного ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» на основе широкополосного перестраиваемого ПГС (2,5...10,8 мкм) записаны и исследованы спектры поглощения 24 ЛС, в т.ч. некоторых углеводородов в спектральном диапазоне $\lambda = 2,5 \dots 4,5$ мкм, где находятся наиболее интенсивные полосы поглощения таких веществ, как метан, этан, пропан, бутан, пентан и др., а также ацетилен.

Как видно из рисунка Б.2.12, метан имеет сильную узкую линию поглощения с центром на $\lambda = 3,324$ мкм. На краях записи справа и слева от спектра поглощения метана видны также спектры поглощения паров H_2O ($\lambda = 2,6 \dots 2,7$ мкм) и CO_2 ($\lambda = 4,2 \dots 4,3$ мкм). Их присутствие можно объяснить загрязнением используемой поверочной газовой смеси.

Исследованы также спектры поглощения этана (см. рисунок Б.2.20), пропана (см. рисунок Б.2.18), бутана (см. рисунок Б.2.4) и пентана (см. рисунок Б.2.17) при концентрации всех ЛС около 1000 ppm. Все перечисленные ЛС имеют схожую форму полосы поглощения с пиком вблизи $\lambda = 3,38$ мкм. Отметим, что пик поглощения метана имеет более острую форму и немного сдвинут относительно пиков поглощения этана, пропана, бутана и пентана. Учитывая близкое расположение пиков поглощения этана, пропана и др. углеводородов в спектральной области вблизи $\lambda = 3,3 \dots 3,4$ мкм, идентифицировать и разделить их в составе многокомпонентной газовой смеси будет достаточно сложно.

На рисунках Б.2.23 и Б.2.2 представлены спектры поглощения этилена и ацетилена. Этилен (см. рисунок Б.2.23) имеет узкий сильный пик поглощения на длине волны $\lambda = 10,53$ мкм, что позволяет легко идентифицировать его среди других углеводородов. Ацетилен (см. рисунок Б.2.2) имеет полосу поглощения в области $\lambda = 3,0$ мкм, сдвинутую относительно полос поглощения метана, этана, пропана и др., что также позволяет идентифицировать его среди других углеводородов.

На рисунках Б.2.21 и Б.2.3 представлены записи спектров поглощения паров этанола и ацетона. Пары этанола (см. рисунок Б.2.21) имеет сильную широкую полосу поглощения с максимумом на $\lambda = 9,3$ мкм. Пары ацетона (см. рисунок Б.2.3) имеет несколько пиков поглощения на длинах волн 5,75; 7,3 и 8,2 мкм, причем полоса поглощения паров ацетона на $\lambda = 5,75$ мкм является самой сильной.

б) Исследование спектров поглощения CO_2 и CO

На рисунке Б.2.8 представлен записанный спектр поглощения CO_2 вблизи $\lambda = 4,3$ мкм, где находится сильная полоса поглощения углекислого газа. На записи видны два пика с

центрами на 4,23 и 4,28 мкм. По пику на $\lambda = 4,23$ мкм производится идентификация CO_2 и измерение концентрации. Зашумленная структура записи спектра объясняется сильным поглощением атмосферного CO_2 и припороговым режимом генерации ПГС в этой области.

Изотоп $^{13}\text{CO}_2$ имеет пики поглощения, сдвинутые относительно обычного изотопа $^{12}\text{CO}_2$ в сторону бóльших длин волн. На рисунке Б.2.9 представлены спектры поглощения смеси двух изотопов углекислого газа при использовании поверочной газовой смеси, содержащей 5000 ppm CO_2 , из которых 80,6 % составляет изотоп $^{13}\text{CO}_2$. На графике хорошо видны 2 пика поглощения обычного изотопа $^{12}\text{CO}_2$ (на $\lambda = 4,3$ мкм) и два пика поглощения изотопа $^{13}\text{CO}_2$ (на $\lambda = 4,4 \dots 4,45$ мкм). Спектры поглощения обоих изотопов CO_2 хорошо различимы, что позволяет идентифицировать их в составе сложной многокомпонентной газовой смеси.

На рисунке Б.2.14 представлен спектр поглощения CO в области $\lambda = 4,5 \dots 4,9$ мкм, который имеет две полосы с максимумами на 4,61 и 4,72 мкм. Каждая из полос поглощения CO имеет сложную структуру с множеством узких пиков, что соответствует структуре переходов молекулы CO . Наличие остаточного поглощения паров воды можно объяснить загрязнением используемой поверочной газовой смеси.

в) Исследование спектров поглощения окислов азота и аммиака

Исследованы спектры поглощения газовых веществ, в состав которых входят атомы азота.

На рисунке Б.2.11 показан спектр поглощения N_2O в диапазоне $\lambda = 4 \dots 5,5$ мкм. Сильная полоса поглощения N_2O расположена в области $\lambda = 4,5$ мкм, которая имеет два отдельных пика с центрами на 4,47 и 4,53 мкм. По пику на $\lambda = 4,47$ мкм производится идентификация N_2O и измерение концентрации. Кроме того, в области $\lambda = 4,1$ мкм находится более слабая полоса поглощения N_2O , но именно в этом диапазоне расположен спектр поглощения изотопа $^{13}\text{CO}_2$. На рисунке Б.2.11 в промежутке между сильной и слабой полосами поглощения N_2O видны также полосы поглощения CO_2 (зашумленная структура), что можно объяснить загрязнением поверочной газовой смеси. Однако наличие поглощения постороннего газа дает хорошее наглядное представление о селективности определения газового состава смеси в указанной спектральной области с помощью ОА-газоанализатора «ЛазерБриз».

На рисунке Б.2.6 представлен спектр поглощения NO_2 в интервале $\lambda = 4 \dots 11$ мкм, где NO_2 имеет сильную узкую полосу поглощения, состоящую из двух отдельных пиков с максимумами на 6,14 и 6,24 мкм. Указанные пики поглощения накладываются на спектр поглощения паров воды, который отображен в виде зашумленной подложки с частыми пиками малой интенсивности. Концентрация NO_2 (1040 ppm) в составе использованной поверочной газовой смеси позволяет идентифицировать пики поглощения диоксида азота на фоне

поглощения паров воды. Однако при низких концентрациях NO_2 возможна потеря спектральной информации на фоне остаточного поглощения паров воды.

На рисунке Б.2.13 представлен спектр поглощения NO (концентрация ~ 1000 ppm) в интервале $\lambda = 4 \dots 11$ мкм на фоне поглощения паров воды, которые содержались в составе поверочной газовой смеси. В области $\lambda = 5,2 \dots 5,4$ мкм видны два характерных пика поглощения NO с центрами на 5,26 и 5,4 мкм. Однако коэффициент поглощения NO в указанной области довольно мал, что затрудняет обнаружение NO при малых концентрациях на фоне остаточного поглощения паров воды.

На рисунке Б.2.1 представлен спектр поглощения NH_3 в интервале $\lambda = 5,5 \dots 11$ мкм. В диапазоне 9...11 мкм видны несколько характерных пиков поглощения аммиака. Самый сильный пик поглощения расположен на $\lambda \approx 10,35$ мкм, который имеет малую ширину и большую интенсивность, что позволяет идентифицировать NH_3 в этой спектральной области. На графике также видна полоса поглощения паров воды в интервале $\lambda = 5 \dots 7$ мкм, что объясняется загрязнением поверочной газовой смеси посторонними примесями.

2) Исследование спектров поглощения SF_6 , SO_2

Исследованы спектры поглощения газовых веществ, в состав которых входят атомы серы.

На рисунке Б.2.5 показан спектр поглощения SF_6 , который имеет сильный узкий пик поглощения с центром на $\lambda = 10,55$ мкм. Коэффициент поглощения SF_6 на указанной длине волны настолько высок, что этот газ обнаруживается при предельно малых концентрациях (менее 0,01 ppm). На графике также виден остаточный спектр поглощения паров воды в диапазоне $\lambda = 5,5 \dots 6,5$ мкм.

На рисунке Б.2.7 показан спектр поглощения SO_2 , который имеет структуру, состоящую из трех отдельных пиков. Центральный пик ($\lambda = 7,35$ мкм) имеет максимальную интенсивность, по нему производится идентификация SO_2 и измерение концентрации.

д) Исследование спектров поглощения CF_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3

Исследованы спектры поглощения газовых веществ, в состав которых входят атомы фтора и хлора.

На рисунке Б.2.19 показан спектр поглощения CF_4 (тетрафторметан, или хладон-14), который имеет сильный одиночный узкий пик поглощения с центром на $\lambda = 7,795$ мкм. Коэффициент поглощения CF_4 на указанной длине волны настолько высок, что этот газ обнаруживается при предельно малых концентрациях (~ 10 ppb). На графике также виден остаточный спектр поглощения паров воды в диапазоне $\lambda = 5 \dots 7$ мкм. С помощью поглощения

CF₄ измерена пороговая концентрационная чувствительность ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» на уровне ~1 ррb в режиме «Мониторинг» с вычитанием фона.

На рисунке Б.2.10 показан спектр поглощения дихлорметана (CH₂Cl₂), который имеет двойной пик поглощения с центрами на 7,838 и 7,926 мкм. Идентификация дихлорметана проводится по пику на $\lambda = 7,838$ мкм.

На рисунке Б.2.24 показан спектр поглощения хлороформа (CHCl₃), который имеет пик поглощения с центром на 7,82 мкм.

е) Исследование спектров поглощения паров муравьиной кислоты и этилацетата

На рисунках Б.2.15 и В.2.22 показаны спектры поглощения паров муравьиной кислоты (НСООН) и этилацетата (СН₃-СОО-С₂Н₅).

Муравьиная кислота НСООН (см. рисунок Б.2.15) имеет несколько пиков поглощения разной интенсивности с центрами на $\lambda = 5,7$ мкм (самый сильный); 8,2 мкм; 8,9 мкм.

Этилацетат СН₃-СОО-С₂Н₅ (см. рисунок Б.2.22) также имеет несколько пиков поглощения разной интенсивности с центрами на $\lambda = 5,64$ мкм; 8,06 мкм и др.

Приложение Б.3 – Калибровочные коэффициенты и оптимальные длины волн излучения ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» для идентификации и измерения концентраций различных газовых примесей (2013 г.) [168]

<i>Вещество (ЛС*)</i>	<i>Химическая формула</i>	<i>Длина волны, нм</i>	<i>Концентрация ЛС, ppm</i>	<i>Калибровочный коэффициент</i>
1 Аммиак	NH ₃	10362	1000	5688
2 Ацетилен	C ₂ H ₂	3046	1000	11897
3 Ацетон	CH ₃ -CO-CH ₃	7330	2000	7735
4 Бутан	C ₄ H ₁₀	3395	1000	3700
5 Гексафторид серы	SF ₆	10528	40	80,75
6 Диоксид азота	NO ₂	6253	1040	7188
7 Диоксид серы	SO ₂	7284	980	200791
8 Диоксид углерода	CO ₂	4245	2000	34390
9 Диоксид углерода (изотоп 13)	¹³ CO ₂	4390	4030	27678
10 Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	7840	5000	11942
11 Закись азота	N ₂ O	4470	2000	31575
12 Метан	CH ₄	7670	1000	6212
13 Оксид азота	NO	5235	1020	12615
14 Оксид углерода	CO	4614	1030	145190
15 Муравьиная кислота	HCOOH	8950	5000	27464
16 Пары воды	H ₂ O	2613	10000	239463
17 Пентан	C ₅ H ₁₂	3405	1000	4920
18 Пропан	C ₃ H ₈	3391	910	3264
19 Тетрафторметан (хладон-14)	CF ₄	7810	10	73,30
20 Этан	C ₂ H ₆	3384	910	6455
21 Этанол	C ₂ H ₅ OH	9410	8000	10440
22 Этилацетат	CH ₃ -COO-C ₂ H ₅	8033	1000	2003
23 Этилен	C ₂ H ₄	10505	1000	3803
24 Трихлорметан (хлороформ)	CHCl ₃	8210	1000	5579

* ЛС – летучие вещества

Приложение Б.4 – Измерение концентраций газовых примесей и относительной погрешности измерений при использовании ОА-газоанализатора «ЛазерБриз» (2013 г.) [168]

Вещество (ЛС*)	Хим. формула	Длина волны, нм	Концентрация ЛС в составе смеси, ppm	Серия измерений концентрации ЛС, ppm	Ср. значение, Ср./кв. отклонение, Доверит. границы, ppm	Относит. погрешность, %
1 Аммиак	NH ₃	10362	1000	900 909 905 895 880	897,8 ± 10,1 δ = 28 (д/гр. 870...926) Θ = 112,2 Δ = 140,2	15,6 %
2 Ацетилен	C ₂ H ₂	3046	1000	940 894 914 912 935	919,0 ± 16,7 δ = 46,4 (д/гр. 873...965) Θ = 89,1 Δ = 135,5	14,7 %
3 Ацетон	CH ₃ -CO-CH ₃	7330	2000	1972 1986 1879 1825 1917	1915,8 ± 55,5 δ = 154,1 (д/гр. 1762...2070) Θ = 92,6 Δ = 246,7	12,9 %
4 Бутан	C ₄ H ₁₀	3395	1000	1025 1021 1015 978 905	988,8 ± 50,4 δ = 139,9 (д/гр. 849...1129) Θ = 12,3 Δ = 152,2	15,4 %
5 Гексафторид серы	SF ₆	10528	40	41,19 40,31 40,15 40,70 39,61	40,39 ± 0,59 δ = 1,64 (д/гр. 38...42) Θ = 0,43 Δ = 2,07	5,1 %
6 Диоксид азота	NO ₂	6253	1040	1027 935 955 932 905	950,8 ± 46,2 δ = 128,3 (д/гр. 822...1079) Θ = 98,1 Δ = 226,4	23,8 %
7 Диоксид серы	SO ₂	7284	980	969 916 944 896 924	929,8 ± 24,9 δ = 69,1 (д/гр. 861...999) Θ = 55,2 Δ = 124,3	13,4 %
8 Диоксид углерода	CO ₂	4245	2000	1884 2065 2044 2149 2147	2057,8 ± 99,7 δ = 276,8 (д/гр. 1781...2335) Θ = 63,6 Δ = 340,4	16,5 %
9 Диоксид углерода (изотоп 13)	¹³ CO ₂	4390	4030	4127 4092 4129 4132 4133	4122,6 ± 15,5 δ = 43 (д/гр. 4080...4166) Θ = 101,9 Δ = 144,9	3,5 %
10 Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	7840	5000	4910 4461 4917 4938 5082	4861,6 ± 209,9 δ = 582,7 (д/гр. 4279...5444) Θ = 152,2 Δ = 734,9	15,1 %
11 Закись азота	N ₂ O	4470	2000	2065 2077 2105 2103 2130	2096,0 ± 22,8 δ = 63,3 (д/гр. 2033...2159) Θ = 105,6 Δ = 168,9	8,1 %
12 Метан	CH ₄	7670	1000	845 1021 974 990 966	959,2 ± 67,2 δ = 186,5 (д/гр. 772...1146) Θ = 44,9 Δ = 231,4	24,1 %
13 Оксид азота	NO	5235	1020	950 965 1022 1018 991	989,2 ± 31,7 δ = 88 (д/гр. 871...1147) Θ = 33,9 Δ = 121,9	12,3 %

Продолжение таблицы Б.4

14 Оксид углерода	CO	4614	1030	956 1011 968 1051 854	968,0 ± 66,2 δ = 183,8 (д/гр. 784...1152) Θ = 68,2 Δ = 252	26 %
15 Муравьиная кислота	HCOOH	8950	5000	4366 4257 4432 4243 4255	4310,6 ± 75,3 δ = 209 (д/гр. 4102...4520) Θ = 758,3 Δ = 967,3	22,4 %
16 Пары воды	H ₂ O	2613	10000	10299 10506 10656 10535 10767	10552,6 ± 157,1 δ = 436,1 (д/гр. 10117...10989) Θ = 607,9 Δ = 1044	9,9 %
17 Пентан	C ₅ H ₁₂	3405	1000	989 995 1009 1000 1016	1001,8 ± 10,8 δ = 30 (д/гр. 971...1032) Θ = 1,98 Δ = 31,98	3,2 %
18 Пропан	C ₃ H ₈	3391	910	899 879 902 901 898	895,8 ± 8,5 δ = 23,6 (д/гр. 872...919) Θ = 15,6 Δ = 39,2	4,4 %
19 Тетрафтор-метан (хладон-14)	CF ₄	7810	10	9,80 9,03 9,95 9,84 9,78	9,68 ± 0,37 δ = 1,03 (д/гр. 8,6...10,7) Θ = 0,35 Δ = 1,38	14,3 %
20 Этан	C ₂ H ₆	3384	910	976 942 941 954 958	954,2 ± 12,7 δ = 35,3 (д/гр. 919...990) Θ = 48,6 Δ = 83,9	8,8 %
21 Этанол	C ₂ H ₅ OH	9410	8000	7916 8168 7794 8273 7909	7832 ± 445,7 δ = 1237 (д/гр. 6595...9069) Θ = 184,8 Δ = 1421,8	18,2 %
22 Этилацетат	CH ₃ - COO- C ₂ H ₅	8033	1000	1025 1051 1055 1038 1015	1036,8 ± 15,2 δ = 42,2 (д/гр. 995...1079) Θ = 40,5 Δ = 82,7	8 %
23 Этилен	C ₂ H ₄	10505	1000	1101 1091 935 1068 1018	1042,6 ± 68,2 δ = 189,3 (д/гр. 853...1232) Θ = 46,9 Δ = 236,2	22,6 %
24 Трихлор-метан (хлороформ)	CHCl ₃	8210	1000	1060 989 936 1011 904	980,0 ± 55,1 δ = 153 (д/гр. 827...1133) Θ = 22 Δ = 173	17,7 %

* ЛС – летучие вещества

Приложение Б.5 – Методика оценки погрешности прямых измерений [168]

Оценка погрешности прямых измерений проводится следующим образом:

1) Определение доверительных границ δ случайной погрешности результата измерений.

Провести серию из 5 измерений и вычислить оцениваемую величину X_i по показаниям приборов. Определить среднее значение оцениваемой величины X_{cp} , которое будет соответствовать результату измерений:

$$X_{cp} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i, \quad (\text{Б.4.1})$$

где N – число измерений.

Провести оценку относительного среднего квадратичного отклонения результата измерения оцениваемой величины по формуле:

$$S_{X_{cp}} = \frac{1}{X_{cp}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_{cp} - X_i)^2}{N(N-1)}}. \quad (\text{Б.4.2})$$

Вычислить доверительные границы δ случайной погрешности результата измерений по формуле:

$$\delta = t \cdot S_{X_{cp}}, \quad (\text{Б.4.3})$$

где t – коэффициент Стьюдента, который при доверительной вероятности $P = 0,95$ и числе наблюдений $N = 5$ составляет величину $t = 2,776$.

2) Вычислить доверительную границу неисключенной систематической погрешности по формуле:

$$\theta = K \sqrt{\sum_{j=1}^m \theta_j^2}, \quad (\text{Б.4.4})$$

где K – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью, при доверительной вероятности $P = 0,95$ коэффициент $K = 1,1$; θ_j – граница j -й неисключенной систематической погрешности каждого прибора, участвующего в измерениях; m – число приборов, участвующих в измерениях оцениваемой величины.

3) Провести оценку погрешности результатов измерений, для чего необходимо:

- рассчитать доверительные границы суммарной погрешности оцениваемых величин

$$\Delta = \delta + \theta, \quad (\text{Б.4.5})$$

- определить относительную погрешность результатов измерений:

$$\varepsilon = \Delta / X_{cp}. \quad (\text{Б.4.6})$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акты внедрения результатов диссертационной работы Шерстова И.В.



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

ООО «РС-Изол»

Н.С.Кочкаров

24 апреля 2024 г.

АКТ

о внедрении результатов докторской диссертации Шерстова Игоря Владимировича
в ООО «РС-Изол» (Московская обл., г. Наро-Фоминск)

Комиссия в составе: председатель: Н.С. Кочкаров –генеральный директор; члены комиссии- А.Л. Клочак – директор производственного департамента, Н.Ю.Емельянова-начальник ОТК, составила настоящий акт о том, что результаты докторской диссертационной работы Шерстова И.В., представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, использованы в ООО «РС-Изол» при производстве электроизоляционной продукции, применяемой в электроэнергетике и электротехнической промышленности, а именно: полимерные газонаполненные покрышки для комплектации высоковольтных аппаратов на классы напряжений от 35 кВ до 220 кВ включительно.

На предприятии для определения утечек элегаза (SF_6) из полимерных газонаполненных покрышек используется лазерный оптико-акустический течеискатель элегаза «КАРАТ», обладающий уникально высокой чувствительностью по детектированию примеси гексафторида серы в воздухе (0,061 мкг/л, или около 10 ppb SF_6). Одним из разработчиков лазерного течеискателя элегаза «КАРАТ» является Шерстов И.В.

Генеральный директор

Директор ПД

Начальник ОТК

Н.С. Кочкаров

А.Л. Клочак

Н.Ю. Емельянова



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора по научной
работе и производству АО «НИИ «Октава»

Д.Ю. Сидоров

« 15 » _____ марта _____ 2024 г.

АКТ

о внедрении результатов докторской диссертации Шерстова Игоря Владимировича
в АО НИИ «ОКТАВА» (г. Новосибирск)

Комиссия (председатель: В.А. Тюленев – начальник отделения научно-технических разработок; члены комиссии - А.А. Дроздов – начальник отдела 12, Ю.М. Иванов – начальник лаборатории) составила настоящий акт о том, что результаты докторской диссертационной работы Шерстова И.В., представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, использованы в АО НИИ «ОКТАВА» в ходе работ по ОКР № 01-2037 «Разработка газоанализатора для регистрации состава выдыхаемого воздуха методом оптико-акустической спектроскопии», выполняемой в рамках Государственного контракта от 05.08.2011 г. № 16.522.11.2001 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» (технический руководитель – Шерстов И.В.).

В рамках указанной ОКР разработан и изготовлен лазерный газоанализатор медицинского назначения «ЛазерБриз», построенный на основе перестраиваемого широкополосного параметрического генератора света ($\lambda = 2,5...10,8$ мкм) и резонансного дифференциального оптико-акустического детектора. На ряд оригинальных технических решений при выполнении данной ОКР получено 4 (четыре) патента РФ на полезную модель:

- ПМ RU 133306 (2012 г.) «Оптико-акустический детектор» (авторы: Карапузиков А.И., Карапузиков А.А., Шерстов И.В.);
- ПМ RU 133355 (2012 г.) «Генератор лазерного излучения с перестраиваемой длиной волны» (авторы: Карапузиков А.И., Карапузиков А.А., Колкер Д.Б., Шерстов И.В.);
- ПМ RU 139181 (2013 г.) «Оптико-акустический газоанализатор» (авторы: Карапузиков А.И., Карапузиков А.А., Колкер Д.Б., Шерстов И.В.);
- ПМ RU 150417 (2014 г.) «Устройство подготовки газовых проб для анализа» (авторы: Карапузиков А.И., Карапузиков А.А., Шерстов И.В.).

Начальник ОНТР

Начальник отдела 12

Начальник лаборатории

В. А. Тюленев

А.А. Дроздов

Ю.М. Иванов

УТВЕРЖДАЮ:

**АКТ**

о внедрении результатов докторской диссертации
Шерстова Игоря Владимировича
в учебный процесс Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический
университет» (НГТУ)

Настоящий акт составлен о том, что результаты докторской диссертационной работы И.В. Шерстова на соискание ученой степени доктора технических наук в сфере оптико-акустических детекторов сверхмалых примесей в газах использованы в учебном процессе на физико-техническом факультете НГТУ при обучении студентов 3-го курса бакалавриата по дисциплине «Принципы работы лазерных систем» («Основы физической оптики») в 2022-23 гг., где Шерстов И.В. преподает в должности доцента.

Разработанные И.В. Шерстовым и запатентованные (лично и в соавторстве) оригинальные технические решения, использованные при разработке новых образцов лазерных оптико-акустических газоанализаторов (в частности, лазерного ОА-газоанализатора «КАРАТ» / «SF₆ ЛазерГазТест», зарегистрированного в Реестре средств измерения (СИ) Росстандарта), а также оригинальная схема резонансного дифференциального оптико-акустического детектора (ОАД), позволившие создать и экспериментально верифицировать в реальных условиях ряд новых ОА-газоанализаторов на основе различных лазеров, нашедших применение в электроэнергетике (детектирование утечки SF₆), медицине (экспресс-диагностика выдыхаемого воздуха), геологоразведке (детектирование метана, поиск месторождений нефти и природного газа), вошли в учебный курс «Принципы работы лазерных систем» по специальности «Лазерные системы и лазерные технологии», профиль «Лазерные системы и квантовые технологии», бакалавриат, третий курс.

Зав. кафедрой лазерных систем НГТУ,
д.т.н., доцент

В.А. Жмудь

Ученый секретарь кафедры лазерных систем НГТУ,
к.т.н., ст. преподаватель

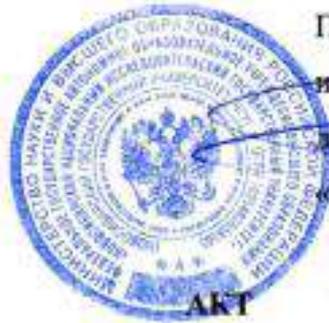
Н.Н. Головин

УТВЕРЖДАЮ

Проректор НГУ по научно-
исследовательской деятельности

д.ф.-м.н. _____ Д.В. Чуркин

03. _____ 2024 г.



о внедрении результатов докторской диссертации Шерстова Игоря Владимировича
в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего
образования «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет» (НГУ)

Научно-техническая комиссия в составе председателя комиссии – зам. директора ЦТТК НГУ, к.э.н. П.А. Аверкина, и членов комиссии – зав. лабораторией, к.ф.-м.н. А.А. Редюка и с.н.с., к.ф.-м.н. А.Е. Бедняковой, констатирует, что результаты докторской диссертационной работы Шерстова И.В., представленной на соискание степени доктора технических наук, использованы в НГУ при выполнении гранта РНФ № 17-72-30006-П «Нелинейные технологии для оптических коммуникаций и лазерных приложений» в виде:

1) Оптическая схема лазерного оптико-акустического (ОА) газоанализатора, разработанная Шерстовым И.В., содержащая резонансный дифференциальный ОА-детектор и отпаянную газонаполненную ОА-ячейку, использована при разработке компактного макета лазерного ОА-сенсора метана на основе квантово-каскадного лазера ($\lambda = 7,7$ мкм) [Sherstov, Kolker, et al. // *Infrared Physics & Technology*. - 2023. - Vol. 133. - A.n. 104865];

2) Резонансный дифференциальный ОА-детектор с малой длиной буферных полостей, разработанный Шерстовым И.В., использован в исследованиях по повышению долговременной стабильности ОА газового сенсора с помощью алгоритма управления поиском экстремума [Bednyakova, Eruchin, et al. // *Infrared Physics & Technology*. - 2023. - Vol. 133. - A.n. 104821].

Зам. директора ЦТТК НГУ, к.э.н.

Зав. лабораторией, к.ф.-м.н.

С.н.с., к.ф.-м.н.

П.А. Аверкин

А.А. Редюк

А.Е. Беднякова