

## **ПАССИВНАЯ ЛОКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ФУРЬЕ-СПЕКТРОРАДИОМЕТРА**

© **А.Н. Морозов, С.И. Светличный\*, С.Е. Табалин**

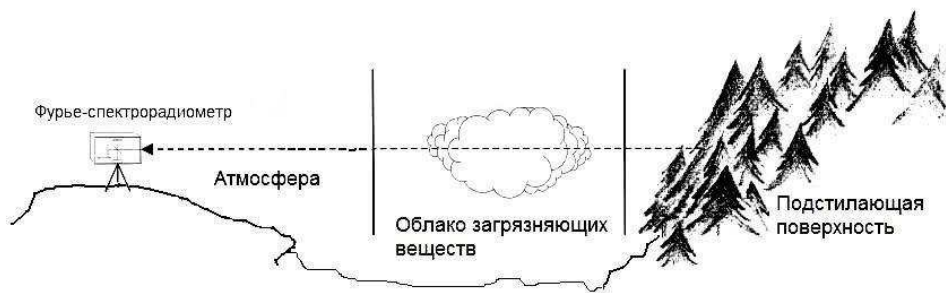
Кафедра физики МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

\*Филиал ИнЭПХФ РАН, г. Черноголовка

В статье даны описания разработанных фурье-спектрометров для задач поиска, идентификации и определения концентраций паров химических соединений в открытой атмосфере методом пассивной локации. Приводятся характеристики и экспериментальные данные полевых испытаний разработанных фурье-спектрометров.

Дистанционный контроль качества атмосферы является сегодня одной из приоритетных и актуальных аналитических задач не только из-за наличия в выбросах предприятий вредных веществ, но и из-за происходящих техногенных аварий и катастроф. Значительные величины концентраций загрязняющих веществ в ряде случаев делают невозможным применение пробоотборных методик из-за возможных негативных воздействий на персонал. Часто и отбор проб невозможен из-за физической недоступности объекта контроля. По этим причинам разработка и создание дистанционных аналитических методик и аппаратуры, работающих в режиме реального времени и сочетающих в себе высокую мобильность и автоматизм чрезвычайно актуально. Среди аналитической аппаратуры лидирующее положение занимают оптические методы контроля состава атмосферы, подразделяющиеся на активные и пассивные [1]. Активные методы, используют внешние источники подсветки. Пассивные регистрируют и анали-

зируют собственное тепловое излучение атмосферы и исследуемого объекта. При этом спектр искомого вещества будет проявляться только при наличии температурного контраста между облаком загрязняющих веществ и яркостной температурой подстилающей поверхности. Упрощенная физическая модель пассивной методики регистрации спектров представлена на рис.1.



**Рис.1.** Упрощенная модель регистрации спектров с помощью ФСР методом пассивной локации.

Необходимо отметить, что реально существующий в открытой атмосфере температурный контраст обычно составляет единицы градусов, что накладывает повышенные требования на регистрирующую спектры аппаратуру. В частности применяемый спектрометр должен обладать высокой светосилой и спектральной чувствительностью не хуже десятой доли градуса в пересчете на температуру яркостного контраста.

Для большинства сложных органических загрязнителей типичны протяженные спектры с широкими полосами поглощения. Процедура распознавания отдельных веществ и определение их концентраций существенно усложняется

при многокомпонентном загрязнении. Это характерно для реальных условий наблюдений, когда полосы поглощения индивидуальных веществ перемешиваются в спектрах. В этом случае наиболее эффективным способом получения достоверной информации о составе среды является регистрация оптического спектра исследуемой среды за минимально короткое время.

Высококчувствительный способ многокомпонентного анализа исследуемых сред по колебательно-вращательным спектрам молекул реализуется при использовании ИК фурье-спектрометров (ФСР) благодаря ряду их принципиальных достоинств: возможности организации беспроботборных методик; регистрации спектров молекул по их собственному излучению; широкому спектральному диапазону, ограниченному лишь спектральной чувствительностью фотоприемника; одновременности и быстроте регистрации всех спектральных компонент исследуемой среды в рабочем диапазоне спектра; принципиально высокой степени автоматизации измерений и диагностики состояний системы за счет применения ЭВМ.

Естественно, что наиболее эффективна работа ФСР будет в ИК-диапазоне, на который приходится максимум спектральной яркости энергетической светимости объектов наблюдения. С другой стороны этот диапазон спектра должен являться и окном прозрачности атмосферы. По этим причинам спектральный диапазон 7-14 мкм является основным для подавляющего большинства разработанных моделей ФСР [2]. Более того, этот диапазон известен в литературе и как область «отпечаток пальцев» (finger-print), именно в нем подавляющее большинство химических соединений имеют характерные полосы (линии) поглощения [3].

Сегодня на мировом рынке представлено значительное количество образцов фурье-спектрометров, выполненных в перевозимом или мобильном вариантах. Среди представителей этого класса следует упомянуть серию спектромет-

ров типа MR фирмы ABB Bomem Inc. (США-Канада) и модель K300 фирмы Kayser-Threde (Италия-Германия), обеспечивающие спектральное разрешение от  $1 \text{ см}^{-1}$  до  $32 \text{ см}^{-1}$  (модель K300 – от  $0,2 \text{ см}^{-1}$ ) при скорости сканирования до 100 спектров в секунду. В табл. 1 представлены экспериментальные данные по минимально обнаружимой концентрации ряда экологически важных веществ при длине трассы наблюдения 100 м в активном режиме для ФСР модели K300.

**Таблица 1.** Минимально обнаружимые концентрации, регистрируемые ФСР K300 при активной методике наблюдения и длине трассы 100 м

№ пп	Вещество	Концентрация, ppb	№ пп	Вещество	Концентрация, ppb
1	Закись азота	6	9	Формальдегид	11
2	Монооксид углерода	87	10	Метанол	7
3	Аммиак	2	11	Бензол	15
4	Метан	200	12	Толуол	47
5	Этан	23	13	<i>m</i> -Ксилол	17
6	Этилен	4	14	<i>o</i> -Ксилол	8
7	1,3 Бутадиен	5	15	<i>p</i> -Ксилол	55
8	Изобутан	8	16	Пропан	7

На сегодняшний день на рынке появились и более технически совершенные модели фурье-спектрометров, это разработки фирм ABB Bomem Inc. (США-Канада), Bruker (США-Канада), Block Engineering (США). В качестве примера в табл. 2 представлены значения минимально регистрируемых концентраций ряда веществ с помощью модели OPAG-22 (Bruker) при пассивной методе наблюдения и времени регистрации 1 мин со спектральным разрешением 1

см<sup>-1</sup>. Значения концентраций пересчитаны на единичный температурный зазор между облаком вещества и подстилающей поверхностью.

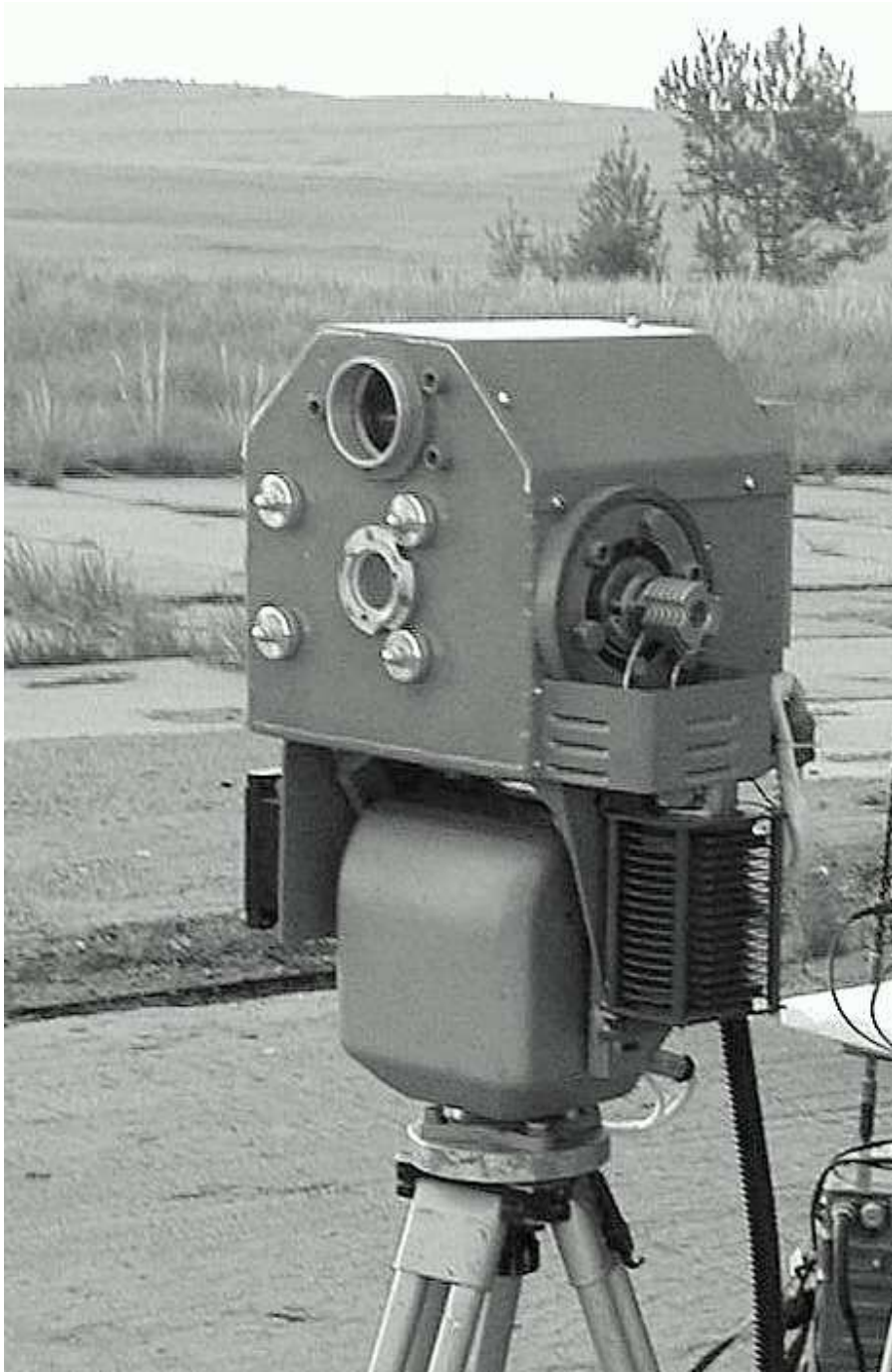
**Таблица 2.** Минимально обнаружимые концентрации, регистрируемые ФСР ОРАГ 22 при пассивной методике наблюдения

№ пп	Вещество	Концентрация, ppm·м·К
1	Акрилонитрил	400
2	Диоксид серы	150
3	Диоксид азота	100
4	1,1,1 – Трихлорэтан	60
5	Тетрахлорэтан	90
6	Синильная кислота	300
7	Винилхлорид	300
8	Фосген	40
9	Эфир	600

Model 500 (Blocking Engineering) оборудована дополнительными устройствами – ЭВМ, телевизионным визиром, географической системой позиционирования, блоком метеоданных и является конструктивно полным и функционально законченным спектрометрическим роботизированным комплексом, способным решать задачи обнаружения и идентификации загрязняющих веществ в атмосфере.

Аналогичные разработки ФСР для полевых видов работ ведутся в России. Так в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана в кооперации с рядом институтов разработан и создан типоряд мобильных фурье - спектрометров среднего класса спектрального разрешения (4 - 8 см<sup>-1</sup>), временем измерения около 1 с на оптический диапазон 7-13 мкм. В каче-

стве фотоприемного устройства применялся высокочувствительный охлаждаемый до 80 К фоторезистор, а для портативного варианта ФСР – неохлаждаемый пироэлектрический фотоприемник. ФСР с охлаждаемым фотоприемником представляет собой автоматизированный комплекс, укомплектованный специализированной ЭВМ, электромеханической системой пространственного сканирования, высокочувствительным телевизионным визиром, монитором и пультом управления. Портативный вариант ФСР представляет собой малогабаритный прибор, работа которого осуществляется с рук. На рис. 2, 3 представлены фотографии образцов ФСР.



**Рис.2.** Общий вид ФСР с охлаждаемым фотоприемником.



**Рис.3.** Общий вид портативного ФСР с неохлаждаемым пироэлектрическим фотоприемником.

Процедура обработки полученных экспериментальных данных сводится к вычислению спектральных коэффициентов поглощения с последующим сравнением полученных коэффициентов поглощения с аналогичными, полученными при независимо измеренных концентрациях в лабораторных условиях, т.е. с известными спектрами из заранее созданной базы спектральных данных. База



спектральных данных загрязняющих веществ является одним из основных компонентов программного обеспечения ФСР. Только с ее помощью возможно проведение процедур идентификации и определение концентраций загрязняющих веществ.

Одной из принципиальных проблем ФСР является наличие фонового (приборного) излучения. Связано это с тем, что при пассивной регистрации величины спектральной мощности потока излучения, поступающие в ФСР со стороны входа и со стороны фотоприемного устройства сравнимы между собой [4]. Это приводит к необходимости использования специальных процедур фазовой коррекции, без применения которых правильное восстановление экспериментального спектра невозможно [5].

Экспериментальная проверка ФСР с охлаждаемым фотоприемником проводилась в достаточно жестких условиях - ранним утром при минимальных яркостных контрастах трасс и продолжались до полудня [6]. Мишенная обстановка (облако имитаторов загрязняющих веществ) создавалась с помощью специальной метательной машины с последующим принудительным распылом в воздухе вещества на высотах, не превышающих ~50 м. Квант распыла составлял около 0,4 л, при максимальном числе квантов 36. Испытания проводились на дистанциях до места распыла от 0,3 до 6 км. Угол возвышения для всех трасс наблюдений не превышал нескольких градусов по отношению к горизонту.

Так при длине трассы 500 м уверенно регистрировалось облако аммиака при его заряде всего в 80-90 г (0,4 л 20% раствора аммиачной воды). Наблюдения облака велось при неизменных углах возвышения и места (статичная трасса). На этой же трассе успешно проведены серии экспериментов по обнаружению смесей паров метилового, этилового и изопропилового спиртов, ацетона и аммиака в их различных комбинациях и с разными величинами концентраций.

В табл. 3 приведены значения минимально обнаружимых концентраций различных веществ при температурном контрасте в 10 °С.

**Таблица 3.** Минимально обнаружимые концентрации, регистрируемые ФСР с охлаждаемым фотоприемником

№ пп	Вещество	Полоса поглощ., см <sup>-1</sup>	Минимально обнару- жимая концентрация, мг/м <sup>2</sup>
1	Аммиак	965	2-3
2	Озон	1053	20
3	Двуокись серы	1135	200
4	Уксусный альдегид	1107	100
5	Метанол	1032	10-13
6	Этанол	1066	20
7	Ацетон	1205	90
8	Четыреххлористый углерод	793	20-25
9	Бензол	1035	130
10	Тетрахлорэтилен	916	20-30
11	Винилбромид	936	70
12	Окись этилена	869	15-20
13	Хлорбензол	1090	125
14	1,1,1-трихлорэтан	1086	30-35
15	1,4-диоксан	1133	80
16	Метил-трет-бутиловый эфир	1095	30

На трассе длиной 2,4 км при разовом распыле ~0,7 кг аммиачной воды, облако аммиака непрерывно фиксировалось ФСР в течение более 40 минут. Работа на трассах различной протяженности позволила определить минимально

регистрируемые концентрации паров аммиака. Результаты экспериментов сведены в табл. 4, там же приведены и яркостные контрасты трасс, которые определялись с помощью панорамного тепловизора.

**Таблица 4.** Минимально обнаружимые концентрации паров аммиака в зависимости от длины трассы

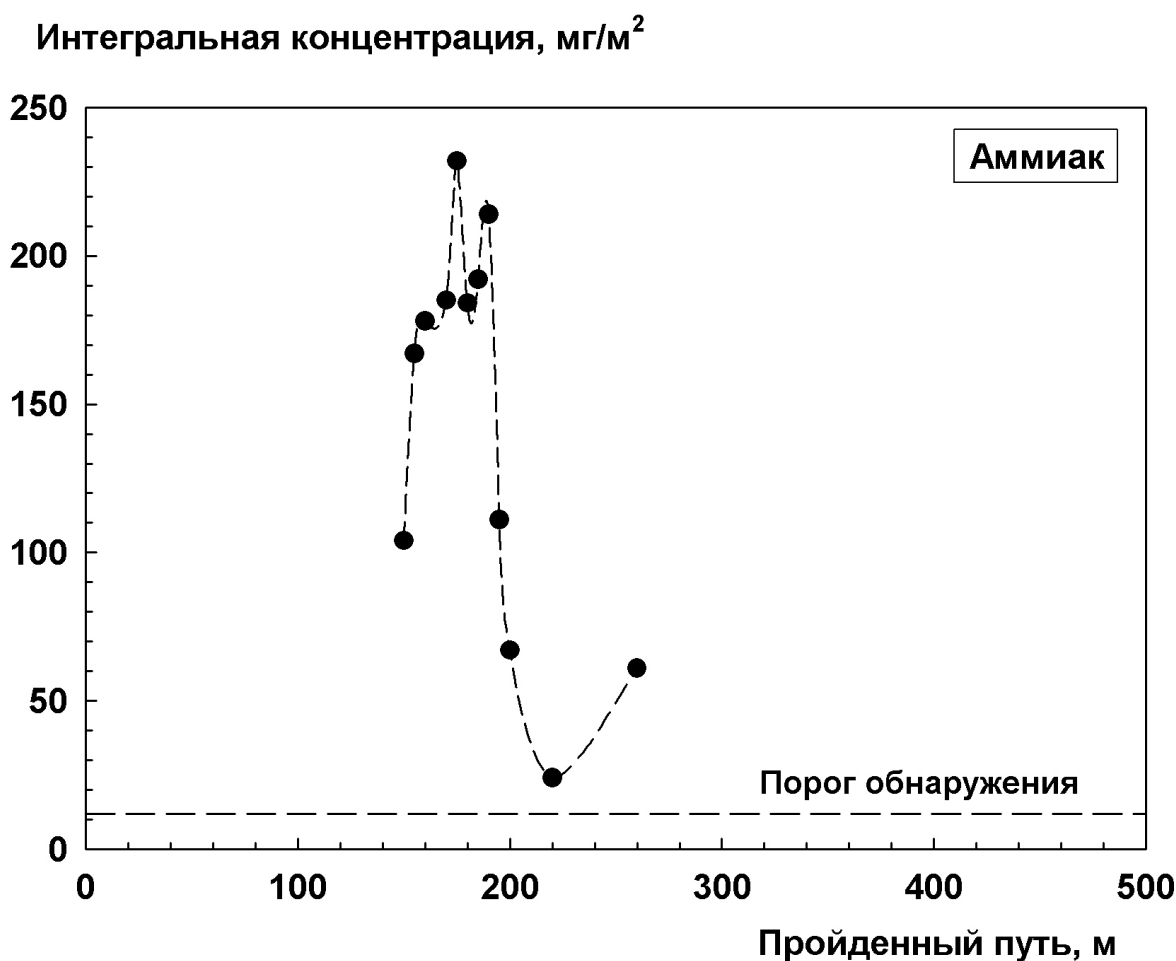
Длина трассы, км	Минимально обнаружимая концентрация, мг/м <sup>2</sup>	Температурный контраст трассы, К
0,5	7-15	5-6
1,0	10-20	3-4
1,5	22-25	2-4
2,5	27-30	2-3
4,0	17-20	2-3
6,0	25-30	1-2

В рамках полевых испытаний было проведено тестирование работы ФСР при его размещении на легковом автомобиле и движении последнего со средней скоростью около 30-40 км/час по проселочной грунтовой дороге. В 300-400 м от дороги на высоте ~50 м при скорости ветра менее 1 м/с распылялся аммиак в количестве ~0,2 кг. Через 30 с после создания мишенной обстановки начиналось движение автомобиля с включенным фурье-спектрометрией. На рис. 4 представлены результаты измерений концентраций аммиака при движении автомобиля с установленным на нем ФСР.

ФСР был испытан на объектах ОАО «Газпром» для регистрации утечек метана на магистральных трубопроводах, газоперекачивающих станциях и газохранилищах. Испытания проводились в Московской области на газораспределительной станции (г. Троицк) и на подземном газохранилище (г. Щелково). В условиях открытых приземных трасс в дневное время было экспериментально

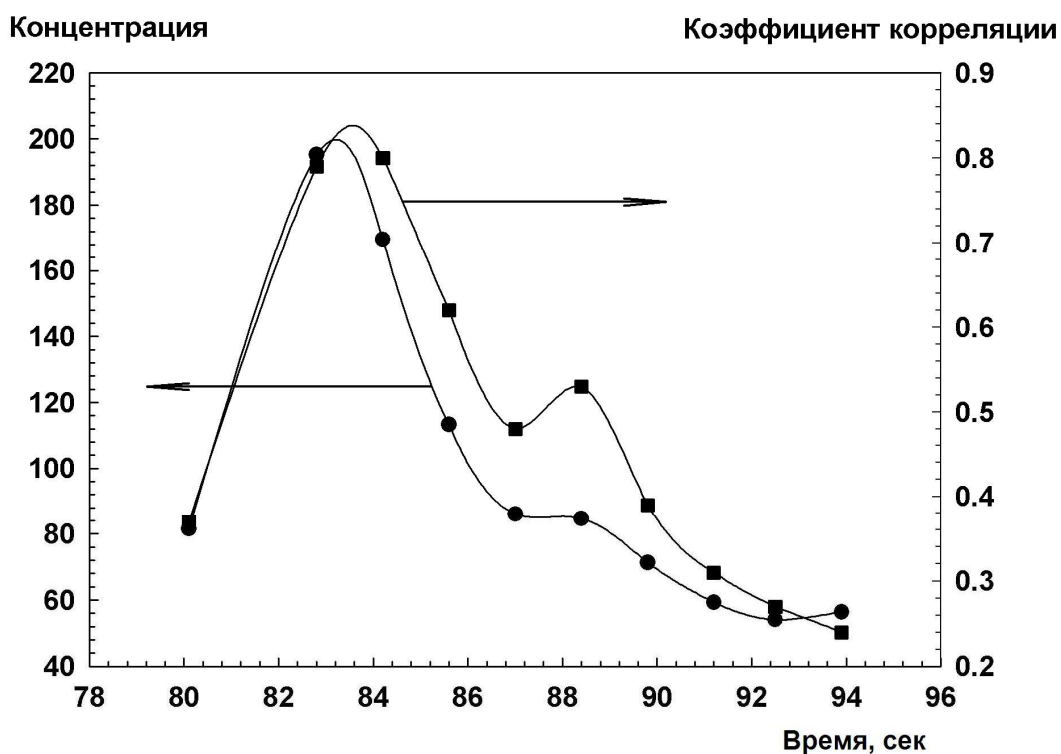
продемонстрирована возможность обнаружения искусственно создаваемых и естественных утечек метана на фоне различных подстилающих поверхностей. Дальность успешного обнаружения варьировалась в пределах 50-500 метров. Для измерений использовалась спектральная база данных для метана, созданная непосредственно на объекте контроля.

Ниже приводятся результаты полевых испытаний портативного ФСР с пироэлектрическим фотоприемником МГ-32 [7]. На дальности 500 м обнаружены модельные облака паров при распыле 4 и 8 л 20% раствора аммиака, а также 8 л 50% растворов метилового, этилового и изопропилового спиртов. При дальности 1000 м надежно регистрировались пары аммиака при распыле 16 л 20% раствора.



**Рис.4.** Определение интегральной концентрации облака аммиака при работе ФСР с охлаждаемым фотоприемником на мобильном средстве в движении.

На рис. 5 приведены зависимости измеренных концентрации аммиака (в  $\text{мг}/\text{м}^2$ ) и коэффициента корреляции от времени при распыле 8 л 20% раствора на расстоянии 500 м. Аналогичные зависимости получены при распыле 8 л 50% раствора метилового спирта. Как следует из этих данных, на дальностях до 1000 метров удастся не только регистрировать сам факт наличия облака паров в открытой атмосфере, но и фиксировать изменение концентрации облака с течением времени.



**Рис.5.** Зависимость измеренной концентрации (в  $\text{мг}/\text{м}^2$ ) и коэффициента корреляции от времени при распыле 8 л 20% раствора аммиака на расстоянии 500 м от портативного ФСР.

На станции "Белорусская" Московского метрополитена проводились эксперименты по обнаружению распыляемого этанола. Портативный ФСР был испытан в режиме работы по специально организованной трассе длиной несколько десятков метров с активной подсветкой с помощью широкоапертурного ИК-излучателя (яркостная температура 310-320 К). При распылении с помощью ручной форсунки ~1 грамма этанола через 1-2 с наблюдалось срабатывание ФСР.

Таким образом, приведенные результаты работы по созданию приборов на базе фурье-спектрометров показывают перспективность метода пассивной локализации химических соединений в открытой атмосфере. Поиск, идентификация и определение концентраций химических соединений в режиме реального времени методом фурье-спектрометрии на сегодняшний день является наиболее технически обоснованным и реально достижимым способом решения задач локального химического мониторинга атмосферы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белоусов И.И., Гаврилов В.А., Галанова Г.К. и др. Оптические приборы и методы определения газового состава воздуха и технического состояния газотранспортных систем // Опт. журн., 1995, т. 62, № 7, С.44-54.
2. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурье-спектрометрии. М.: Наука, 2006, 275 с.
3. Сильверстейн Р., Басслер Н. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1977, 590 с.
4. Shimoto A., Kobayashi H., Kadokura S. Radiometric calibration for the airborne interferometric monitor for greenhouse gases simulator // Appl. Optics., 1999, Vol. 38, P. 571-576.

5. *Дворук С.К., Корниенко В.Н., Кочкиков И.В. и др.* Обработка двусторонних интерферограмм с учетом собственного фонового излучения фурье-спектрометра // Оптика и спектроскопия, 2002, т. 93, № 5, С. 884-889.
6. *Дворук С.К., Корниенко В.Н., Кочкиков И.В. и др.* Мониторинг загрязняющих веществ в атмосфере с помощью фурье-спектрометра // Опт. журн., 2004, т. 71, № 5, С.7-13.
7. *Дворук С.К., Корниенко В.Н., Кочкиков И.В. и др.* Портативный фурье - спектрометр с неохлаждаемым фотоприемником // Опт. журн., 2006, т. 73, № 11, С.67-72.