

Laserowa spektroskopia absorpcyjna z wykorzystaniem kwantowych laserów kaskadowych do detekcji amoniaku w zakresie długofalowej podczerwieni

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań polskich kwantowych laserów kaskadowych w układach laserowej spektroskopii absorpcyjnej do wykrywania amoniaku. Parametry laserów zdeterminowały zastosowanie dwóch konfiguracji układów eksperymentalnych: z wnęką optyczną oraz z przestrajaniem wewnątrz-impulsowym. Uzyskane rezultaty potwierdziły, że emitowane przez nie promieniowanie o długości fali ok. 9,12 μm umożliwia wykrywanie amoniaku i uzyskanie granicy wykrywalności 50 ppb.

Abstract. The article presents the results of research on the use of Polish quantum cascade lasers for the detection of ammonia by laser absorption spectroscopy. The parameters of these lasers determined the use of two configurations of experimental systems: with an optical cavity and with intra-pulse tuning. The obtained results confirmed that the radiation emitted by them, at a wavelength of approx. 9.12 μm , enables the detection of ammonia and a detection limit of 50 ppb. (*Laser absorption spectroscopy with the use of quantum cascade lasers for the detection of ammonia in the long-wave infrared range*)

Słowa kluczowe: laserowa spektroskopia absorpcyjna, kwantowe lasery kaskadowe QCL, wykrywanie amoniaku NH_3 .

Keywords: laser absorption spectroscopy, infrared spectroscopy, quantum cascade lasers QCL, ammonia detection NH_3 .

Wprowadzenie

Dokładne oraz szybkie pomiary stężeń gazów są ważne zarówno w badaniach naukowych, jak i w zastosowaniach przemysłowych. Wiążą się one m.in. z obszarami ochrony środowiska, bezpieczeństwa oraz medycyny. W artykule przedstawiono analizy i wyniki badań układów do spektroskopii laserowej z wykorzystaniem kwantowych laserów kaskadowych (ang. quantum cascade laser – QCL) do wykrywania amoniaku w zakresie długości fal 8–15 μm (ang. long wavelength infrared – LWIR). Amoniak jest trującym, łatwopalnym i bezbarwnym gazem o charakterystycznym ostrym zapachu [1]. Jego maksymalne bezpieczne stężenie wynosi 25 ppm w przypadku długotrwałego narażenia (8 godzin) i 35 ppm w przypadku krótkotrwałego (15 min) [2]. Gaz ten powstaje w wyniku procesów biologicznych (głównie), przemysłu chemicznego, działania pojazdów silnikowych i może tworzyć również niebezpieczne mieszaniny z powietrzem z granicą wybuchowości 15–28% danej objętości [1]. Jest on również stosowany jako czynnik chłodniczy w przemysłowych instalacjach chłodniczych, takich jak zakłady mleczarskie, zakłady pakowania mięsa itp. Światowa produkcja przemysłowa amoniaku w 2019 r. wyniosła 150 milionów ton [3]. Został on także zidentyfikowany jako marker chorób człowieka występujący w wydychanym powietrzu. Jego stężenie wynosi od 50 ppb do 5000 ppb (cząsteczek na miliard) i jest bezpośrednio związane z zaburzeniami czynności narządów i cukrzycą [4]. Zatem badanie obecności i stężenia amoniaku jest bardzo ważne w wielu obszarach działalności człowieka i dla jego zdrowia. Obecnie stosuje się różne metody do wykrywania amoniaku [5-9] Do najczulszych i najszybszych z nich należy laserowa spektroskopia absorpcyjna (ang. laser absorption spectroscopy – LAS). Przykładowo, popularne kompaktowe czujniki elektrochemiczne osiągają granice wykrywalności na poziomie pojedynczych ppm (cząsteczek na milion), natomiast czujniki wykorzystujące LAS i lasery z zakresu LWIR pojedynczych ppb [9]. W tabeli 1 zestawiono granice wykrywalności amoniaku osiągniętych przy użyciu najczulszych metod LAS, tj. spektroskopii z modulacją długości fali i komórkami wieloprześciowymi (MUPASS-WMS), spektroskopii strat we wnękę optycznej (CRDS i CEAS) oraz spektroskopii optoakustycznej (PAS i QEPAS).

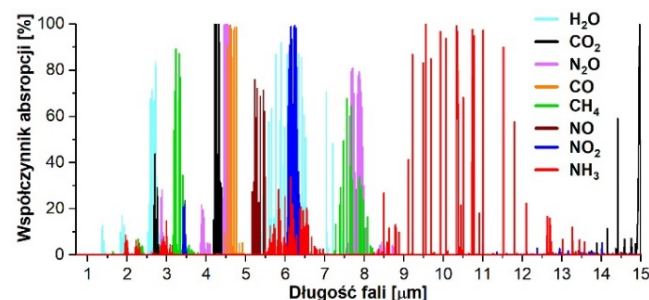
Metody te wymagają dokładnego dopasowania parametrów widmowych źródła promieniowania, układu optycznego oraz fotodiody do wyselekcjonowanej linii absorpcyjnej badanej substancji.

Tabela 1. Granice wykrywalności wybranych układów LAS do wykrywania amoniaku w zakresie LWIR [9]

Metoda	Granica wykrywalności [ppb]	Długość fali [μm]
WMS- MUPASS	7	9,06
CRDS	1,3	10,33
CEAS	15	10,34
PAS	0,7	10,36
QEPAS	<10	10,60

Analizy teoretyczne

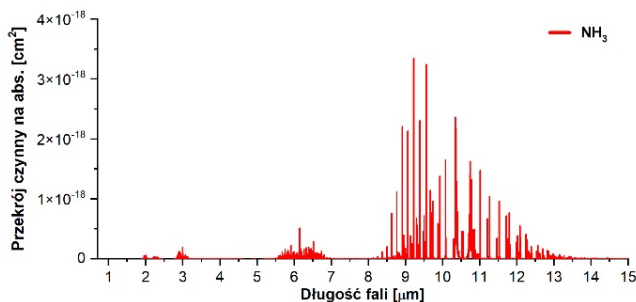
Pasma absorpcji NH_3 znajdują się w zakresie od nadfioletu (UV) do LWIR. Ich wybór zależy nie tylko od wartości współczynnika absorpcji, ale również i występowania interferentów, które mogą zakłócać wykrywanie amoniaku i pomiar jego stężenia. Przykładowo w zakresie tzw. bliskiej podczerwieni (ang. near infrared – NIR) oraz średniej podczerwieni (ang. medium infrared – MIR), obejmującym przedział od 0,8 μm do 8 μm , uwidacznia się silny wpływ interferencji linii absorpcyjnych pary wodnej i cząsteczek N_2O lub NO_2 . W zakresie LWIR wpływ ten jest znacznie mniejszy, zwłaszcza uwzględniając parę wodną oraz ditlenek węgla, a dodatkowo współczynniki absorpcji amoniaku są większe (rys. 1).



Rys.1. Pasma absorpcyjne wybranych gazów występujących w atmosferze, o stężeniu 1 ppm, ciśnieniu 0,1 atm. i temperaturze 296 K [10, 11]

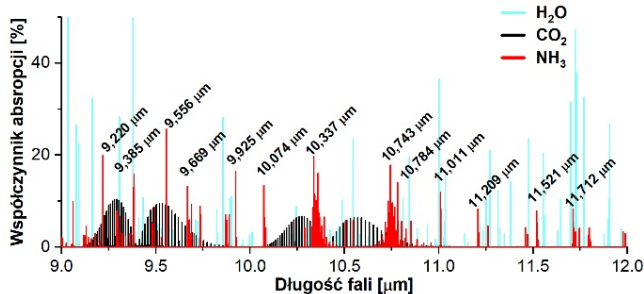
Ponadto przejście w zakres dłuższych fal powoduje zmniejszenie wpływu rozpraszania Rayleigha i Mie, co jest bardzo ważne dla zachowania dokładności pomiarów pozalaboratoryjnych.

W celu opracowania wysokoczułego optoelektronicznego czujnika amoniaku niezbędny jest odpowiedni wybór pasma absorpcji, charakteryzujący się jak największym przekrojem czynnym na absorpcję, który bezpośrednio wpływa na czułość i granicę wykrywalności czujnika. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że największe przekroje czynne na absorpcję amoniaku, przekraczające wartości 10^{-18} cm², obserwowane są w zakresie LWIR (rys. 2). Kolejnym ważnym parametrem czujnika jest jego selektywność.



Rys.2. Przekrój czynny na absorpcję amoniaku w funkcji długości fali

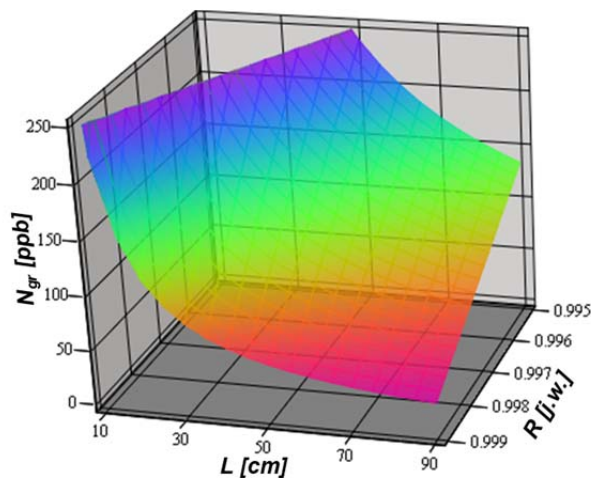
Zapewnia się ją przez wybór linii absorpcyjnej, która jest niezakłócona pasmami absorpcyjnymi innych gazów. Na rysunku 3 przedstawiono pasma absorpcji amoniaku z zaznaczonymi liniami o największych przekrojach czynnych na absorpcję i z widocznymi interferencjami pasm absorpcyjnych wody oraz ditlenku węgla. Obliczenia wykonano za pomocą oprogramowania HITRAN z rozdzielczością 0,014 cm⁻¹, dla wilgotności względnej RH 5%, standardowego stężenia CO₂ i stężenia NH₃ wynoszącego 50 ppb, dla temperatury 288,2 K i ciśnienia 0,1 atm. Na podstawie uzyskanych wyników można zidentyfikować pasma absorpcji amoniaku o najmniejszych interferencjach, np. o $\lambda_0=10,07$ μm. Szerokość tego pasma oraz przekrój czynny na absorpcję wynoszą odpowiednio: 5,6 nm oraz $1,7 \cdot 10^{-18}$ cm².



Rys.3. Pasma absorpcyjne amoniaku w zakresie 9-12 μm

Na podstawie obliczonej wartości przekroju czynnego na absorpcję σ oraz zakresu przestrajania długości fali lasera, oszacowano granicę wykrywalności amoniaku dla czujnika pracującego w układzie spektroskopii strat we wnęcie optycznej. Przykładowe wyniki analiz dla pasma absorpcyjnego 9,12 μm, dla którego przekrój czynny na absorpcję wynosi $3,85 \cdot 10^{-19}$ cm², przedstawiono na rysunku 4. W obliczeniach uwzględniono parametry wnęki optycznej (współczynnika odbicia zastosowanych zwierciadeł i odległości między nimi) oraz niepewność pomiaru stałej czasowej sygnału wyjściowego wynoszącej 2,5% [12]. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że dla wnęki optycznej

o długości $L = 50$ cm zbudowanej z dwóch płasko-wklęsłych zwierciadeł dielektrycznych z pokryciami antyrefleksyjnymi o współczynniku odbicia wynoszącym $R = 0,999$ możliwe jest osiągnięcie granicy wykrywalności $N_{gr} = 50$ ppb. Uzyskane wyniki potwierdzają, że wyznaczone pasma absorpcji amoniaku w zakresie LWIR umożliwiają uzyskanie dużej czułości i małej granicy wykrywalności.



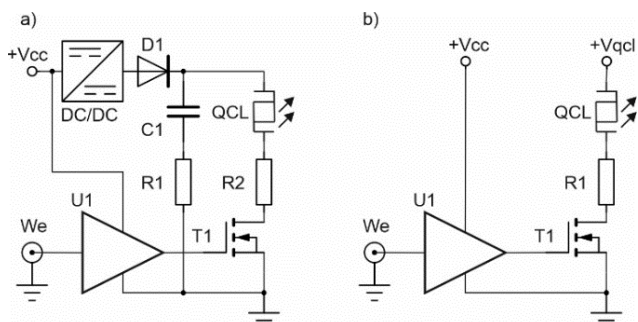
Rys.4. Granica wykrywalności czujnika amoniaku

Badania eksperymentalne

Przeprowadzone badania eksperymentalne dotyczyły oceny możliwości zastosowania w układzie LAS przykładowego lasera QCL opracowanego w Sieci Badawczej Łukasiewicza – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki (IMI F). Uzyskanie dużej czułości dla takiego układu wymaga zastosowania jednoczęstotliwościowego (jednomodowego) lasera o wąskiej linii emisyjnej (FWHM), którego parametry muszą być bardzo precyzyjnie dobrane. Jednym z najważniejszych kryteriów jest długość fali promieniowania, która zależy bezpośrednio od jego konstrukcji oraz w pewnym zakresie od punktu pracy zdefiniowanego przez prąd zasilania oraz temperaturę. Szerokości linii emisyjnych laserów QCL z rozłożonym przestrzennie sprzężeniem zwrotnym (DFB) pracujących w trybie ciągłym (cw), tzn. gdy współczynnik wypełnienia sygnału jest powyżej 50%, mieszczą się zazwyczaj w granicach od 1 do 10 MHz. Z kolei praca w trybie impulsowym prowadzi do fluktuacji kształtu widma lasera, która wynika z termicznego ogrzewania struktury podczas sterowania impulsami prądowymi, których amplituda jest bardzo duża dla tego typu laserów. Nawet przy krótkich impulsach (ok. 5 ns) szerokości linii emisyjnych laserów QCL wynoszą ok. 250 MHz, natomiast dłuższe impulsy (10 – 50 ns) mogą prowadzić do poszerzenia linii ponad 1 GHz i wówczas jest ona zbliżona do typowej szerokości przejściowych drgań małych cząsteczek z ciśnieniem atmosferycznym. Badana struktura laserowa umożliwiała uzyskanie impulsów o maksymalnym czasie trwania rzędu kilkuset nanosekund z częstotliwością zapewniającą utrzymanie współczynnika wypełnienia poniżej 1% na długości fali około 9,12 μm. Mimo, że widmo lasera nie pokrywa się z wcześniej wyznaczoną „optymalną” linią absorpcyjną NH₃, jednak leży ono w obszarze pasma absorpcji tego gazu i jego parametry umożliwiają zastosowanie układów spektroskopii strat we wnęcie optycznej typu CEAS (ang. cavity enhanced absorption spectroscopy) lub z przestrajaniem wewnątrz-impulsowym (ang. intra-pulse spectroscopy – IaPS). Zaletą pierwszej metody jest możliwość uzyskania ekstremalnie małej wartości granicy wykrywalności, natomiast druga metoda umożliwia rejestrację kształtu pasma absorpcyjnego gazu z

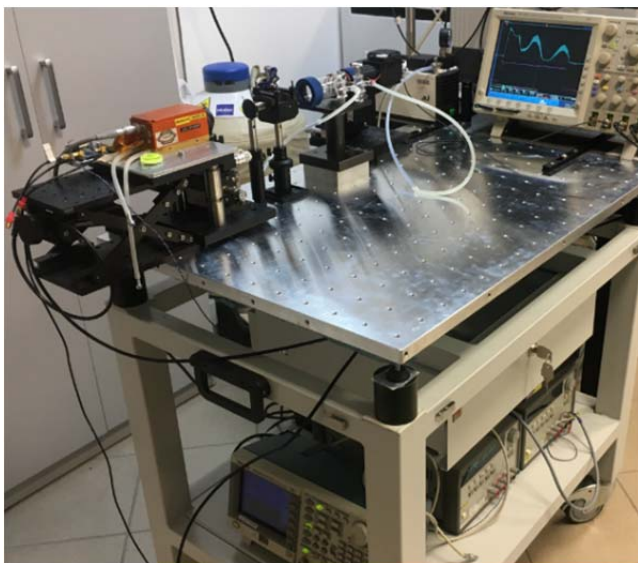
rozdzielczością zdefiniowaną przez szerokość linii emisyjnej lasera. W obu wypadkach laser wymaga specjalnych sterowników zasilających i zapewniających uzyskanie zdefiniowanych punktów pracy lasera. Ich schematy blokowe przedstawiono na rysunku 5.

W pierwszym wypadku pożądane jest zapewnienie krótkich impulsów laserowych (<10 ns) oraz stabilnej częstotliwościowej pracy lasera. Natomiast w drugiej konfiguracji, czas trwania impulsów może wynosić nawet kilka mikrosekund. W obu wypadkach, aby uzyskać jak największą czułość układu LAS niezbędne jest zapewnienie jak największego stosunku mocy sygnału do mocy szumu przy precyzyjnym dopasowaniu odpowiednich charakterystyk widmowych wszystkich elementów układu.



Rys.5. Uprozczone schematy ideowe sterowników laserowych do systemu CEAS (a) oraz do układu z przestrajaniem wewnątrz-impulsowym (b)

Zatem, stanowisko pomiarowe zostało tak skonfigurowane (rys. 6), aby było możliwe przeprowadzenie badań punktu pracy lasera dla impulsów od pojedynczych nanosekund (dla układu CEAS) do mikrosekund (dla układu laPS).

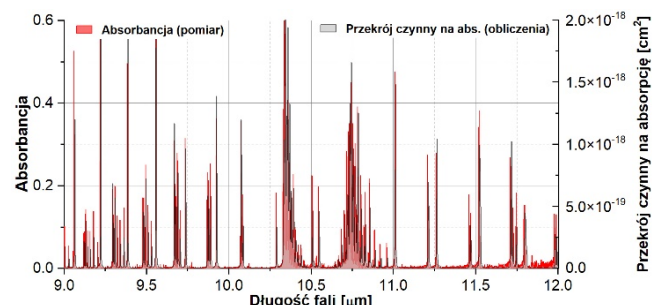


Rys.6. Fotografia stanowiska laboratoryjnego do badania lasera w układzie LAS

Zastosowano w nim zestaw przyrządów do zasilania i sterowania laserów impulsowych QCL (sterownik prądowy PicoLAS, zasilacz napięciowy Agilent, kontroler temperatury Arroyo, generator arbitralny Tektronix), układ optyczny do formowania przestrzennego wiązki laserowej, komórkę absorpcyjną PIKE (10 cm), etalon germanowy o długości 10 cm oraz moduł detekcyjny HgCdTe. Kształt sygnałów optycznych na wyjściu komórki i etalonu rejestrowanych przy użyciu modułu detekcyjnego był analizowany na ekranie oscyloskopu cyfrowego. W trakcie badań, laser QCL był umieszczony w głowicy LLH firmy Alpes Lasers.

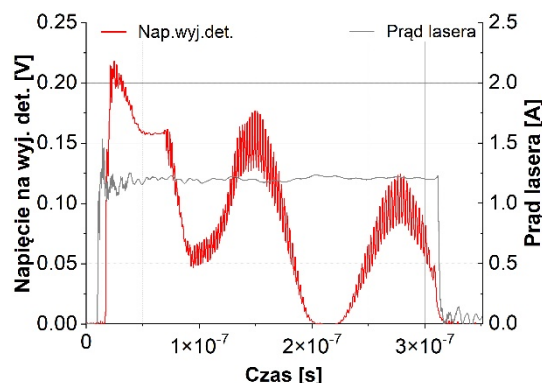
Wyniki badań

Badania przeprowadzono dla próbki gazu o ciśnieniu 80 mbar pobranej do komórki absorpcyjnej z par 25% roztworu amoniaku o czystości cz.d.a (Chempur). W celu weryfikacji składu chemicznego próbki przeprowadzono pomiar jej absorpcji przy użyciu spektrometru FTIR typu IS50R firmy Thermo Fisher Scientific Inc., a następnie porównano z teoretycznym kształtem widma amoniaku uzyskanego z bazy HITRAN (rys. 7). Kształt tego widma potwierdził zarówno brak nieznanymi substancji w próbce, które mogłyby zakłócić wyselekcjonowane pasma absorpcji amoniaku, jak również zgodność położenia zmierzonych pasm absorpcji NH₃.



Rys.7. Zmierzone i teoretyczne pasma absorpcji NH₃

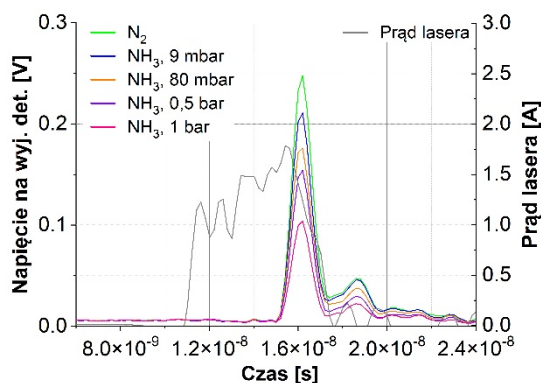
W drugim etapie badań, przygotowaną próbkę amoniaku (pod ciśnieniem ok. 200 mbar i w temperaturze pokojowej) umieszczono w torze optycznym układu laPS, pomiędzy testowanym laserem a modułem detekcyjnym. Promieniowanie lasera po przejściu przez optyczny układ formujący kierowane było do germanowego etalonu, a następnie do komórki z badanym gazem i finalnie do modułu detekcyjnego. W ten sposób uzyskano podwójną modulację amplitudy wynikającą ze zjawisk interferencji zachodzących w etalonie oraz absorpcji przez cząsteczki amoniaku. Na rysunku 8 przedstawiono zarejestrowany impuls laserowy o czasie trwania 300 ns z widocznymi dwoma minimami oraz z szybkozmienną modulacją o małej amplitudzie.



Rys.8. Przykładowe sygnały napięciowe uzyskane w układzie laPS

Punkt pracy lasera został tak dobrany, aby długość fali promieniowania była dopasowana do wybranego pasma absorpcyjnego amoniaku ($T = 16^{\circ}\text{C}$, $I = 1,2 \text{ A}$). Dla tych parametrów, zarejestrowane minima przypadają odpowiednio dla fal o długościach: 9,1193 μm oraz 9,1242 μm . Składowa szybkozmienna będąca skutkiem przejścia promieniowania laserowego przez etalon umożliwiła wyznaczenie odległości pomiędzy tymi minimami oraz porównanie z danymi teoretycznymi. Zarówno odległość teoretyczna jak i zmierzona wyniosły 0,6 cm^{-1} . Potwierdziło to jednoznacznie możliwość zastosowania badanego lasera w spektroskopii laPS.

Celem kolejnego etapu prac było określenie możliwości zastosowania lasera QCL w spektroskopii CEAS. Głównym zadaniem było zatem uzyskanie krótkich impulsów, w których długość fali promieniowania była dopasowana do jednego z wybranych pasm absorpcji amoniaku. Dlatego też, przeprowadzone badania odniosły się bezpośrednio do wyznaczenia zmian współczynnika transmisji impulsów propagujących się przez komórkę absorcyjną z amoniakiem. Na rysunku 9 przedstawiono impuls laserowy o czasie trwania 5 ns, którego amplituda zmieniała się wraz ze zmianą stężenia amoniaku. Efekt ten został, uzyskany dla promieniowania o długości fali 9,1242 μm , gdzie występuje lokalne maksimum przekroju czynnego na absorpcję NH_3 . Spełniony został fundamentalny warunek zastosowania badanego lasera w układzie CEAS. Jednak dokładniejsza ocena pracy lasera w tej konfiguracji wymaga dodatkowych badań z uwzględnieniem przede wszystkim stabilności parametrów czasowych generowanych impulsów we wnęce optycznej.



Rys.9. Przykładowe sygnały napięciowe uzyskane w układzie CEAS

Podsumowanie

Uzyskane wyniki analiz widm absorcyjnych i testy próbki NH_3 pokazały, że w zakresie długofalowej podczerwieni uzyskuje się korzystne warunki pracy czujników amoniaku wykorzystujących laserową spektroskopię absorcyjną. Wyniki tych testów nie tylko wykazały brak substancji zakłócających (interferentów), ale również potwierdziły ich wiarygodność poprzez zgodność z danymi bazy HITRAN. Badania opracowanego lasera wykazały możliwość jego zastosowania w spektroskopii z przestrajaniem wewnątrz-impulsowym. Zdefiniowany został również punkt pracy lasera, dla którego uzyskano precyzyjne dopasowanie długości fali promieniowania do jednego z wybranych maksimum absorpcji amoniaku. Warunkuje to możliwość jego pracy w układzie spektroskopii strat we wnęce optycznej i umożliwia uzyskanie granicy wykrywalności na poziomie osiągnięć światowych. Jednak w odróżnieniu od wyników badań opisanych w dotychczasowych publikacjach wyselekcjonowano pasmo absorcyjne w okolicy 9,12 μm .

Zaprezentowane badania zrealizowano w laboratorium IOE WAT w ramach projektu „Opracowanie technologii struktur dla jednomodowych laserów kaskadowych do zastosowań w układach optycznej detekcji gazów” (ID: 347510), nr umowy TECHMATSTRATEG1/347510/15/NCBR/2018.

Autorzy: dr hab. inż. Jacek Wojtas, Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, E-mail: jacek.wojtas@wat.edu.pl; prof. dr hab. inż. Zbigniew Bielecki, Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, E-mail: zbigniew.bielecki@wat.edu.pl; dr inż. Dariusz Szabra, Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, E-mail: dariusz.szabra@wat.edu.pl; dr inż. Janusz Mikołajczyk, Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, E-mail: janusz.mokolajczyk@wat.edu.pl

LITERATURA

- [1] Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council, 16 December 2008, <http://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/oj>
- [2] Manap H., et al., An open-path optical fiber sensor for ammonia measurement in the ultraviolet region, *ARPN-JEAS* 11, No. 18, 2016, pp. 10940-10943
- [3] Mineral Commodity Summaries 2020, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: 2020, p. 117, <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>
- [4] Solga S.F., et al., Fast and Accurate Exhaled Breath Ammonia Measurement, *JoVE* 88, 2014, 51658
- [5] Sazhin S.G., et al., Sensor method of ammonia inspection, *Russ. J. Nondestruct. Test.* 39 (10), 2003, pp. 791-806
- [6] Kwiatkowski A., et al., Portable exhaled breath analyzer employing fluctuation-enhanced gas sensing method in resistive gas sensors, *Metrol. Meas. Syst.*, 25 (3), 2018, 551-560
- [7] Maciak E., et al., An optical detection NH_3 gas by means of a-WO_3 thin films based on SPR technique, *J. Phys. IV France* 129, 2005, 131–136
- [8] Struk P., et al., ZnO - Wide bandgap semiconductor and possibilities of its application in optical waveguide structures, *Metrol. Meas. Syst.* 21 (3), 2016, 401-412
- [9] Bielecki Z., et al., Ammonia gas sensors: comparison of solid-state and optical methods, *Appl. Sci.* 2020, 10, 5111
- [10] Hodgkinson J., et al., Optical gas sensing: a review, *Meas. Sci. Technol.* 24, 2013, 1-59
- [11] High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database – HITRAN, 2008. <http://www.hitran.com> (accessed on 14 April 2021)
- [12] Wojtas J., et al., Application of quantum cascade lasers in nitric oxide and nitrous oxide detection, *Acta Phys. Pol.* 120 (4), 2011, 794-797