

УДК 621.315.592;543.27.08

ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ КАК АНАЛИЗАТОРЫ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ

Ирха В.И., Слободянюк И.А.

*Одесская национальная академия связи им. А.С. Попова,
65029, Украина, г. Одесса, ул. Кузнечная, 1.
phys@onat.edu.ua*

ВОЛОКОННО-ОПТИЧНІ СЕНСОРИ ЯК АНАЛІЗАТОРИ РІЗНОМАНІТНИХ ГАЗІВ

Ирха В.И., Слободянюк И.А.

*Одеська національна академія зв'язку ім. О.С. Попова,
65029, Україна, м. Одеса, вул. Кузнечна, 1.
phys@onat.edu.ua*

FIBER OPTIC SENSORS THAT USED AS A ANALYZERS OF VARIOUS GASES

Irkha V.I., Slobodyanyuk I.A.

*O.S. Popov Odessa national academy of telecommunications,
1 Kuznechna St., Odessa, 65029, Ukraine.
phys@onat.edu.ua*

Аннотация. Показана возможность и перспективность создания волоконно-оптических сенсоров на основе современных достижений в оптоэлектронике, волновой оптике и спектроскопии для определения концентрации различных газов в окружающей среде. Рассмотрена классификация таких датчиков, анализируется состояние данного вопроса в современной литературе. Показана перспективность применения волоконно-оптических датчиков при создании газоанализаторов нового поколения, имеющих существенные преимущества перед традиционными.

Ключевые слова: волоконно-оптические сенсоры, газоанализаторы, коэффициент отражения (поглощения) света, флуоресценция, спектральные методы, оптическое волокно.

Анотація. Показана можливість та перспективність створення волоконно-оптичних сенсорів на основі сучасних досягнень в оптоелектроніці, хвильовій оптиці та спектроскопії для визначення концентрації різноманітних газів в оточуючому середовищі. Розглядається класифікація таких датчиків, аналізується стан даного питання у сучасній літературі. Показана перспективність використання волоконно-оптичних датчиків при створенні газоаналізаторів нового покоління, що мають суттєву перевагу перед традиційними.

Ключові слова: волоконно-оптичні сенсоры, газоаналізатори, коефіцієнт відбивання (поглинання) світла, флуоресценція, спектральні методи, оптичні волокна.

Abstract. The possibility and prospects of creation of fiber-optic sensors based on modern achievements of optoelectronics, wave optics and spectroscopy to determine the concentration of various gases in the environment was done. The classification of such sensors was considered and analyzed this problem in the current literature. The prospects of the using of fiber optic sensors to create a new gas detectors that have significant advantages over traditional was showed.

Key words. Fiber optic sensors, gas detectors, reflection (absorption) coefficient of light, fluorescence, spectral methods, fiber optic.

Контроль содержания различных газов (особенно вредных) в промышленных выбросах предприятий при разработке нефтегазовых месторождений и т.д. является одной из важнейших задач охраны окружающей среды. Для этого используются газоанализаторы

различных типов. Современные достижения оптоэлектроники, волоконной оптики и спектроскопии дают возможность для создания волоконно-оптических сенсоров качественного анализа различных газов. Основными преимуществами таких датчиков является их дешевизна, возможность миниатюризации, невосприимчивость к электромагнитным помехам, длительная работа при высоких температурах, давлении, влажности, вибрации. Область использования таких сенсоров включает контроль окружающей среды, технологических процессов (химические предприятия, биореакторы и т.п.), дистанционные измерения, медико-биологические исследования и др. И область их применения будет все время возрастать.

Перспективными также являются и полупроводниковые датчики, так как они кроме малых размеров просты в изготовлении и хорошо стыкуются с последующими электронными устройствами и могут быть включены в интегральные схемы.

Анализ разработок отечественных и зарубежных сенсоров различных газов, предназначенных для контроля промышленных выбросов в реальном масштабе времени, показал [1-12], что именно волоконно-оптические сенсоры в качестве анализаторов различных газов будут находить все более широкое свое применение в силу указанных выше обстоятельств.

В работах [1-5, 7, 11], опубликованных в последнее время, изложены принципиальные основы распространения излучения по волоконным световодам, рассмотрена классификация волоконно-оптических сенсоров (ВОС), показана перспектива их развития и усовершенствования. В большинстве работ большое влияние уделяется именно волоконно-оптическим сенсорам физических величин (температуре, давлению, влажности и т.д.). В работах [1, 11] достаточно подробно изложены принципы построения газоанализаторов с элементами волоконной оптики.

Цель данной статьи – дополнить имеющиеся публикации и предложить обзор и анализ информации, содержащей сведения о создании ВОС для определения метана (CH_4), двуокиси азота (NH_2), хлористого водорода (HCl), двуокиси серы (SO_2), водорода (H_2), двуокиси углерода (CO_2), сероводорода (H_2S), кислорода (O_2), аммиака (NH_3).

К настоящему времени ВОС можно разделить на две группы: 1) ВОС, использующие оптическое волокно лишь для подвода и отвода излучения от измерительной ячейки (пассивные ВОС); 2) ВОС, в которых передающие свойства самого волокна изменяются в зависимости от концентрации определяемого компонента (ВОС на функциональных волокнах) [1, 3, 5].

В основном ВОС для определения концентрации вещества базируется на спектральных методах анализа. Таким образом, прежде всего спектральная характеристика передачи интенсивности оптического излучения волокном определяет возможность применения его в анализаторе конкретного назначения. Первые волоконные световоды предназначались для работы в видимой области спектра, но в настоящее время разрабатываются и созданы световоды для работы в ультрафиолетовом (0,2... 0,4 мкм) и инфракрасном (1...20 мкм) диапазонах длины волн [1, 2]. При этом спектральный коэффициент пропускания от длины волн для волоконных световодов существенно зависит от применения материалов при их производстве.

В конце 80-х годов появились первые публикации о возможном применении световолокон для передачи излучения при дистанционном газовом анализе [5]. Было получено большое количество линий поглощения различных газов, расположенных в спектральном диапазоне длины волн, излучение в котором пропускается обычным световолокном на основе кремния. С помощью абсорбционного метода была создана установка для дистанционного анализа двуокиси азота (NO_2) в выхлопах автотранспорта. В установке использовался аргоновый лазер с длиной волны излучения 496,5 нм и многоходовая кювета с оптической длиной пути 20 м. Измерения проводились в диапазоне концентраций 0...100 ppm. Чувствительность установки – 17 ppm, быстродействие – 1 с.

Затем последовал ряд сообщений о дистанционных ВОС метана, в которых световолокна также применялись как пассивные элементы для передачи оптического излучения. На рис. 1 представлена структурная схема абсорбционного газоанализатора CH_4 [3, 5]. Измерение поглощения производится на длине 1,33 мкм. С помощью сканирующего эталона 2 выделяется одна из продольных мод двухмодового полупроводникового лазера 1.

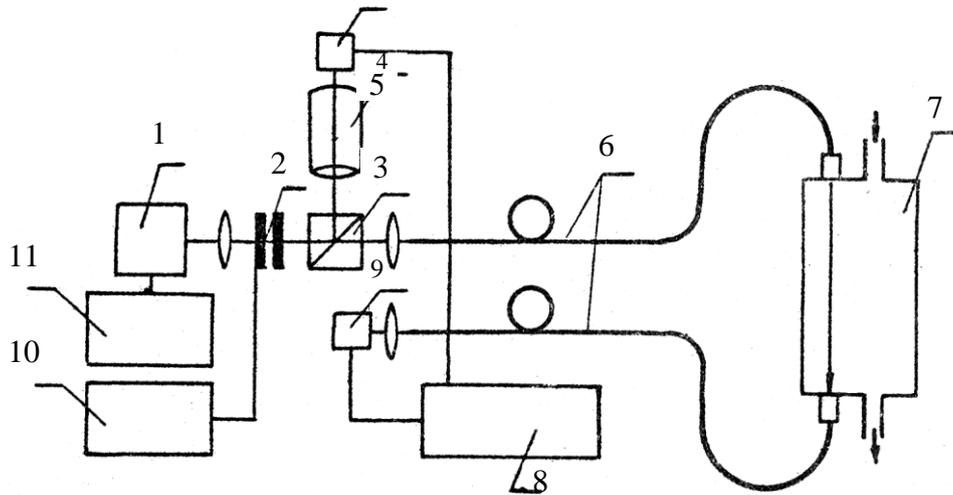


Рисунок 1 – Структурная схема ВОС метана: 1 – источник; 2 – сканирующий эталон Фабри-Перо; 3 – делитель светового пучка; 4 – кювета сравнения; 5 – фотоприемник сравнения; 6 – оптические волокна; 7 – измерительная кювета; 8 – блок обработки сигнала; 9 – измерительный фотоприемник; 10 – регулятор сканирующего эталона; 11 – регулятор лазера

Новым типом ВОС являются сенсоры для определения концентрации вещества с применением специального реагента. В результате избирательной реакции реагента с определяемым компонентом образуется продукт, спектр поглощения, отражения или флуоресценции которого может быть четко выделен со спектров сопутствующих компонент [3, 7]. Реагент может наноситься на торец световода или же на поверхность оголенной сердцевины волокна. ВОС с реагентом, закрепленным на торце волокна (или вблизи торца волокна), относится к пассивным датчикам. На основании обзора литературы их можно разделить на три вида: абсорбционные ВОС, флуоресцентные ВОС и ВОС, измеряющие отраженное излучение.

В абсорбционных сенсорах используется прозрачный или полупрозрачный реагент, коэффициент поглощения которого изменяется в присутствии анализируемого вещества [6, 7]. Для обеспечения достаточного уровня сигнала на выходе датчика в реагент может вводиться отражающий материал.

В датчиках, измеряющих отраженное излучение, используются в основном непрозрачные реагенты. Полимерная матрица, на которой закрепляется реагент, а также мембрана, с помощью которой реагент крепится к световолокну, изготавливаются из отражающего материала.

Флуоресцентные сенсоры основаны либо на измерении флуоресценции продукта реакции реагента и анализируемого компонента, либо на тушении флуоресценции реагента под воздействием анализируемого компонента.

На рис. 2 показана модель флуоресцентного ВОС для определения концентрации двуокиси углерода (CO_2) [1]. Двуокись углерода при растворении в воде соответственно приводит к следующему: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$.

Следовательно, растворение CO_2 меняет pH (кислотность) раствора. Чувствительный к pH флуоресцирующий слой 1 отделен от анализируемой среды полупроницаемой мембраной 2, чтобы исключить попадание протонов в область, чувствительную к pH. Молекулы CO_2 ,

попадая в чувствительную область, реагируют с молекулами воды гидрофильной среды полимерной матрицы с флуоресцирующим веществом, изменяют рН и тем самым интенсивность флуоресценции. В качестве полимерной матрицы с флуоресцирующим веществом используется флуоресцент, полимеризованный с акриламидом.

Люминесценция возбуждается излучением арганового лазера ($\lambda = 488$ нм), которое через нейтральный светофильтр и дихроичное зеркало вводится в световод. Флуоресцентное излучение ($\lambda_{\max} = 530$ нм), через этот же световод возвращается обратно, отклоняется на 90° передней поверхностью дихроичного зеркала, расположенного под углом, фильтруется с помощью светофильтра, пропускающего длинноволновую часть спектра, фокусируется и направляется на входную щель дифракционного монохроматора. Выходное излучение монохроматора измеряется с помощью системы счета фотонов.

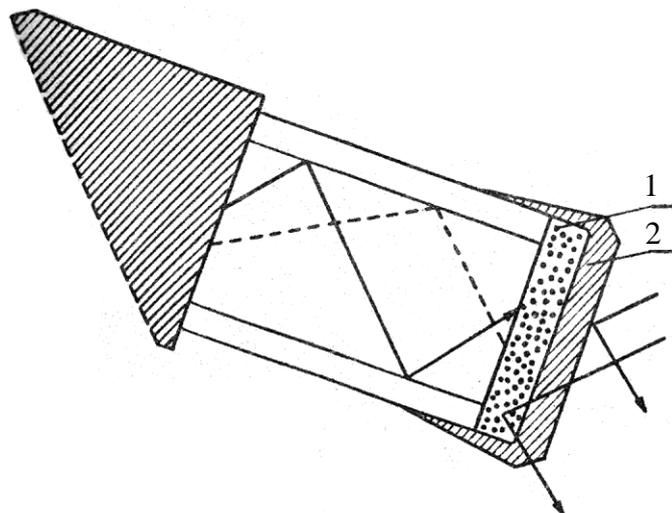


Рисунок 2 – ВОС двуокиси углерода: 1 – флуоресцирующий слой; 2 – мембрана

Испытания сенсора на CO_2 с помощью двухкомпонентной газовой смеси, содержащей 5% CO_2 в азоте, показали, что интенсивность флуоресценции чувствительного слоя уменьшается с $8 \cdot 10^4$ квантов/с до $5,4 \cdot 10^4$ квантов/с. Время установления сигнала – 60 с.

Волоконно-оптический датчик для измерения двуокиси серы (SO_2) основан на динамическом гашении флуоресценции ароматического соединения углеводорода с конденсированными ядрами (бензо – синий флуорантен), закрепленного на силиконе. Флуоресценция возбуждается излучением ксеноновой импульсной лампы. Стеклопластинка с сенсором закрепляется на торце раздвоенного стекловолокна. Для выделения возбуждающего излучения ($\lambda_{\max} = 330$ нм) и излучения флуоресценции ($\lambda_{\max} = 450$ нм) используются интерференционные светофильтры. Интенсивность флуоресценции измеряется с помощью фотоумножителя.

Результаты исследования показали, что при измерении интенсивности флуоресценции с точностью $\pm 5\%$ минимальная детектируемая концентрация SO_2 в воздухе 84 ppm, точность определения SO_2 при концентрации порядка 1 об.% составляет $\pm 1,7\%$. Время установления сигнала на уровне 0,9 - 30...60 с.

Датчик на водород [1, 3] основанный на изменении коэффициента отражения палладия (Pd) в присутствии H_2 . Такая пленка палладия ($d = 300 \text{ \AA}$) наносится на торец световода термическим испарением или распылением. При пропускании через камеру анализируемой газовой смеси, содержащей 0,5 об.% H_2 в азоте, изменение коэффициента отражения как внутренней, так и внешней поверхностью пленки составляет 2%. Характеристика изменения интенсивности зондирующего излучения под воздействием концентрации H_2 в азоте – линейная в диапазоне $10^{-2} \dots 1$ об. %.

В газоанализаторе сероводорода (H_2S) в качестве реагента используется ацетат свинца, которым пропитывается лента из хроматографической бумаги. Под воздействием H_2S изменяется коэффициент отражения. Оптическая измерительная ячейка такого газоанализатора состоит из двух плексиглазовых блоков. Модулированное излучение кварцево-галогенной лампы (12 В, 100 Вт) фокусируется в одну из ветвей раздвоенного пучка световолокон, соединенного с одножильным световодом, с помощью которого излучение подводится к поверхности бумажной лентой с реагентом. Отраженное излучение попадает обратно в световод и, затем, через другую ветвь световолоконного пучка в монохроматор. В качестве фотоприемника используется фотоумножитель. Отраженное излучение измеряется на длине волны 580 нм, на которой наблюдается наибольшее изменение отражения. Длина одножильного световода составляет около 5 м, что позволяет удалить измерительную ячейку от остальных блоков газоанализатора. Чувствительность такого сенсора – 0,05 ppm, время одного измерения – 10 с, среднее квадратическое отклонение серии из 11 измерений составляет 1,0%.

Зависимость выходного сигнала от концентрации H_2S представлена на рис. 3. Отклонение характеристики от линейной при концентрациях H_2S выше 15 ppm связано с изменением скорости реакции при этих концентрациях. Линейная область может быть расширена путем уменьшения времени экспозиции, т.е. времени одного измерения. Однако эта мера может привести к потере точности измерения низких концентраций. Показания газоанализатора H_2S зависят от относительной влажности и скорости потока анализируемой пробы, которые контролируются в процессе измерений.

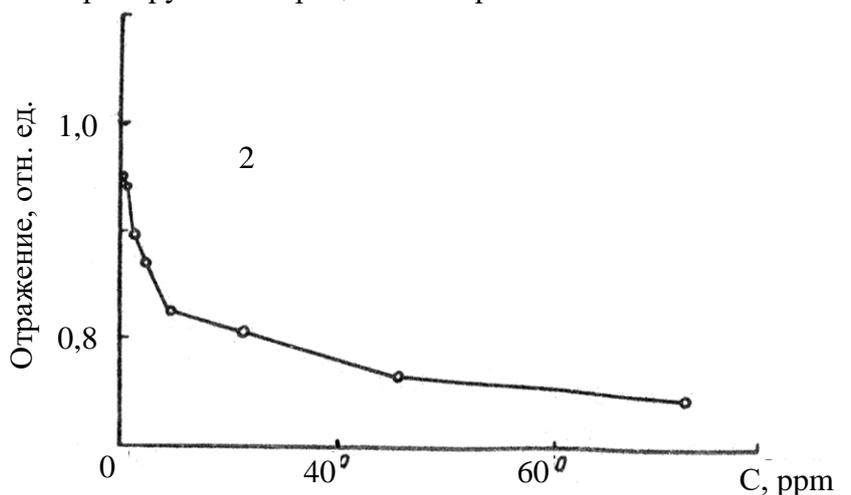


Рисунок 3 – Градуировочная характеристика ВОС сернистого водорода

Принцип действия ВОС для определения концентрации кислорода в диапазоне 0...15 об.% основан на тушении молекулярным кислородом флуоресценции benzo (ghi) perylene ($\lambda_{\text{ср}} = 422$ нм; $\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм). Возбуждающее излучение направляется в газопроницаемую мембрану с раствором benzo (ghi) perylene в силиконовой смазке с помощью кварцевого волокна (диаметр сердцевины $d_c = 400$ мкм, диаметр оболочки $d_{\text{об}} = 500$ мкм). Флуоресцентное излучение собирается кварцевым волокном градиентного типа ($d_c = 800$ мкм, $d_{\text{об}} = 1100$ мкм). В качестве источника излучения используется полупроводниковый лазер, генерирующий в ближнем ИК диапазоне. Для получения и выделения длины волны возбуждающего излучения лазерное излучение пропускается через нелинейный кристалл КДР и светофильтр. Регистрация флуоресценции осуществляется фотоумножителем и системой счета фотонов.

Известно, что излучение, проходя через световод, частично поглощается оболочкой в результате полного внутреннего отражения. Это свойство может быть использовано в ВОС на нефункциональных волокнах. Чувствительным элементом этих датчиков является

световод с оболочкой из реагента, коэффициент поглощения которого изменяется в зависимости от контактирующей с его поверхностью среды [12].

При воздействии аммиака (NH_3) или хлористого водорода (HCl) на раствор тимолового синего красителя в поливиниловом спирте [3, 5-7, 12] изменяется спектр поглощения раствора. На основании этих данных в качестве чувствительных элементов можно изготовить для измерения NH_3 и HCl два типа пластмассовых волокон. Сердцевина световода одного типа изготавливается из поликарбоната ($n = 1,58$), а оболочка – из поливинилового спирта с добавлением тимоловогоголубой краски ($n = 1,53$). В этом случае из-за очень малой интенсивности проникающего в оболочку излучения чувствительность сенсора будет довольно низкой. Необходимо отметить, что постоянная толщина оболочки в данной конструкции не обязательна и такое световолокно проще в изготовлении. В другой модификации световода используется сердцевина из полиметилметакрилата

($n = 1,49$) с той же оболочкой. В этом случае излучение будет распространяться по оболочке. Датчик со световодом второго типа будет иметь более высокую чувствительность, но при этом важным фактором является постоянная толщина оболочки. На рис. 4 показаны спектры флуоресценции этих волокон, возбуждаемых галогенной лампой, и спектры поглощения тимолового синего красителя, разведенного поливиниловым спиртом, до и после воздействия на него NH_3 и HCl . Излучение, прошедшее через чувствительный световод, подводится к фотоприемнику через обычное пластмассовое волокно. При калибровке с помощью смесей исследуемого газа с азотом его градуировочная характеристика является практически линейной, но существенно зависит от влажности. Как для NH_3 , так и для HCl датчик является реверсивным, т.е. при удалении исследуемой смеси из камеры выходной сигнал принимает первоначальное значение. Чувствительность такого сенсора ~ 10 ppm, время установления показаний 2...3 мин.

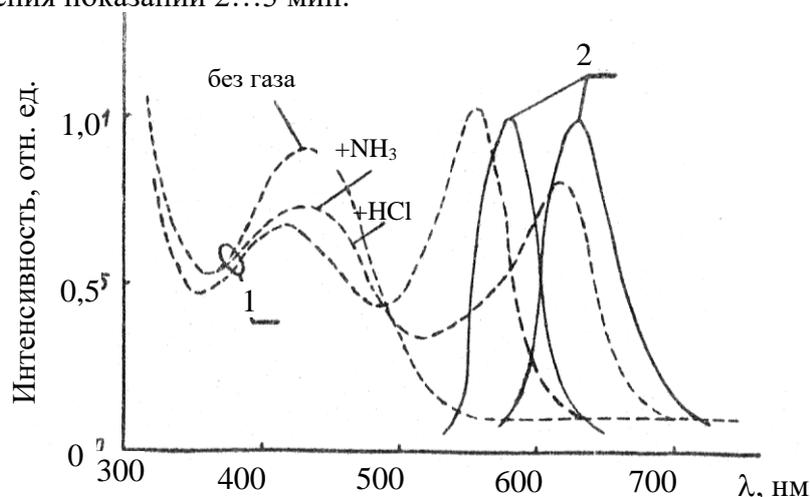


Рисунок 4 – Спектры поглощения тимолового синего красителя, разведенного спиртом (1); спектры флуоресценции флуоресцирующих волокон (2)

Таким образом, анализ научно-технической информации показывает, что в настоящее время будет интенсивно разрабатываться новое направление в оптическом приборостроении, основанное на применении элементов волоконной оптики. Уже опробована реализация ВОС для ряда газовых компонентов (O_2 , H_2 , CH_4 , NO_2 , H_2S , NH_3 , HCl , SO_2 , CO_2). Использование же ВОС позволит создать аппаратуру, имеющую существенные преимущества перед традиционной.

В заключение можно сказать следующее: достигнутая в настоящее время чувствительность ВОС не вполне достаточна для контроля микроконцентраций газов и, по-видимому, сейчас круг задач, решаемых с помощью таких сенсоров, ограничивается в основном контролем технологических процессов и промвыбросов. Дальнейшее совершенствование ВОС прежде всего связано с подбором новых материалов, с выбором

оптимальных комплектующих элементов, с расширением гаммы контролируемых газовых сред и с улучшением динамических характеристик ВОС. Расширение же области применения ВОС для количественного анализа газов вероятнее всего будет происходить по пути создания многокомпонентных газоанализаторов [11].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Окоси Т. Волоконно-оптические датчики / Окоси Т., Окомото К., Оцу М. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
2. Медвингер Д.Э. Волоконные световоды для передачи информации / Медвингер Д.Э. – М.: Радио и связь, 1983. – 336 с.
3. Ирха В.И. Полупроводниковые газовые сенсоры / Ирха В.И. – Одесса, 1996. – 92 с.
4. Носов Ю.Р. Оптоэлектроника / Носов Ю.Р. – М.: Радио и связь, 1989. – 364 с.
5. Ирха В.И. Акусто- и оптоэлектронные газовые датчики / В.И. Ирха, П.Ю. Марколенко, А.А. Назаренко // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова. – 2015. – № 1. – С. 12-19.
6. А. с. СССР № 1618123 МКИ G 01 N 27/02. Оптоэлектронный датчик / В.И. Ирха, И.М. Викулин, В.М. Баранов, Ю.Н. Максименко. – № 4492323, заявл. 29.08.1988; опубл. 01.09.1990. Бюл. № 3 дсп.
7. А. с. СССР № 1809670 МКИ G 01 N 21/01. Оптоэлектронный датчик для определения аммиака в окружающей среде / В.И. Ирха, И.М. Викулин, Ю.Н. Максименко. – № 4532535, заявл. 25.06.1990; опубл. 10.10.1992. Бюл. № 10 дсп.
8. Патент 76166 Украина. МПК G 01 N 27/02 (2006.01). Газовый сенсор / И.М. Вікулін, В.І. Ірха; заявник і патентовласник ОНАЗ ім. О.С. Попова. – №201207084, заявл. 12.06.2012; опубл. 25.12.2012. Бюл. № 24.
9. Патент 97656 Украина. МПК G 01 N 27/02 (2006.01). Газочувливий пристрій / І.М. Вікулін, В.І. Ірха; заявник і патентовласник ОНАЗ ім. О.С. Попова. – №201411555, заявл. 24.10.2014; опубл. 25.03.2015. Бюл. № 6.
10. Ирха В.И. Процессы, происходящие в полупроводниках при взаимодействии с газовой средой / В.И. Ирха // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова. – 2012. – № 2. – С.49-54.
11. Ирха В.И. Оптический модулятор для многокомпонентных газоанализаторов промышленных выбросов / В.И. Ирха, И.М. Викулин // Наукові праці ОНАЗ ім. О.С. Попова. – 2016. – № 2. – С. 5-10.
12. Ирха В.И. Оптоэлектронный датчик аммиака / В.И. Ирха, Е.А. Васильковская // Микроэлектронные датчики в машиностроении: Всесоюзная конф., 20-22 нояб. 1990: тезисы докл. – Ульяновск, 1990. – С. 93.

REFERENCES:

1. T. Okose, K. Okomoto, M. Otsu. Fiber – optical detectors. – L.: Energy – Atom-Publisher. Is. 1990. – 256 p.
2. Medvinger D.E. Optical fiber for transmitting information. – M.: Radio and communication, 1983. – 336 p.
3. Irkha V.I. Semiconductors gas sensors. – Odessa, 1996. – 92 p.
4. Nosov Yu. R. Optoelectonica. – M.: Radio and communication, 1989. – 364 p.
5. Irkha V.I. Acoustoelectronic and optoelectronic gas-sensitivity detectors / V.I. Irkha, P.Yu. Markolenko, A.A. Nazarenko // Naukovi pratsi ONAZ im. O.S.Popova. – 2015. – N1. – P. 12-19.
6. A.s. of USSR № 1618123 MKI G 01 N 27/02. Optoelectronic detector / V.I. Irkha, I.M. Vikulin, V.M. Baranov, Yu. N. Maksimenko. – № 4492323, Announce 29.08.1988. Publ. 01.09.1990. Bul. № 3.
7. 7 A.s. of USSR № 1809670 MKI G 01 N 21/01. The optoelectronic sensor for detecting ammonia in the enviroment / V.I. Irkha, I.M. Vikulin, Yu. N. Maksimenko. – № 4532535, Announce 25.06.1990. Publ. 10.10.1992. Bul. № 10.
8. Pat.761666 Ukraine. MPK G01 N 27/02 (2006.01). Gas sensor. – 2012. Bul. № 24.
9. Pat.97656 Ukraine. MPK G01 N 27/02 (2006.01). Gas sensor. – 2015. Bul. № 6.
10. Irkha V.I. The processes happeming in semiconductors of interaction with a gas medium / V.I. Irkha // Naukovi pratsi ONAS im. O.S. Popova. – 2012. – № 2. – P.49-54.
11. Irkha V.I. Optical modulator for multicomponent gas analyzer of industrial emissions / V.I. Irkha, I.M. Vikulin // Naukovi pratsi ONAZ im. O.S. Popova. – 2016. – № 2. – P. 5-10.
12. Irkha V.I., E.A. Vasilkovskaja. Optoelectronic detector of ammonium / Microelectronic detectors in mashine building. Thesis of reports in National conf., 20-22 November 1990. – Uljanovsk. – 1990. – P. 93.