VÄRMEFORSK
STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Mätning av NO_x, SO_2, H_2O och NH_3 i rökgaser med diodlaserteknik

Henrik Ahlberg

BRÄNSLETEKNIK 405

Mätning av NO_x, SO_2, H_2O och NH_3 i rökgaser med diodlaserteknik

Henrik Ahlberg

Chalmers Tekniska Högskola
Instutionen för Optoelektronik
och Elmätteknik

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 • 113 82 STOCKHOLM • TEL. 08/34 09 80
Juli 1991
ISSN 0282-3772

Mätning av NO_x, SO_2, H_2O och NH_3 i rökgaser med diodlaserteknik

Measurements of NO_x, SO_2, H_2O, and NH_3 in combustion gases using diode lasers

Rapport till Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning
Projekt: B7-912

Henrik Ahlberg
Chalmers Tekniska Högskola
Institutionen för Optoelektronik & Elmätteknik
412 96 Göteborg

Innehållsförteckning

	Sammanfattning		3
	Abstract		4
1.	Inledning		5
2.	Teori		8
	2.1	Beer Lambert´s lag	8
	2.2	Kollisionsbreddning av absorptionslinjer	9
	2.3	Harmonisk detektion	10
3.	Spektrala egenskaper för gaser		12
	3.1	Absorptionsspektra för NO	12
	3.2	Absorptionsspektra för NO_2	14
	3.3	Absorptionsspektra för SO_2	16
	3.4	Absorptionsspektra för H_2O	17
	3.5	Absorptionsspektra för NH_3	19
4.	Experimentuppställning		21
5.	Mätningar och resultat		23
6.	Slutsatser		26
7.	Referenser		27

Sammanfattning

I takt med att nya lagar och förordningar på miljöområdet träder i kraft ökar kraven på mättekniken för gasmätningar för att erhålla relevanta resultat. En teknik som tidigare visat sig vara användbar är att med laser och absorptionsteknik mäta en gaskoncentration. Att mäta med laser har framför allt den stora fördelen att man kan undvika interferenseffekter från andra gaser genom att välja en lämplig kombination av laservåglängd och absorptionslinje för den aktuella gasen. Dock har system baserade på laser tidigare ofta varit förknippade med höga kostnader och komplexitet. Genom att använda diodlasrar, vilka används i fiberoptisk kommunikation och i hemelektronik, tillverkade i halvledarmaterial som ljuskälla reduceras både kostnader och komplexitet avsevärt.

Vi har undersökt möjligheten att mäta gaserna NO, NO_2, SO_2, H_2O och NH_3 med diodlaser tillsammans med deriverande absorptionsteknik för att öka känsligheten. Rapporten innehåller en kortfattad teoretisk beskrivning av mätmetoden där bland annat modulations- och detektionsprincipen beskrivs. Spektrala data för gaserna i våglängdsområdet 0.7–1.7 μm har tagits fram med en FTIR-spektrometer och från informationssökning i databaser. Slutligen har också ett diodlasersystem använts för att bestämma känslighetsdata för NH_3 och för att undersöka hur vattenånga interfererar ned mätningarna. I systemet används en specialtillverkad diodlaser från Institutet för Mikroelektronik i Stockholm med en våglängd avpassad för NH_3.

Resultatet från mätningarna med FTIR spektrometer och från sökning i databaser visar att gaserna NO, NO_2, H_2O och NH_3 har absorptionsband i våglängdsområdet 0.7–1.7 μm. Gasen SO_2 har absorptionsband runt 2.5 μm vilket gör att det inte i dagsläget går att mäta med en diodlaser avsedd att användas i rumstemperatur. Minsta detekterbara koncentrationen, känsligheten, för respektive gas har uppskattats från tidigare erfarenheter av vilka känsligheter som kan uppnås i ett diodlasersystem för gasanalys utom för ammoniak där den experimentellt mättes upp. Minsta detekterbara koncentrationen för NO ≈ 20 ppm, NO_2 ≈ 25 ppm, H_2O ≈ 0.2 ppm och för NH_3 ≈ 0.5 ppm för en mätsträcka på 1 m. Genom att använda en vikt mätsträcka, "multiple-path", kan känsligheten ökas för att uppnå de krav som finns. För NH_3 har även interferenseffekter från vattenånga undersökts då dessa två molekyler har överlappande absorptionsband. Lasern emitterar ljus inom ett mycket smalt våglängdsintervall vilket är cirka 1000 gånger smalare än en absorptionslinje. På grund av denna egenskap hos lasern tillsammans med tekniken för derivativ absorptionsteknik kan man välja ut en absorptionslinje för NH_3 vid en sådan våglängd där inte vattenånga interfererar med mätningen, även vid höga koncentrationer av H_2O.

Genom mätningarna med en specialtillverkad laser från Institutet för Mikroelektronik i Stockholm visas också att man på hemmaplan kan tillverka våglängdsspecifika diodlasrar avsedda för gasanalys med ett mycket bra resultat.

Tekniken att med diodlaser utföra gasanalys on-line och in-situ är idag ett större projekt där inblandade parter är Institutionen för Optoelektronik på Chalmers, Institutet för Mikroelektronik i Stockholm (IM), Styrelsen för Teknisk Utveckling och Saab Missiles AB. Verksamheten på Optoelektronik är forskningsinriktad mot nya mätkoncept, tekniker och lasrar och är STU-finansierad. Verksamheten på IM är en blandning av forskning och utveckling av diodlasrar för kemisk analys. Saab Missiles AB är en industriell part i en forskningssamverkan.

Detta projekt har finansierats av Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning. Samtidigt går ett tack till Dr. S. Lundqvist, Dr. T. Andersson och Dr. R. Tell för värdefulla diskussioner och kommentarer.

Abstract

This report investigates the possibility to measure the gases NO, NO_2, SO_2, H_2O, and NH_3 using diode laser spectroscopy. A theoretical background of the measurement technique is summarized where the modulation and harmonic detection, i.e. derivative detection, schemes are described. Spectroscopical data for the gases have been achieved from measurements using an FTIR-spectrometer and from data bases in the 0.7–1.7 μm wavelength region. A diode laser based gas analysis system have been used to evaluate the minimum detectable concentrations for the gases, especially NH_3. The sensitivity for interferences effects from water vapor on the ammonia measurement have been evaluated. The diode laser used in the experiments was fabricated at the Institute for Microelectronics in Stockholm with a custom specified wavelength suitable for measurements of ammonia and to avoid interference effects from water vapor.

The results from the spectroscopical measurement using the FTIR spectrometer and from data base information shows that NO, NO_2, H_2O, and NH_3 have absorption lines within the wavelength region of interest. However, SO_2 have absorption lines around a wavelength of 2.5 μm which today is not possible to reach with room temperature diode lasers.

Data for the minimum detectable concentration, sensitivity, for each gas, except NH_3, were calculated using data from the minimum detectable absorption change obtainable in a diode laser system. For ammonia the sensitivity was measured. The minimum detectable concentrations are for NO ≈ 20 ppm, NO_2 ≈ 25 ppm, H_2O ≈ 0.2 ppm, and NH_3 ≈ 0.5 ppm for a measurement path of 1 m.

For ammonia the interference effects from water vapor have been investigated since their absorption bands severely overlaps. The laser emits light within a very narrow spectral region which is approximately three orders of magnitude smaller than the width of an absorption line. These properties together with the harmonic detection scheme makes it possible to select an absorption line of ammonia with a wavelength that do not interfere with an absorption line of water vapor even at high concentration levels.

From the measurements using application specific diode laser from the Institute for Microelectronics we have shown that there is an in-house supplier of wavelength specific diode laser that are very suitable for gas analysis which is very promising for future applications and systems.

I would like to acknowledge Dr. S. Lundqvist, Dr. T. Andersson, and Dr. R. Tell for valuable discussions and comments on the manuscript. This project was supported by The Swedish Thermal Engineering Research Institute.

Key words: near-IR, diode laser, combustion gases, emission control, ammonia.

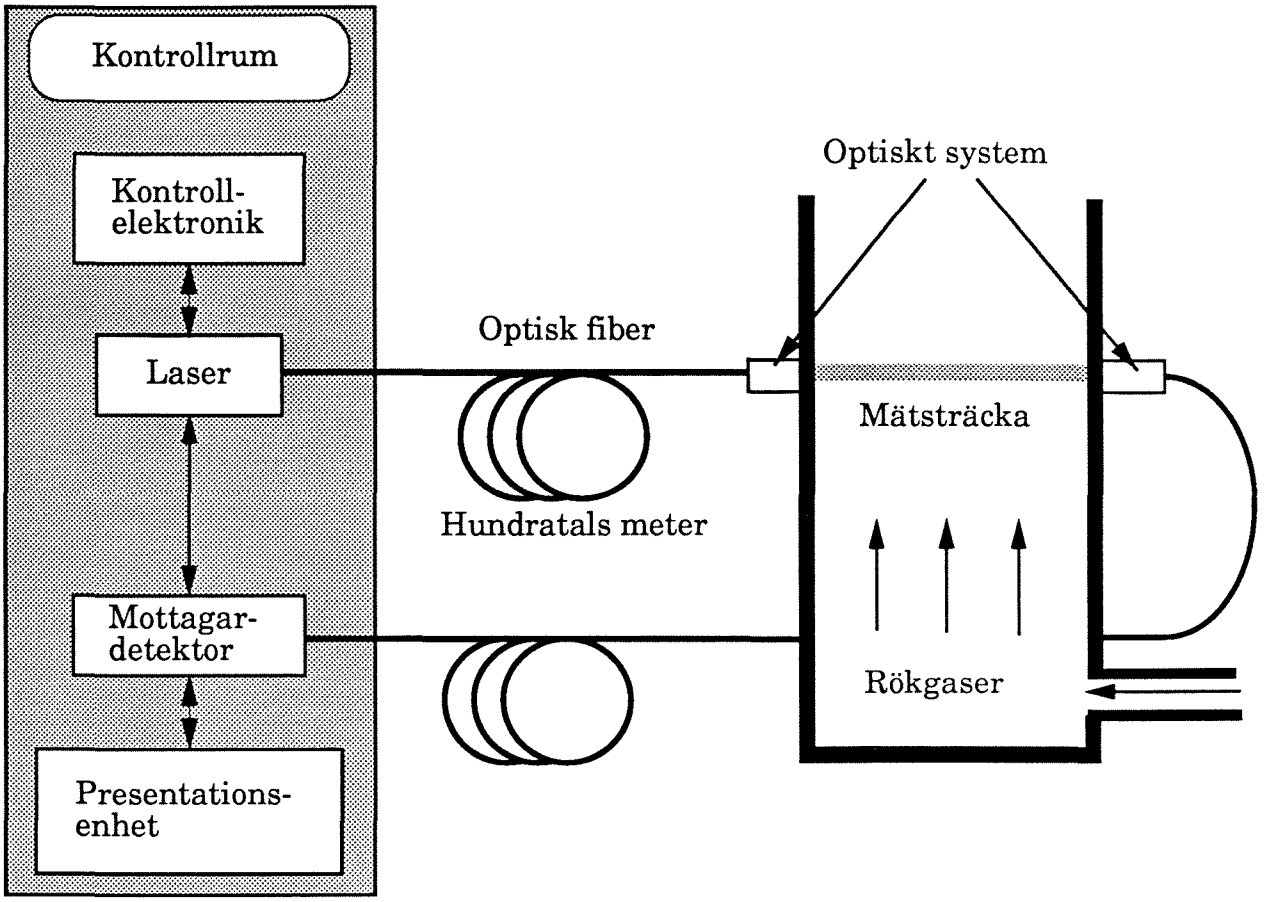
1. Inledning

Behovet av nya direktvisande mätmetoder för emissionsmätningar är idag betydande ur både drift och miljösynpunkt. Att kunna mäta gaser med god noggrannhet och hög tillförlitlighet krävs idag för en effektiv kontroll av olika typer av miljöpåverkande utsläpp. Gaser som är av stort intresse är bland annat NO_x och SO_2 med tanke på de lagar som finns och NH_3 som är aktuell vid anläggningar där ustläppen av kväveoxider reduceras med ammoniak. Bestämning av koncentrationen av ammoniak är också mättekniskt svårt då gasen är mycket reaktiv och binds lätt till ytor. För mätning av kväveoxider används bland annat kemiluminiscens och utspädningssond. Dessa metoder använder sig av olika mätprinciper för att extrahera fram mätresultatet, men det kan uppstå problem vid provtagning på grund av miljön kring sensorn eller på grund av att gasen i sig är reaktiv. Vissa instrument suger in luft via slangar i vilka kemiska reaktioner kan uppstå så att sammansättningen av gasen förändras före själva analysen. Detta gäller speciellt NO vilket lätt ombildas till NO_2. Vissa sensorer är dessutom känsliga för flera olika gaser samtidigt vilket kan leda till osäkra mätresultat.

Optiska mättekniker baserade på absorption av ljuset från en lampa eller laser får en allt större anvädning för emissionsmätningar. En av de stora fördelarna med optisk mätteknik är att man mäter *in-situ*. Man tar inte ut något gasprov ur rökgaskanalen utan man mäter gaskoncentrationen direkt i kanalen. Fördelarna med denna teknik är att man aldrig behöver komma i kontakt med gasen och på något sätt påverka dess sammansättning. Det finns dock optiska mätinstrument som utnyttjar extraktiva metoder, men dessa behandlas inte här. DOAS-tekniken utnyttjas på många ställen idag med goda resultat främst för mätning av NO_x och SO_2 med ljus i UV-området. För mätningar av NH_3 i IR-området uppstår dock problem med interferenser från framför allt vattenånga vars absorptionsspektra överlappar med det för ammoniak. I dessa sammnhang behövs en metod med högre selektivitet än vad en vanlig spektrometer med lampa kan erbjuda.

En metod baserad på spektroskopiska mätningar med diodlaser är en mycket attraktiv lösning. Den är av sin natur direktvisande och kan utföras i den aktuella miljön som punktmätningar eller areamätningar. Vidare påverkar inte laserljuset mätobjektet. På grund av laserns spektrala egenskaper fås ingen eller minimal interferens från andra gaser vilket ger unika egenskaper för mätning av NH_3 och H_2O. Diodlasrar är tillverkade främst i materialet GaAs och InGaAsP beroende på vilken våglängd som lasern skall emittera i området 0.7–1.7 μm. För övrigt är det samma typ av laser som används i fiberoptiska kommunikationssystem och hemelektronik såsom CD-spelare och laserskrivare. I ett tidigare projekt har en teoretisk utredning och vissa experiment utförts, vilka visade att det går mycket bra att göra koncentrationsmätningar med diodlaserteknik på CO, CO_2 och O_2 [1]. En experimentuppställning byggdes också upp för mätning av O_2. I rapporten redovisas ingående för den mätteknik som ligger till grund för mätningarna i denna rapport.

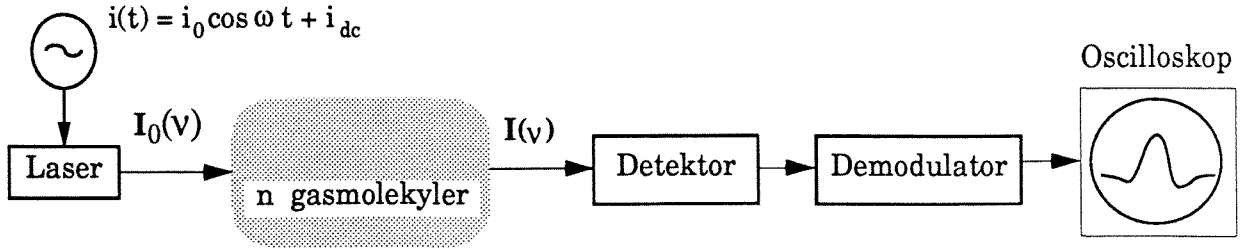
En stor fördel med diodlasertekniken är att den lätt kan användas som ett hjälpmedel vid miljö- och processövervakning. En principskiss över ett mätsystem för gasdetektion med diodlaser visas i figur 1.1.



Figur 1.1. Schematisk bild av ett diodlasersystem för gasdetektion in-situ.
Figure 1.1. Blockdiagram of a diode laser system for in-situ monitoring of gases.

Instrumentet med diodlaser placeras i ett kontrollrum. Laserljuset transporteras till och från mätstället med en optisk fiber. Genom att använda optiska fibrer kan avståndet mellan instrumentet och själva mätstället vara flera hundra meter då förlusterna för laserljuset i den optiska fibern är mycket låga.

I denna rapport utreds möjligheten att med diodlaserteknik mäta gaserna NO, NO_2, SO_2, H_2O och NH_3. För dessa mätningar används en metod som bygger på att med laserteknik extrahera information från en enskild absorptionslinje i den sökta molekylens absorptionsband med derivativ spektroskopi, så kallad våglängdsselektiv absorption. Figur 1.2 nedan illustrerar vår mätsituation där en diodlaser moduleras i frekvens och amplitud med hjälp av injektionsströmmen i(t).



Figur 1.2 Modulation av laserljus i en absorptionslinje.
Figure 1.2 Modulation of laser light by an absorption line.

Ljuset absorberas enligt Beer-Lambert´s lag och med demodulering av det detekterade ljuset på andra övertonen erhålls signalen enligt oscilloskopbilden i fig. 1.2. Signalen är proportionell mot gaskoncentrationen vid låga absorbanser.

Rapporten ger en kortfattad teoretisk bakgrund av mätmetoden. Absorptionsspektra för de olika gasrna redovisas tillsammans med uppskattningar av vilka känsligheter som kan uppnås. För NH_3 har en mer ingående utredning utförts där gasen mätts upp med en diodlaser och huruvida vattenånga interfererar med dessa mätningarna har undersökts mer ingående. I ett STU-finansierat projekt i samarbete med Institutet för Mikroelektronik i Stockholm har diodlasrar med våglängder passande NH_3 tillverkats och utnyttjats i detta projekt [2].

2. Teori

2.1 Beer-Lambert's lag

Elektromagnetisk strålning som utbreder sig i atmosfären kommer att spridas av små partiklar i luften, dämpas på grund av molekylabsorption och intensitetsmoduleras på grund av turbulensen. Om turbulensen i atmosfären försummas kommer strålningen att dämpas enligt

$$I = I_0 e^{-\beta L}$$

där I_0 är värdet på den utsända intensiteten på strålningen, I är intensiteten på den mottagna strålningen efter sträckan L, β är extinctionskoefficienten som är ett mått på hur mycket strålningen dämpas. Extinctionskoefficienten är summan av absorptionskoefficienten $\alpha(\nu)$ och spridningskoefficienten $\gamma(\nu)$. Dessa parametrar är som vi ser en funktion av våglängden på det transmitterade ljuset. För låga dämpningar kan vi Taylorutveckla exponentialfunktionen till

$$I = I_0[1-\beta L] \Rightarrow \left(1-\frac{I}{I_0}\right) = \beta L = \text{Absorbans}$$

Molekylabsorptionen beräknas från absorptionslinjens form medan spridningskoefficienten är svårare att beräkna då den beror på typen av luftmassa (partikelfördelningen i luften) som strålningen passerar. En ytterligare komplikation är att strålningen kan passera genom ett stort antal olika typer av luftmassor innan den detekteras. Om man försummar inverkan av spridningsförluster, vilket man kan göra vid korta avstånd, kan extinctionskoefficienten ersättas med absorptionskoefficienten.

Absorptionskoefficienten är en funktion av våglängden vilket gör att den mottagna intensiteten är en funktion av våglängden. Om ljuset passerar en volym med ett antal olika absorberande gaser (i) dämpas det enligt Beer-Lambert's lag:

$$I(\nu) = I_0(\nu)\cdot\exp\left[-\sum_i \alpha_i(\nu)L\right] = I_0(\nu)\cdot\exp\left[-\sum_i \sigma_i(\nu)\, c_i N_L L\right]$$

där

$\alpha(\nu)$ är absorptionskoefficienten [cm^{-1}]
L är absorptionssträckans längd [cm]
$\sigma(\nu)$ är absorptionstvärsnittet för gasmolekylen [cm^2]
c är den relativa förekomsten av den mätta gasen (i atm)
N_L är det totala antalet molekyler i 1 cm^3 av en gas vid STP (= Standard Temperature and Pressure; 0°C,760 torr = 1013,25 millibar)

Antag att det bara finns en sorts gasmolekyler. Då kan ovanstående uttryck förenklas till

$$I(\nu) = I_0(\nu)\cdot\exp\left[-\alpha(\nu)\cdot L\right] = I_0(\nu)\cdot\exp\left[-\sigma(\nu)\cdot c\cdot N_L\cdot L\right]$$

För låga absorbanser kan vi som tidigare teckna absorbansen A som

$$A = \alpha(\nu)\cdot L = \sigma(\nu)\cdot c\cdot N_L\cdot L$$

Antalet molekyler per cm^3 är starkt beroende av tryck och temperatur. Tillsammans med allmänna gaslagen kan tryck ock temperaturberoendet hos N_L beräknas. Vid ett godtyckligt tryck och en godtycklig temperatur fås absorbansen såsom

$$A = \alpha(\nu)\cdot L = \sigma(\nu)\cdot c\cdot N_L\cdot\frac{p}{p_0}\cdot\frac{T_0}{T}\cdot L$$

där p_0 = 1013 mbar och T_0 = 295 K.

2.2 Kollisionsbreddning av absorptionslinjer

För att beräkna absorptionskoefficienten $\alpha(\nu)$ måste man känna till formen på absorptionslinjen. Då atomer och molekyler i gasfas ständig är i rörelse kolliderar dessa ofta med varandra. Kollisionerna innebär att molekylen deformeras och dess momentaxlar störs vilket i sin tur leder till att energiövergångarna störs. Störningarna i energinivåerna ger därmed upphov till en osäkerhet i frekvens vilket resulterar i en breddning av absorptionslinjen. Formen på absorptionslinjen kallas för Lorentzform och beskrivs med ekvationen

$$\sigma(\nu) = \frac{S}{\pi}\frac{w_L}{(\nu-\nu_0)^2+w_L^2}$$

där w_L är Lorentzbredden vid HWHM (Half Width at Half Maximum), ν_0 är centerfrekvensen för absorptionslinjen och $\sigma(\nu)$ är absorptionstvärsnittet. S är den totala linjestyrkan över hela våglängdsområdet och definieras enligt

$$S = \int_{-\infty}^{\infty}\sigma(\nu)\,d\nu$$

Då det är kollisionerna mellan gasmolekylerna som bestämmer breddningen kommer naturligtvis trycket och temperaturen på gasen att starkt påverka breddningsmekanismen. Tryck- och temperaturberoendet för absorptionslinjen kan tecknas som:

$$w_L(p,T) = w_L(p_0,T_0)\frac{p}{p_0}\sqrt{\frac{T_0}{T}}$$

där

$w_L(p_0,T_0)$ vanligtvis är linjebredden vid p_0 = 1 atm och T_0 = 298 K och bestäms oftast experimentellt. Absorptionskoefficienten α får vi då som

$$\alpha(\nu) = \frac{S\cdot N_L\cdot c}{\pi}\cdot\frac{p}{p_0}\cdot\frac{T_0}{T}\cdot\frac{w_L}{(\nu-\nu_0)^2+w_L^2}$$

och absorbansen som

$$A = \alpha(\nu) \cdot L = \frac{S \cdot N_L \cdot c}{\pi} \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{w_L}{(\nu - \nu_0)^2 + w_L^2} \cdot L$$

där hänsyn är taget till temperatur och tryckberoendet för absorptionslinjen. Absorbansen är normaliserad till trycket 1 atm och temperaturen 298 K.

Vi ser att om ljusfrekvensen sammanfaller med absorptionslinjens centerfrekvens ν_0 erhålls uttrycket

$$A = \frac{S \cdot N_L \cdot c}{\pi} \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{1}{w_L} \cdot L$$

Denna teknik att anpassa ljuset till centerfrekvensen på absorptionslinjen utnyttjas när man använder en diodlaser som ljuskälla.

2.3 Harmonisk detektion

Harmonisk detektion eller derivativ spektroskopi som det i bland kallas används ofta i sammanhang då man behöver mäta mycket låga absorbanser. I stället för att mäta en absorptionsförändring mäter man i stället förändringen av absorptionslinjen, derivatan. Derivatan ökar känsligheten på mätningarna avsevärt och andra-derivatan vilket motsvaras av 2:a övertonen är direkt proportionell mot gas-koncentrationen. För att beräkna den mottagna intensiteten på 2:a övertonen kan absorptionskoefficienten $\alpha(\nu)$ utvecklas i en Taylorserie såsom

$$\alpha(\nu) = \alpha(\nu_0 + \beta\cos\omega t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{1-n}}{n!} \beta^n \frac{\partial^n \alpha(\nu)}{\partial \nu^n} \cos n\omega t$$

där ν_0 är frekvensen vid absorptionslinjens centrum, ω är modulationsfrekvensen och β är modulationsamplituden.

Signalen på andra övertonen fås som

$$I_{2\omega}(\nu) = I_0 L \frac{\beta^2}{4} \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} \alpha(\nu) = I_0 L \frac{\beta^2}{4} \frac{2S\, cN_L}{\pi} \left[\frac{p}{1\ \text{atm}}\right] \left[\frac{273}{T}\right] \frac{\Delta\nu \left[3(\nu - \nu_o)^2 - \Delta\nu^2\right]}{\left[(\nu - \nu_o)^2 + \Delta\nu^2\right]^3}$$

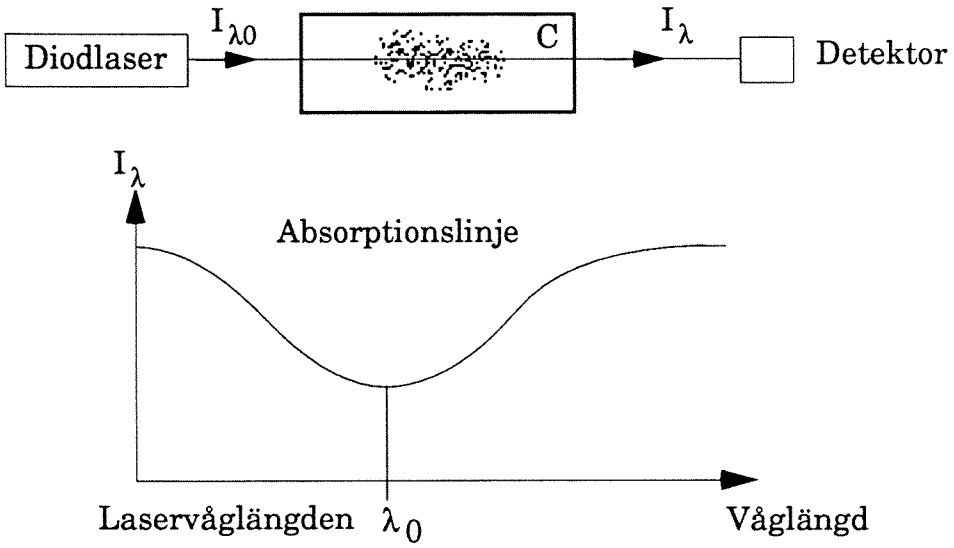
På linjecentrum, $\nu = \nu_0$, där maximal absorption erhålles är

$$I_{2\omega}(\nu_0) = I_0 L \frac{\beta^2}{4} \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} \alpha(\nu_o) = I_0 L \frac{\beta^2}{4} \frac{-2S\, cN_L}{\Delta\nu_B^{\,3}\, p^2\, \pi} \sqrt{\frac{273}{T}}$$

där hänsyn är taget till temperatur och tryckberoendet för absorptionslinjen. Maximum för signalen på andra övertonen sammanfaller med maximum för absorptionslinjen. Signalen är också linjär mot gaskoncetrationen vid låga absorbanser vilket gör att ingen avancerad signalbehandling krävs. Från ekvationen kan också ses att signalen är mycket beroende på absorptionslinjens bredd $\Delta\nu_B^{\,3}$. I själva verket är denna parameter den resulterande uppmätta linjebredden. När

laserlinjen sveper över absorptionslinjen uppstår matematiskt sett en faltning. Förenklat innebär detta att $\Delta\nu_B$ är summan av linjebredden för laser och för absorptionslinje. För att erhålla en hög känslighet bör den använda absorptionslinjen ha en smal linjevidd. Många diodlasrar har en linjebredd som är beroende av drivströmmen och temperaturen. Därför är det viktigt att lasern har en acceptabel miljö att arbeta i.

Figur 2.1 visar hur en absorptionslinje ser ut med en laser som ljuskälla. Eftersom absorptionslinjen är mycket bredare än laserlinjen kommer intesiteten på det mottagna ljuset att variera med laservåglängden. Använder man en kontinuerligt avstämbar laser och varierar exempelvis matningsströmmen kan man mäta upp utseendet på en absorptionslinje och erhålla kurvan nederst i fig. 2.1.



Figur 2.1. Absorptionslinje registrerad med en diodlaser. Laserlinjen är ungefär en faktor 1000 smalare än en absorptionslinje vid atmosfärstryck.
Figure 2.1. An absorption line measured with a diode laser. The ratio between the width of the absorption line and the width of the laser line is approximately a factor of 1000.

Genom att använda en diodlaser kan man anpassa laserns våglängd till absorptionslinjens centervåglängd. Eftersom det inte finns två gaser med samma absorptionsspektra kan man undvika interferenser från andra gaser, vilket är unikt med denna typ av laser. Mätfel orsakade av störningar från andra gaser kan därför oftast försummas, vilket visas senare.

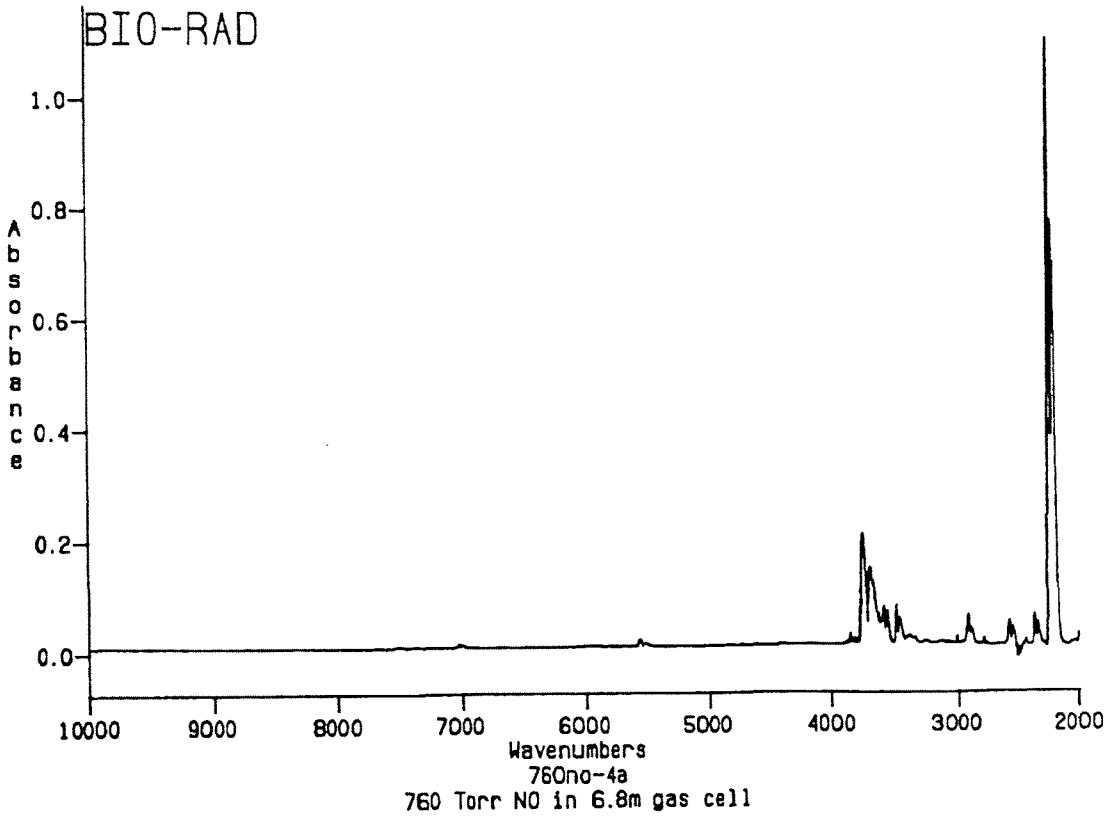
3. Spektrala egenskaper för gaser

För att bestämma de spektrala egenskaperna för gaserna utnyttjas en FTIR (Fourier Ttransform InfraRed)–spektrometer. Då absorptionsbanden är mycket svaga i våglängdsområdet 0.7–1.7 μm kan man inte använda en vanlig spektrometer. Vidare så måste man använda en FTIR med en hög upplösning och noggrannhet i våglängd för att kunna bestämma vilken typ av diodlaser som skall tillverkas och med vilken våglängd som densamma skall ha. Eftersom det inte finns någon FTIR spektrometer i Sverige som uppfyller dessa krav anlitades Bio-Rad, Digilab Division, i USA [3] och Bruker Spectro-Spin. i Tyskland [4].

I spektroskopiska sammanhang används ofta enheten cm^{-1} i stället för våglängd. Enheterna är resiproka. Exempelvis så är 1 μm ⇔ 10 000 cm^{-1} och 5 μm ⇔ 2000 cm^{-1}. Området 0.7–1.7 μm blir således 14 285–5 883 cm^{-1}. Enheten cm^{-1} används i de efterföljande graferna.

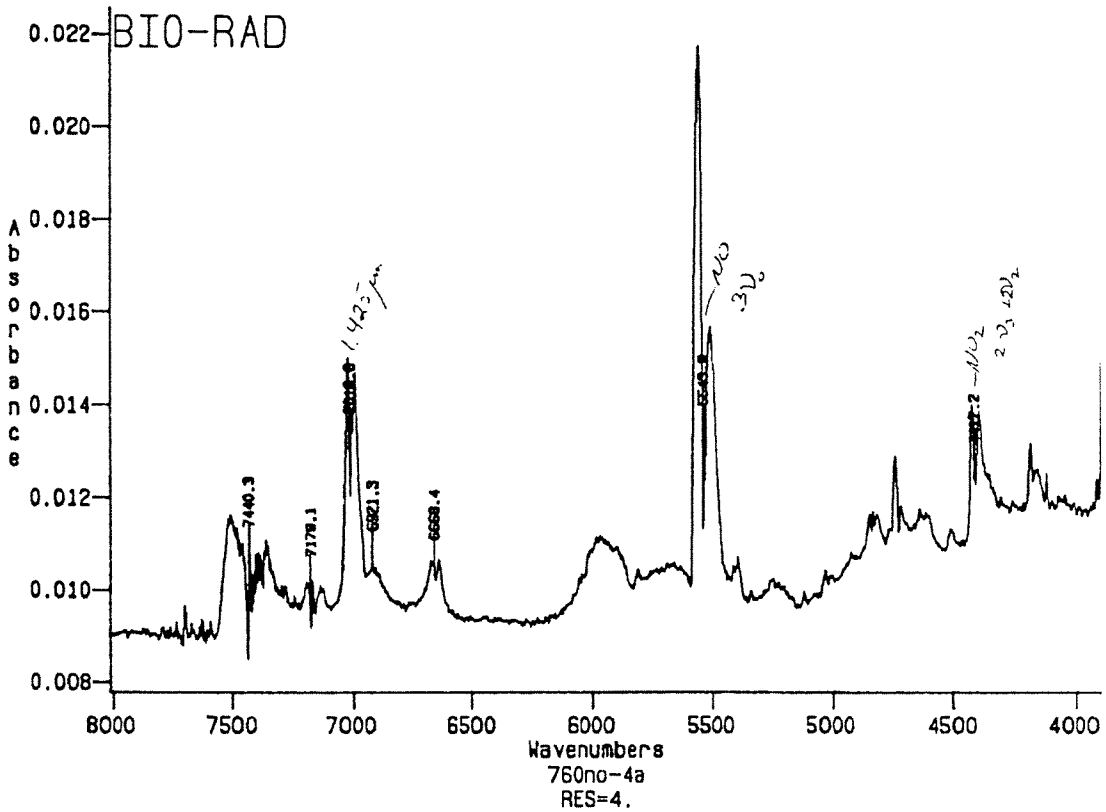
3.1 Absorptionsspektra för NO

Kvävemonoxid har sitt grundabsorptionsband i våglängdsområdet 2000 cm^{-1}, Figur 3.1 visar ett översiktsspektra för NO i området 2000–10000 cm^{-1} med upplösningen 4 cm^{-1}. Detta innebär att de enskilda absorptionslinjerna inte är upplösta utan man ser enbart ett absorptionsband innehållande flera linjer. Partialtrycket för NO är 760 torr och mätcellens längd är 6.8 m.



Figur 3.1. Absorptionsspektra för NO. Partialtrycket är 760 torr och mätsträckan är 6.8 m.
Figure 3.1. Absorption spectrum for NO. The partial pressure is 760 torr and the measurement path is 6.8 m.

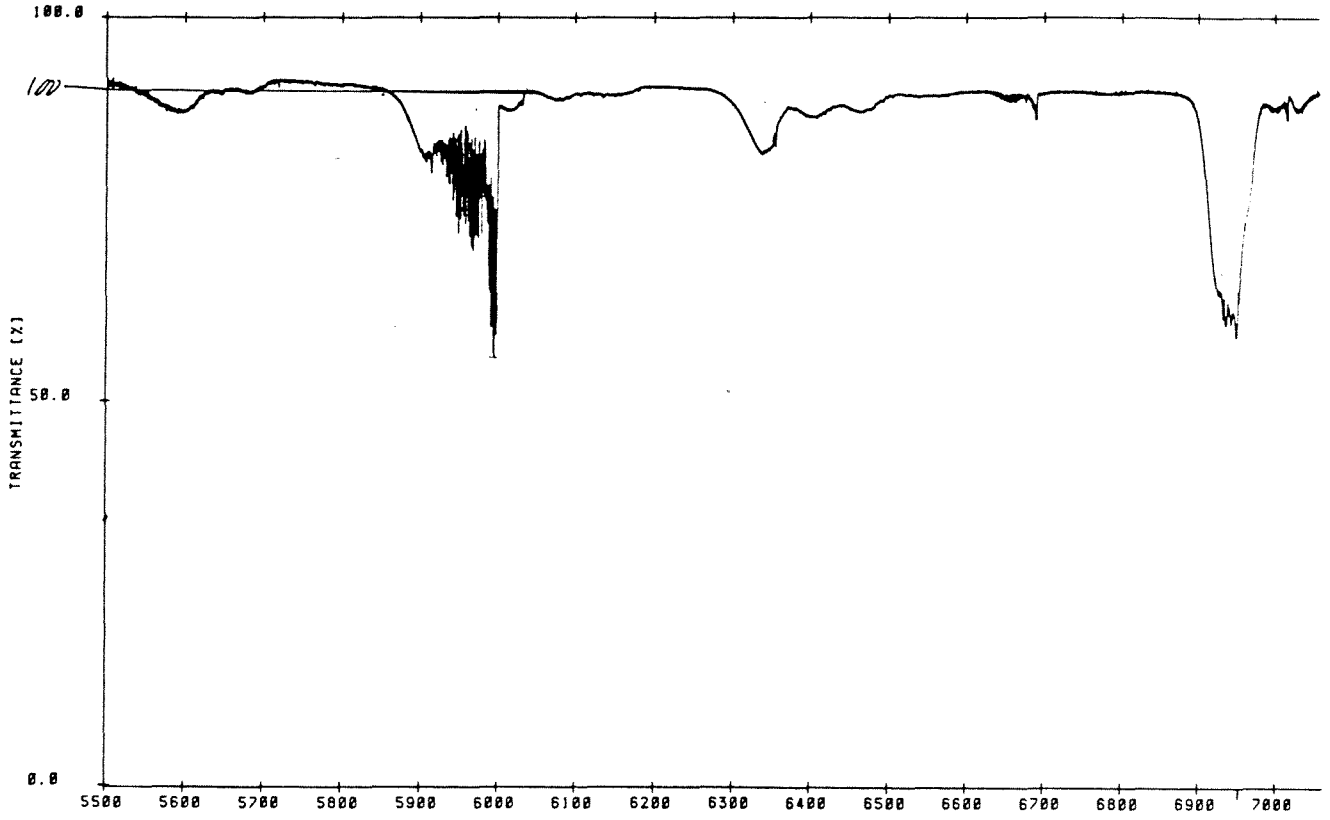
Figur 3.2 visar våglängdsområdet 4000–8000 cm^{-1} med en betydligt högre förstärkning än i föregående figur. Partialtryck och mätsträcka är oförändrade. Här kan man tydligt se övertonsbanden för NO såsom 3 ν_3. Ett starkt absorptionband finns runt 5500 cm^{-1} motsvarande 1.81 μm. Detta är dock en något för lång våglängd för att passa tillverkning av diodlasrar i dag. Nästa band finns runt 7000 cm^{-1} motsvarande 1.42 μm. Dessa våglängder passar bättre för att kunna tillverka en laser. Från dessa mätningar är det svårt att bestämma vilken känslighet som ett diodlaser instrument skulle få på grund av att man har mätt över flera absorptionslinjer, en laser mäter bara på en linje. En grov uppskattning kan dock göras vilken resulterar i en känslighet på cirka 50 ppm över en mätsträcka på 1 m.



Figur 3.2. Absorptionsspektra för NO. Partialtrycket är 760 torr och mätsträckan är 6.8 m.
Figure 3.2. Absorption spectrum for NO. The partial pressure is 760 torr and the measurement path is 6.8 m.

3.2 Absorptionsspektra för NO_2

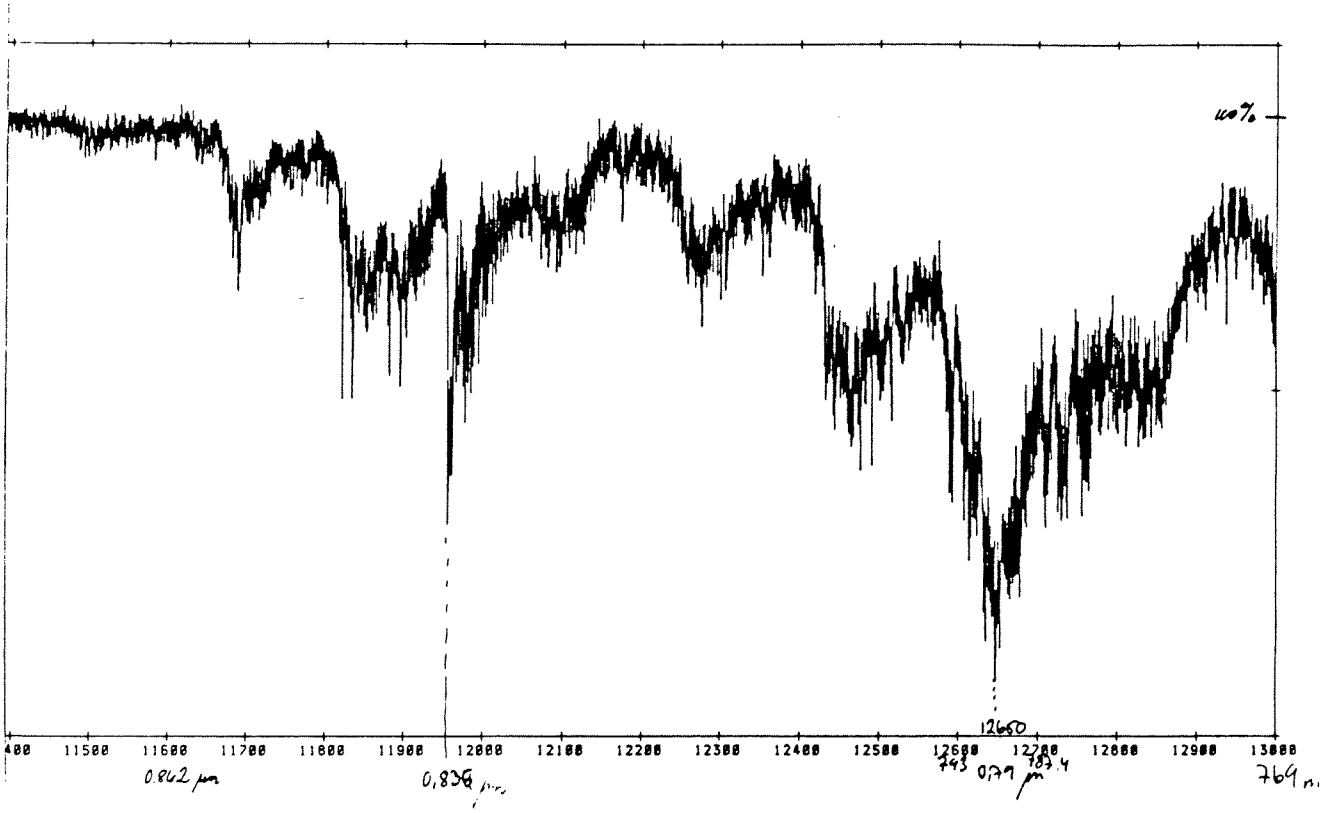
Kvävedioxid har sitt grundabsorptionsband i våglängdsområdet 2000 cm^{-1}. Figur 3.3 visar ett översiktsspektra för NO_2 i området 5500–7100 cm^{-1} med upplösningen 4 cm^{-1}. Partialtrycket för NO_2 är 320 mbar, totaltryck 1 atm, och mätcellens längd är 8.25 m.



Figur 3.3. Transmissionsspektra för NO_2. Partialtrycket är 320 mbar och mätsträckan är 8.25 m.
Figure 3.3. Transmission spectrum for NO_2. The partial pressure is 320 mbar and the measurement path is 8.25 m.

I området 6000 och 6950 cm^{-1} finns tydliga absorptionsband. Båda områdena ligger inom det möjliga våglängdsområdet. En uppskattning av känsligheten ger att minsta detekterbara koncentrationen är ≈ 20 ppm i bägge områdena. Dock krävs en laser för att noggrannt bestämma detta.

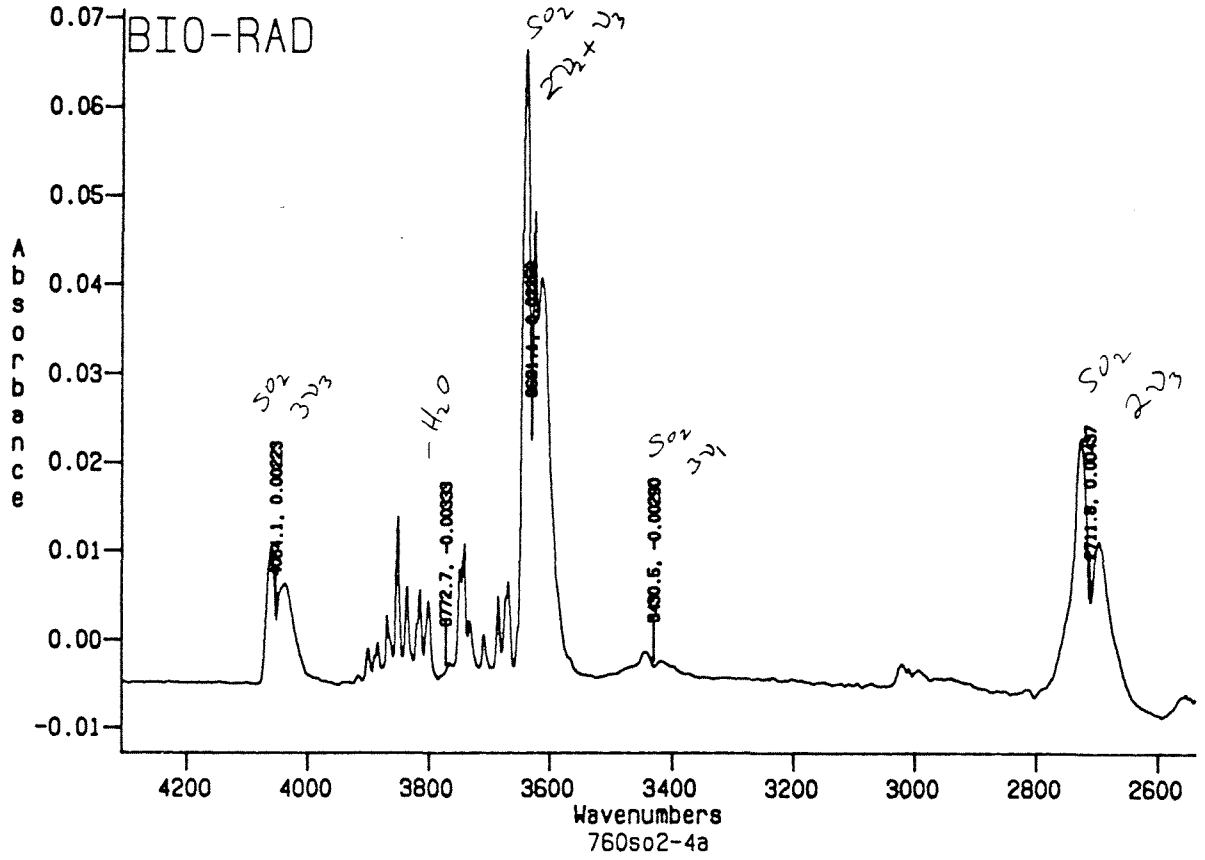
Figur 3.4 visar våglängdsområdet 11 500–13 000 cm^{-1} under samma mätförhållanden som tidigare. Här finns två områden 11 962 och 12 650 cm^{-1} med absorptionslinjer. För dessa områden uppskattas käsnligheten till ≈ 20 ppm för 1 meter mätsträcka.



Figur 3.4. Transmissionsspektra för NO_2. Partialtrycket är 320 mbar och mätsträckan är 8.25 m.
Figure 3.4. Transmission spectrum for NO_2. The partial pressure is 320 mbar and the measurement path is 8.25 m.

3.3 Absorptionsspektra för SO_2

Svaveldioxid har starka absorptionsband i våglängdsområdet 2500 cm^{-1}. Figur 3.5 visar ett spektra för SO_2 i området 2600–4200 cm^{-1} med upplösningen 4 cm^{-1}. Partialtrycket för SO_2 är 760 torr och mätcellens längd är 6.8 m.

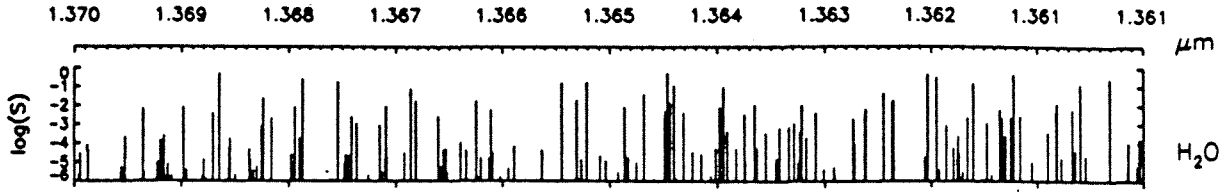


Figur 3.5. Absorptionsspektra för SO_2. Partialtrycket är 760 torr och mätsträckan är 6.8 m.
Figure 3.5. Absorption spectrum for SO_2. The partial pressure is 760 torr and the measurement path is 6.8 m.

De spektrala data som uppmätts visar inga absorptionsband över 4200 cm^{-1}. Det övertonsband som finns är absoprtionsbandet runt 4050 cm^{-1}. För det område som passar diodlaser kan man inte mäta upp något absorptionsspektra. Troligen finns det ett spektra, men det är mycket svagt för FTIR mätningar och således för dålig absorption för att användas tillsammans med diodlaser.

3.4 Absorptionsspektra för H_2O

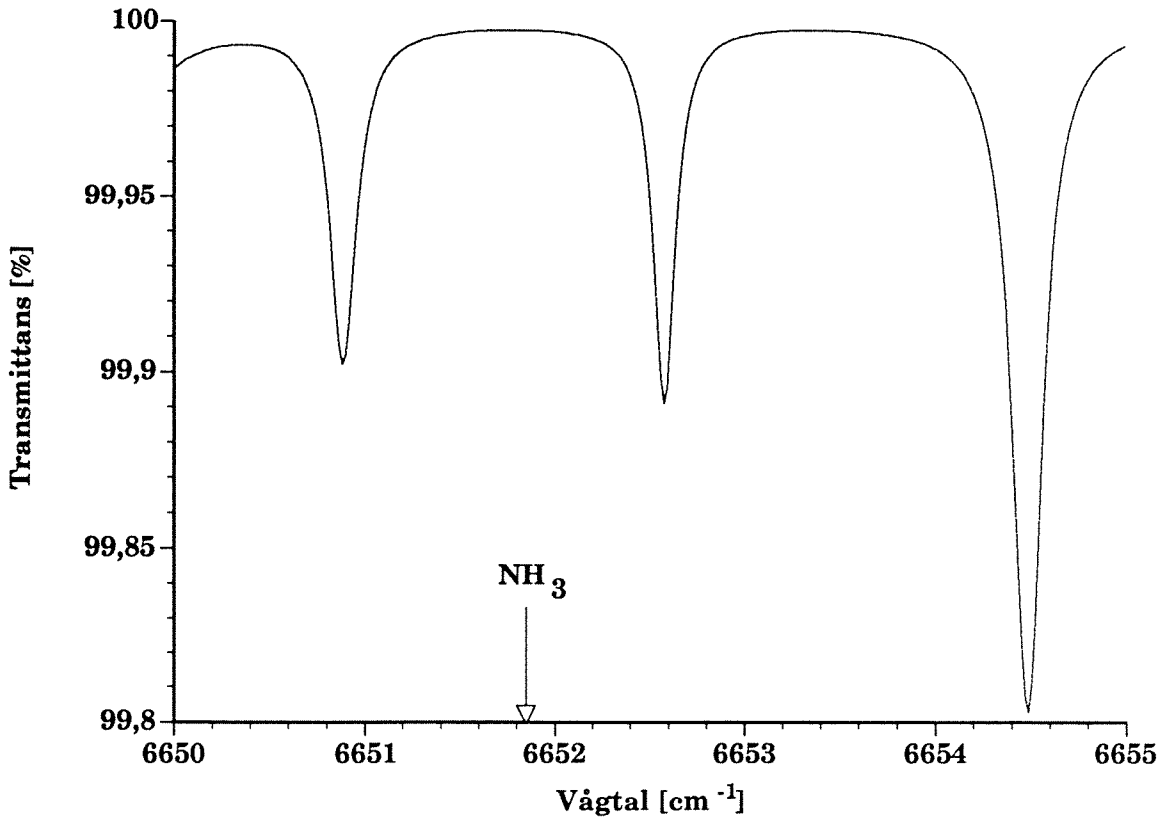
Vattenånga hör till de molekyler som har absorptionsband i de flesta våglängdsområden. Därför ställer den också till stora problem. Som man kan se i tidigare figurer så finns det ibland med vattenånga i mätningarna som man måste ta hänsyn till och inte förväxla med andra absorptionstoppar. Data för vattenånga finns väl dokumenterat i olika databaser varav den så kallade AFGL basen [5] är den som har data för enskilda absorptionslinjer och således lämpar sig för laserspektroskopi. Figur 3.6 visar området där man lämpligen mäter vattenånga, 1.361–1.370 μm, för att erhålla en hög känslighet. Här finns dessutom inga kända interferenser från andra ämnen.



Figur 3.6. Absorptionslinjer för H_2O.
Figure 3.6. Absorption lines for H_2O.

Från informationen i AFGL databasen kan känsligheten beräknas för detektion av H_2O beräknas till ≈ 0.5 ppm vid 1.365 μm för en mätsträcka på 1 meter.

För att undersöka interferenseffekten mellan vattenånga och ammoniak undersöktes vilka absorptionslinjer från vatten som kommer att påverka mätningar av ammoniak. Figur 3.7 visar tre absorptionslinjer för vattenånga vid partialtrycket 6 torr, totaltryck är 1 atm. I figuren visas också den ammoniak linje som används vid mätningarna.

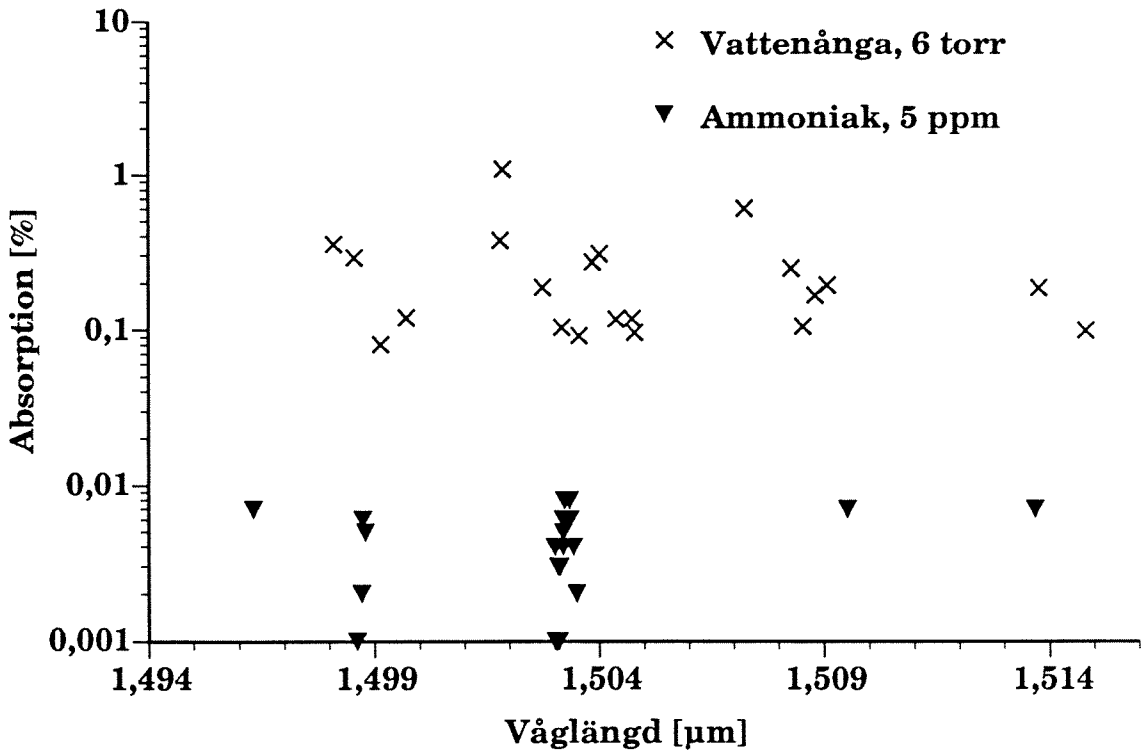


Figur 3.7. Tre absorptionslinjer för H_2O vid ett partialtryck av 6 torr och ett totaltryck av 1 atm. Absorptionslinjen för ammoniak som änvänds är markerad.
Figure 3.7. Three absorption lines for H_2O at a partial pressure of 6 torr and at a total pressure of 1 atm. The used absorption line for ammonia is marked.

Från fig. 3.7 ses att absorptionslinjerna från vattenånga inte överlappar med ammoniakgasens absorptionslinje. Tillsammans med derivativ spektroskopi då endast förändringar i den detekterade signalen utnyttjas kommer inverkan från de omgivande vattenlinjerna att minska ännu mer. Detta gör att man kan mäta ammoniak vid låga koncentrationer utan att vattenånga interfererar och ökar det systematiska felet.

3.5 Absorptionsspektra för NH_3

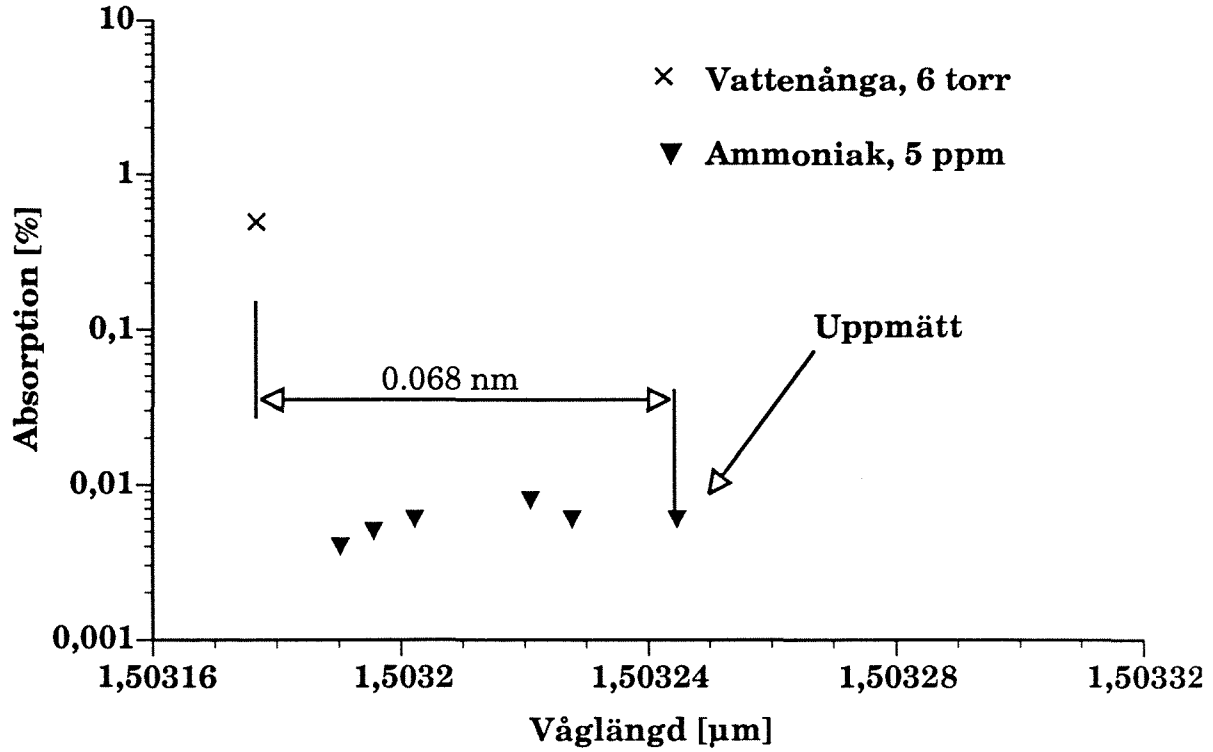
Ammoniak har en särställning bland dessa gaser då den dels har ett intresse som miljöpåverkande gas, men också för att den mättekniskt sett är svår att mäta. Dels för att den är starkt reaktiv och binds lätt till olika typer av material som ofta används för provtagning och dels för att dess absorptionsspektra sammanfaller med detsamma för vattenånga. Vattenångan bidrar dessutom till en starkare absorption än vad ammoniaken gör på grund av den stora mängd vattenånga som ofta är närvarande vid denna typ av mätsituationer. För att erhålla en så hög känslighet som möjligt skall man mäta i våglängdsområdet som visas i fig. 3.6 där absorptionslinjerna finns markerade [6]. I samma figur är också absorptionslinjerna för vattenånga markerade [5]. Absorptionen är beräknad för en vanligt förekommande koncentration av respektive ämne. Den naturliga förekomsten av vattenånga är 6 torr (temperatur = 25 °C, relativ fuktighet = 35%, vid 1 atm), men som det kan finnas betydligt mer av vid NO_x-reduktion. För ammoniak finns ett gränsvärde på 5 ppm varför detta valdes.



Figur 3.6. Absorptionen för vattenånga och ammoniak vid två vanligt förekommande koncentrationer, 6 torr respektive 5 ppm. Mätsträckan är 1 m.
Figure 3.6. Absorption for ammonia and water vapor at a concetration of 6 torr and 5 ppm, respectively. The absorption path-length is 1 m.

Som ses i fig. 3.6 så överstiger absorptionen från vattenångan med mer än två tiopotenser absorptionen från ammoniaken. Detta resulterar i att mätningar med lampa är mycket svårt då det inte går att mäta inom ett så smalt spektralt område som krävs.

För att få en bättre uppfattning av hur absorptionslinjerna förhåller sig till varandra expanderas figuren i våglängd vilket resulterar i fig. 3.7.

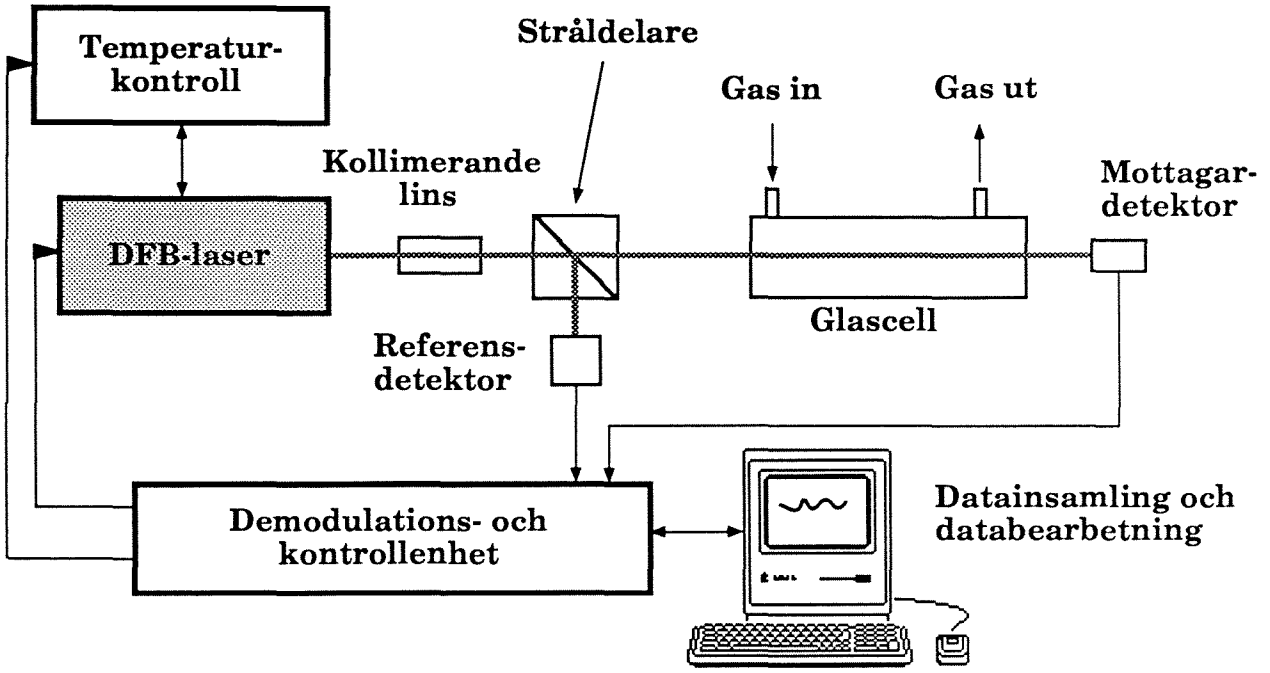


Figur 3.7. Absorptionslinjer för vattenånga och ammoniak med en expanderad våglängdsskala. Samma data som i fig. 3.6.
Figure 3.7. Absorption lines for water vapor and ammonia with an expanded wavelength axis. Same parameters have been used for the calculation as in fig. 3.6.

I denna figur ses tydligt att genom att använda en mycket smalbandig ljuskälla som en laser kan man välja ut den ammoniaklinje som ligger så långt ifrån en vattenlinje som möjligt. För mätningarna valdes absorptionslinjen för ammoniak vid 1.503244 µm.

4. Experimentuppställning

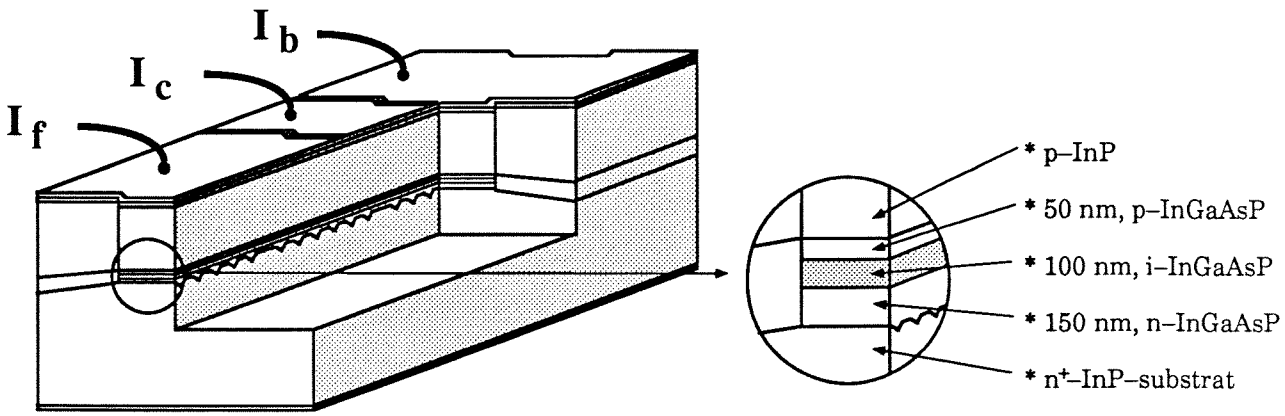
Figur 4.1 visar ett blockdiagram över experimentuppställningen för mätning av ammoniak med diodlaser. Ljuskällan är en 3-segments DFB (Distributed FeedBack) laser i materialet InGaAsP tillverkad på Institutet för Mikroelektronik i Stockholm. Lasern har en centervåglängd på 1.503 μm. Lasern är monterad på en termo-elektrisk kylare för att möjliggöra grovinställning av våglängden. Till laserns injektionsström summeras en växelström med frekvensen f. Genom att variera DC-strömmen lägger man laserns våglängd så att den sammanfaller med absorptionslinjens topp. Laserljusets våglängd kommer att variera med växelströmmens frekvens f runt ett mittläge bestämt av DC-strömmen.



Figur 4.1. Experimentuppställning för mätning av ammoniak.
figure 4.1. Experimental setup for measurements of ammonia.

Laserljuset kollimeras med ett mikroskopobjektiv och delas upp via en stråldelare i två grenar till en referens- och en mätstråle. Mätstrålen passerar genom en gascell vilken innehåller ammoniakgasen. Därefter detekteras laserljuset, demoduleras på frekvensen 2·f och den resulterande signalen lagras i en dator för senare bearbetning. Signalen från refernsdetektorn används för att kompensera för effektvariationer i laserljuset och subtraheras från mätsignalen före demodulationen. Om ljuskällan moduleras med frekvensen f och signalen från detektorn demoduleras med frekvensen 2·f erhålles en signal vars maximum sammanfaller med absorptionslinjens maximum och är proportionell mot gaskoncentrationen. Lägger vi till en extra rampsignal så kan formen på den detekterade signalen som funktion av våglängd registreras.

Ljuskällan är en 3-segments DFB (Distributed FeedBack) laser i materialet InGaAsP tillverkad på Institutet för Mikroelektronik i Stockholm. Lasern har en centervåglängd på 1.503 µm. Figur 4.2 visar schematiskt laserns uppbyggnad.



Figur 4.2. Schematisk uppbyggnad av en 3-segments DFB-laser med respektive segment och injektionsström markerad.
Figure 4.2. Blockdiagram of a 3-segment DFB-laser with its segment and injection current marked.

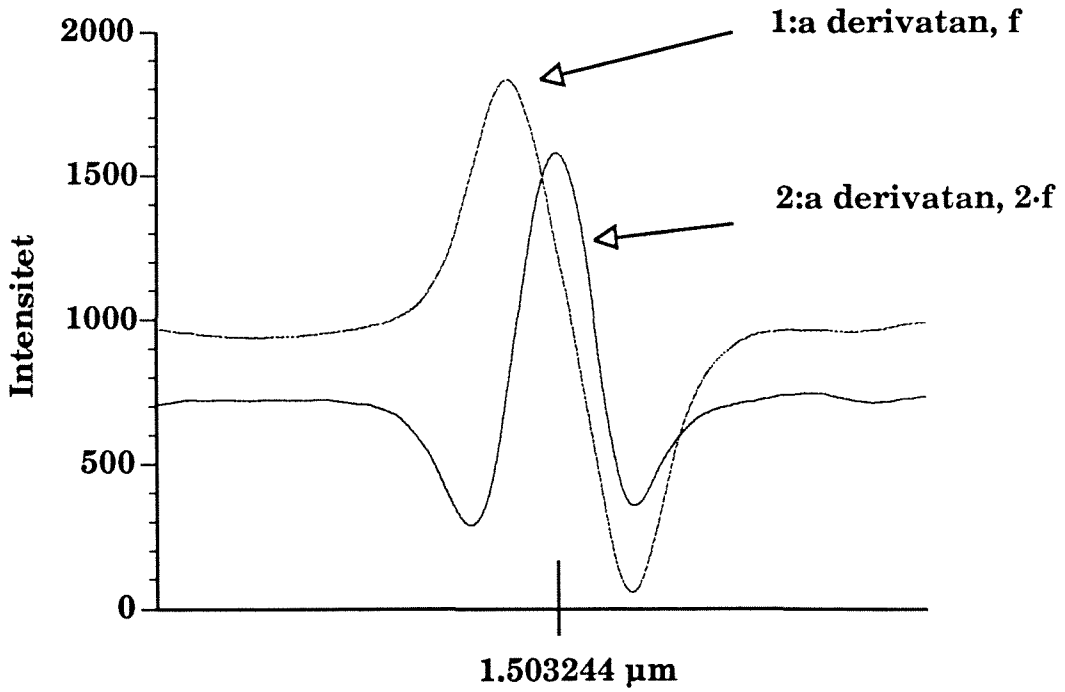
Lasern består av tre separata segment där man individuellt kan styra injektionsströmmen. Två segment, det främre och det i centrum, används i samverkan för att lasern skall gå stabilt på endast en våglängd. Det bakre segmentet används för att fininställa våglängden från lasern.

5. Mätningar och resultat

Alla mätningar med diodlaser har utförts för ammoniak då detta var det mest intressanta scenario vilket krävde mest av ingående komponenter och som skulle ge mest information om användbarhet mm. För dessa mätningar ingår följande moment:

* informationssökning i databaser för data för ammoniak och vattenånga.
* beräkningar av absorptionsdata.
* beräkningar av optimalt våglängdsval för ammoniak för att undvika interferenser från vattenånga, men med en bibehållen hög känslighet för ammoniak.
* tillverkning av diodlaser för att passa vald våglängd.
* systemimplementering.
* mätningar för verifiering av teoretiska beräkningar och systemkoncenpt.
* utvärdering av diodlaserns egenskaper för spektroskopiska applikationer.
* beräkningar av känsligheter mm.

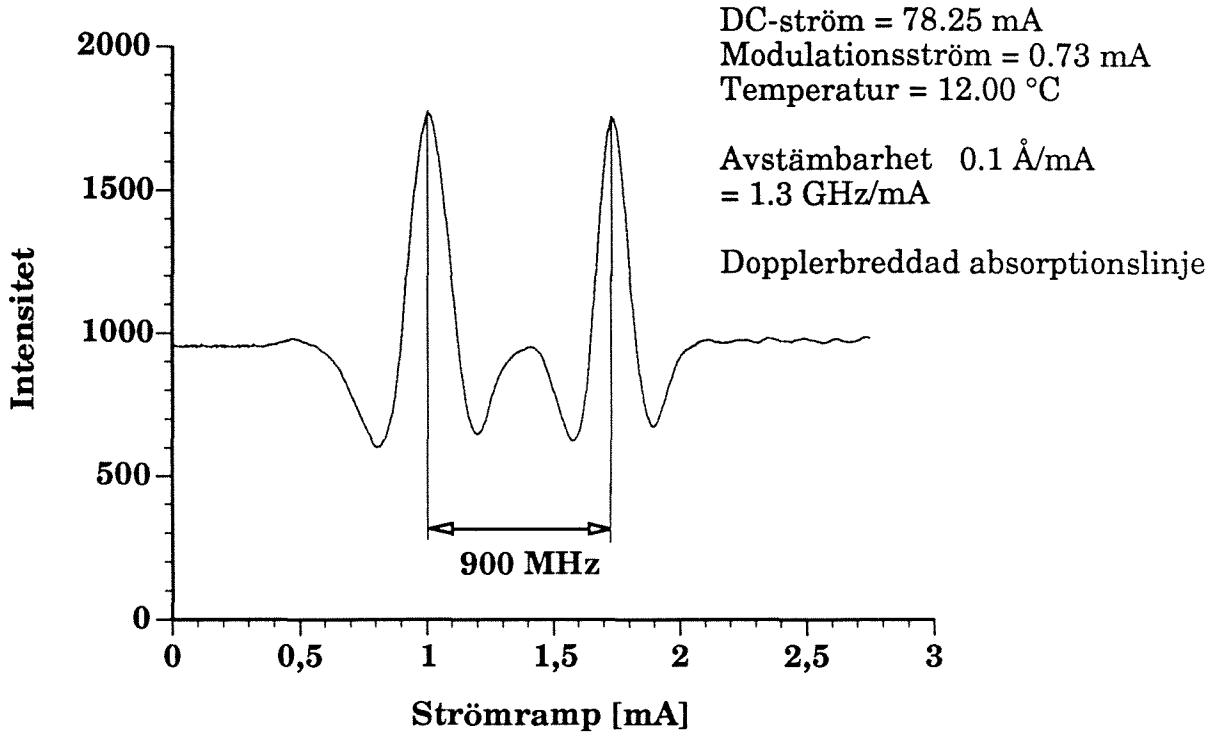
Genom att addera till en extra rampsignal till DC-strömmen till lasern så kan formen på den detekterade signalen som funktion av våglängd registreras. För mätningarna valdes absorptionslinjen för ammoniak vid 1.503244 µm. Figur 5.1 visar signalen från mottagardetektorn demodulerad vid två frekvenser, f och 2 · f. motsvarande 1:a och 2:a derivatan av absorptionslinjen centrerad runt 1.503244 µm. Här är partialtrycket av ammoniak cirka 10 mbar (10 000 ppm) i 1 atm.



Figur 5.1. Första och andra derivata av en absorptionslinje i ammoniak. Partialtrycket för ammoniak är 10 mbar i ett totaltryck av 1 atm.
Figure 5.1. First and second derivative of an ammonia absorption line. The ammonia pressure is 10 mbar in an atmosphere of 1 atm.

Från fig. 5.1 ser man att lasern lasrar i endast en mod, har en mycket smal linjebredd och är stabil med låg temperaturdrift. Från dessa kurvor kan man också beräkna känsligheten eller minsta detekterbara koncentrationen för ammoniak till 0.5 ppm på en mätsträcka av 1 m. Detta är ett mycket lovande resultat. Undersökning av linearitet med mera utfördes i ett tidigare projekt [1].

För att ytterligare undersöka laserns egenskaper för att utnyttjas i ett system och för att studera ammoniakgasen mer i detalj minskades totaltrycket i gascellen till att bara innehålla ammoniak till ett tryck av approximativt 400 ppm. Vid detta tryck blir absorptionslinjerna mycket smala och höga vilket innebar att en ammoniak-dublett kan upplösas vid 1.503357 µm. Vetenskapligt är detta av stort intresse då detta aldrig tidigare observerats. Figur 5.2 visar resultatet.



Figur 5.2. Andra derivata av en ammoniak-dublett vid 1.503357 µm vid ett totaltryck av approximativt 400 ppm ammoniak. Absorptionslinjen har nu en Gaussisk profil på grund av det låga trycket.
Figure 5.2. Second derivative of an ammonia doublet at 1.503357 µm at a total pressure of approximately 400 ppm. The absorption lines have a Gaussian profile due to the Doppler limited pressure region.

På grund av det låga trycket övergår formen på absorptionslinjen från en Lorentzform till en Gaussform. Bredden på absorptionslinjen beräknas från figuren till 400 MHz motsvarande 0.013 cm^{-1} vilket överenstämmer med teoretiska beräkningar. Resultaten visar en mycket bra laser och att den med marginal kan användas i ett system för gasanalys.

För mätningar av NO, NO_2, SO_2, och H_2O utförs dessa på samma sätt som för NH_3. Det är ingen skillnad i mätprincip utan skillnaden föreligger i att linjestyrkan S för respektive gasmolekyl varierar vilket leder till att känsligheten och minsta detekterbara koncentration för respektive gas varierar. Den optimala våglängden för respektive gas för att undvika interferenser från andra gaser med bibehållen hög känslighet varierar naturligtvis också.

För gaserna NO, NO_2 och SO_2 är det svårt att beräkna känsligheten med någon större noggrannhet då linjestyrkan S är svår att ta fram från ett FTIR spektra. Däremot för H_2O och NH_3 finns linjestyrkor så att beräkningar kan utföras. I tabell 1 finns gaserna tabellerade med respektive våglängd och känslighet.

Tabell 1. Våglängds- och känslighetsdata för respektive gas.
Table 1. Wavelength and sensitivity data for each gas.

Gas Gas	Våglängd Wavelength [μm]	Känslighet Sensitivity mätsträcka = 1 m path-length = 1m [mg/m^3 / ppm]
NO	0.746 1.425	est. 20 / 25 est. 50 / 40
NO_2	0.792	20 / 40
SO_2	2.462	–
H_2O	1.365	0.2 / 0.15
NH_3	1.5033	0.5 / 0.4

Känslighetsdata för NO är uppskattad från FTIR-spektra, men bör också mätas upp med laser för att erhålla ett relevant resultat. Enligt mätningarna med FTIR har SO_2 inga absorptionslinjer inom det aktuella våglängdsområdet. SO_2 visar starka absorptionsband runt 2.5 μm vilket gör det möjligt att även absorptionslinjer runt ≈ 1.25 μm bör kunna finnas, vilket dock inte mätningarna visar. Orsaken till detta är inte känd.

Genom att bland annat öka mätsträckan kan känsligheten ökas, men i ett praktiskt system kommer dock detektionsgränserna att sättas av den minsta detekterbara absorptionsförändringen vilken i sin tur bestämms av fluktuationer i den mottagna signalen förorsakade av optiska interferenseffekter. Exempelvis är den minsta detekterbara absorptionsförändringen oberoende av mätsträckans längd [7].

Resultaten visar att mätprincipen tillsammans med diodlaser kan användas för att bestämma koncentrationen av NH_3. För bestämning av koncentrationen av andra gaser ger experimentsystemet en mycket god uppfattning om vilka detektionsnivåer som kan förväntas och med vilken noggrannhet koncentrationen kan mätas.

6. Slutsatser

En studie har utförts om möjligheten till att med diodlaser mäta gaserna NO, NO_2, SO_2, H_2O och NH_3. Studien innehåller en kortfattad teoretisk beskrivning av mätmetoden där bland annat modulations och detektionsprincipen beskrivs. I studien har spektrala data för gaserna tagits fram med en FTIR-spektrometer och från informationssökning i databaser i våglängdsområdet 0.7–1.7 μm. Slutligen har också ett diodlasersystem använts för att bestämma känslighetsdata för NH_3 och för att undersöka interferenser främst från vattenånga. I systemet utnyttjades en specialtillverkad diodlaser med en våglängd avpassad för NH_3 som är tillverkad på Institutet för Mikroelektronik i Stockholm.

Resultatet från mätningarna med FTIR spektrometern och från informationssökning i databaser visar att gaserna NO, NO_2, H_2O och NH_3 har absorptionsband inom våglängdsområdet 0.7–1.7 μm. Gasen SO_2 visar absorptionsband runt 2.5 μm vilket gör att det inte i dagsläget går att mäta med diodlaser.

Minsta detekterbara koncentrationen, känsligheten, för respektive gas har uppskattats från tidigare erfarenheter av vilka känsligheter som kan uppnås i ett diodlasersystem för gasanalys utom för ammoniak där den mätts upp. Minsta detekterbara koncentrationen för NO ≈ 20 ppm, NO_2 ≈ 25 ppm, H_2O ≈ 0.2 ppm och för NH_3 ≈ 0.5 ppm för en mätsträcka på 1 m.

För NH_3 har även interferenseffekter från vattenånga undersökts då dessa två molekyler har överlappande absorptionsband. Lasern emitterar ljus inom ett mycket smalt våglängdsintervall vilket är cirka 1000 gånger smalare än en absorptionslinje. På grund av denna egenskap hos lasern tillsammans med derivativ detektion kan man välja ut en absorptionslinje för NH_3 vid en sådan våglängd där inte vattenånga interfererar med mätningen, även vid höga koncetrationer av H_2O.

Genom mätningarna med en specialtillverkad laser från Institutet för Mikroelektronik i Stockholm visas också att man på hemmaplan kan tillverka våglängdsspecifika lasrar avsedda för gasanalys med ett mycket bra resultat.

Tekniken att med diodlaser utföra gasanalys on-line och in-situ är idag ett större projekt där ingående parter är Institutionen för Optoelektronik på Chalmers, Institutet för Mikroelektronik i Stockholm (IM), Styrelsen för Teknisk Utvecking och Saab Missiles AB. Verksamheten på Optoelektronik är forskningsinriktad mot nya mätkoncept, tekniker och lasrar och är STU-finansierad. Verksamheten på IM är en blandning av forskning och utveckling. Saab Missiles AB är en industriell part i ett forskningssamarbete.

Detta projekt har finansierats av Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning. Samtidigt går ett tack till Dr. S. Lundqvist, Dr. T. Andersson och Dr. R. Tell för värdefulla diskussioner och kommentarer.

Referenser

1. H. Ahlberg, " Diodlaser-system för kontinuerlig emissionsmätning av gasformiga förbränningsprodukter," VärmeForsk rapport no. 350.

2. H. Ahlberg, B. Broberg, and S. Höjer, "Evaluation of DFB lasers for spectroscopic applications," Technical Report no. 91266, Department of Optoelectronics and Electrical Measurements, Chalmers University of Technology, 1991.

3. Bio-Rad, Digilab Division, 237 Putnam Avenue, Cambrige, MA 02139, USA.

4. Bruker SpectroSpin, Vikingerstr. 13, D–7500 Karlsruhe 21, Tyskland.

5. J-H. Park, "Atlas of absorption lines from 0 to 17900 cm^{-1}, " NASA report 1084, 1981.

6. M. Ohtsu, H. Kotani, and H. Tagawa, "Spectral measurements of NH_3 and H_2O for pollutant gas monitoring by 1.5 μm InGaAsP/InP lasers," Applied Optics, vol. 22, p. 1553, 1983.

7. D. T. Cassidy, "Trace gas detection using 1.3-μm InGaAsP diode laser transmitter modules," Applied Optics, vol. 27, p. 610, 1988.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Kraftverksföreningens utvecklingsstiftelse, VAST
- Statens Vattenfallsverk
- Studsvik Energiteknik AB
- Svenska Cellulosa- och Pappersbruksföreningen/Ångpanneföreningen
- Svenska Gasföreningen
- Svenska Värmeverksföreningen
- Tillverkande Industri

Värmeforsk samarbetar med Statens Råd för Byggnadsforskning (BFR), Statens Energiverk och Styrelsen för Teknisk Utveckling.

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6495 · 113 82 STOCKHOLM · TEL: 08 / 34 09 80