

Zaawansowane metody detekcji w wybranych technikach laserowej spektroskopii absorpcyjnej

Streszczenie. W artykule przedstawiono opis wybranych metod detekcji i przetwarzania sygnałów stosowanych w układach laserowej spektroskopii absorpcyjnej. Przeprowadzono analizę czynników mających istotny wpływ na limit detekcji. Opisano główne źródła szumów oraz techniki umożliwiające minimalizację ich wpływu. Szczególną uwagę zwrócono na układy spektroskopii absorpcyjnej z modulacją promieniowania oraz z wykorzystaniem wnęk optycznych. Przedstawiono także wyniki badań układu spektroskopii strat we wnęcie optycznej z wykorzystaniem techniki uśredniania liniowego.

Abstract. The article presents a description of selected detection methods and signal processing systems used in laser absorption spectroscopy. An analysis of the factors that have a significant impact on the detection limit is performed. There are also described the main noise sources and some techniques to minimize their impact. Particular attention is paid to the absorption spectroscopy using laser beam modulation or optical cavities. In conclusion, the investigation results of cavity enhanced absorption spectroscopy setup with data linear averaging is presented. (*Advanced methods of detection and signal processing in laser absorption spectroscopy*).

Słowa kluczowe: laserowa spektroskopia absorpcyjna, zaawansowane metody detekcji, detekcja fazoczuła, limit detekcji.

Keywords: laser absorption spectroscopy, advanced detection methods, phase-sensitive detection, Lock-In, detection limit.

doi:10.12915/pe.2014.09.21

Wprowadzenie

W wyniku oddziaływania fotonu z ośrodkiem gazowym może zachodzić zjawisko absorpcji, emisji i rozproszenia. W technikach transmisyjnych mierzone jest natężenie promieniowania po przejściu przez badaną próbkę. Jego wartość można określić na podstawie prawa Lamberta - Beera

$$(1) \quad I(\lambda) = I_0 \exp[-\sigma(\lambda)nL] = I_0 \exp[-\alpha(\lambda)],$$

gdzie I_0 jest natężeniem promieniowania docierającego do medium, n jest stężeniem badanej próbki, σ – przekrojem czynnym na absorpcję, L jest długością ścieżki optycznej jaką pokonuje promieniowanie między źródłem a detektorem, zaś α – współczynnikiem absorpcji.

Granica detekcji (ang. *detection limit*) jest określona dokładnością wyznaczenia małych zmian natężenia promieniowania laserowego

$$(2) \quad DL = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0}.$$

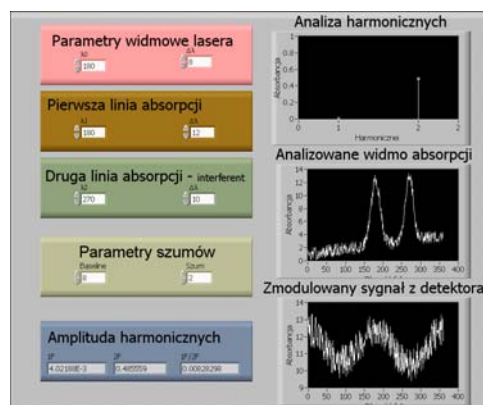
Dla małych wartości ΔI , dokładność pomiaru różnicowego maleje. Żeby uzyskać dużą czułość takiego systemu należy zwiększyć długość drogi optycznej, dokonać selekcji linii absorpcyjnej charakteryzującej się większą wartością przekroju czynnego na absorpcję, oraz dokonać minimalizacji poszczególnych źródeł szumowych [1]. Ich rodzaj i wartość są ściśle skorelowane z właściwościami zastosowanego źródła promieniowania (lasera), detektora, jak również innych elementów układu przetwarzania sygnału. Sposoby zwiększenia długości drogi optycznej zostały opisane w wielu pracach [2].

W układzie detekcji bezpośredniej, przy krótkiej drodze optycznej, uzyskuje się limit detekcji rzędu 10^{-2} - 10^{-4} . Dalszy wzrost stosunku sygnału do szumu na wyjściu układu przetwarzania sygnału jest możliwy w wyniku zastosowania odpowiednich technik modulacji i demodulacji sygnału, oraz zaawansowanych metod detekcji promieniowania optycznego.

Analiza wybranych metod detekcji w układach spektroskopowych z modulacją widma

Spektroskopia z modulacją długości fali (WMS) jest najczęściej stosowaną techniką, w której widmo promieniowania lasera jest modulowane poprzez zmiany wartości prądu. Porównując tę technikę z metodą polegającą na modulacji częstotliwości (FMS), można

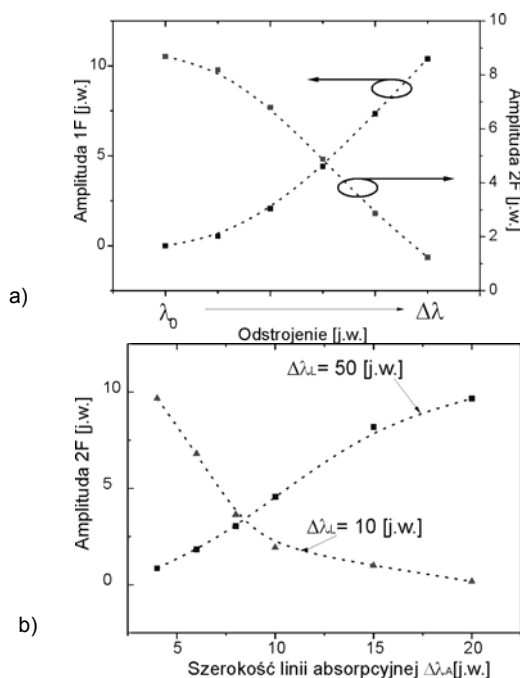
stwierdzić, że zastosowana częstotliwość modulacji jest znacznie mniejsza (np. 30 kHz) od szerokości linii dla modulacji FMS [3, 4]. Dla techniki FMS, częstotliwość ta jest na poziomie kilkuset MHz (np. 500 MHz). Sygnał wyjściowy otrzymany z układu pomiarowego jest przetwarzany w *układzie detekcji fazoczułej*. Określenie jego amplitudy odbywa się w wyniku demodulacji sygnału o częstotliwości modulacyjnej (*detekcja 1F*), lub też jego harmonicznych (*detekcja 2F*). Główna zaleta tej techniki polega na tym, że na wyjściu układu detekcyjnego otrzymuje się sygnał, którego amplituda jest wprost proporcjonalna do stężenia badanej substancji. W porównaniu z klasycznymi układami spektroskopii absorpcyjnej, nie występuje konieczność rejestracji bardzo małych zmian sygnału ΔI (wywołanych absorpcją) w odniesieniu do dużej amplitudy sygnału wejściowego I_0 . Ponadto, umożliwia wykrycie sygnałów w zakresie częstotliwości wyższych, przy którym wpływ szumów lasera, stanowiący główny czynnik ograniczający limit detekcji, jest w znacznym stopniu zmniejszony.



Rys. 1. Okno panelu symulatora układu detekcji WMS

Aby przeanalizować efektywność zastosowania *detekcji 2F* w układach spektroskopii WMS opracowano program symulacyjny (platforma LabVIEW). Program ten umożliwia m.in. zdefiniowanie rodzaju kształtu linii absorpcyjnej, dodanie szumu białego z uwzględnieniem jego parametrów, tworzenie dodatkowych linii, które mogą symulować pojawienie się interferentów. Na rysunku 1 przedstawiono okno panelu użytkownika tego programu.

Przeprowadzono analizy wpływu parametrów modulacji długości fali i kształtu widma absorpcji na amplitudę poszczególnych harmonicznych. Na rysunku 2a przedstawiono przykładowe charakterystyki wpływu odstroięcia linii laserowej $\Delta\lambda$ od długości fali λ_0 przy której występuje maksymalna wartość absorpcji. Można zauważyć, że wzrost wartości odstroięcia powoduje gwałtowny spadek wartości amplitudy harmonicznej 2F oraz wzrost składowej modulującej 1F. Dynamika zmian tych amplitud ściśle zależy od kształtu linii absorpcyjnej. Węższa linia powoduje zwiększenie tej dynamiki. Zatem w drugim etapie symulacji przeanalizowano wpływ szerokości linii absorpcyjnej $\Delta\lambda_A$ i laserowej $\Delta\lambda_L$ (rys. 2b) na amplitudę drugiej harmonicznej. Amplituda sygnału 2F w znacznym stopniu zależy od stosunku szerokości linii $\Delta\lambda_A/\Delta\lambda_L$. Gdy stosunek ten przyjmuje dużą wartość, wówczas otrzymuje się małe wartości 2F. Natomiast jeśli mamy do czynienia z szeroką linią laserową względem linii absorpcyjnej, otrzymuje się znaczne pogorszenie właściwości detekcyjnych.



Rys.2. Charakterystyki wpływu szerokości linii absorpcyjnej i laserowej (a) oraz odstroięcia (b) na amplitudę poszczególnych harmonicznych w układach WMS

Przeprowadzone symulacje pokazały, że:

- zastosowanie modulacji znacznie zwiększa czułość układu WMS w wyniku zmniejszenia wpływu szumów niskoczęstotliwościowych (typu $1/f$),
- detekcja fazoczuła znacznie ogranicza pasmo sygnałowe niezależnie od wykorzystywanego zakresu częstotliwości, przez co zmniejsza udział szumów w sygnale wyjściowym,
- sygnał 2F jest efektywnym dyskriminatorem sygnałów tła odpowiadających szerokim liniom absorpcyjnym.

Analiza przykładowych metod detekcji w układach spektroskopowych z wnękami optycznymi

W standardowych układach CRDS, widmo absorpcji jest rejestrowane poprzez pomiar zmian dobroci wnęki rezonansowej wypełnionej badaną substancją. Czułość tej metody jest zależna od wartości i stabilności wartości stosunku mocy sygnału do mocy szumu odniesionych do stałej zaniku sygnału optycznego we wnęcie. W najprostszym ujęciu, czułość zależy od dokładności wyznaczenia tego parametru czasowego [5].

Najczęściej, w celu zwiększenia czułości, stosuje się

cyfrowe uśrednianie pomiarów. Dla szumów o rozkładzie Gaussa, nie powinno być w zasadzie żadnej różnicy czy uśrednianie dotyczy rejestrowanych przebiegów, a następnie wyznaczenia czasu zaniku, czy też obliczenia czasu zaniku dla każdego przebiegu i kolejno wyznaczenia wartości średniej. Czas zaniku może być wyznaczony poprzez procedurę *aproksymacji sygnału z uwzględnieniem metody najmniejszych kwadratów*.

Innym sposobem określenia czasu zaniku przebiegu (wielu przebiegów) jest zastosowanie transformaty Fouriera. Jeśli punkty pomiarowe są równo oddalone w czasie wykorzystuje się tzw. *szybką transformatę Fouriera* ozn. *FFT*. Takie rozwiązanie może być skutecznie zaimplementowane do szybkich analiz danych z systemu CRDS.

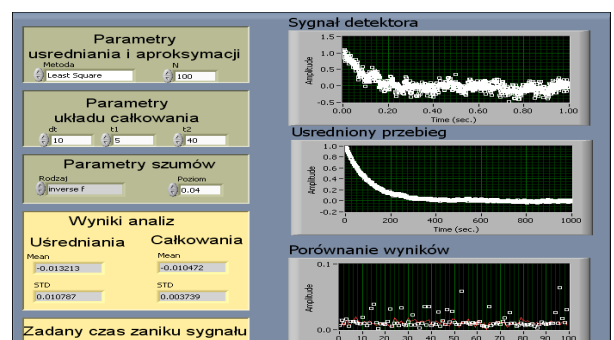
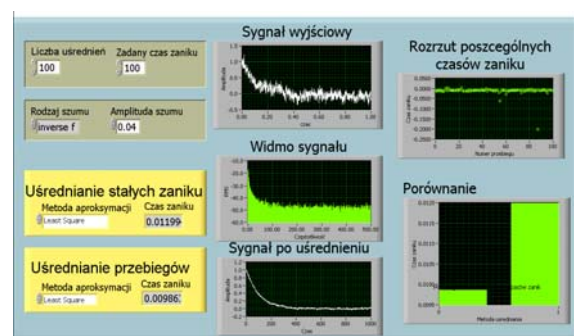
Ostatnia stosowana technika aproksymacji przebiegu eksponencjalnego opiera się na *metodzie kolejnego całkowania* [2]. Korzystając z faktu, że całka z eksponencjalnej funkcji jest nadal funkcją eksponencjalną, problem aproksymacji staje się problemem regresji liniowej.

Istnieje również kilka analogowych metod wyznaczenia czasu zaniku sygnału we wnęcie. Do jednych z najstarszych zalicza się *detekcję fazoczułą*. Stosuje się w niej modulowane promieniowanie (z częstotliwością f), które na wyjściu wnęki jest zdemodulowane przy użyciu analizatora wektorowego. Otrzymuje się dwie składowe (jedną zgodną z fazą – ozn. X i drugą w tzw. przeciwfazie ozn. Y). Na ich podstawie określa się przesunięcie fazy: $tg(\theta) = Y/X$. Czas zaniku jest następnie wyznaczony ze wzoru [5]

$$(3) \quad tg(\theta) = f \tau.$$

Alternatywną analogową metodą wyznaczania czasu zaniku zaproponowano w układzie detekcji z synchronicznym całkowaniem. Wykorzystano w niej dwa układy, w których proces całkowania odbywa się w dwóch punktach przebiegu, w których jest rejestrowany sygnał na wyjściu wnęki w odstępie czasu δt . Otrzymuje się dwie wartości sygnałów $Z1$ oraz $Z2$, na podstawie których wyznacza się wartość czasu zaniku sygnału zgodnie ze wzorem [5]

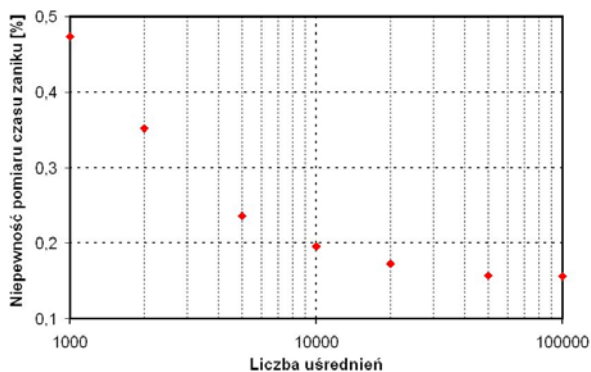
$$(4) \quad \tau = \frac{-\ln(Z_2 / Z_1)}{\delta t}.$$



Rys.3. Panel symulatora realizujący technikę uśredniania (a) oraz synchronicznego całkowania (b)

W celu przeprowadzenia analizy przykładowych metod detekcji w układach CRDS opracowano specjalny symulator. Realizuje on dwie zasadnicze operacje związane z uśrednianiem i aproksymacją oraz z synchronicznym całkowaniem. Na rysunku 3 przedstawiono panele czołowe tych symulatorów. Przeprowadzono analizy dwóch technik wyznaczenia wartości czasu zaniku na właściwości systemu detekcyjnego. Zaobserwowano m.in., że procedura opierająca się wyznaczaniu wartości czasów zaniku dla poszczególnych przebiegów wymaga dłuższego czasu. Mimo tego, ma ona jednak pewną zaletę. W trakcie symulacji z uwzględnieniem pewnych źródeł szumów zaobserwowano, że istnieje zawsze pewna liczba przebiegów, która znacznie odbiega od przyjętej średniej. Generuje ona błędne oszacowanie czasów zaniku, które w znaczący sposób może modyfikować rozkład wszystkich wyników. Dlatego też, w celu zwiększenia dokładności pomiarów można stosować dodatkowe procedury, które umożliwiają wstępną weryfikację wartości poszczególnych czasów zaniku, a następnie ich uśrednienie. Oczywiście głównym tutaj ograniczeniem będzie czas pomiaru.

Analiza właściwości techniki z wykorzystaniem układów całkujących polega na porównaniu wyników z danymi otrzymanymi w procedurze uśredniania przebiegów. Na jej podstawie stwierdzono, że dla szumów opisanych rozkładem Gaussa uzyskuje się zbliżone wartości. Jednak dla szumów typu $1/f$, można przyjąć, że bardziej skutecznym narzędziem jest zastosowanie układów całkujących. Na uwagę zasługuje fakt, że przeprowadzone symulacje wykorzystują dane cyfrowe zatem nie odzwierciedlają one w rzeczywistości możliwości analogowych urządzeń pomiarowych (całkujących). W praktyce, zastosowanie odpowiednio zaprojektowanego dwukanałowego układu z synchronicznym całkowaniem znacznie zwiększy możliwości systemu detekcyjnego pod względem czułości, jak również czasu i wymagań dotyczących zastosowanej platformy obliczeniowej.



Rys. 4. Zależność niepewności pomiaru czasu zaniku od liczby uśrednień [6]

Badania własne

W Zespole Detekcji Sygnałów Optycznych IOE WAT został opracowany układ spektroskopii laserowej działający w oparciu o metodę analizy strat we wnętrzu optycznej (CEAS). W celu zmniejszenia poziomu szumów przeprowadzono optymalizację konstrukcji fotoodbiornika i dopasowano pasmo detekcji do parametrów rejestrowanych sygnałów. Dalsze zwiększenie czułości układu osiągnięto poprzez zastosowanie układu detekcji z liniowym uśrednianiem rejestrowanych przebiegów. Procedura ta została zaimplementowana w układzie przetwarzania sygnałów. Uzyskano znaczne zwiększenie stosunku mocy sygnału do mocy szumu co przełożyło się bezpośrednio do osiągnięcia niepewności pomiaru czasu zaniku do wartości 0,5% (dla 1000 liczby uśrednień – rys. 4). W takiej konfiguracji, limit detekcji układu osiągnął poziom $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono analizę wybranych zaawansowanych metod detekcji i przetwarzania sygnałów, które umożliwiają zwiększenie czułości układów laserowej spektroskopii absorpcyjnej. Dobór tych metod uzależniony jest w głównej mierze od specyfiki mierzonych sygnałów, które są „markerem” obecności danych absorberów. Dla układów spektroskopowych, w których wykorzystuje się bezpośrednio pomiar zmian mocy promieniowania wynikający z absorpcji, istotne znaczenie ma obniżenie amplitudy szumów.

Efekt ten można uzyskać poprzez zastosowanie detekcji fazoczułej z wykorzystaniem harmonicznej 2F. Ponadto, amplituda sygnału 2F odzwierciedla kształt linii widmowych. Dla „wąskich” linii otrzymuje się znacznie większe wartości. Jednak należy zaznaczyć, że technika ta nie może być stosowana do wykrywania szerokich linii widmowych np. linii odpowiadających molekułom o dużej liczbie atomowej. Duża czułość detekcji 2F narzuca konieczność stabilizacji warunków pomiarowych np. temperatury, ciśnienia. Poszerzenie linii może być interpretowane jako zmiana koncentracji mierzonej substancji.

Natomiast dla układów, w których poziom absorpcji określa się na podstawie innego charakterystycznego parametru np. czasu zaniku promieniowania we wnętrzu optycznej, czułość uzależniona jest od dokładności jego wyznaczenia. Dla tej techniki można zastosować zarówno metody wykorzystujące sygnały analogowe np. układ z synchronicznym całkowaniem, jak również dyskretne np. operacje uśredniania, aproksymacji (dopasowania). Przeprowadzone analizy wykazały, że dla układu CRDS zastosowanie uśredniania przebiegów, jak i całkowania powoduje zwiększenie jego limitu detekcji. Wybór konkretnego rozwiązania jest w tym wypadku uzależniony od wymogów użytkowych (np. częstotliwości pomiarów), jak i zaawansowania posiadanej platformy sprzętowej.

Wyniki badań osiągnięto w ramach projektu badań stosowanych ID, „Sensormed” i „EDEN” finansowanych z budżetu Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w latach 2012-2015.

LITERATURA

- [1] Cui X., Lengignon Ch. et al., Photonic sensing of the atmosphere by absorption spectroscopy, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 113, (2012), 1300-1316
- [2] Wojtas J., Bielecki Z., Stacewicz T., Mikołajczyk J., Nowakowski M., Ultrasensitive laser spectroscopy for breath analysis, *Opto-Electronics Review*, March 2012, Volume 20, Issue 1, 26-39
- [3] Rieker G.B., Jeffries J.B., Hanson R.K., Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments, *Applied Optics*, (2009);48:5546-60
- [4] Bomse D.S., Stanton A.C., Silver J.A., Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead salt diode laser. *Applied Optics* (1992);31:718-31
- [5] Lehmann K.K., Huang H., Optimal Signal Processing in Cavity Ring-Down Spectroscopy, *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, red. J. Laane 2009, roz. 8
- [6] Wojtas J., Detection of Optical Radiation in NOx Optoelectronic Sensors Employing Cavity Enhanced absorption Spectroscopy, ISBN: 978-953-307-576-1, InTech, DOI: 10.5772/19201

Autor: dr inż. Janusz Mikołajczyk, Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Optoelektroniki, ul. S.Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, E-mail: jmikołajczyk@wat.edu.pl