

## МОНИТОРИНГ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОЗДУХА ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ И МЕЖПЛАНЕТНЫХ КОСМИЧЕСКИХ ПОЛЕТАХ: ПРОБЛЕМЫ, ПОДХОДЫ, РЕШЕНИЯ

© 2019 г. Ш. Ш. Набиев<sup>1\*</sup>, Г. Ю. Григорьев<sup>1</sup>, А. С. Лагутин<sup>1</sup>, Л. А. Палкина<sup>1</sup>, А. А. Васильев<sup>1</sup>,  
Л. Н. Мухамедиева<sup>2</sup>, А. А. Пахомова<sup>2</sup>, Г. В. Голубков<sup>1,3</sup>, С. В. Малашевич<sup>4</sup>,  
В. М. Семёнов<sup>4</sup>, Д. Б. Ставровский<sup>1,5</sup>, С. В. Иванов<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт медико-биологических проблем Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>4</sup>Московский физико-технический институт (Государственный университет), Москва, Россия

<sup>5</sup>Институт общей физики им А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>6</sup>Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”

Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: Nabiev\_SS@nrcki.ru

Поступила в редакцию 15.02.2019;

после доработки 14.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Предложены и обоснованы концептуальные положения и стратегические аспекты мониторинга химического состава атмосферы пилотируемых космических аппаратов и орбитальных станций, которые могут быть использованы при осуществлении длительных и межпланетных полетов. Сформулированы основные факторы риска изменения состава атмосферы при межпланетных космических полетах. Проведена критическая оценка уровня имеющихся на сегодняшний день достижений в области мониторинга, что позволило обосновать выбор направлений для новых отечественных разработок. Описан перспективный вариант аналитического комплекса для оперативного контроля качества воздуха на пилотируемых космических аппаратах и орбитальных станциях, учитывающий основные факторы риска. Для обеспечения частичного перекрытия номенклатуры детектируемых веществ по особо важным (критичным) соединениям предложено одновременное использование нескольких методов газового анализа, основанных на различных физических принципах. Сделан вывод, что внедрение такой системы мониторинга позволит анализировать широкий спектр веществ в полном объеме и обеспечит оперативный анализ качества воздуха на пилотируемых космических аппаратах и орбитальных станциях не только в штатных, но и в нештатных (аварийных) ситуациях.

**Ключевые слова:** пилотируемые космические аппараты, орбитальные станции, токсичность, мониторинг состава атмосферы, летучие органические соединения, газоанализатор, линия поглощения, лазеры, многоходовая кювета, спектральное разрешение.

**DOI:** 10.1134/S0207401X19070124

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в соответствии со стратегией развития космической деятельности России особое внимание стало уделяться вопросам освоения новых областей космического пространства — окололунного и Луны [1]. В рамках решения поставленных задач предусматриваются следующие этапы развития космонавтики:

— продолжение эксплуатации международной космической станции (МКС), ввод в состав российского сегмента многофункционального лабораторного модуля и нескольких специализиро-

ванных модулей для решения задач в удаленном околоземном пространстве;

— проведение летных испытаний кораблей нового поколения, отработка технологий полетов к Луне и технологических заделов реализации таких полетов;

— разработка ряда элементов лунной инфраструктуры: модулей базы, посадочного корабля для доставки грузов, межорбитального буксира, обслуживание и ремонт космических аппаратов на околоземных орбитах и др.

В связи с этим разработка медико-технических требований к системам жизнеобеспечения перспективных пилотируемых космических аппаратов (ПКА) и орбитальных станций (ОС) является одной из приоритетных задач. Многолетний опыт обеспечения качества воздушной среды МКС показал, что в проблеме сохранения здоровья человека в полете перспективными и приоритетными направлениями являются разработка и создание современной автоматической системы оперативного контроля и управления качеством среды обитания. На борту будущих ПКА и окололунных ОС необходимо создать систему анализа по физико-химическим показателям атмосферы, воды, пищи, интерьера, а также отдельных технологических узлов и агрегатов, составляющих общую систему жизнеобеспечения [2–4].

Актуальность проблемы обусловлена тем, что изоляция людей и оборудования в герметически замкнутых пространствах ПКА может приводить к постепенному накоплению в воздухе химических загрязнений и микрофлоры до токсического и инфекционного уровня [5–7]. В замкнутом помещении между человеком и окружающей средой складываются особые отношения, проявляющиеся в активном формировании воздушной среды за счет различных химических соединений, выделяющихся в процессе жизнедеятельности организма. Выраженное влияние на формирование среды обитания оказывают продукты газовой выделенной из полимерных материалов, применяемых для внутреннего оборудования ПКА и ОС. Интенсивность выделения летучих веществ из полимерных материалов в значительной мере зависит от условий их эксплуатации и параметров окружающей среды [8–10]. Увеличение техногенных источников загрязнения воздушной среды ПКА и ОС, старение конструкционных материалов, возможность возникновения нештатных ситуаций при длительной эксплуатации требуют оценки риска причинения вреда здоровью экипажа и оперативного решения медико-технических проблем [11–14].

Основу системы управления воздушной средой при обеспечении безопасности экипажа космического корабля в длительных полетах составляет мониторинг ее качества. Поэтому разработка и постоянное совершенствование средств и методов количественного и качественного анализа состава химических веществ в воздушной среде ПКА и ОС в реальном масштабе времени имеют первостепенное значение.

В настоящее время разработка вариантов построения систем экологического контроля и жизнеобеспечения на ПКА проводится очень интенсивно [15–21]. Так, NASA успешно реализует программу Next Space Technologies for Exploration Partnerships (Next STEP), нацеленную на пошаго-

вую разработку систем жизнеобеспечения для дальних космических полетов. В рамках данной программы завершилась первая фаза работ по созданию системы универсального экологического контроля и системы жизнеобеспечения (The Environmental Control and Life Support System (ECLSS)) для проектирования среды обитания при длительных полетах [22]. Ключевыми результатами стали предложения по базовым технологиям Next STEP, разработка требований безопасности, а также проработка модульного построения системы жизнеобеспечения (СЖО) с определением возможности по их техническому обслуживанию в полете.

Вторая фаза реализации программы Next STEP началась в 2017 г. и представляет собой по сути резкий поворот от разработки систем контроля за состоянием окружающей среды и жизнеобеспечения в глубоком космосе (Environmental Control and Life Support (ECLS)) [23] к начальному дизайну СЖО (ECLSS) для окололунных миссий. Это предполагает переход к разработке интегрированной архитектуры управления, разработке стандартов СЖО и интерфейса среды обитания [24], созданию действующей системы регенерации воздуха и полного комплекта ECLS, включающего модули СЖО и интеллектуальную систему прогностического управления здоровьем экипажа.

Цели настоящей работы – определение основных факторов риска, влияющих на номенклатуру и количественный состав химических веществ, загрязняющих воздушную среду ПКА при межпланетных космических полетах, и описание перспективного варианта модулей СЖО для мониторинга газовой среды. Исследования по данным направлениям были начаты авторами данной работы в начале 2016 г. в инициативном порядке и базируются в основном на оригинальных российских разработках. При проектировании данных модулей авторы ориентировались на рекомендации, представленные в документах [25–27], где приведены основные требования к параметрам воздушной среды и аппаратуре на борту ПКА.

## 2. КОНЦЕПЦИЯ МЕДИЦИНСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВОМ ВОЗДУХА

Теоретическую основу концепции санитарно-гигиенического обеспечения безопасности человека при освоении дальнего космоса в системе “здоровье космонавта – среда обитания” составляет определение факторов, негативно влияющих на формирование многокомпонентного химического состава воздушной среды, а также причинно-следственных связей, определяющих риск причинения ущерба здоровью космонавтов. Выделение летучих органических соединений (ЛОС) обусловлено процессами деструкции и старения полимеров при воздействии термических, термо-

окислительных, световых, озонных, радиационных и других факторов среды, создающих потенциальную возможность реализации нежелательных токсических эффектов у человека при непрерывном воздействии смеси веществ в условиях длительного полета [10].

Поэтому одним из приоритетных направлений является создание медицинской технологии оперативного управления качеством воздушной среды ПКА и ОС по химическому фактору, объединяющей методологию оценки рисков интоксикации для человека и режимы эффективной работы систем очистки и регенерации воздушной среды ПКА [28–30]. Важный этап решения проблемы — определение стратегии мониторинга, а также разработка и создание средств анализа состава воздушной среды ПКА и ОС для получения фактических данных мониторинга в реальном времени [9–11, 31].

Многокомпонентная по химическому составу воздушная среда определяет одновременное воздействие на организм человека веществ, различных по токсической направленности и интенсивности воздействия. Токсикологическая оценка опасности воздушной среды ПКА и ОС проводится по показателю ее суммарной загрязненности, которая рассчитывается как отношение воздействующих концентраций веществ к предельно допустимым концентрациям (ПДК) для каждого класса химических веществ. Интегральная оценка качества воздушной среды проводится по сумме величин отношений всех идентифицированных веществ и регламентируется величиной *T*-критерия. При расчете в суммарный показатель обязательно включаются вещества-маркеры из приоритетного перечня SSP MORD 50260 [32], а также вещества, которые контролируются и количественно обнаруживаются в течение всего периода эксплуатации ПКА и ОС, отражая общую направленность в динамике загрязненности среды [6, 33].

Высокие физико-химические, механические и эксплуатационные качества полимерных материалов способствуют их широкому использованию при создании герметически замкнутых помещений различного назначения, в том числе и кабин пилотируемых космических аппаратов. Для оборудования обитаемых отсеков космических кораблей применяется несколько сот наименований неметаллических материалов. В их число входят материалы элементов конструкций, декоративные и отделочные покрытия, лаки, краски, эмали, грунты, герметики, компаунды, резины и др. [9, 10].

Основными факторами, определяющими химический состав воздушной среды ПКА и ОС, являются:

1. Использование полимерных конструкционных материалов, санитарно-гигиенические меро-

приятия, использование спиртов при медицинских обследованиях и т.д.

2. Старение (деструкция) матрицы полимерных материалов с выделением в воздушную среду ПКА и ОС высокотоксичных мономерных остатков макромолекул (цианиды, амиды, фураны, полиароматические углеводороды и др.) либо веществ, имеющих ненасыщенные связи — диолефинов (октадекадиен и гексадекадиен), низкомолекулярных жирных кислот и насыщенных альдегидов.

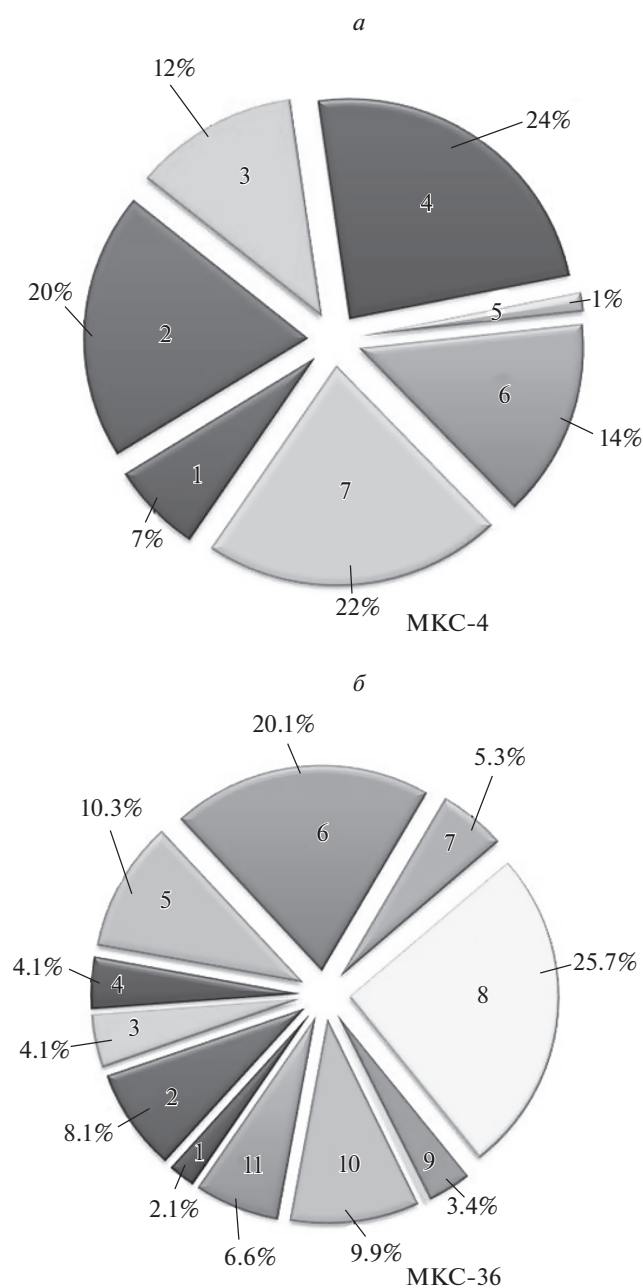
3. Трансформация химических соединений с образованием вторичных, в основном более токсичных, ЛОС вследствие: химических реакций взаимодействия веществ между собой в сложной по химическому составу среде; процессов каталитического окисления в системах очистки и регенерации воздушной среды и химических реакций на надперекисных соединениях при получении кислорода из углекислоты; реакций на адсорбентах фильтров очистки от вредных примесей; окисления веществами, образующимися за счет действия УФ- и ионизирующего излучения и т.д.

4. Метаболизм человека и организмов, входящих в экологическую замкнутую систему (человек — микроорганизмы — растения).

Следует отметить, что роль человека в загрязнении воздушной среды ПКА и ОС, насыщенной полимерными материалами, определяется в основном накоплением диоксида углерода и метана, поддержание концентраций которых в пределах нормативных требований эффективно осуществляется соответствующими системами очистки и регенерации воздушной среды [5, 8, 29, 30].

### 3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРАТЕГИЯ МОНИТОРИНГА КАЧЕСТВА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ПКА И ОС

Многолетняя эксплуатация МКС дала возможность установить основные закономерности [9, 31, 32] формирования динамичной и многокомпонентной по номенклатуре и концентрациям ЛОС воздушной среды долговременных орбитальных станций (рис. 1). Эти материалы были использованы при формировании стратегии мониторинга состава газовой среды ПКА. Результаты длительного мониторинга химического состава воздушной среды ОС “Мир” и МКС показали, что по мере увеличения длительности эксплуатации наблюдается расширение номенклатуры определяемых ЛОС, что обусловлено повышением насыщенности атмосферы станции полимерами, привнесением на МКС вновь синтезированных полимерных материалов, используемых при изготовлении штатного оборудования, научной аппаратуры, проведении технологических процессов при ремонтных работах и т.д. [9, 13].



**Рис. 1.** Химический состав воздуха на начальных (а) и промежуточных (б) этапах эксплуатации МКС (экспедиция МКС-4: 5.12.2001–19.06.2002, экспедиция МКС-36: 14.05.2013–11.09.2013); 1 – предельные и непредельные углеводороды, 2 – ароматические углеводороды, 3 – спирты, 4 – кетоны, 5 – эфиры, 6 – альдегиды, 7 – другие классы, 8 – органосилолы, 9 – алкилсульфиды, 10 – фталаты, 11 – хлорсодержащие органические соединения.

Летучие и среднелетучие органические соединения формируют сложную многокомпонентную смесь, представленную различными классами химических соединений, в составе которой лидирующая роль принадлежит предельным, непредельным и ароматическим углеводородам, спиртам,

альдегидам, фталатам, кетонам, эфирам, кремнийорганическим соединениям. По мере увеличения длительности функционирования станции круг анализируемых веществ расширяется с увеличением вклада в загрязнение среды токсикологически значимых ЛОС, представленных высоколетучими фталатами, насыщенными алифатическими альдегидами (октаналь, нонаналь, деканаль), ароматическими углеводородами, хлорорганическими производными углеводородов, нитрилами карбоновых кислот и др. [5, 8, 10].

Анализ зависимости накопления ЛОС в воздушной среде от длительности эксплуатации МКС показал статистически значимую положительную связь, что позволило спрогнозировать дальнейшее расширение круга загрязняющих веществ по мере увеличения длительности полета МКС [8, 9]. При этом важным неблагоприятным фактором является и одновременное увеличение водорастворимых соединений, в частности кремнийорганических, таких как диметилсиландиол (DMSD), степень поглощения которого конденсатом атмосферной влаги доходит до 96%, а также спиртов. Кремнийорганические соединения постоянно детектируются в воздухе МКС. Водорастворимые соединения в конденсате атмосферной влаги были обнаружены при проведении ремонтных работ в американском сегменте МКС, когда концентрации полисилоксанов в воздухе станции возросли значительно. Следует отметить, что удаление из конденсата водорастворимых силоксанов – одна из важных проблем, требующая своего решения.

В настоящее время стратегия мониторинга химического состава воздушной среды МКС в штатных ситуациях предусматривает получение максимально возможного объема информации в режиме реального времени по телеметрии с использованием автоматических электрохимических и фотоколориметрических газоанализаторов (первый канал контроля). Второй канал контроля (отсроченные данные) формируется путем проведения периодического анализа методом хромато-масс-спектрометрии проб воздуха, доставляемых на Землю в сорбентных пробозаборниках.

При нештатных ситуациях оперативный контроль концентраций токсичных веществ – продуктов термоокислительной деструкции – дополняется специальным набором фотоколориметрических анализаторов. Быстрый выброс вредных примесей в атмосферу возможен при пожаре и разгерметизации служебных систем. Проблемой становятся выбросы вредных веществ при разгерметизации научного оборудования. Разгерметизация научного оборудования особенно опасна тем, что она происходит при непосредственной работе экипажа с этим оборудованием, а также вызывается большими локальными концентрациями по-

Таблица 1. Диапазоны и погрешности измерений постоянно контролируемых основных газовых составляющих атмосферы

Вещество	Диапазон измерений	Погрешность измерений
Кислород (O <sub>2</sub> )	80–350 Торр	±2.0 Торр
Водород (H <sub>2</sub> )	0–2.5% от общего давления	0.2%
Диоксид углерода (CO <sub>2</sub> )	0–25 Торр	±0.5 Торр
Оксид углерода (CO)	2–750 мг/м <sup>3</sup>	±0.5 мг/м <sup>3</sup>
Пары воды (H <sub>2</sub> O)	0–30 Торр	±0.5 Торр

падающего в атмосферу вещества. При такого рода разгерметизации могут иметь место два случая выброса: 1) вещество выделяется в большом количестве, вследствие чего после размешивания его в объеме модуля или всей станции требуется дополнительная очистка; 2) выделяется небольшое количество вещества, что может угрожать только зрению и дыхательным органам человека в сам момент разгерметизации [34].

Сочетание вредных примесей, свойственных как производственной, так и жилой средам, формирует сложный спектр химического состава воздушной среды ПКА и ОС [9, 10]. Средствами мониторинга должна обеспечиваться идентификация всего ряда химических веществ, который необходим для оценки качества воздушной среды МКС согласно требованиям нормативных документов [12, 25–27, 32], в которых установлены параметры воздушной среды в ПКА и ОС по концентрации постоянно контролируемых основных газовых составляющих атмосферы (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и др.), а также значения ПДК для целого ряда микропримесей. Диапазоны и погрешности измерений основных газовых составляющих атмосферы, значения ПДК некоторых микропримесей в воздушной среде ПКА и ОС приведены в табл. 1, 2.

Анализ отсроченных данных дает необходимую информацию о количественном и качественном составе ЛОС, уровне суммарной загрязненности воздушной среды, но не позволяет оперативно в реальном времени проводить токсиколого-гигиеническую оценку риска для здоровья человека от воздействия химических веществ при штатном функционировании СЖО и уровне загрязнения среды ЛОС при возникновении нештатных ситуаций [9, 10, 14]. Стратегия мониторинга химического состава воздушной среды при длительных и межпланетных экспедициях определяет необходимость осуществления непрерывного динамического контроля содержания ЛОС и неорганических веществ в воздушной среде ПКА в реальном масштабе времени. Это необходимо для принятия оптимальных медико-технических управленческих решений, направленных на контроль безопасности среды, обеспечение сохранения

работоспособности экипажа и корректировку эффективности работы систем жизнеобеспечения.

#### 4. СРЕДСТВА МОНИТОРИНГА ГАЗОВОГО СОСТАВА АТМОСФЕРЫ ПКА И ОС

На сегодняшний день для решения задач обнаружения и идентификации вредных микропримесей в атмосфере ПКА и ОС разработаны и уже используются ряд детекторов; при этом наиболее успешно продвинулись направления, основанные на известных инструментальных технологиях: масс-спектрометрии (МС), газовой хроматографии (ГХ), спектрометрии ионной подвижности (СИП), гибридных технологий ГХ–МС, ГХ–СИП и др. [35–42]. В этом направлении развивается также ряд технологий абсорбционной ИК-спектроскопии, в частности ИК-фурье-спектроскопии [43–46], лазерной спектроскопии ИК-поглощения [47–49] и лазерной оптико-акустической спектроскопии [50, 51].

В настоящее время задача определения концентрации молекулярных микропримесей во внутренней атмосфере ПКА и ОС в общем виде не решена. В мире существует несколько газоанализаторов (ГА), прошедших апробацию на борту российского и американского сегментов МКС, а также ряд перспективных разработок.

##### 4.1. Газоанализаторы на основе инструментальных методов анализа

###### Российский сегмент МКС

Приборы, предназначенные для непрерывного контроля состава воздушной среды с выдачей сигналов на центральный пост управления:

*Измерительный стационарный комплекс ИК0501:* измерение содержания O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, паров H<sub>2</sub>O. Состоит из следующих элементов:

- электрохимического датчика кислорода;
- датчика теплопроводности для измерения парциального давления углекислого газа (измерительный мост Уитстона);

Таблица 2. Диапазоны измерений и значения ПДК некоторых микропримесей в атмосфере ПКА и ОС

№ п.п.	Вещество	Диапазон измерений, мг/м <sup>3</sup>	ПДК, мг/м <sup>3</sup>
<i>Микропримеси, подлежащие контролю во время нештатной ситуации*</i>			
1	Азота оксид (NO)	0.01–1.0	0.1
2	Азота диоксид (NO <sub>2</sub> )	0.01–1.0	0.1
3	Углерода оксид (CO)	2.0–750	5.0
4	Водород фтористый (HF)	0.005–0.5	0.01
5	Водород хлористый (HCl)	0.1–5.0	0.2
6	Водород цианистый (HCN)	0.001–0.05	0.01
7	Аммиак (NH <sub>3</sub> )	0.3–210	1.0
8	Сероводород	1.0–50	10.0
9	Метан (CH <sub>4</sub> )	0.05–5.0 об.%	7000
10	Формальдегид (CH <sub>2</sub> O)	0.01–1.0	0.05
<i>Микропримеси, контролируемые в штатном режиме**</i>			
11	Метанол (CH <sub>3</sub> OH)	0.1–2.0	0.2
12	Этанол (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	1.0–50	10.0
13	2-Пропанол (CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub> )	0.2–15	1.5
14	1-Бутанол (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH)	0.1–10	0.8
15	Акролеин (H <sub>2</sub> C=CHCHO)	0.01–0.5	0.02
16	Фуран (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O)	0.05–5.0	0.5
17	Винилхлорид (H <sub>2</sub> C=CHCl)	0.1–10	1.0
18	Ацетальдегид (CH <sub>3</sub> –CHO)	0.1–10	1.0
19	Бензальдегид (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO)	0.1–10	1.0
20	Ацетон (CH <sub>3</sub> –C(O)–CH <sub>3</sub> )	0.2–20	2.0
21	Метилэтилкетон (CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	0.03–3.0	0.25
22	н-Пентан, 3 изомера (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	1.0–50	10.0
23	н-Гексан, 5 изомеров (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	0.5–50	5.0
24	Циклогексан (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	0.3–30	3.0
25	Бензол (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	0.02–2.0	0.2
26	Этилбензол (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	0.2–20	2.0
27	Изопропилбензол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0.05–5.0	0.5
28	Толуол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	0.2–60	8.0
29	Ксилолы, 3 изомера ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	0.5–50	5.0
30	Стирол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub> )	0.03–3.0	0.25
31	Фреон 11 (CCl <sub>3</sub> F)	2.0–100	10.0
32	Фреон 12 (CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.0–50	5.0
33	Фреон 218 (C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> )	10–500	150
34	Этилацетат (CH <sub>3</sub> –COO–CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> )	0.4–40	4.0
35	Бутилацетат, 4 изомера (CH <sub>3</sub> COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	1.0–50	10.0
36	Винилацетат (CH <sub>3</sub> COOCH=CH <sub>2</sub> )	0.03–1.5	0.15
37	Полиметилсилоксаны (C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> )	0.05–2.0	0.2
38	Дихлорметан (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.5–50	5.0
39	1,2-Дихлорэтан (ClCH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> Cl)	0.05–5.0	0.5

\* Вредные микропримеси, которые могут выделяться в основном при пожаре. Измерения должны проводиться 1 раз в неделю или постоянно при нештатной ситуации.

\*\* Вредные микропримеси периодического контроля. Измерения должны проводиться 1 раз в час с дальнейшим определением среднесуточного значения концентрации по каждой примеси.

– электролитического датчика, включенного в мост Уитстона, для измерения парциального давления водяных паров;

– датчика электропроводности для измерения содержания водорода в атмосфере (измерительный мост Уитстона);

– блока фильтров-поглотителей;

– датчика потока;

– микровентилятора.

Газоанализатор ГЛ 2106: измерения содержания CO.

Газоанализатор КМ0305М1 (рис. 2а): автоматический непрерывный контроль и управление составом атмосферы обитаемых отсеков ПКА и ОС. Представляет собой комбинированный прибор, объединяющий три самостоятельных канала измерения:

– канал измерения парциального давления кислорода (электрохимический датчик);

– канал измерения парциального давления диоксида углерода (термокондуктометрический датчик);

– канал измерения парциального давления паров воды (электролитический подогревный датчик).

Приборы, предназначенные для периодического контроля уровней загрязнения атмосферы в обитаемых отсеках российского сектора (РС) МКС:

Газоизмерительные трубки Дрегера (Dräger) и блок анализа микропримесей (CMS). Предназначены для измерения один раз в месяц содержаний CO, NH<sub>3</sub>, формальдегида (НСНО), O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, HF, HCl, HCN, NO<sub>x</sub>, бензола, стирола, фосгена, нитрозных газов, изопропанола, толуола, метанола и др. [52].

Сорбентные пробозаборники АК-1М. Предназначены для отбора проб воздуха из газовой среды РС МКС один раз в месяц и доставки их на Землю транспортными кораблями “Союз”. Для выявления всех микропримесей, которые присутствовали в атмосфере РС МКС на момент взятия каждой пробы, в ГНЦ ИМБП РАН проводится анализ проб методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии [13].

Портативный газоанализатор ГАНК-4М (рис. 2б). Предназначен для измерения один раз в сутки содержаний CO, HF, NH<sub>3</sub> (большие концентрации), HCN, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> (малые концентрации), HCl, NO<sub>x</sub> [53].

#### Американский сегмент МКС

Volatile organic analyzer (VOA). Анализатор основан на принципах ГХ и СИП и ориентирован на регистрацию органических микропримесей (более 20 соединений, включая дихлорметан, бутанол, бензол и др.) [35]. Является первым анализатором состава воздуха, который прошел апробацию в

условиях МКС. Для большинства измеряемых компонент прибор прошел валидацию [36] путем сравнения результатов анализа воздуха на борту МКС и отобранных проб в наземных лабораториях.

Vehicle Cabin Atmosphere Monitor (VCAM) (рис. 2в) представляет собой малогабаритный квадрупольный масс-спектрометр, совмещенный с газовым хроматографом, адаптированный для применения на борту МКС [37]. По сравнению с аналогами обеспечивает наибольшее число детектируемых компонент (~40). В отличие от VOA, VCAM ориентирован на автономную работу при минимальном участии оператора. Результаты валидации продемонстрировали следующие показатели: вероятность идентификации ≥90%, точность определения концентрации ≤40%, разброс показаний в течение 24-часового рабочего цикла ≤20% [38].

В настоящее время VCAM эволюционировал в две перспективные разработки: Micro Total Atmosphere Monitor (μTAM) [39] и Spacecraft Atmosphere Monitor (S.A.M.) [40], представляющие собой миниатюрные хромато-масс-спектрометры, которые должны проводить непрерывные измерения концентрации основных газовых составляющих атмосферы (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) с двухсекундным интервалом. В этих разработках предполагается использование хроматографических колонок на основе технологии микроэлектромеханических систем (МЭМС). В результате ожидается заметное снижение энергопотребления и массогабаритных размеров всех хромато-масс-спектрометров при увеличении чувствительности на порядок.

Major Constituent Analyzer (MCA) представляет собой миниатюрный масс-спектрометр с секторным магнитным полем для анализа шести основных газовых составляющих атмосферы МКС (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), запущенный на орбиту в 2001 г. [41]. Масс-спектрометр MCA – это основной ресурс для контроля парциального давления N<sub>2</sub> в целях предотвращения утечки воздуха в салоне МКС, а также измерения концентрации O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> для поддержания на безопасных уровнях этих газов в атмосфере МКС.

В недавно опубликованном обзоре [42] рассматриваются разработки и возможности применения для нужд космических программ нескольких типов миниатюрных масс-спектрометров, включая масс-спектрометр с секторным магнитным полем, квадрупольный масс-спектрометр, масс-спектрометр с ионной ловушкой, времяпролетный масс-спектрометр. Кратко обсуждаются преимущества и недостатки таких масс-спектрометров.



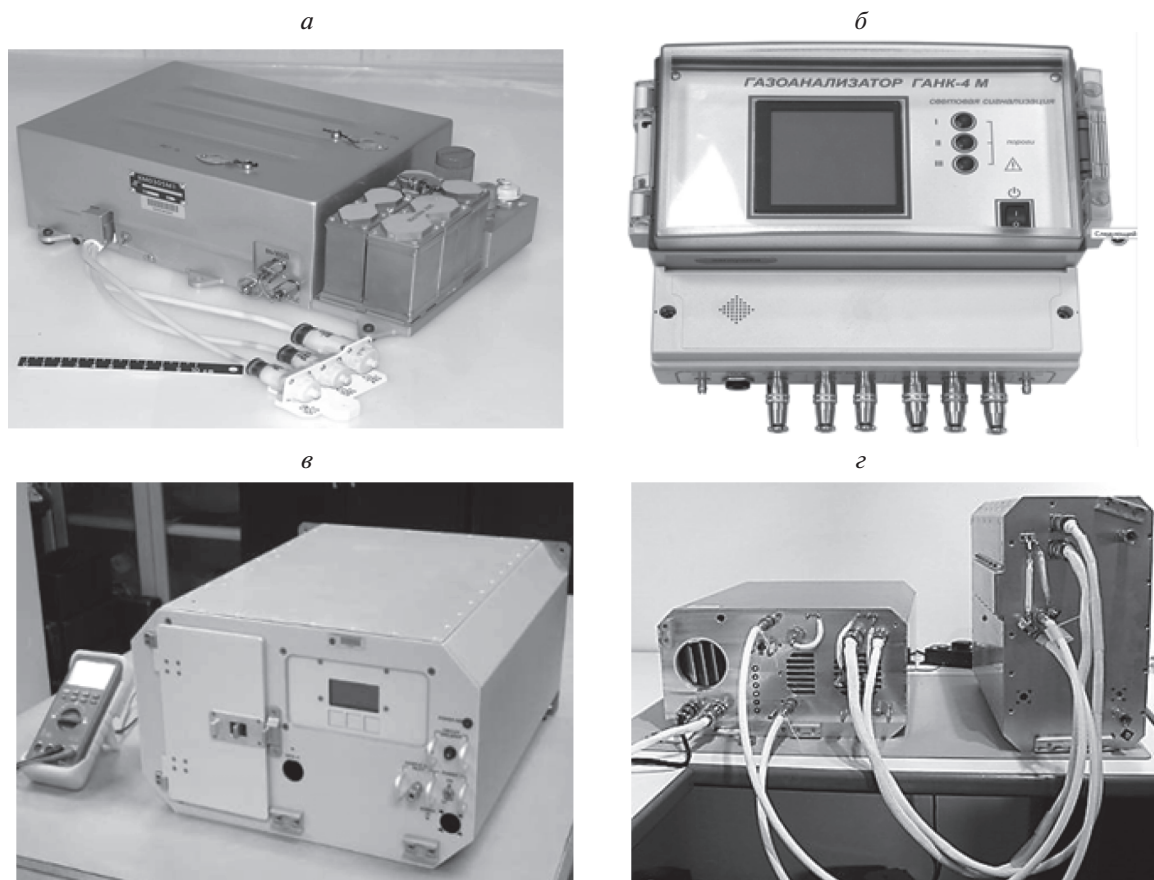


Рис. 2. Внешний вид газоанализаторов KM0305M1 (а), ГАНК-4М (б) [53], VCAM (в) [37] и ANITA (г) [43].

#### 4.2. Газоанализаторы на основе ИК-фурье-спектроскопии

Инфракрасная фурье-спектроскопия является одним из наиболее широко используемых методов для одновременного детектирования и измерения концентраций следовых количеств летучих соединений в составе атмосферы [54]. Поэтому неудивительно, что для обнаружения и идентификации вредных газовых микропримесей в атмосфере ПКА и ОС были привлечены технологии ИК-фурье-спектроскопии.

Одной из систем газового состава атмосферы, прошедших апробацию на борту МКС, является ИК-фурье-спектрометр ANITA (Analyzing Interferometer for Ambient Air, рис. 2г), который был запущен на орбиту в августе 2007 г. [43, 44]. В течение почти года (до августа 2008 г.) система ANITA использовалась для контроля в атмосфере МКС следовых количеств ряда микропримесей, по которым была проведена предварительная калибровка, а также динамики изменения концентраций водяного пара, диоксида углерода и метана [43].

В ИК-фурье-спектрометре ANITA в качестве широкополосного источника излучения используется глобар (карбид кремния), детектором излу-

чения служит пироэлектрический неохлаждаемый фотоприемник DTGS (дейтерированный триглицинсульфат). Для увеличения чувствительности аналитический канал ANITA выполнен по многопроходной схеме с длиной оптического пути в 10 м, которой вполне достаточно для регистрации фоновых концентраций ряда органических микропримесей. В используемой спектральной области  $700\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  ( $3\text{--}14\text{ мкм}$  — так называемое “fingerprints region”, или диапазоне “отпечатков пальцев”) разрешение составляет  $0.7\text{ см}^{-1}$ . Достоинством ИК-фурье-спектрометра ANITA по сравнению с другими газоанализаторами (например, VOA, VCAM,  $\mu$ TAM или S.A.M.) является отсутствие газа-носителя, необходимости калибровки на борту, а также возможность одновременного детектирования и измерения концентраций на уровне ПДК большого количества газов и летучих соединений в составе атмосферы МКС [44].

В настоящее время активно ведется работа над проектом по созданию прибора ANITA2 [45, 46], который направлен, главным образом, на уменьшение массогабаритных характеристик и энергопотребления прибора, а также на повышение стабильности аппаратной функции. В данный момент



прибор ANITA2 находится на этапе наземного тестирования и должен быть готов к запуску на МКС в 2020 г. [55]. По мнению авторов работы [55], система следующего поколения, ANITA3, является наиболее приемлемым кандидатом для интеграции в системы контроля состава атмосферы ПКА и ОС при осуществлении будущих пилотируемых космических полетов на Луну или Марс.

Здесь необходимо отметить, что недавно появилось сообщение о разработке компанией “НПП “Лазерные системы” (Санкт-Петербург, Россия) газоанализатора-фурье-спектрометра (ГА-ФС), принцип действия которого, как и у ANITA, основан на технологии ИК-фурье-спектроскопии [56]. По утверждению авторов разработки [56], порог обнаружения спектрометра ГА-ФС по сравнению с ANITA хуже для большинства примесей, однако количество контролируемых примесей больше (35 против 32).

#### 4.3. Газоанализаторы на основе лазерной ИК-спектроскопии

К сегодняшнему дню одной из наиболее перспективных технологий мониторинга атмосферы является абсорбционная лазерная ИК-спектроскопия [57]. Особый интерес вызывают технологии диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) с использованием перестраиваемых по частоте диодных и квантово-каскадных лазеров [58, 59].

Среди основных преимуществ технологии ДЛС можно выделить следующие [60]:

- высокая чувствительность и селективность детектирования;
- возможность построения систем детектирования с большой длиной оптического пути (от нескольких десятков метров до километра) на основе многоходовых кювет;
- малые массогабаритные характеристики и низкое энергопотребление;
- быстрота получения количественной спектроскопической информации в режиме реального времени (единицы миллисекунд и менее).

Последнее два обстоятельства особенно важны с точки зрения эффективного мониторинга состава атмосферы ПКА и ОС.

*Multi-Gas Monitor (MGM).* Газоанализатор MGM [47] был запущен на МКС на борту корабля “Союз” в ноябре 2013 г. и приведен в действие в феврале 2014 г. Прибор ориентирован на анализ четырех газов: водяного пара, углекислого газа, кислорода, а также аммиака в режиме реального времени. Основными элементами MGM являются диодный лазер с вертикальным резонатором накачки (vertical cavity surface emitting laser (VCSEL)), а также специальный тип многопроходной ячейки, представляющей собой спекл-интерференционную систему, способную к работе в жестких

условиях эксплуатации [61]. Преимущества этой ячейки по сравнению с традиционными многоходовыми кюветами заключаются в малых массогабаритных размерах, простоте оптического мультиплексирования (или спектрального уплотнения), а также отсутствии оптических элементов для сбора лазерного пучка. Газоанализатор MGM снабжен внутренним аккумулятором, который может обеспечить его работу в переносной конфигурации в течение 18 ч. В более поздней работе [62] сообщалось о начале разработки газоанализатора MGM следующего поколения, в котором номенклатура детектируемых газов будет расширена на некоторые продукты сгорания (например, монооксид углерода, формальдегид, гидразин и др.).

*Multi-Channel Tunable Laser Absorption Spectrometer (MC TLAS).* Многоканальный лазерный абсорбционный спектрометр на основе перестраиваемых лазеров предназначен в основном для непрерывного мониторинга продуктов сгорания, а также раннего предупреждения о пожаре на борту ПКА [48, 49, 63]. Первая версия MC TLAS [48], представляла собой пятиканальный спектрометр для одновременной регистрации линий поглощения летучих продуктов сгорания: CO, HCl, HCN, HF и CO<sub>2</sub>. По утверждению авторов работы [48], наличие перестраиваемых диодных лазеров с распределенной обратной связью (distributed-feedback diode laser (DFB DL)) с низким энергопотреблением, излучающих в диапазоне длин волн  $\Delta\lambda = 2-5$  мкм, обеспечивает выбор линий поглощения для каждого газа с максимальной интенсивностью и минимальными помехами от других газов, что позволяет создать конструкцию компактного и надежного спектрометра с необходимой чувствительностью. В более поздних версиях спектрометра MC TLAS [49, 63] планируется использование двухпроходной абсорбционной ячейки с общей длиной оптического пути в 50 см и DFB DL для каждого целевого газа [63]. Кроме того, основываясь на результаты тестирования MC TLAS по обнаружению следовых концентраций целевых соединений, предполагается разработать миниатюрную версию прототипа MC TLAS за счет уменьшения длины оптического пути до 10 см для каждого из каналов регистрации [49].

*Photoacoustic Spectrometer for Air Monitoring (PAS AM).* Спектрометр для мониторинга состава воздуха [50, 51] на ПКА и ОС на основе технологии лазерной оптико-акустической спектроскопии (ЛОАС) предназначен для регистрации основных газовых составляющих атмосферы, а также большинства микропримесей в атмосфере, приведенных в табл. 1, 2. Спектрометр состоит из нескольких лазеров: два DFB DL, излучающие в области длин волн поглощения молекул H<sub>2</sub>S ( $\lambda = 1.57$  мкм) и CO ( $\lambda = 2.3$  мкм); межзонный квантово-каскадный

лазер (interband cascade quantum cascade laser (IC QCL)), излучающий в области  $\lambda = 3.4$  мкм, куда попадают линии поглощения молекул NO. Указанные три лазера объединены с основным лазерным источником, в роли которого выступает квантово-каскадный лазер с внешней резонаторной полостью (external cavity quantum cascade laser (EC QCL)), работающий в диапазоне длин волн  $\Delta\lambda = 8.0\text{--}10.0$  мкм, где имеются фундаментальные полосы ИК-поглощения практически всех молекул, представленных в табл. 2. По мнению авторов работ [50, 51], предложенные модельные спектры могут быть успешно использованы для калибровки PAS AM.

В табл. 3 для сравнения приведены параметры газоанализаторов на основе технологий ГХ, СИП, МС, ИК-фурье-спектроскопии. Там же представлены прогнозируемые характеристики газоанализаторов ANITA2, ГА-ФС, а также газоанализаторов на основе ЛОАС и ДЛС.

Здесь необходимо отметить, что кроме рассмотренных выше средств мониторинга газового состава атмосферы ПКА и ОС имеется ряд перспективных разработок датчиков целевых газов. Так, авторами публикации [64] разработан сенсорный датчик, состоящий из двух твердотельных электродов, соединенных проводящими полимерными материалами в виде нанопроволок с диаметром  $\sim 70\text{--}150$  нм (polymer nanowire micro-electronic sensor (PolyNAMS)). Датчик может регистрировать концентрации  $\text{CO}_2$  в диапазоне до 10000 ppm с порогом детектирования  $\sim 50$  ppm даже при относительной влажности 80% и  $T = 333$  К.

В работе [65] представлена конструкция портативного волоконно-оптического газового датчика (fiber optic chemical sensor (FOCS)) для контроля за углекислым газом, кислородом и влажностью в интервале температур  $\Delta T = 283\text{--}338$  К при относительной влажности 0–100% и наличии влажного конденсата. По-видимому, это единственная технология для датчиков контроля газов в составе портативной системы жизнеобеспечения (portable life support system (PLLS)), которая допускает их функционирование во влажных условиях.

В НИЦ “Курчатовский институт” в сотрудничестве с ООО “Дельта-С” и НИЯУ “МИФИ” разработаны современные технологии изготовления газочувствительных сенсорных матриц типа “электронный нос”, обеспечивающих детектирование следовых количеств газов-маркеров в атмосфере для раннего прогнозирования пожарных ситуаций [65]. Типичными газами-маркерами начинающегося пожара являются: CO и  $\text{H}_2$ , образующиеся при деструкции органических материалов; HCl,  $\text{COCl}_2$ , образующиеся при деструкции изоляции проводов;  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_2$ , образующиеся при открытии горения.

С нашей точки зрения, использование в качестве пожарных извещателей в системах пожарообнаружения на космических объектах современных газовых сенсоров, изготовленных по технологии керамических МЭМС, позволит существенно повысить безопасность объектов за счет раннего предупреждения о возникновении чрезвычайных (пожароопасных) ситуаций.

## 5. ОБОСНОВАНИЕ И СОСТАВ АППАРАТНО-ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА СРЕДСТВ МОНИТОРИНГА КАЧЕСТВА АТМОСФЕРЫ НА БОРТУ ПКА И ОС

Авторским коллективом данной работы был проведен скрупулезный анализ научной литературы, касающейся разработок и испытаний газоаналитической аппаратуры, предназначенной для работы на борту ПКА и ОС. Большое внимание было также уделено перспективным технологиям газового анализа в гермообъемах. В частности, были изучены все материалы конференций серии “International Conference on Environmental Systems” за период 2013–2018 гг., поскольку именно на указанных научных форумах обсуждались новейшие разработки газоанализаторов, применимых в условиях космических полетов. Критическая оценка уровня современных, в основном зарубежных, работ позволила обосновать выбор направлений для перспективных отечественных разработок, научно-технический задел по которым не уступает зарубежным достижениям, а по некоторым направлениям даже заметно их превосходит.

### *Основные выводы, сделанные по результатам проведенного анализа*

Системы газового анализа на основе традиционных инструментальных технологий имеют достаточно ограниченные возможности. Так, для анализатора VOA, несмотря на высокий уровень его технологического исполнения, характерны достаточно высокая погрешность (десятки процентов), сложность в обслуживании (необходимо наличие газа-носителя – сухого азота) и эксплуатации (необходимость предварительного прогрева в течение  $\sim 30$  мин, предварительная идентификация спектров производится вручную), а также влияние эффекта памяти. В ряде случаев при анализе состава воздуха различия данных по содержанию отдельных микропримесей, полученных непосредственно на борту МКС, а также в отобранных пробах, доставленных на Землю, превышало 70% [36]. На наш взгляд, VOA является скорее прибором качественного анализа состава атмосферы.

При всех достоинствах масс-спектрометра VСAM (обеспечивает наибольшее ( $\geq 40$ ) число де-

Таблица 3. Параметры некоторых газоанализаторов для контроля концентрации молекулярных микропримесей во внутренней атмосфере ПКА и ОС

Прибор, страна разработчик	Принцип работы	Масса (кг)/ мощность (Вт)	Габариты, мм	Число детектируемых газов	Время анализа	Порог обнаружения	Ссылки
Volatile organic analyzer (VOA), США	ГХ / СИП	48/110	483 × 267 × 711	28	50–100 с	0.05 мг/м <sup>3</sup> (2-пропанол)	[35, 36]
Air Quality Monitor (AQM)	ГХ / СИП	3/72	254 × 152 × 132	23	50–100 с	0.03 мг/м <sup>3</sup> (пропеналь)	[36]
Vehicle Cabin Atmosphere Monitor (VCAM), США	ГХ / МС	25/100	457 × 274 × 520	40	–	0.05 мг/м <sup>3</sup> (этилбензол)	[37, 38]
Spacescraft Atmosphere Monitor (S.A.M.), США	ГХ / МС	9.5/35	241 × 222 × 222	19	≤2 мин	4 ppb (акролеин)	[39, 40]
Блок анализа микропримесей (CMS), Германия	опто-электронный	0.73/4 · 1.5	215 × 105 × 65	57 различных типов чипов на разные газы	от 20 с до 3 мин, зависит от типа чипа	Зависит от типа чипа и анализируемого вещества	[52]
Газоанализатор ГАНК-4М, Россия	электрохимический, термокаталитический	1.3/8.0	213 × 180 × 100	>40	10–30 с	0.005 мг/м <sup>3</sup> (1,2-дихлорэтан)	[53]
Analyzing Interferometer for Ambient Air (ANITA2), Германия, Нидерланды, Норвегия	ИК-фурье-спектрометр	54/150	410 × 490 × 240, два блока	32	2–5 мин	7 ppb (фреон 11)	[43, 44]
Analyzing Interferometer for Ambient Air (ANITA2), Германия, Нидерланды, Норвегия	ИК-фурье-спектрометр	27/100	410 × 490 × 240	33	2–5 мин	3 ppb (фреон 11)	[45, 46, 55]
Газоанализатор ГА-ФС, Россия	ИК-фурье-спектрометр	25/130	–	35	<2 мин	0.15 мг/м <sup>3</sup> (аммиак)	[56]
Multi-Gas Monitor (MGM), США	диодный лазерный спектрометр	2.6/2.5	–	4		3.0 ppm (аммиак)	[47, 62]
Multi-channel tunable laser absorption spectrometer (MC TLAS), США	диодный лазерный спектрометр	5.0/20	380 × 230 × 150	5	~1 с	<1 ppbv (СО, HCN, HF, HCl)	[48, 49, 63]
Advanced Photoacoustic Spectrometer for Air Monitoring in Manned Spacecraft (APS AMMS), Китай	лазерный опτικο-акустический спектрометр	15/25	420 × 400 × 176	32	45 мин (полный анализ)	5 ppb (фреон 12)	[50, 51]

тектируемых газов, ориентирован на автономную работу при минимальном участии оператора) основным его недостатком является необходимость использования газа-носителя (гелия), запас которого рассчитан на 1 год работы. Кроме того, помимо газа-носителя, VСAM необходим запас калибровочной газовой смеси. И, наконец, достаточно велика ошибка определения концентрации и разброс показаний в течение 24-часового рабочего цикла [38].

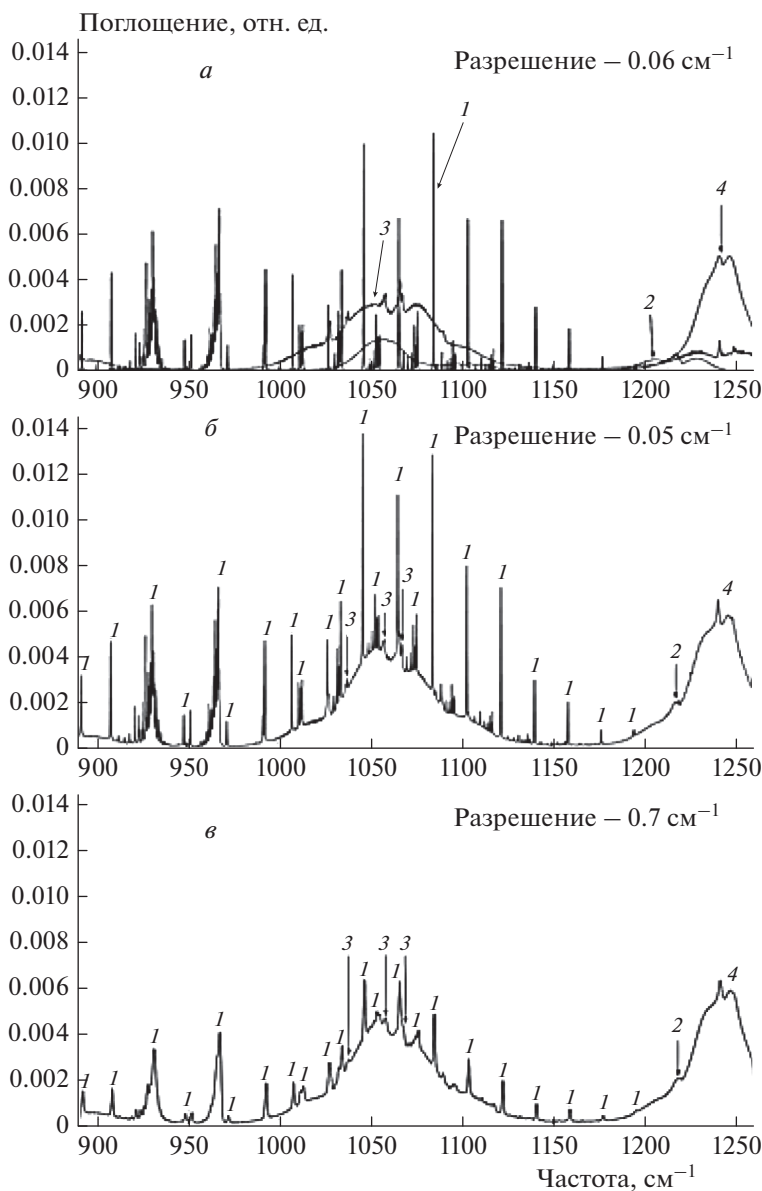
Для следующего поколения масс-спектрометров VСAM –  $\mu$ TAM [39] и S.A.M. [40], в которых используются хроматографические колонки на основе технологии МЭМС, ожидается снижение энергопотребления и массогабаритных размеров при увеличении чувствительности на порядок. Однако вопрос точности количественного анализа, по всей видимости, остается открытым.

Миниатюрный масс-спектрометр MСA с секторным магнитным полем для анализа шести основных газовых составляющих атмосферы МКС является основным ресурсом для контроля парциального давления  $N_2$  в салоне МКС, а также измерения концентрации  $O_2$  и  $CO_2$  [41]. Вместе с тем в работе [42] отмечается, что селективность и чувствительность масс-спектрометров во многом зависят от его габаритов. При этом масс-спектрометры, предназначенные для анализа газового состава атмосферы, имеют габаритные размеры не менее  $500 \times 500 \times 1000$  мм<sup>3</sup>, высокое энергопотребление ( $\geq 400$  Вт), большое время выхода на рабочий режим, сложную систему пробоотбора, предусматривающую использование чистого газа-носителя (водорода или гелия) как расходного материала для разбавления пробы.

Достоинства ИК-фурье-спектрометра ANITA достаточно хорошо известны. Вместе с тем, использование ИК-фурье-спектрометра для анализа состава атмосферы ПКА и ОС [43–46, 55, 56] не является рациональным. Общим недостатком ИК-фурье-спектрометров, используемых для анализа газовых смесей, является наличие подвижного элемента – перемещаемого отражателя интерферометра Майкельсона, а также необходимость применения многоходовой кюветы для анализа воздуха, что увеличивает массогабаритные размеры прибора [44, 54]. Кроме того, в процессе эксплуатации прибора ANITA выявлены артефакты спектрального анализа, обусловленные механическими вибрациями. Другой существенной проблемой, приводящей к ухудшению точности анализа, является нестабильность (деградация) аппаратной функции [43, 44], вызванная, по всей видимости, внешними механическими воздействиями. Эти проблемы были выявлены только в условиях эксплуатации на борту МКС. Имеющиеся ограничения по массе и габаритам такого прибора не позволяют обеспечить спектральное разрешение  $< 0.1$  см<sup>-1</sup>, необходимое для

выявления всех особенностей в ИК-спектрах веществ, которые необходимо регистрировать в воздушной среде ПКА и ОС. Примером реализации ИК-фурье-спектрометра с таким спектральным разрешением ( $0.07$  см<sup>-1</sup>) является спектрометр Vertex 80v HR, который имеет массу 120 кг и габариты  $850 \times 703 \times 308$  мм<sup>3</sup>. Фурье-спектрометры ANITA2 и ГА-ФС с приемлемой массой (25–27 кг) и потребляемой мощностью (100–130 Вт) (см. табл. 3), разрабатываемые Европейским Космическим Агентством (European Space Agency (ESA)) и НПП “Лазерные системы” (Санкт-Петербург, Россия), имеют относительно невысокое спектральное разрешение: на уровне  $0.94$  см<sup>-1</sup> в области  $3200$  см<sup>-1</sup> и  $0.63$  см<sup>-1</sup> в области  $1200$  см<sup>-1</sup>. Помимо этого, согласно нашим оценкам, для многих представляющих интерес газообразных веществ с помощью фурье-спектрометра невозможно достигнуть необходимого уровня пределов обнаружения (см. рис. 3). Вызывает глубокое сомнение возможность решения обратной задачи определения вкладов компонентов в газовой смеси в получаемый спектр поглощения для 30 и более газов, как утверждалось авторами работы [43, 44], в первую очередь вследствие низкого спектрального разрешения прибора.

Из рассмотренных выше лазерных аналитических систем на основе абсорбционной лазерной ИК-спектроскопии, таких как MGM [47, 61, 62], MC TLAS [48, 49, 63], PAS AM [50, 51], наиболее перспективной разработкой, на наш взгляд, является спектрометр PAS AM, основанный на технологиях ЛОАС. Он обладает наибольшей чувствительностью, способен регистрировать практически все газы, представленные в табл. 1, 2, и позиционируется авторами [50, 51] как альтернатива проектам ANITA и ANITA2. Выбор оптико-акустической спектроскопии обусловлен желанием разработчиков обеспечить максимальную чувствительность устройства при минимальных массогабаритных размерах (см. табл. 3). Однако технология лазерной оптико-акустической спектроскопии имеет существенный недостаток – регистрируемый оптико-акустический отклик не является прямым спектром поглощения, поскольку имеет место сложная связь длины волны излучения лазера, мощности излучения, концентрации детектируемого газа и выходного сигнала резонансной оптико-акустической ячейки [66]. Вследствие этого чувствительность по ряду газовых компонент (например, альдегиды, кетоны, ацетаты и др.) может оказаться нелинейной [67], что существенно затрудняет количественный анализ сложной газовой смеси, каковой является воздух в атмосфере ПКА и ОС. В настоящее время функционирование оптико-акустического спектрометра PAS AM продемонстрировано для отдельных газовых



**Рис. 3.** ИК-спектры аммиака, ацетона, этанола, этилацетата (1–4; 1.0, 2.0, 10.0 и 4.0 мг/м<sup>3</sup> соответственно), построенные на основе данных из базы PNNL (Pacific Northwest National Laboratory) [67] (а), а также результирующие спектры их смеси, синтезированные с высоким (б) и низким (в) спектральным разрешением ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 760 \text{ Торр}$ ); отношение сигнал/шум равно 100.

компонент и относительно простых газовых смесей [51].

Постоянный мониторинг состава атмосферы в штатных и нештатных ситуациях, что необходимо для принятия оперативных решений по режимам работы систем очистки и регенерации среды, оперативному принятию медико-технических мероприятий для обеспечения безопасности экипажа, лучше всего проводить с помощью портативных химических интеллектуальных сенсоров [68–71]. Эти устройства представляют собой законченные газоаналитические приборы с цифровым выхо-

дом, а также с самоконтролем функционирования, не требующие “перекалибровки”, что очень важно в условиях ПКА. Применение таких сенсоров при использовании различных физических принципов (каталитических, оптических, потенциометрических и т.д.) дает возможность полностью избавиться от необходимости калибровки аппаратуры на борту ПКА, поскольку после калибровки на Земле они не требуют дальнейшей калибровки и сами отслеживают свою работоспособность. Однако вопросы, касающиеся конструкции интеллектуальных газовых сенсоров, их технических параметров, применимости для кон-

троля некоторых газов для штатной и нештатных ситуаций, возможности создания мультисенсорных систем и др., достаточно обширны и являются, по нашему мнению, предметом для отдельного сообщения. Поэтому в данной работе они не рассматриваются.

В свете сформулированных выше выводов наиболее перспективной технологией для успешного решения задачи мониторинга качества атмосферы на ПКА и ОС, на наш взгляд, представляется технология лазерной спектроскопии прямого ИК-поглощения. Использование спектрометров на основе перестраиваемых по частоте диодных и квантово-каскадных лазеров [72], а также компактных многоходовых оптических систем [73] позволит на 2–3 порядка увеличить спектральное разрешение и чувствительность при регистрации отдельных компонент внутренней атмосферы ПКА и ОС при более привлекательных массогабаритных параметрах устройства [60, 74, 75]. Кроме того, лазерные спектрометры значительно более устойчивы к вибрациям, что подтверждается их успешной эксплуатацией, например, в ходе работы марсохода Curiosity [76].

Для корректного решения обратной задачи в данной работе предусматривается сужение номенклатуры газов для части средств газового мониторинга: лазерных спектрометров ближнего и среднего ИК-диапазонов с целью охвата 30 и более газовых компонент не одним, а двумя приборами.

### 5.1. Основные принципы разработки лазерных ИК-газоанализаторов

Наиболее важными техническими характеристиками методов газового анализа являются концентрационная чувствительность, точность количественного анализа, селективность, требуемый для анализа объем газовой пробы, специфика отбора пробы, быстродействие метода [60, 74, 77]. Немаловажным также является круг химических соединений, пригодных для анализа данным методом, а также количество соединений.

Для выражения концентрационной чувствительности в газовом анализе обычно применяется величина концентрации  $C$  в относительных единицах. Этими единицами являются ppm (parts per million), ppb (parts per billion), а иногда и ppt (parts per trillion), что соответствует количеству молекул регистрируемого вещества  $N$  на миллион (ppm, млн<sup>-1</sup>), миллиард (ppb, млрд<sup>-1</sup>) или триллион (ppt, трлн<sup>-1</sup>) молекул  $N_{\text{общ}}$  единицы объема газовой смеси, содержащей регистрируемое вещество:

$$C = (N/N_{\text{общ}}) \cdot 10^6, \text{ ppm}; \quad (1)$$

$$(N/N_{\text{общ}}) \cdot 10^9, \text{ ppb}; \quad (N/N_{\text{общ}}) \cdot 10^{12}, \text{ ppt}.$$

Перевод значений концентрации из обычно употребляемых единиц концентрации: мг/м<sup>3</sup>, в ppm проводится по формуле

$$C_{\text{ppm}} = C_{\text{мг/м}^3} \frac{M_{\text{air}}}{\rho_{\text{air}} M}, \quad (2)$$

где  $M$  – молярная масса регистрируемого вещества,  $M_{\text{air}}$  и  $\rho_{\text{air}}$  – молярная масса и плотность воздуха при нормальных условиях ( $M_{\text{air}} = 29$  г/моль,  $\rho_{\text{air}} = 1.184$  кг/м<sup>3</sup>,  $P_0 = 1.0$  атм (101.3 кПа),  $T_0 = 273$  К).

Определение концентрации газообразных соединений с помощью ДЛС базируется на использовании закона Бугера–Ламберта–Бера [60, 77]. Для узкого лазерного пучка, прошедшего через однородную поглощающую среду, в предположении линейности поглощения этот закон имеет вид

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-K(\nu)L), \quad (3)$$

где  $K(\nu)$  – коэффициент поглощения на частоте  $\nu$  (см<sup>-1</sup>),  $L$  – длина оптического пути (см),  $I_0(\nu)$  и  $I(\nu)$  – интенсивность падающего и прошедшего излучения соответственно. Если на частоте  $\nu$  существенный вклад в поглощение дают несколько спектральных линий (одного или различных веществ), то в пренебрежении эффектами спектрального взаимодействия для коэффициента поглощения  $K(\nu)$  в формуле (1) можно записать:

$$K(\nu) = \sum_{i,j} \sigma_{i,j}(\nu) N_j, \quad (4)$$

где  $\sigma_{i,j}(\nu)$  – сечение поглощения линии  $i$  вещества  $j$  на частоте  $\nu$  (см<sup>2</sup>/молекула),  $N_j$  – объемная концентрация молекул  $j$ -го вещества (молекула/см<sup>3</sup>). Сечение поглощения  $\sigma_{i,j}(\nu)$  характеризует эффективную площадь взаимодействия одной молекулы  $j$ -го вещества с излучением на частоте  $\nu$  и зависит от температуры  $T$  и полного давления газовой смеси  $P$ .

Для большинства задач определения следовых количеств газообразных веществ предпочтительно выбирать спектральный диапазон, содержащий отдельную изолированную линию поглощения детектируемого вещества и не содержащий сильных линий поглощения посторонних веществ. Поэтому далее рассматривается отдельная линия и индексы “ $i$ ”, “ $j$ ” для упрощения опускаются. Выражение (3) при этом приобретает вид

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\sigma(\nu)NL). \quad (5)$$

В свою очередь, для спектральной линии сечение поглощения  $\sigma(\nu)$  можно представить в виде [78]:

$$\sigma(\nu) = S_0(T) f(\nu), \quad (6)$$

где  $S_0(T)$  – интегральная интенсивность линии (см/молекула),  $T$  – температура (К),  $f(\nu)$  – нормированный контур спектральной линии (1/см<sup>-1</sup>). Функция  $f(\nu)$  определяется различными физическими явлениями и зависит от температуры, а во

многих случаях – и от давления. Условием нормировки  $f(\nu)$  является:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu) d\nu = 1. \quad (7)$$

Температурная зависимость  $S_0(T)$  выражается через температурную зависимость статистической суммы  $Q(T)$  [78]:

$$S_0(T) = S_0(T_0) \frac{Q(T) \exp(-hcE/kT)}{Q(T_0) \exp(-hcE/kT_0)} \times \frac{1 - \exp(-h\nu_0/kT)}{1 - \exp(-h\nu_0/kT_0)}, \quad (8)$$

где  $Q(T)$  – полная статистическая сумма,  $E$  – энергия нижнего уровня оптического перехода ( $\text{см}^{-1}$ ),  $T_0$  – некоторая опорная температура (обычно используют не 273 К, а 296 К),  $\nu_0$  – центральная частота оптического перехода ( $\text{см}^{-1}$ ),  $hc/k = 1.4387752$  ( $\text{см} \cdot \text{К}$ ) – вторая радиационная постоянная. Приведенные размерности величин широко используются в наиболее распространенной спектроскопической базе данных HITRAN (High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database) [78].

Для определения относительной концентрации детектируемых молекул,  $C$  (отн. ед.), в газовой смеси воспользуемся формулой (1). Полное число молекул  $N_{\text{общ}}$  в этой формуле подчиняется закону Авогадро и может быть выражено через число Лошмидта  $N_L$  – объемную концентрацию молекул при нормальных условиях ( $P_0 = 1$  атм,  $T_0 = 273$  К):

$$N_L = \frac{N_A}{V_0} = \frac{P_0}{kT_0} = 2.686774 \cdot 10^{19} \text{ молекула/см}^3. \quad (9)$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $V_0$  – молярный объем газа,  $k$  – постоянная Больцмана. При температуре  $T$  и давлении  $P$  полное число молекул

$$N_{\text{общ}} = N_L (T_0/T) (P/P_0). \quad (10)$$

Используя полученное значение  $N_{\text{общ}}$ , а также значение  $N$  из выражения (1), исключая размерные множители, формулу (5) можно представить в виде

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp\{-S_0(T) f(\nu) C N_L (T_0/T) (P/P_0)\}. \quad (11)$$

Таким образом, относительная концентрация  $C$  поглощающего вещества составит

$$C = \frac{\ln(I_0(\nu)/I(\nu)) P_0 T}{S_0(T) f(\nu) N_L P L T_0}. \quad (12)$$

Здесь  $\ln(I_0(\nu)/I(\nu)) = D(\nu)$  представляет собой натуральный логарифм величины, обратной пропусканию газовой смеси на частоте  $\nu$ .

Формула (12) позволяет определить относительную концентрацию регистрируемого вещества из измерений  $D(\nu)$  при известных давлениях и температуре. Поскольку форма контура линии поглощения  $f(\nu)$  может быть достаточно сложной, для практических измерений обычно используется интегральное поглощение. Измеряя величину  $S = \int_{-\infty}^{+\infty} D(\nu) d\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и проинтегрировав выражение (12) по всем частотам, в предположении изолированной линии с учетом (7) можно получить [79]

$$C = \frac{S P_0 T}{S_0(T) N_L P L T_0}. \quad (13)$$

Таким образом, концентрация не зависит от формы контура, а определяется лишь его площадью  $S$ . Однако в случае сложных асимметричных контуров, характерных для спектров многих молекул, вычисление этой площади представляет собой непростую задачу, решение которой требует информации о форме контура линии поглощения  $f(\nu)$  в условиях измерений. Особенно это касается крыльев линии, в том числе далеких. Кроме того, согласно (13) при прямых измерениях концентрации необходимо иметь достаточно точные данные об интегральной интенсивности  $S_0(T)$  выбранной аналитической линии, а также знать точные значения давления  $P$  и температуры  $T$ .

Присутствие в спектре нескольких перекрывающихся интенсивных линий поглощения регистрируемого вещества усложняет вычисление интеграла  $S$  в выражении (13). В ряде случаев также возникает ошибка, связанная с проявлением спектрального взаимодействия линий поглощения (так называемый эффект столкновительной интерференции, или столкновительной связи линий – “line mixing”, “line coupling”).

Таким образом, точность определения формы спектра поглощения в значительной степени влияет на погрешность определения концентрации детектируемого газа. В этой связи теоретические и экспериментальные исследования формирования контуров линий в различных условиях приобретают важный практический смысл. Однако различные аспекты, касающиеся формирования спектров поглощения и влияния формы контура на измеряемые концентрации, выходят за рамки данной работы и заслуживают отдельного рассмотрения.

При наличии линий поглощения различных веществ в соответствии с (4) измеряемый спектр пропускания необходимо рассматривать как суперпозицию спектров пропускания каждого вещества. Это требует применения регрессионных методов анализа для определения концентрации каждого вещества, а также приводит к дополнительным погрешностям, особенно в случае изме-



рения концентрации малой примеси на фоне основных газовых составляющих атмосферы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.). Основными путями увеличения минимальной детектируемой концентрации, как следует из выражения (11), является увеличение длины оптического пути  $L$  и выбор диапазонов, наиболее подходящих для анализа.

### 5.2. Контур линии поглощения

Отдельные колебательно-вращательные линии в спектрах ИК-поглощения кроме определенной формы контура линии поглощения  $f(\nu)$  имеют конечную ширину  $\Delta\nu$ , которая определяется процессами уширения спектральной линии. Как отмечалось выше, точность определения  $f(\nu)$  в значительной степени влияет на погрешность определения концентрации детектируемого газа. Регистрируемый в условиях эксперимента контур линии определяется рядом физических эффектов, среди которых можно выделить следующие: естественное и доплеровское уширение; уширение, обусловленное эффектами межмолекулярного взаимодействия; уширение аппаратной функцией лазера и др. [79, 80].

В настоящее время отсутствует универсальная теория, позволяющая учесть все известные эффекты, определяющие контур линии в широком диапазоне давлений и температур. На практике в качестве  $f(\nu)$  обычно используются различные спектроскопические модели, учитывающие те или иные физические эффекты [80–82].

В зависимости от типа уширения (однородного или неоднородного) обычно различают две категории модельных контуров линий [79–82]. В случае однородного уширения все молекулы рассматриваемой системы имеют одинаковый контур для заданной линии. Примерами однородного уширения являются естественное уширение, уширение в результате столкновений и др. В случае неоднородного уширения контур линии складывается из различных контуров поглощения отдельных молекул. Типичный пример неоднородного уширения – доплеровское уширение.

Естественное уширение обусловлено конечностью времени жизни квантово – механической системы в возбужденном состоянии вследствие спонтанного излучения. В случае естественного уширения контур линии определяется функцией Лоренца с полушириной на полувысоте, равной

$$\gamma_N = \frac{1}{4\pi c \tau_{sp}}, \quad (14)$$

где  $\tau_{sp} = 1/A$  – время жизни возбужденного состояния,  $A$  – вероятность спонтанного перехода (1-й коэффициент Эйнштейна). Значения  $A$  можно рассчитать, например, с помощью базы параметров спектральных линий HITRAN [78], где поми-

мо прочей информации приводятся частоты и квадраты дипольных моментов переходов, которые определяют величину  $A$ . Для колебательно-вращательных линий как ближнего (1.0–2.5 мкм), так и среднего (2.5–16.0 мкм) ИК-диапазонов их естественная полуширина не превышает 0.1 МГц, что существенно меньше аналогичной величины прочих видов уширения. Естественное уширение определяет теоретический предел ширины спектральной линии.

Столкновительное уширение колебательно-вращательной линии обусловлено флуктуациями амплитуды, частоты и фазы вращений и колебаний молекулы в результате столкновений [80, 82]. Помимо уширения, столкновения молекул приводят к сдвигу спектральных линий. Именно столкновительное уширение в значительной степени определяет ширину линий, экспериментально наблюдаемую при атмосферном давлении в ИК- и микроволновом диапазонах. Вместе с тем достаточно хорошо разработанная теория столкновительного уширения испытывает существенные вычислительные трудности при ее применении на практике. Поэтому при интерпретации экспериментальных данных используется значительное число упрощенных спектроскопических моделей [82]. Наиболее простым и часто применяемым контуром является контур Лоренца с центром в точке  $\nu_0$ :

$$f_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{[\nu - (\nu_0 - \delta)]^2 + \gamma_L^2}, \quad (15)$$

где  $\gamma_L$  – столкновительная (лоренцева) полуширина,  $\delta$  – столкновительный сдвиг линии. Контур Лоренца достаточно хорошо описывает форму спектральной линии при высоких (в том числе атмосферном) давлениях. Крылья этого контура довольно медленно спадают (по закону  $\sim 1/\nu^2$ ). В предположении парных столкновений полуширина  $\gamma_L$  линейно увеличивается с ростом давления. В спектроскопических базах данных (см., например, HITRAN [78]) приводятся коэффициенты уширения ( $\text{cm}^{-1}/\text{атм}$ ), характеризующие линейную зависимость  $\gamma_L$  от давления различных уширяющих газов. Так, в HITRAN приводятся коэффициенты уширения линий воздухом ( $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ), а также в некоторых случаях коэффициенты самоуширения – уширения линий вследствие соударения детектируемой молекулы с молекулами такого же типа.

В области низких давлений ( $P \sim 1$  Торр), когда столкновения молекул достаточно редки, контур линии поглощения определяется эффектом Доплера. Крылья контура Доплера довольно быстро спадают (по закону  $\sim \exp(-\nu^2)$ ). Совместный учет процессов столкновительного и доплеровского уширения в предположении об их статистиче-

ской независимости приводит к контуру Фойгта [79, 80], который обеспечивает плавный переход от узких доплеровских контуров линий при низких давлениях к лоренцевым контурам с широкими крыльями. Контур Фойгта достаточно удобен в расчетах и, несмотря на свою простоту, удовлетворительно описывает форму линии поглощения в области промежуточных давлений газа ( $\Delta P = 1 - 760$  Торр) [80–82].

### 5.3. Спектральные диапазоны лазерных ИК-газоанализаторов

Инфракрасные спектры многоатомных газов можно отнести к двум категориям:

1) спектры, в которых разрешены отдельные колебательно-вращательные переходы (в основном легкие молекулы, такие как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$  и др.);

2) спектры с неразрешенной вращательной структурой (тяжелые молекулы, в том числе летучие органические соединения).

В первом случае для уверенной регистрации и измерения концентрации достаточно обеспечить высокое спектральное разрешение ( $\sim 10^{-4}$   $\text{см}^{-1}$ ); при этом диапазон перестройки частоты лазерного излучения может быть небольшим ( $1 - 2$   $\text{см}^{-1}$ ). Такая перестройка легко обеспечивается современными диодными (DFB DL) и квантово-каскадными (distributed-feedback quantum cascade laser (DFB QCL)) лазерами с распределенной обратной связью за счет управления током накачки и температурой лазерного кристалла; при этом для конструкции лазерного спектрометра не требуется механических узлов.

Во втором случае спектры колебательных полос тяжелых молекул могут простираются на десятки, а иногда и сотни  $\text{см}^{-1}$ , перекрывая друг друга. Вследствие этого точность определения концентрации отдельных веществ в сложной смеси обычно хуже, чем при анализе изолированных колебательно-вращательных линий. Кроме того, в силу необходимости точного анализа предъявляются высокие требования к исходным спектрам измеряемых веществ, поэтому ИК-спектрометрам, предназначенным для анализа спектров тяжелых органических веществ, необходима тщательная предварительная калибровка.

Очевидно, что разработку лазерных газоанализаторов для измерения концентрации газовых компонент в атмосфере ПКА и ОС на основе абсорбционных технологий необходимо начинать с тщательного выбора спектрального диапазона.

Основные требования к выбору спектрального диапазона:

- достаточная величина поглощения целевых компонент;

- минимальное перекрытие спектральных линий целевых компонент друг с другом;

- минимальное влияние основных газовых составляющих атмосферы (в первую очередь  $\text{CO}_2$  и паров воды);

- наличие в диапазоне достаточно интенсивных специфических спектральных особенностей целевых компонент (узкие Q-ветви колебательных полос, отдельные колебательно-вращательные линии поглощения и т.п.);

- так называемая “технологичность” спектрального диапазона (наличие источников и детекторов излучения, работающих без криогенного охлаждения, стоимость оптических компонент, сложность реализации оптических схем и т.д.).

Исходя из данных, приведенных в табл. 1, 2, мы провели предварительное моделирование ИК-спектров ряда веществ, подлежащих анализу (рис. 4–6). Моделирование основано на данных, представленных в спектроскопических базах PNNL (<http://www.nwir.pnl.gov>), HITRAN [78] и NIST [83]. Некоторые параметры моделирования ИК-спектров этих веществ (длина оптического пути  $L = 1$  м,  $T = 296$  К) представлены в табл. 4.

С точки зрения получения максимального сигнала наиболее привлекательной для детектирования легких молекул является область  $2700 - 4200$   $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 4), где расположены их наиболее интенсивные фундаментальные полосы. Однако линии поглощения целого ряда газов в этом диапазоне плотно перекрываются поглощениями атмосферных паров воды, углекислого газа и метана. Так, на примере молекул  $\text{HF}$  регистрация отдельных линий в спектре фтористого водорода (см. рис. 5а, 5б), попадающих в микроокна прозрачности (например, линии 1 на вставках), заметно осложнена из-за наложения крыльев интенсивных линий поглощения паров воды и требует точных расчетов формы контура линий как молекул  $\text{HF}$ , так и  $\text{H}_2\text{O}$ . Указанную трудность при измерении концентрации  $\text{HF}$  в условиях атмосферы можно преодолеть при переходе в диапазон  $7400 - 8000$   $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 5б), в котором находятся колебательно-вращательные линии первого обертона  $\text{HF}$ . Интенсивность этих линий более чем на порядок уступает соответствующей величине для линий основного перехода, однако все же достаточно для детектирования  $\text{HF}$  в воздухе. Кроме того, лазеры DFB DL и фотоприемники ближнего ИК-диапазона не требуют криогенного охлаждения, что является преимуществом с точки зрения эксплуатации устройства на борту ПКА или ОС. При выборе аналитической линии поглощения  $\text{HF}$  в этом спектральном диапазоне длин волн учитывался ряд обстоятельств: наличие источников излучения – диодных лазеров на мировом спектроскопическом рынке, область и ширина частотной перестройки, энергетические

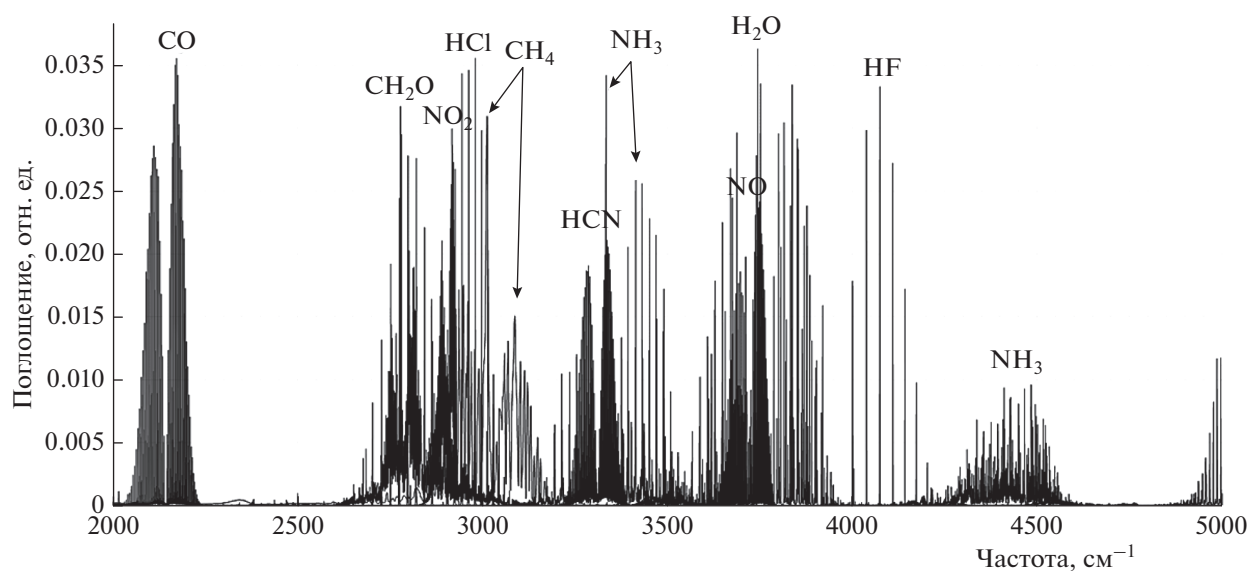


Рис. 4. ИК-спектры некоторых легких молекул с разрешенной вращательной структурой в диапазоне 2000–5000  $\text{см}^{-1}$ , полученные на основе данных из базы PNNL [67] ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 760 \text{ Торр}$ ).

и временные характеристики. В результате проведенного анализа в качестве аналитической линии была выбрана линия поглощения 2–0 R(0) HF с частотой  $\nu_0 = 7788.856 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 5б), которая практически не интерферирует с линиями атмосферной воды,  $\text{CO}_2$  и других газовых составляющих атмосферы.

Перспективность использования ближнего ИК-диапазона заключается также в том, что относительно малый коэффициент поглощения полос составных частот и обертонов целевых молекул компенсируется накоплением сигнала за счет высокой частоты следования импульсов DFB DL. В частности, для молекулы HF переход от фундаментальной полосы ( $\lambda_0 = 2.631 \text{ мкм}$ ,  $\nu_0 = 3800 \text{ см}^{-1}$ ) к первому обертому ( $\lambda_1 = 1.284 \text{ мкм}$ ,  $\nu_1 = 7788 \text{ см}^{-1}$ ) сопровождается проигрышем в поглощении в 30 раз при одновременном выигрыше в NEP (Noise Equivalent Power) в 3000 раз [74]. Это означает стократный выигрыш в отношении сигнал/шум при одинаковых временах накопления, а для достижения одинаковой чувствительности в ближней ИК-области спектра требуются в  $10^4$  раз меньшие времена накопления по сравнению со средним ИК-диапазоном [72, 79, 84]. Кроме того, дополнительная информация, полученная из анализа спектров ближнего ИК-диапазона, позволит существенно упростить решение обратной задачи для целевых компонент, так как концентрация легких молекул будет известна с хорошей точностью и с большой долей вероятности может быть исключена из процесса регрессии спектров.

Практически все целевые тяжелые молекулы, в том числе летучие органические соединения с

неразрешенной вращательной структурой, имеют интенсивные полосы поглощения в области фундаментального валентного колебания связи C–H ( $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ ), см. рис. 6а. Однако в данной области наблюдается частичное перекрытие целого ряда спектральных линий целевых веществ, что затрудняет проведение количественного анализа. Кроме того, единственными доступными лазерными источниками в данном диапазоне являются межзонные квантово-каскадные лазеры (IC QCL), которые, будучи относительно новыми и довольно дорогостоящими устройствами, пока не могут обеспечить диапазон перестройки частоты излучения, необходимый для задач контроля состава атмосферы ПКА и ОС.

Поэтому более перспективной, на наш взгляд, представляется область деформационных колебаний:  $\Delta\nu = 1000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 6б). Этот диапазон может быть полностью перекрыт одним или несколькими квантовыми каскадными лазерами с внешней резонаторной полостью (дифракционной решеткой – external cavity quantum cascade laser (EC QCL)). Отметим, что наличие широкого диапазона частотной перестройки принципиально для регистрации протяженных (несколько десятков  $\text{см}^{-1}$ ) спектров ИК-поглощения в условиях неразрешенной вращательной структуры.

Степень перекрытия спектров целевых молекул для диапазона  $1000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  достаточно велика и может серьезно препятствовать точному измерению концентрации ряда молекул. Так, спектр метанола заметно перекрывается спектром этанола, спектры толуола, орто-ксилола и бензола взаимно перекрываются, спектры ди-

хлорметана и 1,2-дихлорэтана перекрыты спектром этилацетата и т.д.

В более длинноволновой области:  $\Delta\nu = 600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 6б), перекрытие спектров целевых молекул заметно меньше. Однако освоение этого спектрального диапазона с помощью квантовых каскадных лазеров в настоящее время сопряжено с рядом технологических трудностей (низкая энергетическая эффективность лазеров, высокие уровни шумов приемников ИК-излучения), а также с высокой стоимостью самих лазеров.

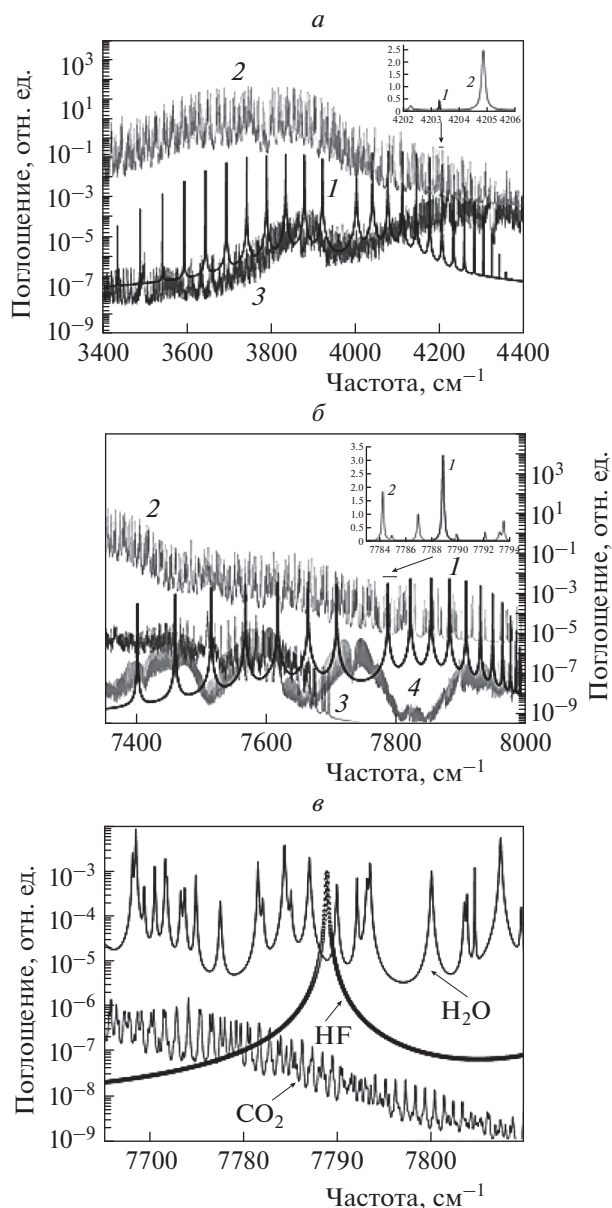
Оценки сечений поглощения ряда детектируемых веществ, проведенные на основе результатов моделирования их ИК-спектров, показали, что для регистрации целевых молекул на уровне  $\sim 10\text{ ppb}$  как в ближнем, так и среднем ИК-диапазонах достаточно длины оптического пути порядка  $10\text{--}15\text{ м}$ , что может быть относительно легко реализовано с применением многоходовых оптических систем.

#### 5.4. Многоходовые оптические системы

В настоящее время при решении ряда задач лазерного газового анализа все больше внимания уделяется использованию оптических систем, в которых свет многократно проходит между зеркалами с высокими коэффициентами отражения в локальной области пространства. Комбинации диодных и квантово-каскадных лазеров с такими многоходовыми системами приводят к дополнительным особенностям физики и техники измерений поглощения. Учитывая эти особенности, многоходовые системы, построенные по разным схемам, можно условно разделить на три группы [73, 77, 85]:

1. Классические многоходовые системы типа Уайта [86], Эррио [87], Чернина [73, 88] и их модификаций [73]. В этих системах последовательно отражаемые пучки распространяются либо по периферии двух противоположных зеркал, либо при отражении от нескольких зеркал, разделены в пространстве и в первом приближении не создают интерференционных эффектов на детекторах при регистрации спектров. Отдельно, но к этой же группе относятся системы с аксиальным прохождением пучков, но в режиме коротких, менее времени прохода света между зеркалами, лазерных импульсов, и пучки разделены не в пространстве, а во времени. Эта техника, первоначально используемая для измерения коэффициентов отражения зеркал, сейчас стала широко применяться в лазерной спектроскопии и получила название спектроскопии затухания интенсивности импульсов во времени (Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)) [89].

2. Резонансные оптические системы (резонаторы), в которых увеличение оптического пути достигается именно в условиях резонанса на собственных аксиальных продольных модах с нуле-



**Рис. 5.** ИК-спектры молекул HF (1), H<sub>2</sub>O (2), CH<sub>4</sub> (3), CO<sub>2</sub> (4) в области фундаментального колебания (а) и первого обертона (б) молекулы HF, построенные на основе данных из базы HITRAN [78], а также модельные спектры HF, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> в диапазоне генерации DFB DL (в) [74], излучающего в окрестности длин волн  $\lambda = 1.284\text{ мкм}$  ( $\nu = 7788\text{ см}^{-1}$ , линия 2-0 R(0) HF). На вставках: а – линии 1-0 R(6) HF; б – линии 2-0 R(0) HF. Параметры моделирования: HF – 500 ppb, CH<sub>4</sub> – 2 ppb, CO<sub>2</sub> – 330 ppb, H<sub>2</sub>O – 13158 ppb (10 Torr);  $P = 760\text{ Torr}$ ,  $T = 298\text{ K}$ .

вым поперечным индексом  $TEM_{m0}$  [84, 88], а ширина лазерной линии меньше межмодового расстояния. Эти системы весьма перспективны, но пока находятся в стадии исследований и еще мало применяются на практике.

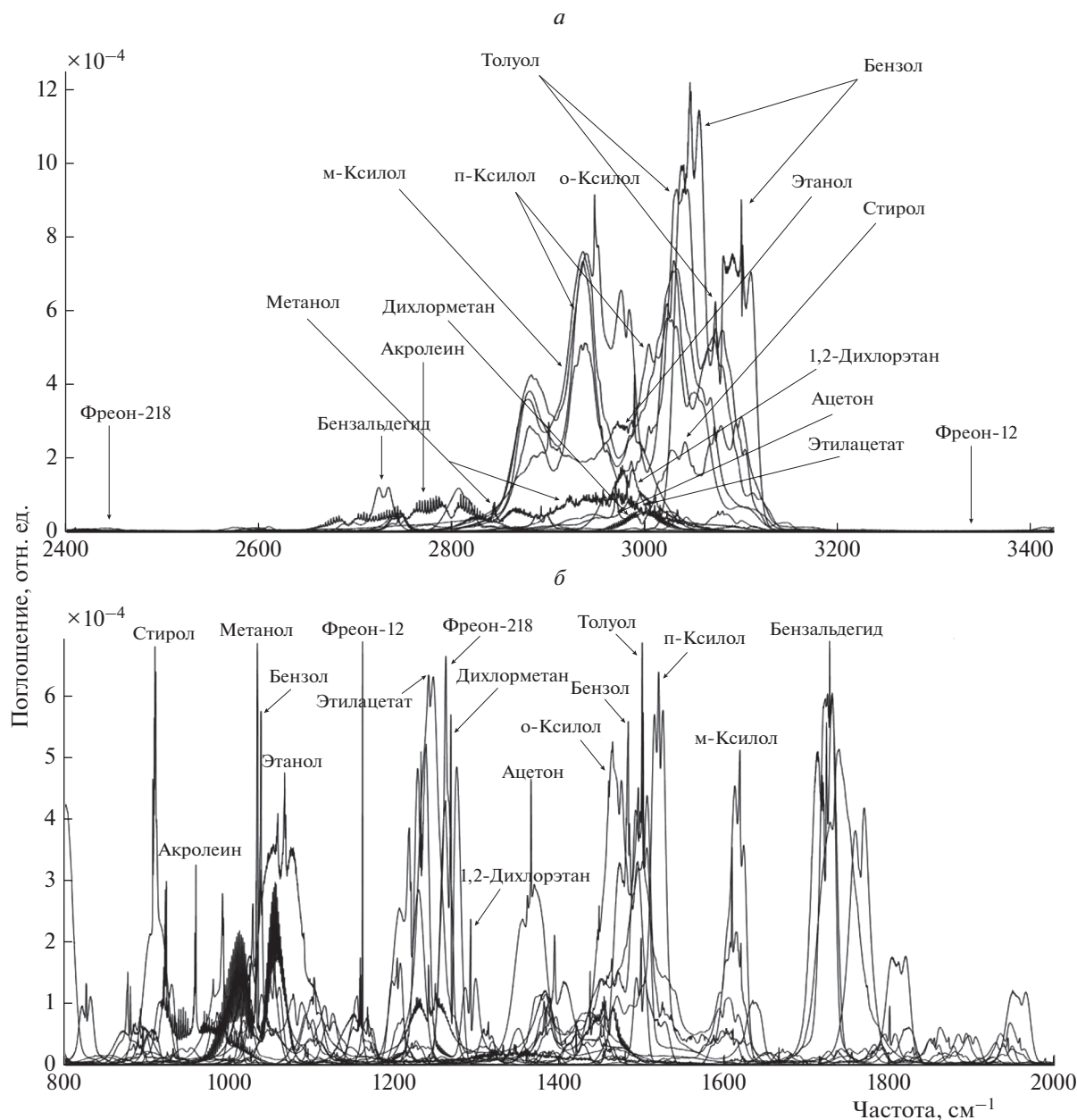


Рис. 6. ИК-спектры некоторых тяжелых молекул, в том числе летучих органических соединений, с неразрешенной вращательной структурой в диапазонах  $2400\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  (а) и  $800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  (б), полученные на основе данных из базы PNNL [67] ( $T = 298\text{ К}$ ,  $P = 760\text{ Торр}$ ).

3. Резонансные системы с неаксиальным вводом излучения, известные из практики классических интерферометров [90]. В этом случае возбуждается набор поперечных мод  $TEM_{mn}$  с отличными от нуля поперечными индексами. Спектр возбуждаемых мод становится достаточно плотным, чтобы, с одной стороны, не терялись резонансные свойства ячейки и, с другой — облегчалось согласование мод лазера и ячейки. При этом отклонения входящего пучка от оси не может быть велико, а апертура системы,  $a_c$ , достаточна для выполнения

условия малости дифракционных потерь:  $Z_F = a_c^2/\lambda L \gg 1$  ( $Z_F$  — число Френеля,  $\lambda$  — длина волны света,  $L$  — расстояние между зеркалами). В противном случае дифракционные потери могут стать сопоставимыми с потерями на поглощение, и их разделение будет проблематичным, особенно для спектров, уширенных за счет давления. Этот вариант обычно используется при проведении измерений по методу интегрального (в отличие от CRDS) поглощения (Integrated Cavity Output Spectroscopy (ICOS)) [91].

Таблица 4. Параметры моделирования ИК-спектров некоторых легких и тяжелых молекул (толщина поглощающего слоя  $L = 1$  м,  $T = 296$  К)

№	Вещество	База данных	Концентрация		ПДК*, мг/м <sup>3</sup>	
			мг/м <sup>3</sup>	ppm	30 сут	360 сут
1	Азота монооксид	PNNL	11	8.979	0.4	0.1 (0.4)
2	Азота диоксид	PNNL	1	0.532	0.4	0.1 (0.4)
3	Углерода монооксид	PNNL	0.08	0.070	10.0	5.0
4	Водород фтористый	PNNL	0.015	0.019	—	0.01
5	Водород хлористый	PNNL	0.11	0.074	0.6	0.2
6	Водород цианистый	PNNL	0.06	0.098	—	0.005
7	Аммиак	PNNL	0.8	1.151	2.0	1.0
8	Вода	PNNL	0.15	0.204	—	—
9	Метан	HITRAN	0.01	0.061	7000	7000
10	Формальдегид	PNNL	0.09	0.122	—	0.05
11	Акролеин	PNNL	0.6	0.262	0.02	—
12	Стирол	PNNL	2.9	0.682	—	0.25
13	Метанол	NIST	0.22	0.269	—	0.2
14	Бензол	PNNL	7.3	2.289	—	0.2
15	Этанол	PNNL	1.2	0.638	—	10.0
16	Фреон 12	PNNL	0.14	0.028	—	5.0
17	Этилацетат	PNNL	0.5	0.139	4.0	4.0
18	Фреон 218	PNNL	0.18	0.023	—	150.0
19	Дихлорметан	PNNL	2.5	0.840	—	5.0
20	Ацетон	PNNL	1	0.422	2.0	1.0
21	1,2-Дихлорэтан	PNNL	5	1.237	—	0.50
22	Мета-ксилол	PNNL	5.5	1.269	—	5.0
23	Орто-ксилол	PNNL	6.5	1.499	—	5.0
24	Пара-ксилол	PNNL	4.5	1.038	—	5.0
25	Толуол	NIST	6.8	1.808	—	8.0
26	Бензальдегид	PNNL	0.79	0.182	—	1.0

\* Данные о значениях ПДК при длительностях полета 30 и 360 сут взяты из ГОСТ Р 50804-95 [25].

Для проведения прецизионных измерений и контроля следовых концентраций микропримесей в воздушной атмосфере ПКА и ОС желательно иметь многоходовые системы с высокой жесткостью конструкции, устойчивые к вибрациям и температурным изменениям. В работах [77, 92] были проанализированы свойства ряда оптических схем, наиболее часто применяющихся в многоходовых системах: оптические схемы Эррио и Уайта, матричная система Чернина и другие. Анализ проводился на основе описанной в работе [92] модели, позволяющей получать положения луча на поверхности зеркал при его многократном отражении внутри кюветы. Определялись положения лучей, в том числе и выходного, в зависимости от изменения параметров, описывающих систему.

Результаты анализа показали сильные и слабые стороны рассмотренных систем. Так, система Чернина неустойчива по отношению к взаимному положению объективов. Системы Эррио, Робера и их модификации можно сделать устойчивыми относительно любого из описывающих их параметров, но не одновременно ко всем. Все системы не-

стабильны по отношению к изменению базовой длины (расстоянию между блоками зеркал). Системы Чернина и Эррио подвержены интерференционным эффектам вследствие многократного перекрытия пучка на объективах и случайного перекрытия пятен соответственно. Интегрирующая сфера (светомерный шар Ульбрихта) позволяет простым методом решить сложнейшую задачу сбора излучения во всем телесном угле  $4\pi$ , однако заметно уступает другим системам в длине оптического пути [93].

Сравнение различных типов многоходовых систем, наиболее часто используемых в абсорбционной диодной лазерной спектроскопии приведено в табл. 5, а ход лучей в системах Эррио, Уайта, Чернина, Робера и интегрирующей сфере представлен на рис. 7.

### 5.5. Состав лазерных газоанализаторов ближнего и среднего ИК-диапазонов

В предлагаемых к разработке средствах мониторинга химического состава атмосферы на борту



**Таблица 5. Сравнение различных типов многоходовых систем, используемых в абсорбционной диодной лазерной спектроскопии**

Тип системы	Длина оптического пути, м	Число проходов	Объем, л	Особенности	Ссылки
Сферическая система Эррио	30	74	1	высокая оптико-механическая стабильность; простота изменения длины оптического пути	[87]
Астигматическая система Эррио	36	182	0.3	возможность реализации длинного оптического пути	[90]
Система Уайта	7.5	12	10	возможность достижения высоких значений числовой апертуры пучка	[86]
Стабилизированная многозеркальная система Уайта	50.4	78	1.45	возможность реализации очень длинного оптического пути	[94]
Система Чернина	~1500	~500	160	возможность достижения высоких значений числовой апертуры пучка; компактность; возможность изменения длины оптического пути	[73]
Комбинированная система с тремя зеркалами (система Робера)	140	130	5.4	используются стандартные зеркала; высокая оптико-механическая стабильность; простота юстировки	[95]
Кювета с поворотными цилиндрическими зеркалами	58	49	5.4	изменение длины оптического пути достигается путем изменения угла поворота зеркал	[96]
Интегрирующая сфера	4.4	65	0.5	простота юстировки; нечувствительность к погрешностям юстировки	[93]

ПКА или ОС содержатся лазерные газоанализаторы ближнего и среднего ИК-диапазонов, в которых используются различные физические принципы.

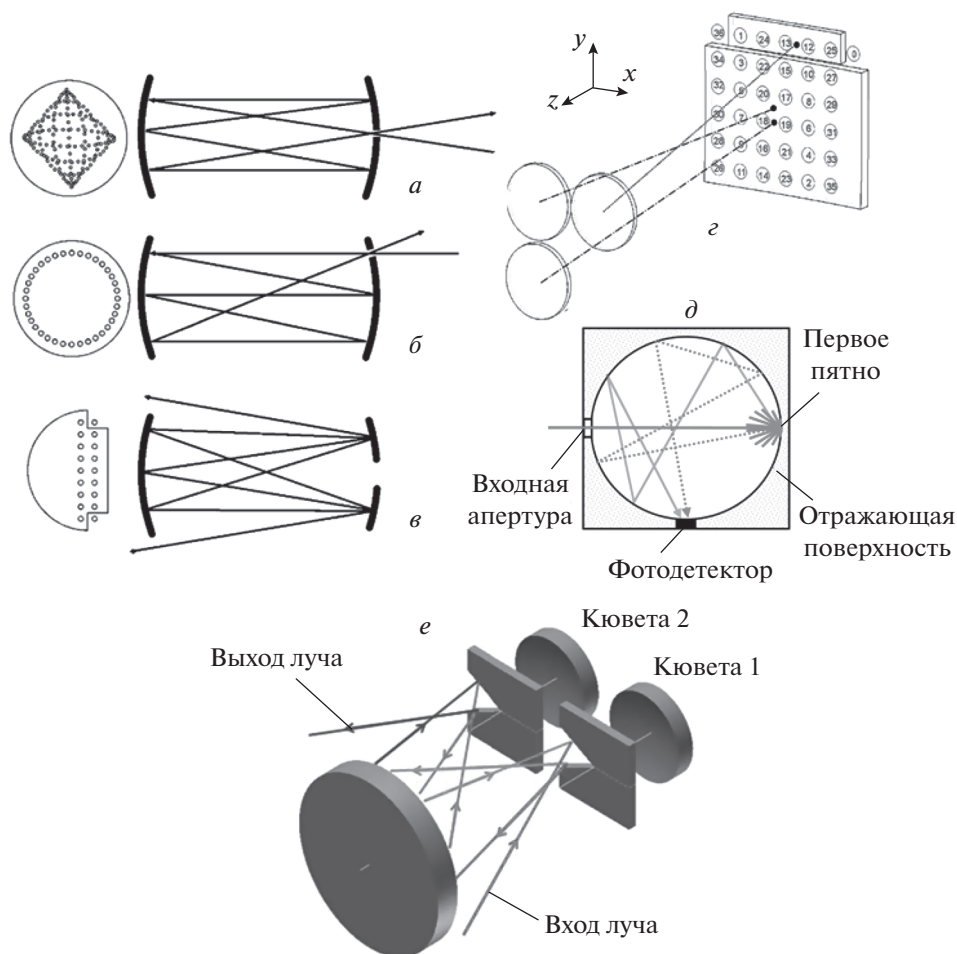
#### 5.5.1. Спектрометр среднего ИК-диапазона

Блок-схема лазерного газоанализатора среднего ИК-диапазона, предназначенного для детектирования тяжелых микропримесей в атмосфере, представлена на рис. 8. Основным элементом спектрометра является лазерный блок 2, включающий в себя один или несколько квантово-каскадных лазеров, перестраиваемых по частоте в широком спектральном диапазоне ( $>100 \text{ см}^{-1}$ ). В процессе работы происходит сканирование длины волны каждого лазера. Лазерное излучение поступает в аналитическую оптическую кювету 4, содержащую анализируемую газовую смесь, а также в канал частотной калибровки 3 (частотный репер), предназначенный для непрерывного контроля частотной развертки лазера. Излучение, прошедшее через аналитический и реперный каналы, регистрируется блоком фотодетекторов 6. Блок управления и регистрации 1 управляет ча-

стотной разверткой лазеров, обеспечивает регистрацию спектров поглощения исследуемой газовой смеси и передачу результатов измерений вычислительному комплексу для получения данных количественного анализа. Система забора газовой пробы 5 обеспечивает ее смену в аналитической кювете.

Таким образом, осуществляя сканирование частоты лазера, можно зарегистрировать спектр поглощения с разрешением, определяемым шириной линии генерации лазера, которая для современных диодных (DFB DL) и квантово-каскадных (DFB QCL) лазеров с распределенной обратной связью, а также квантовых каскадных лазеров с внешней дифракционной решеткой (EC QCL), составляет  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Как уже упоминалось, с целью снижения пределов обнаружения определяемых веществ целесообразно применение в аналитическом канале многоходовых оптических систем [73, 77]. Кроме того, возможно также применение систем, построенных по схеме оптического резонатора с использованием метода ICOS [91].

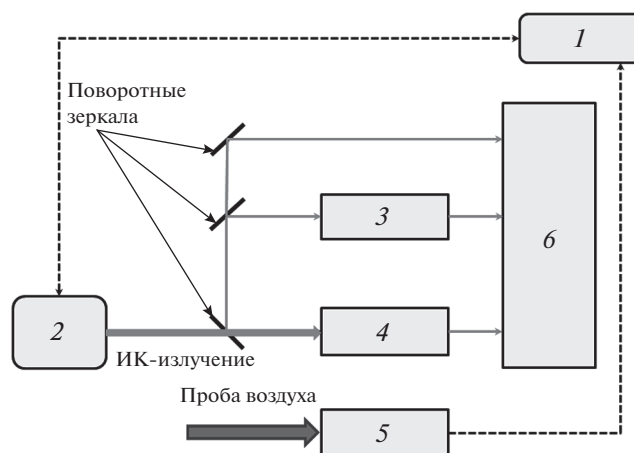




**Рис. 7.** Ход лучей в наиболее часто используемых многоходовых системах: *a* – астигматическая система Эррио [90], *б* – сферическая система Эррио [87], *в* – стандартная система Уайта [86], *г* – трехзеркальная система Чернина [73, 88], *д* – интегрирующая сфера [77], *е* – комбинированная система Робера [95].

Спектры поглощения большинства тяжелых органических соединений имеют интенсивные фундаментальные полосы поглощения в среднем ИК-диапазоне (см. рис. 6), который крайне редко использовался для прикладных задач в связи с отсутствием высокоэффективных источников и приемников излучения. В настоящее время появились коммерчески доступные квантово-каскадные лазеры, работающие в этом диапазоне, с внешней дифракционной решеткой ЕС QCL, широкая перестройка по длинам волн которых покрывает диапазон в несколько микрон [97]. Это позволяет измерять концентрации большого числа компонент в газовой смеси, включая многоатомные молекулы с широкими спектрами поглощения.

Для обеспечения перестройки в широком диапазоне частот (до  $400 \text{ см}^{-1}$ ) в настоящее время применяются лазеры с внешним резонатором, вторым зеркалом которого является дифракционная решетка (см. рис. 9). Конструкция такого



**Рис. 8.** Блок-схема лазерного газоанализатора среднего ИК-диапазона, предназначенного для детектирования тяжелых молекулярных микропримесей в атмосфере: *1* – блок управления и регистрации, *2* – лазерный блок, *3* – частотный репер, *4* – аналитическая кювета, *5* – система забора воздуха, *6* – блок фотодетекторов.

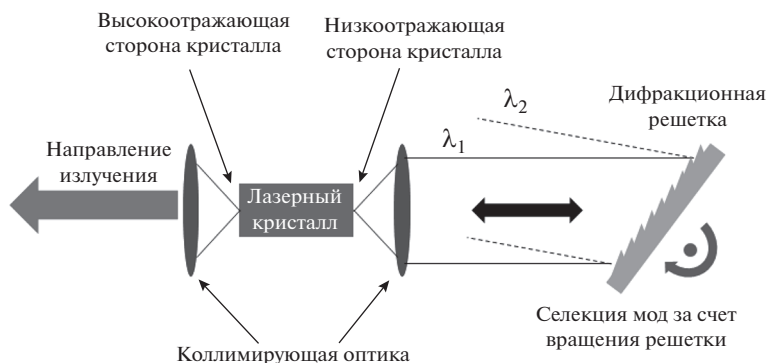


Рис. 9. Функциональная схема квантово-каскадного лазера с внешней дифракционной решеткой.

лазера предполагает наличие лазерного кристалла с широким контуром усиления, одна из граней которого обладает низким коэффициентом отра-

жения. Вторая грань кристалла, имеющая высокий коэффициент отражения, является одним из зеркал оптического резонатора. Излучение, выходящее через грань с низким коэффициентом отражения, отражается обратно от дифракционной решетки, играющей роль второго зеркала оптического резонатора. Поворот дифракционной решетки позволяет сканировать частоту генерации лазера в пределах контура усиления.

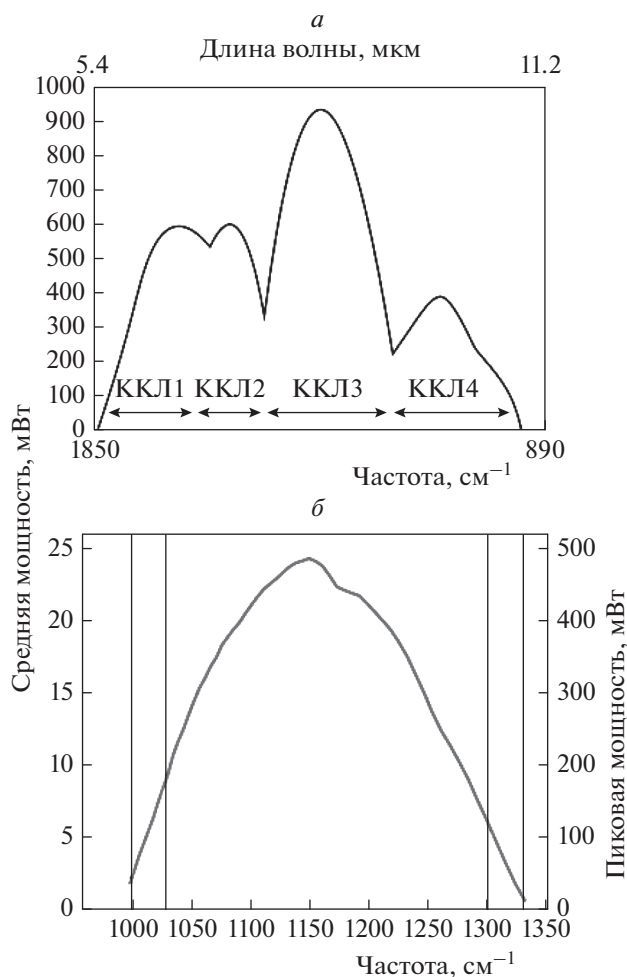


Рис. 10. Спектральный диапазон перестройки коммерчески доступных лазерных модулей с внешней дифракционной решеткой: *а* — модуль Hor-Free MidIR (Daylight Solutions) [98]; *б* — модуль BG 7.7-10.2 μm (Alpes Lasers) [99].

Производителями данного класса оборудования являются компании Daylight Solutions [98] и Alpes Lasers [99]. Так, для измерения концентраций ряда необходимых молекул по отдельным колебательно-вращательным линиям поглощения полезными могут оказаться лазерные модули Hor-FreeMid-IR (Daylight Solutions) с узкой (<10 МГц) шириной линии генерации и областью перестройки ~100 см<sup>-1</sup>. Альтернативным вариантом создания лазерной системы анализатора является разработка модуля с перестраиваемым внешним резонатором на основе лазерных чипов с широкой полосой генерации (Alpes Lasers). Наиболее привлекательным вариантом, на наш взгляд, является использование составных модулей ЕС QCL KIT (Alpes Lasers), представляющих собой разборную платформу на базе квантовых каскадных лазеров с внешней решеткой по схеме Литрова и включающих в себя всю необходимую микромеханику и оптику. Спектральные диапазоны перестройки некоторых лазерных модулей Hor-FreeMid-IR (Daylight Solutions) и BG 7/7-10/2 μm (Alpes Lasers) приведены на рис. 10. Большой прогресс произошел также в технологии изготовления полупроводниковых детекторов излучения на основе соединений кадмий–ртуть–теллур (КРТ) [100]. Подобные детекторы обладают достаточной чувствительностью и быстродействием и работают, как правило, при низких температурах. Очевидно, что из двух методов охлаждения КРТ-приемников — жидким N<sub>2</sub> или термоэлектрическим охладителем — на борту ПКА или ОС возможно применить лишь второй вариант.

На сегодняшний день существует ряд коммерчески доступных компактных детекторных модулей со встроенным термоэлектрическим охлаждением и удовлетворительными рабочими характеристиками, например производства компании Vigo Systems (Польша) [101]. Так, один из наиболее перспективных, на наш взгляд, детекторных модулей (модель PCI-4TE) обладает следующими характеристиками: термоэлектрическое охлаждение до рабочих температур  $T \sim 195$  К, спектральный диапазон – 4–12 мкм, обнаружительная способность  $D^* \geq 2.0 \cdot 10^9$  см $\cdot$  Гц $^{1/2}$ /Вт, характерный параметр быстродействия  $\leq 80$  нс.

### 5.5.2. Спектрометр ближнего ИК-диапазона

Создание малогабаритных источников излучения с низким энергопотреблением (диодных лазеров с волоконным выводом излучения) позволило вывести решение проблемы измерения концентрации легких газов в атмосфере методами ДЛС ближнего ИК-диапазона на новый качественный уровень [74, 75, 79, 80, 84, 102]. В отличие от среднего ИК-диапазона, современные перестраиваемые по частоте диодные лазеры с распределенной обратной связью (DFB DL), распределенными брэгговскими отражателями (Distributed Bragg Reflector Diode Laser (DBR DL)) и волоконным выводом излучения полностью перекрывают ближний ИК-диапазон [72, 103]. Лазеры на основе гетероперехода в соединениях типа  $A^{III}B^V$  способны генерировать одномодовое излучение в области 0.6–3.5 мкм, при этом структуры на основе твердых растворов AlGaAs, AlGaInP и GaInP перекрывают диапазон 0.6–0.9 мкм, InGaAs и InGaAsP излучают в диапазонах 0.9–1.1 мкм и 1.2–1.7 мкм соответственно. Спектральная область 1.7–3.5 мкм перекрывается лазерами на основе соединений GaInAsSb и InAsSbP. При относительно небольшом диапазоне непрерывной перестройки частоты (типичная ее длина составляет 1.0–4.0 см $^{-1}$ ) современные диодные лазеры имеют малую ширину линии генерации (2–3 МГц), обеспечивающую высокое разрешение при измерениях спектрального поглощения различных газов. Кроме того, эти лазеры обладают высоким быстродействием ( $\leq 0.1$  с), простотой в эксплуатации, малыми размерами, долговечностью (40–60 лет), а также могут обеспечить динамический диапазон измерений концентраций веществ от 1 до 15000 ppm.

Разработанная авторами данной работы газоаналитическая система с использованием диодных лазеров ближнего ИК-диапазона с волоконным выводом излучения, предназначенная для детектирования легких микропримесей в атмосфере ПКА и ОС, обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с существующими международными аналогами. Блок-схема газоаналитической системы представлена на рис. 11.

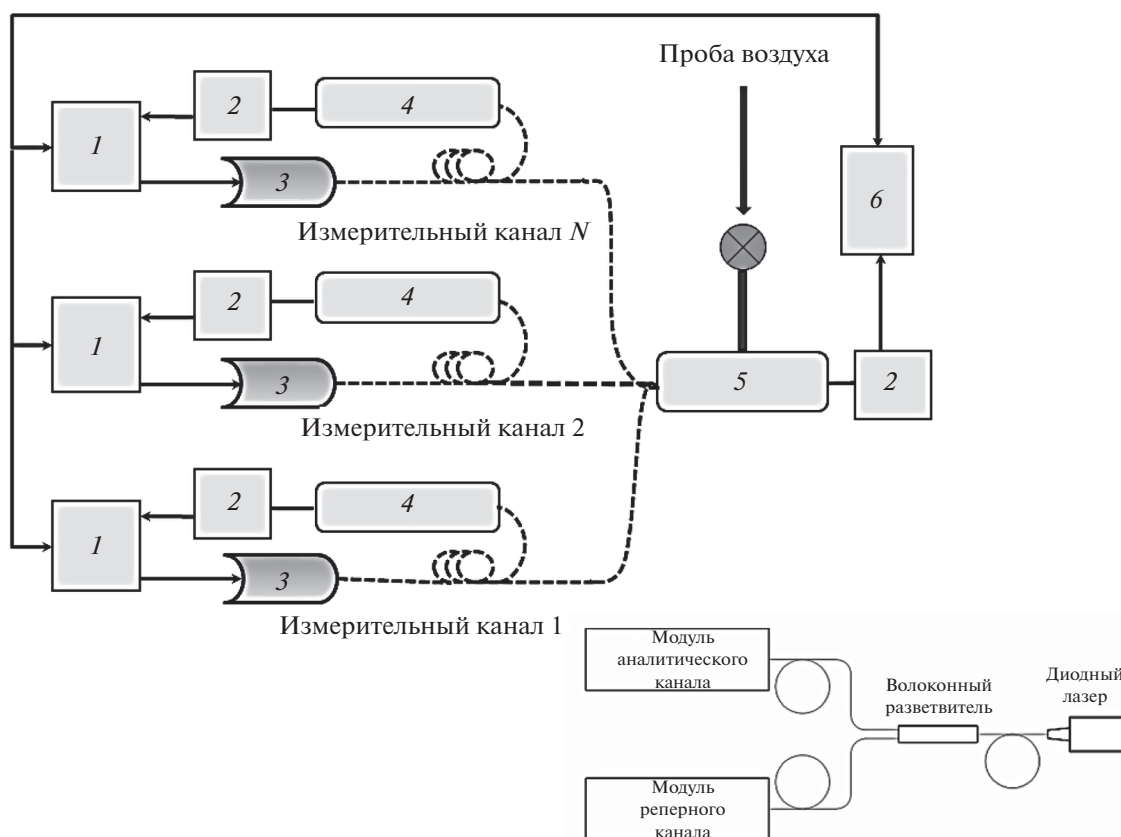
Система включает в себя несколько волоконно-лазерных блоков (четыре и более), работающих на длинах волн, оптимальных для регистрации выбранных газов. Волоконно-лазерный блок представляет собой унифицированную сборку, состоящую из аналоговой и цифровой составляющих блока управления частотной разверткой лазера, непосредственно лазера с распределенной обратной связью, а также опто-волоконной системы, предназначенной для деления мощности лазерного излучения между каналами регистрации. Например, для регистрации CO, CO $_2$ , CH $_4$ , NH $_3$  предлагается использовать четыре лазера DFB DL с волоконным выводом излучения вблизи 2.33, 1.60, 1.65, 1.51 мкм соответственно.

Блок оптических кювет, где проводятся измерения, может состоять из двух компактных частей различных конфигураций. Первая конфигурация – это многоходовая сферическая кювета Эррио, оптимальная по длине оптического пути (15–20 м) и обеспечивающая прецизионный анализ следовых количеств детектируемых газов на уровне ppm-ppb [73, 87, 104]. Вторая конфигурация представляет собой две конструктивно идентичные кюветы, в которых реализован метод спектроскопии внеосевого резонаторного выхода (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS)), позволяющие при базовой длине кюветы 40–60 см достигать длины оптического пути в несколько сотен метров. Это, в свою очередь, позволяет проводить измерения концентрации легких газов на ppb-ppm-уровне [91, 105, 106]. Блок управления и регистрации задает параметры частотной развертки лазеров, регистрирует спектры поглощения исследуемой газовой смеси и аналогично лазерному газоанализатору среднего ИК-диапазона передает результаты измерений вычислительному комплексу.

Благодаря предложенной архитектуре газоаналитическая система ближнего ИК-диапазона обладает следующими отличительными свойствами:

- Вследствие распределенной системы управления режимами работы лазеров и унификации основных узлов (в частности, волоконно-лазерных блоков и блоков аналитических кювет) конструкция газоанализатора является *масштабируемой* в том понимании, что добавление новых блоков и их подключение к блоку управления и регистрации делает возможным расширение функциональности газоанализатора в будущем. Это позволяет в сжатые сроки без необходимости разработки нового прибора подключить дополнительные каналы измерения, расширив тем самым номенклатуру детектируемых газов.

- Учитывая особенности технологии спектроскопии внеосевого резонаторного выхода (OA-ICOS), а именно возможность реализации эффективного оптического пути до 1 км при со-



**Рис. 11.** Блок-схема масштабируемого лазерного спектрометра ближнего ИК-диапазона, предназначенного для детектирования легких молекулярных микропримесей в атмосфере: 1 – блок управления и регистрации, 2 – блок фотодетекторов, 3 – волоконно-лазерный блок, 4 – частотный репер, 5 – аналитическая кювета. Штриховыми линиями показаны волоконно-оптические линии. В правом нижнем углу показана схема оптоволоконного разветвителя.

хранении компактности, предлагается расширить динамический диапазон измерений вплоть до концентраций существенно ниже ПДК. Это может обеспечить детектирование следовых количеств газов-маркеров (например, CO, HCl, COCl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> и др.) в атмосфере для раннего прогнозирования пожарных ситуаций. Кроме того, мониторинг фоновых концентраций малых примесей позволит использовать полученные данные для прибора среднего ИК-диапазона и упростит решение обратной задачи восстановления концентрации примесей в газовой смеси.

В табл. 6 представлены данные по чувствительности и быстродействию мониторинга некоторых молекулярных микропримесей в атмосфере с использованием технологий абсорбционной диодной лазерной спектроскопии, взятые в основном из работ [74, 77, 84, 105–110]. Из данных этой таблицы следует, что технологии ДЛС и ICOS позволяют определять концентрацию многих газообразных микропримесей в атмосфере на ppm–ppb-уровне с быстродействием в несколько секунд. Очевидно, что определяемые с использованием этих технологий величины концентраций ряда опасных веществ

являются приемлемыми для мониторинга состава атмосферы на борту ПКА и ОС.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ возможностей газоанализаторов, обеспечивающих обнаружение и регистрацию широкого (см. табл. 1, 2) круга газовых поллютантов, в том числе органических микропримесей в атмосфере ПКА или ОС, показывает, что существующие в настоящее время газоаналитические устройства обеспечивают скорее качественный, чем количественный анализ состава воздуха на борту космического аппарата. Кроме того, для большинства имеющихся газоанализаторов характерен ряд существенных недостатков.

Предлагаемые авторами данной работы подходы и решения по разработке и созданию средств мониторинга химического состава атмосферы на борту ПКА или ОС на основе абсорбционной лазерной ИК-спектроскопии, как ожидается, дадут реальную возможность превзойти существующие газоаналитические устройства по порогам детектирования, массогабаритным и энергетиче-

Таблица 6. Минимально обнаружимые концентрации (МОК) и быстродействие мониторинга некоторых микропримесей в атмосфере с использованием технологий абсорбционной диодной лазерной спектроскопии

Газ	Длина волны лазера, мкм	Длина оптического пути	Время интегрирования, с	МОК	Технология
Аммиак (NH <sub>3</sub> )	1.532	36 м	30	0.2 ppm	ДЛС
	1.532	5.0 км	10	0.7 ppb	ICOS
	10.34	76 м	1.0	0.2 ppb	ДЛС
Монооксид углерода (CO)	1.565	4.2 км	1.0	0.2 ppb	ICOS
	4.4–4.8	30 см	3.0	1.1 ppm · м	ДЛС
	4.6024	400 м	1.0	0.2 ppb	ICOS
	1.5716	1.8 км	2.0	0.22 ppb	ICOS
Монооксид азота (NO)	5.4	50 см	0.04	1.0 ppm	ДЛС
	5.26	76 м	30	0.2 ppb	ДЛС
	5.263	1.5 км	4.0	0.2 ppb	ICOS
Оксид диазота (N <sub>2</sub> O)	4.46	76 м	1.0	0.38 ppb	ДЛС
	7.87	76 м	1.0	0.16 ppb	ДЛС
	0.639	50 см	0.1	10.0 ppb	ДЛС
	7.505	1.44 м	10	2.0 ppm	ДЛС
Диоксид серы (SO <sub>2</sub> )	3.53	83 м	3.0	50.0 ppb	ICOS
Карбонилсульфид (OCS)	4.86	36 м	0.4	1.2 ppb	ДЛС
Сероводород (H <sub>2</sub> S)	1.572	700 м	1.0	700 ppb	ICOS
Водород фтористый (HF)	1.284	39	0.1	1.0 ppb	ДЛС
Водород хлористый (HCl)	8.27	5.3 мм	1.0	9.0 ppb	ДЛС
Водород цианистый (HCN)	1.527–1.564	300 м	1.0	8.0 ppbv	ICOS
Метан (CH <sub>4</sub> )	1.653	50 м	0.1	0.09 ppmv	ДЛС
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	3.36	57.6	1.0	0.74 ppbv	ДЛС
	3.36	800	0.1	800 ppb · м	ICOS
Ацетилен (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	1.53	9.28	250	85 ppbv	ДЛС
Ацетон (CH <sub>3</sub> –C(O)–CH <sub>3</sub> )	7.4	76 м	<10	15 ppbv	ДЛС
Ацетальдегид (CH <sub>3</sub> –CHO)	5.79	–	5.0	80 ppb	ДЛС
Формальдегид (CH <sub>2</sub> O)	3.59	50 м	1.5	~3 ppbv	ДЛС
Фреон-125 (C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub> )	14.8	10 см	1.0	11.5 ppm	ДЛС
Бензол (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	9.63	45 м	10	0.26 ppm	ДЛС
	5.1	–	4.0	1.0 ppmv	ДЛС
	1.68	1.2 м	10	30 ppmv	ДЛС
Толуол (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	9.7	45 м	3.0	0.41 ppm	ДЛС

ским показателям. Примечательно, что в состав средств мониторинга входят лазерные газоанализаторы с использованием современных лазеров ближнего ИК-диапазона с волоконным выводом излучения — для измерения концентраций легких микропримесей, паров воды и основных газов при штатных и нештатных ситуациях, а также лазерные газоанализаторы на основе широкополосных квантово-каскадных лазеров среднего ИК-диапазона для измерения концентраций тяжелых микропримесей. Возможность выбора лазерных систем с широкой перестройкой частоты, генерирующих излучение мощностью в десятки и сотни мВт и работающих при комнатной температуре [72, 98, 99], позволяет максимально оптимизировать количество используемых в анализаторе лазерных модулей. Узкая ширина линии генерации лазерных систем позволит избежать проблем с аппаратной функцией, наблюдаемой в спектрометре ANITA.

Использование в аналитических каналах малогабаритных многоходовых оптических систем, работающих по схемам Эррио [87] или OA-ICOS [91], обладающих высокой жесткостью конструкции, устойчивых к вибрациям и температурным изменениям, а также компактных детекторных модулей на основе твердых растворов кадмий—ртуть—теллур [100] со встроенным термоэлектрическим охлаждением с обнаружительной способностью  $D^* \geq 10^9 - 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2}/\text{Вт}$ , позволяет создавать компактные спектрометры весом не более 10–12 кг и энергопотреблением в несколько десятков Вт, способные регистрировать поглощение вплоть до уровней  $\sim 10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ . Перечисленные особенности, закладываемые в разработку и создание средств мониторинга химического состава атмосферы, позволят заметно превзойти зарубежные аналоги не только по быстродействию, точности анализа и количеству определяемых газовых компонент в составе воздуха на борту ПКА и ОС, но и по устойчивости к внешним воздействиям и другим факторам [111, 112].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082-2019-0017, регистрационный номер № АААА-А19-119010990034-5). Работа С.В. Иванова была поддержана Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части ИК-лазерных газоанализаторов и контуров линий поглощения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основные положения основ государственной политики Российской Федерации в области космической деятельности на период до 2030 года и дальнейшую перспективу. Утверждены Прези-

- дентом РФ 19 апреля 2013 г. № Пр-906; roscosmos.ru>media/files/docs/3/osnovi\_do\_2030.doc
2. *Schwartzkopf S.H.* // *Adv. Space Biol. Med.* 1997. V. 6. P. 231.
3. *Chambliss J.* Exploration Life Support Overview and Benefits; <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20070010485>
4. *Синяк Ю.Е.* Системы жизнеобеспечения обитаемых космических объектов; [www.imbr.ru/webpages/win1251/Science/UchSov/Docl/2008/Sinjak\\_speech.html](http://www.imbr.ru/webpages/win1251/Science/UchSov/Docl/2008/Sinjak_speech.html)
5. *Mukhamedieva L.N., James J.T., Aksel-Rubinstein Z.V., Solomin G.I.* // In: *Atmosphere Space Biology and Medicine*. V. 5. U.S. and Russian cooperation in space biology and medicine / Eds. Sawin C.F., Hanson S.I., House N.G., Pestov I.D. Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA). 2009. P. 249.
6. *Мухамедиева Л.Н.* // *Авиакосмич. и экологич. мед.* 2005. Т. 39. № 1. С. 14.
7. *Романов С.Ю., Гузенберг А.С., Рябкин А.М.* // *Космич. техн. и технол.* 2017. № 3(18). С. 80.
8. *Мухамедиева Л.Н., Гузенберг А.С., Пахомова А.А.* // *Международная космическая станция. Российский сегмент*. Т. 1. Воронеж: Научная книга, 2011. С. 299.
9. *Пахомова А.А., Озеров Д.С., Царьков Д.С. и др.* // *Авиакосмич. и экологич. мед.* 2017. Т. 51. № 1. С. 58.
10. *Мухамедиева Л.Н.* Космическая токсикология. Становление. Современный статус. Перспектива. М.: ГНЦ ИМБП РАН, 2016.
11. *Мухамедиева Л.Н., Богомолов В.В.* // *Авиакосмич. и экологич. мед.* 2009. Т. 43. № 3. С. 17.
12. *Гузенберг А.С., Романов С.Ю., Телегин А.А., Юргин А.В.* // *Космич. техника и технол.* 2013. № 1. С. 66.
13. *Озеров Д.С., Носовский А.М., Мухамедиева Л.Н. и др.* // Там же. 2016. № 1(12). С. 104.
14. *Баранов В.М., Мухамедиева Л.Н., Аксель-Рубинштейн З.В. и др.* // *Авиакосмич. и экологич. мед.* 2001. Т. 35. № 6. С. 13.
15. *Eckart P.* *Spaceflight Life Support and Biospherics*. Torrance, CA: Kluwer Acad. Publ. / Microcosm Press, 1996.
16. *Zongpeng Z.* // *Acta Astronaut.* 2009. V. 65. № 3. P. 308.
17. *Schneider W.F., Gatens R.L., Anderson M.S. et al.* // *Proc. 46th Intern. Conf. on Environmental Systems*. Reston, VA: AIAA, 2016. P. ICES-2016-40.
18. *Zabel P., Bamsey M., Schubert D., Tajmar M.* // *Life Sci. Space Res.* 2016. V. 10. P. 1.
19. *Fu Y., Li L., Xie B. et al.* // *Astrobiology*. 2016. V. 16. № 12. P. 925.
20. *Stuffer T., Hofmann P., Stettner A. et al.* // *Proc. 47th Intern. Conf. on Environmental Systems*. Reston, VA: AIAA, 2017. P. ICES-2017-2.
21. *Stapleton T., Heldmann M., Torres M. et al.* // *Ibid.* P. ICES-2017-44.
22. *Stapleton T.S., Heldmann M., Schneider S. et al.* // *Proc. 46th Intern. Conf. Environmental Systems*. Reston, VA: AIAA, 2016. P. ICES-2016-450.
23. *Anderson M., Broyan J., Gatens R. et al.* // *Proc. 47th Intern. Conf. Environmental Systems*. Reston, VA: AIAA, 2017. P. ICES-2017-226.

24. Гузенберг А.С., Железняков А.Г., Романов С.Ю. и др. // Космич. техн. и технол. 2015. № 1(8). С. 67.
25. ГОСТ Р 50804-95. Среда обитания космонавта в пилотируемом космическом аппарате. Общие медико-технические требования. М.: Госстандарт России, 1995.
26. Space Flight Human System Standard. V. 1: Crew Health NASA Technical Standard 2007.
27. Space Flight Human System Standard. V. 2: Human Factors, Habitability, and Environmental Health NASA Technical Standard 2011.
28. Мухамедиева Л.Н., Аксель-Рубинштейн З.В., Микос К.Н. Санитарно-химические и токсикологические исследования воздушной среды орбитальной станции "Мир". Т. 1 / Под ред. Григорьева А.И. М.: ГНЦ ИМБП РАН, 2001. С. 158.
29. Аксель-Рубинштейн В.З. Санитарная химия атмосферы гермообъектов. СПб: Пресс-Сервис, 2010.
30. Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Акулинин Е.И., Толстых С.Г. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 61.
31. Григорьев А.И., Баранов В.М., Сняк Ю.Е. и др. // Матер. XII конф. по космической биологии и авиакосмической медицине. Москва, 2002. С. 308.
32. SSP50260. Medical Operations Requirements Document for International Space Station (ISS MORD), NASA (USA), Houston, Texas, ISSP Johnson Space Center, 2006.
33. Pakhotova A., Moukhamedieva L. // Proc. 59th Intern. Astronautical Congress (Glasgow, Scotland, UK). Red Hook, N.Y.: Curran Associates, Inc., 2008. P. IAC-08.A1.5.6.
34. Юргин А.В., Романов С.Ю., Гузенберг А.С. и др. // Изв. РАН. Энергетика. 2007. № 3. С. 75.
35. Limero T.F., Wallace W.T. // New Space. 2017. V. 5. № 2. P. 67.
36. Wallace W.T., Limero T.F., Loh L.J. // Proc. 47th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2017. P. ICES-2017-103.
37. Chutjian A., Darrach M., Bornstein B. et al. SAE Technical Paper 2008-01-2045. 2008; <https://doi.org/10.4271/2008-01-2045>
38. Darrach M., Chutjian A., Bornstein B. et al. // Proc. 40th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2011. P. AIAA 2010-6094.
39. Madzunkov S.M., Simcic J., Bae B. et al. // Proc. 45th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2015. P. CES-2015-142.
40. Madzunkov S.M., Schowalter S., Nikolic D. et al. // Proc. 48th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2018. P. ICES-2018-325.
41. Gardner B.D., Erwin P.M., Huffman M., Ulrich B.L. // Proc. 47th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2017. P. ICES-2017-17.
42. Zhengyi R., Meiru G., Cheng Y. et al. // Vacuum. 2018. V. 155. P. 108.
43. Stuffer T., Mosebach H., Kampf D. et al. // Proc. 38th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2008. P. 2008-01-2042.
44. Honne A., Schumann-Olsen H., Kaspersen K. et al. // J. Biol. Phys. Chem. 2014. V. 14. P. 94.
45. Stuffer T., Gutruf S., Nader K. et al. // Proc. 44th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2014. P. ICES-2014-68.
46. Stuffer T., Hofmann P., Stettner A. et al. // Proc. 47th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2017. P. ICES-2017-2.
47. Pilgrim J.S., Wood W.R., Casias M.E. et al. // Proc. 44th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2014. P. ICES-2014-058.
48. Briggs R.M., Frez C., Borgentun C.E. et al. // Ibid. 2014. P. ICES-2014-058.
49. Briggs R.M., Fradet M., Frez C. et al. // Proc. 46th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2016. P. ICES-2016-283.
50. Zhou J., Meng G., Zheng Y. et al. // Proc. 45th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2015. P. ICES-2015-333.
51. Zhao H., Yang X., Meng G. et al. // Proc. 46th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2016. P. ICES-2016-235.
52. Dräger-Tube/CMS Handbook: Soil, Water and Air Investigations as well as Technical Gas Analysis. 17th edn. Lübeck (Germany): Dräger Safety AG & Co., 2015.
53. [www.gank4.ru/devices/desc\\_gank-4ar.php](http://www.gank4.ru/devices/desc_gank-4ar.php)
54. Набиев Ш.Ш., Ставровский Д.Б., Палкина Л.А. и др. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 5. С. 13.
55. Stuffer T., Stettner A., Seurig R. et al. // Proc. 48th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2018. P. ICES-2018-67.
56. [https://knts.tsnimash.ru/ru/src/notice/НТО%20КЭ\\_Газоанализатор-ФС\\_3.docx](https://knts.tsnimash.ru/ru/src/notice/НТО%20КЭ_Газоанализатор-ФС_3.docx)
57. Fiddler M.N., Begashaw I., Mickens M. et al. // Sensors (Basel). 2009. V. 9. № 12. P. 10447.
58. Набиев Ш.Ш., Палкина Л.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 10. С. 3.
59. Patimisco P., Sampaolo A., Mihai L. et al. // Sensors (Basel). 2016. V. 16. № 4. P. 533.
60. Голубков Г.В., Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш. и др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 47.
61. Moore A.J., Tyrer R., Santoyo F.M. // Appl. Opt. 1994. V. 33. № 31. P. 7312.
62. Mudgett P.D., Pilgrim J.S., Wood W.R. // Proc. 45th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2015. P. ICES-2015-243.
63. Briggs R.M., Frez C., Forouhar S. et al. // Ibid. P. ICES-2015-300.
64. Alam M.M., Mushfiq M., Sampathkumaran U., Goswami K. // Proc. 44th Intern. Conf. on Environmental Systems. Reston, VA: AIAA, 2014. P. ICES-2014-044.
65. Alonso J.D., Phillips S., Chullen C., Mendoza E. // Ibid. P. ICES-2014-234.
66. Андрианов В.П., Бандуркин К.В., Брехов О.М. и др. // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 73.
67. Li J., Chen W., Yu B. // Appl. Spectrosc. Rev. 2011. V. 46. № 6. P. 440.
68. Vasiliev A.A., Grigoriev G.Y., Lagutin A.S. et al. // Acta Astronautica. 2017. V. 135. P. 76.
69. Vasiliev A.A., Sokolova A.V., Legin A.V. et al. // Procedia Engineering. 2015. V. 120. P. 1087; <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.775>



70. *Samotaev N., Vasiliev A., Podlepetsky B. et al.* // *Sens. Actuators B*. 2007. V. 127. № 1. P. 342.
71. *Vasiliev A.A., Pislakov A.V., Sokolov A.V. et al.* // *Ibid.* 2016. V. 224. № 3. P. 700.
72. *Agrawal G.P., Dutta N.K.* *Semiconductor Lasers*. N.Y.: Springer US, 2014.
73. *Чернин С.М.* Многоходовые системы в оптике и спектроскопии. М.: Физматлит, 2010.
74. *Grigoriev G.Yu., Nabiev Sh.Sh., Malyugin S.L. et al.* // *Appl. Phys. B*. 2010. V. 101. № 3. P. 683.
75. *Dong L., Tittel F.K., Li C. et al.* // *Opt. Express*. 2016. V. 24. № 6. P. A528.
76. *Mahaffy P.R., Cabane M., Webster C.R. et al.* // *Proc. 44th Lunar and Planetary Science Conf.* Woodlands, Texas, 2013. P. 1395.
77. *Hodgkinson J., Tatam R.P.* // *Meas. Sci. Technol.* 2013. V. 24. P. 012004.
78. *Gordon I., Rothman L., Hill C. et al.* // *J. Quant. Spectr. Radiat. Trans.* 2016. V. 203. № 1. P. 3.
79. *Семенов В.М.* Дис. ... канд. тех. наук. М.: ФГБОУ ВПО "НИУ "МЭИ", 2014.
80. *Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Понуровский Я.Я.* // *Оптика атмосферы и океана*. 2011. Т. 24. № 10. С. 864.
81. *Ngo N., Lisak D., Tran H., Hartmann J.-M.* // *J. Quant. Spectr. Radiat. Trans.* 2013. V. 29. P. 89.
82. *Hartmann J.-M., Boulet C., Robert D.* *Collisional Effects on Molecular Spectra: Laboratory experiments and models, consequences for application*. Amsterdam-Boston: Elsevier Science, 2008.
83. <https://www.nist.gov/data>
84. *Nabiev Sh.Sh., Palkina L.A.* // *The Atmosphere and Ionosphere: Elementary Processes, Monitoring, and Ball Lightning, Physics of Earth and Space Environments* / Eds. Bychkov V.L., Golubkov G.V., Nikitin A.I. Springer, Berlin-Heidelberg, 2014. P. 113.
85. *Николаев И.В.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ФГБУН ФИ им. П.Н. Лебедева РАН, 2014.
86. *White J.U.* // *J. Opt. Soc. Amer.* 1942. V. 32. № 5. P. 285.
87. *Herriott D.R., Schulte H.J.* // *Appl. Opt.* 1965. V. 4. № 8. P. 883.
88. *Guo Y., Sun L.* // *Ibid.* 2018. V. 57. № 5. P. 1174.
89. *Cavity Ring-Down Spectroscopy* / Eds. Berden G., Engeln R. N.Y.: Wiley-Blackwell, 2009.
90. *Herriott D.R., Kogelnik H., Kompfner H.R.* // *Appl. Opt.* 1964. V. 3. № 4. P. 523.
91. *Zhu X., Wang G., Qu D.* // *Proc. SPIE*. 2017. V. 10461. P. 104610Q(11).
92. *Березин А.Г., Чернин С.М., Ставровский Д.Б.* // Тез. докл. XXIV Съезда по спектроскопии. Т. 1. М.—Троицк: Изд-во "Тривант", 2010. С. 21.
93. *Tranchart S., Bachir I.H., Destombes J.-L.* // *Appl. Opt.* 1996. V. 35. № 36. P. 7070.
94. *Nadler Sh., Karecki D., Mackay G., Schiff H.* // *Proc. SPIE*. 1992. V. 1715. P. 194.
95. *Robert C.* // *Appl. Opt.* 2007. V. 46. № 22. P. 5408.
96. *Kasyutich V.L.* // *Appl. Phys. B*. 2009. V. 96. № 1. P. 141.
97. *Faist J.* *Quantum Cascade Lasers*. Oxford: Oxford University Press, 2013.
98. <https://www.daylightsolutions.com/home/technology/about-mid-ir-quantum-cascade-lasers/>
99. [www.alpeslasers.ch/](http://www.alpeslasers.ch/)
100. *Downs C., Vandervelde T.E.* // *Sensors (Basel)*. 2013. V. 13. № 4. P. 5054.
101. <https://www.vigo.com.pl/products/measurement-equipment>
102. *Chiarugi A., Viciani S., D'Amato F., Burton M.* // *Atmos. Meas. Tech.* 2018. V. 11. P. 329.
103. *Jimenez A., Milde T., Staacke N. et al.* // *Proc. SPIE*. 2017. V. 10085. P. 1008505.
104. *Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С., Набиев Ш.Ш. и др.* // *Авиакомич. и экологич. мед.* 2018. Т. 52. № 7. С. 64.
105. *Nadeem F., Mandon J., Cristescu S.M., Harren F.J.M.* // *Appl. Opt.* 2018. V. 57. № 29. P. 8536.
106. *Zheng K., Zheng C., He Q. et al.* // *Opt. Express*. 2018. V. 26. № 20. P. 26205.
107. *Набиев Ш.Ш., Ставровский Д.Б., Палкина Л.А. и др.* // *Хим. физика*. 2016. Т. 35. № 1. С. 93.
108. *Sydoryk I., Lim A., Jäger W. et al.* // *Appl. Opt.* 2010. V. 49. № 6. P. 945.
109. *Vayrakli I.* // *J. Biomed. Optics*. 2017. V. 22. № 4. P. 040901.
110. *Nadeem F., Mandon J., Khodabakhsh A. et al.* // *Sensors (Basel)*. 2018. V. 18. № 7. P. 2050.
111. *Голубков Г.В., Манжелей М.И., Карпов И.В.* // *Хим. физика*. 2011. Т. 30. № 5. С. 55.
112. *Голубков Г.В., Голубков М.Г., Карпов И.В.* // *Хим. физика*. 2011. Т. 30. № 5. С. 61.