

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240719**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **416703**

(51) Int.Cl.

H01S 3/13 (2006.01)

G01N 21/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **31.03.2016**

(54) **Układ oraz sposób detekcji gazów wykorzystujący multipleksację i demultipleksację sygnalów optycznych do spektroskopii laserowej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.10.2017 BUP 21/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

23.05.2022 WUP 21/22

(73) Uprawniony z patentu:

UNIwersytet warszawski, Warszawa, PL
WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
IM. JAROSŁAWA DĄBROWSKIEGO,
Warszawa, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

TADEUSZ STACEWICZ, Warszawa, PL
PAWEŁ MAGRYTA, Bezek, PL
ZBIGNIEW BIELECKI, Kajetany, PL
JACEK WOJTAS, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. SAMOJŁOWICZ CEZARY

PL 240719 B1

Opis wynalazku

Wstęp

Przedmiotem wynalazku jest układ i sposób detekcji gazów wykorzystujący multipleksację i demultipleksację sygnałów optycznych do spektroskopii laserowej. Bardziej szczegółowo, wynalazek dotyczy metody łączenia ze sobą i następnie rozseparowania sygnałów świetlnych stosowanych w optyce, optoelektronice, technologiach światłowodowych i telekomunikacyjnych, oraz w spektroskopii laserowej.

Stan techniki

Spektroskopia laserowa (ang. *laser absorption spectrometry, LAS*) jest działem spektroskopii wykorzystującym promieniowanie laserowe do badania własności materii. Między innymi spektroskopia laserowa umożliwia bardzo czułą (wykrywa śladową zawartość zanieczyszczeń, na poziomie ppm) i szybką (w kilka, kilkanaście sekund) detekcję związków chemicznych w fazie gazowej [US7612885B2]. Spektroskopia laserowa stosowana jest także do badań oddziaływań światła z materią, badania oddziaływań międzyatomowych, jak również oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych i między cząsteczkowych [W. Demtroder, Spektroskopia laserowa, PWN, W-wa, 1993].

W układach spektroskopii laserowej niejednokrotnie zachodzi potrzeba użycia wiązek wytwarzanych jednocześnie przez kilka laserów (każdy pracujący na innej długości fali – US20050122523A1), przy czym niezbędne jest, by wiązki te bieły współosiowo (koaksjalnie od ang. coaxial) – czyli nie były rozdzielone przestrzennie. W typowych zastosowaniach tak przygotowany strumień świetlny trafia do układu spektroskopowego, w którym w poszczególnych wiązkach następuje zakodowanie pewnej informacji. Odzyskanie tej informacji w kanałach odpowiadających zadanym długościom fali wymaga demultipleksacji, czyli rozseparowania. Przykładem są systemy służące do diagnostyki gazów [(a) D. B. Oh, M. E. Paige, D. S. Bomse, *Applied Optics*, **1998**, 37, 2499–2501; (b) C. Dong i inni, *Chin. Phys. Lett.*, **2006**, 23, 2446–2449; (c) T. Cai, G. Wang, W. Zhang, X. Gao, *Measurement*, **2012**, 45, 2089–2095], w których określanie stężenia domieszek odbywa się przez pomiar absorpcji światła (Fig. 1). Współosiowość kilku wiązek jest szczególnie istotna w przypadku użycia systemów ultraczułej spektroskopii, jak spektroskopia wieloprześciowa (patrz poniżej) lub spektroskopia strat we wnęcie optycznej (SSWO, lub CRDS ang. *Cavity Ring Down Spectroscopy*) w zastosowaniach do jednoczesnej detekcji kilku komponentów [US7541586B2].

Połączenie kilku wiązek laserowych (multipleksacja) w jeden współosiowy strumień światła, może być zrealizowane różnymi sposobami, np. przy pomocy rozdzielaczy optycznych (ang. *beam splitters*) – czyli zwierciadeł dichroicznych – patrz Fig. 1 lub rozdzielaczy polaryzacyjnych. Tak przygotowana wiązka promieniowania przebiegając przez układ spektroskopowy oddziałuje z medium wypełniającym komorę absorpcyjną (Fig. 1). W ten sposób na poszczególnych długościach fali zapisywana jest pewna informacja. W badaniach absorpcji jest to informacja o stężeniach poszczególnych komponentów w próbce. Rozkodowanie tej informacji wymaga demultipleksacji, w celu określenia stopnia osłabienia promieniowania na każdej długości fali. Standardowo dokonuje się tego powtórnie rozdzielając wiązki laserowe, np. za pomocą rozdzielacza dichroicznego lub polaryzacyjnego, do niezależnych fotodetektorów, z których każdy wytwarza sygnał wejściowy odpowiadający natężeniu promieniowania na odpowiadającej mu długości fali.

Niemniej jednak przy większej liczbie wiązek laserowych, układ optyczny staje się skomplikowany. Nawet przy dwóch laserach pojawiają się problemy ze współosiowością i stabilnością wiązek na większym odcinku drogi (kilkadziesiąt – kilkaset metrów). Są to ograniczenia wynikające ze skończonej precyzji i stabilności elementów optycznych i optomechanicznych. Trudności z nimi związane są szczególnie istotne w przypadku spektroskopii wieloprześciowej.

Kolejnym problemem jest demultipleksacja (rozseparowanie) informacji niesionej na poszczególnych długościach fal w wiązce współosiowej po jej przejściu przez system spektroskopowy. Rozdzielenie wiązek odpowiadających różnym długościom fal realizowane jest za pomocą dichroicznych zwierciadeł, albo innych elementów optycznych, jak rozdzielacze polaryzacyjne, siatki dyfrakcyjne lub pryzmaty. Następnie wiązki skierowane są do niezależnych fotodetektorów pracujących w różnych kanałach detekcji (różne długości fali lub różne polaryzacje światła). Podejście to jest nieefektywne i charakteryzuje się licznymi wadami, gdyż rozdzielanie za pomocą wyżej wymienionych sposobów jest niedoskonałe i obciążone przesłuchami między kanałami (patrz Fig. 1). Zredukowanie przesłuchów wymaga dodatkowego użycia wąskopasmowych filtrów (np. interferencyjnych i/lub barwnych), co prowadzi do

złożoności systemu optycznego, osłabienia sygnałów optycznych oraz pogorszenia stosunku mocy sygnału do mocy szumu.

Wyznaczanie współczynnika absorpcji $[\alpha]$ próbek materii zazwyczaj dokonuje się w układach spektroskopii jednoprzęciowej (Fig. 2a). Polega ona na pomiarze osłabienia promieniowania, które jeden raz przechodzi przez komórkę pomiarową o długości $[z]$ zawierającą absorber. Jeżeli natężenie promieniowania padającego na komórkę (monitorowane przez fotodetektor WE) wynosi $[I_{WE}]$, natężenie rejestrowane przez fotodetektor na wyjściu $[I_{WY}]$ ma wartość:

$$I_{WY} = I_{WE} \cdot e^{(-\alpha \cdot z)}$$

Z równania tego można wyznaczyć współczynnik absorpcji $[\alpha]$:

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{I_{WE}}{I_{WY}}\right)}{z}$$

W praktyce osiągnięcie wysokiej czułości pomiaru jest trudne. Jak wynika z analizy powyższej zależności, gdy wartości $[I_{WE}]$ i $[I_{WY}]$ różnią się nieznacznie, błąd pomiarowy silnie wzrasta. Zwiększenie czułości pomiaru polega na wydłużeniu drogi optycznej w komorze pomiarowej (Fig. 2b) poprzez zastosowanie spektroskopii wieloprzęciowej. Polega ona na zastosowaniu komórki absorpcyjnej zakończonej zwierciadłami. Na końcach komórki absorpcyjnej umieszcza się dwa zwierciadła (lustra), między którymi wiązka światła wprowadzona do komórki ulega wewnątrz niej wielokrotnemu odbiciu. W ten sposób można osiągnąć drogę światła w komorze rzędu kilkudziesięciu do nawet kilkuset metrów, odpowiednio zwiększając czułość układu. W obu przypadkach (Fig. 2a oraz Fig. 2b) można osiągnąć poprawę czułości pomiaru stosując modulację amplitudową lub modulację długości fali laserów i detekcję fazową [W. R. Watkins, *Applied Optics*, 1976, 15, 2–19].

Spektroskopia strat we wnęcie optycznej (SSWO lub z ang. CRDS) służy do pomiaru niewielkich współczynników absorpcji mieszanin gazowych. Pomiaru dokonuje się posługując się rezonatorem optycznym (wnęka), zawierającym próbkę badanego gazu. Rezonator (najczęściej interferometr typu Fabry-Pérot) zbudowany jest z dwóch lusterek o bardzo wysokim współczynniku odbicia [„Laser Beams and Resonators”, H. Kogelnik i T. Li, *Applied Optics*, 1966, 5 (10), 1550–1567]. Do rezonatora przez jedno ze zwierciadeł wprowadzana jest wiązka laserowa o długości fali dostrojonej do linii absorpcyjnej badanego gazu lub poszukiwanego w nim składnika (patrz Fig. 3a). W celu pomiaru współczynnika absorpcji wyznacza się współczynnik dobroci wnęki (z ang. *Quality factor* lub też *Q factor*), który jest tym mniejszy, im większy jest współczynnik absorpcji materii wypełniającej rezonator. Współczynnik absorpcji wyznaczany jest w wyniku porównania dobroci tego rezonatora z przypadkiem, gdy jest on wypełniony gazem referencyjnym, niezawierającym absorber [A. O’Keefe, D. A. G. Deacon, *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59, 2544–2550]. Promieniowanie wychodzące z rezonatora jest rejestrowane przez fotodetektor.

Istnieje kilka sposobów wyznaczania dobroci rezonatora optycznego. Najczęściej w tym celu do wnęki wprowadzane jest promieniowanie laserowe zmodulowane amplitudowo (patrz Fig. 3b). Dzięki wielokrotnym odbiciom między zwierciadłami (przy spełnieniu warunku dopasowania geometrii i częstości promieniowania laserowego do modu wnęki) następuje magazynowanie światła w rezonatorze. Wskutek magazynowania, promieniowanie wychodzące z rezonatora i rejestrowane przez fotodetektor i oscyloskop ma zbrocza zmieniające się w czasie $[\tau]$ zgodnie z funkcjami wykładniczymi: $\sim \exp(-t/\tau)$ (zbrocze opadające) i $\sim [1 - \exp(-t/\tau)]$ (zbrocze narastające), gdzie $[\tau]$ oznacza czas magazynowania światła we wnęcie.

W przypadku, gdy we wnęcie znajduje się absorber, czas magazynowania $[\tau_A]$ ulega skróceniu: $[\tau_A < \tau]$. Rejestrując sygnały za pomocą oscyloskopu cyfrowego i wyznaczając czasy $[\tau]$ i $[\tau_A]$ można w każdym z tych przypadków znaleźć dobroć rezonatora $[Q = \nu \cdot \tau]$ ($[\nu]$ oznacza częstotliwość promieniowania), oraz znaleźć współczynnik absorpcji materii wypełniającej wnękę:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_A} - \frac{1}{\tau} \right) \quad (1)$$

gdzie $[c]$ oznacza prędkość światła.

Inny sposób polega na zastąpieniu w układzie pomiarowym oscyloskopu cyfrowego woltomierzem fazowym rejestrującym pierwsze harmoniczne i fazy sygnału wejściowego i wyjściowego. Wskutek magazynowania promieniowania we wnęcie między harmonicznymi pojawia się przesunięcie czasowe

$[\Delta t]$ (a tym samym przesunięcie fazowe $[\varphi]$ – Fig. 3b). Analiza fourierowska sygnałów pozwala znaleźć wzór określający wartość tego przesunięcia: $\varphi = 2\pi f\Delta t = \arccos(2\pi f\tau)$, gdzie $[f]$ oznacza częstotliwość modulacji. Zestawiając powyższe zależności ze wzorem (1), oraz posiadając wyznaczone analogiczne przesunięcia fazowe $[\varphi]$ i $[\varphi_A]$ można wyznaczyć dobroć rezonatora i współczynnik absorpcji materii wypełniającej wnękę.

Rozwiązanie problemu

Wynalazek rozwiązuje problem przygotowania (multipleksacji) i rozdzielania (demultipleksacji) różnych sygnałów świetlnych pojawiający się w układach optycznych, w których stosuje współosiowe (tzw. koaksjalne z ang. *coaxial*) wiązki światła różniące się długością fali (i/lub ewentualnie polaryzacją światła).

Ujawnienie istoty wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest układ do detekcji gazów wykorzystujący multipleksację i demultipleksację sygnałów optycznych, zawierający co najmniej dwa lasery, których wiązki światła skierowano do elementu łączącego laserowe wiązki światła, wybranego spośród rozdzielacza optycznego, rozdzielacza polaryzacyjnego, rozdzielacza typu 50/50 lub sprzęgacza optycznego połączonego z laserami za pomocą światłowodu, który następnie połączony jest współosiową wiązką światła z komorą wieloprześciową, zawierającą co najmniej dwa równoległe ustawione wklęsłe zwierciadła, a także wlot i wylot gazów, która wypełniana jest próbką analizowanego gazu, element łączący laserowe wiązki światła, połączony jest również wiązką światła z komórką z gazami referencyjnymi oraz fotodetektorem wejściowym (WE) przed komorą wieloprześciową, za komorą wieloprześciową znajduje się połączony z nią wiązką światła fotodetektor wyjściowy (WY), charakteryzujący się tym, że układ zawiera tylko jeden fotodetektor wejściowy (WE), który połączony jest współosiowymi laserowymi wiązkami światła z elementem łączącym wiązki światła, i tylko jeden fotodetektor wyjściowy (WY), który połączony jest wiązkami światła z komorą wieloprześciową, każdy laser połączony jest elektrycznie z modulatorem przypisanym do tego lasera, modulator ten jest natomiast połączony elektrycznie z niezależnym przetwornikiem fazowym typu lock-in, natomiast przetworniki fazowe typu lock-in połączone są elektrycznie z fotodetektorem wyjściowym (WY) i fotodetektorem wejściowym (WE).

Korzystnie przed wejściem sygnału optycznego do komory wieloprześciowej oraz do komory zawierającej gazy referencyjne znajduje się kolimator.

Korzystnie lasery emitują monochromatyczne wiązki światła o różnej długości fali.

Korzystnie jeden laser emituje monochromatyczną wiązkę światła o długości fali dostrojonej do zbrocza linii absorpcji tlenku węgla (CO) w zakresie 2333,72–2333,85 nm, a drugi laser emituje wiązkę światła dostrojonego do zbrocza linii absorpcji metanu (CH₄) w zakresie 2253,66–2253,81 nm.

Korzystnie do modulacji lasera emitującego światło o długości fali w zakresie 2333,72–2333,85 nm stosowano sygnały prostokątne o częstotliwości 1046 Hz, natomiast do modulacji lasera emitującego światło o długości fali w zakresie 2253,66–2253,81 nm stosowano sygnały prostokątne o częstotliwości 1429 Hz.

Korzystnie odległość pomiędzy zwierciadłami w komorze wieloprześciowej co najmniej 1 cm, korzystnie 50 cm.

Korzystnie każda laserowa wiązka światła, przed koaksjalną multipleksacją wiązek w jeden strumień, jest amplitudowo zmodulowana za pomocą modulatora, każda z różną częstotliwością.

Korzystnie każda laserowa wiązka światła, przed koaksjalną multipleksacją wiązek w jeden strumień, jest zmodulowana za pomocą modulatora odpowiednią długością fali (FM) o różnych częstotliwościach, każda z inną częstotliwością.

Korzystnie jedna z wiązek wychodząca z elementu łączącego laserowe wiązki i skierowana do fotodetektora wejściowego, w pierwszej kolejności przechodzi przez komórkę wypełnioną gazami referencyjnymi.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób detekcji gazów wykorzystujący multipleksację i demultipleksację sygnałów optycznych, zawierający co najmniej dwa lasery, których wiązki światła skierowano do elementu łączącego laserowe wiązki światła, wybranego spośród rozdzielacza optycznego, rozdzielacza polaryzacyjnego lub rozdzielacza typu 50/50, który następnie połączony jest współosiową wiązką światła z komorą wieloprześciową, zawierającą co najmniej dwa równoległe ustawione wklęsłe zwierciadła, a także wlot i wylot gazów, która wypełniana jest próbką analizowanego gazu, element łączący laserowe wiązki światła, połączony jest również wiązką światła z komórką z gazami referencyj-

nymi oraz fotodetekтором wejściowym (WE) przed komorą wieloprześciową, za komorą wieloprześciową znajduje się połączony z nią wiązką światła fotodetektor wyjściowy (WY), układ zawiera tylko jeden fotodetektor wejściowy (WE), który połączony jest współosiowymi laserowymi wiązkami światła z elementem łączącym wiązki światła, i tylko jeden fotodetektor wyjściowy (WY), który połączony jest wiązkami światła z komorą wieloprześciową, każdy laser połączony jest elektrycznie z modulatorem przypisanym do tego lasera, modulator ten jest natomiast połączony elektrycznie z niezależnym przetwornikiem fazowym typu lock-in, natomiast przetworniki fazowe typu lock-in połączone są elektrycznie z fotodetekтором wyjściowym (WY) i fotodetekтором wejściowym (WE).

charakteryzującym się tym, że

- laserowe wiązki optyczne emitowane przez lasery przed wejściem do spektralnej komory wieloprześciowej, w pierwszej kolejności modulują się amplitudowo na różnych częstotliwościach albo odpowiednią długością fali o różnych częstotliwościach, każda z inną częstotliwością,
- następnie łączy się wiązki światła we współosiową wiązkę świetlną i rozdziela się ją na co najmniej dwie współosiowe wiązki za pomocą elementu łączącego światło, przy czym jedną z tych wiązek przepuszcza się przez komorę wieloprześciową wypełnioną badanym gazem, a drugą kieruje się do fotodetektora wejściowego w celu uzyskania sygnału odniesienia,
- następnie współosiową wiązkę świetlną wychodzącą z komory wieloprześciowej rejestruje się jednym fotodetektorem wyjściowym,
- poddaje się demultipleksacji za pomocą przetworników fazowych typu lock-in, i
- na podstawie uzyskanego sygnału oblicza się zawartość gazów w badanej próbce.

Korzystnie w każdym kanale realizuje się demultipleksację przy użyciu niezależnego przetwornika fazowego typu lock-in, sterowanego odpowiednim sygnałem odniesienia z generatora modulującego laser.

Korzystnie dla każdej wiązki lasera stosuje się inną częstotliwość modulacji, co umożliwi demultipleksację przy użyciu detekcji fazowej, niezależnej dla każdego kanału detekcji.

Korzystnie w celu wyeliminowania przesłuchów pomiędzy kanałami detekcji wykorzystuje się modulację długości fali, w której w czasie periodycznego przestrajania długości fali w zakresie jednego zbocza linii absorpcyjnej z częstotliwością $[f]$, wiązka transmitowana przez absorber zawiera składową zmodulowaną amplitudowo o częstotliwości $[f]$.

Korzystnie w celu wyeliminowania przesłuchów pomiędzy kanałami detekcji wykorzystuje się modulację długości fali, w której w czasie periodycznego przestrajania długości fali przez maksimum linii absorpcyjnej wiązka transmitowana przez absorber zawiera składową zmodelowaną amplitudowo o częstotliwości $[2f]$.

Słownik i definicje zwrotów wykorzystanych w opisie

[Multipleksacja] – multipleksowanie lub multipleksacja, inaczej zwielokrotnianie (ang. multiplexing) – w telekomunikacji metody realizacji dwóch lub większej liczby kanałów komunikacyjnych (np. telefonicznych) w jednym medium transmisyjnym (np. para przewodów światłowodów, powietrze itp.). Multipleksowanie pozwala ograniczyć liczbę stosowanych mediów transmisyjnych, zwłaszcza kabli. Multipleksowanie po raz pierwszy zostało wprowadzone do przesyłania sygnałów telefonicznych w 1910 roku. W przypadku optyki oznacza to realizację kilku kanałów informacji za pomocą jednego medium, którym jest pojedyncza wiązka światła.

[Demultipleksacja] – jest procesem odwrotnym do multipleksacji.

[Przesłuch] – zakłócenie występujące przy przesyłaniu sygnałów, nie tylko fonicznych, od których pochodzi jego nazwa (np. w telefonii, radiofonii), jest rodzajem przenikania sygnałów. W przypadku niniejszego wynalazku – przenikanie sygnałów optycznych. Przesłuch polega na pojawianiu się sygnału wysłanego jednym torem przesyłowym w innym, zwykle równoległym do niego torze.

[Dobroć wnęki] – parametr określający zdolność układu rezonansowego do magazynowania energii, zdefiniowany jako stosunek częstości rezonansowej do szerokości widma rezonansowego: $Q = \nu/\Delta\nu = Q - \nu\tau$.

[Modulacja amplitudowa] – z ang. *Amplitude Modulation*, skrót AM – modulacja polegająca na kodowaniu sygnału informacyjnego (szerokopasmowego o małej częstotliwości) w chwilowych zmianach amplitudy sygnału nośnego, inaczej nazywanej falą nośną. Uzyskany w wyniku sygnał zmodulowany jest sygnałem wąskopasmowym, który nadaje się do transmisji [Silver, Ward, edytor „Ch. 15 DSP

and Software Radio Design". The ARRL Handbook for Radio Communications. 2011 American Radio Relay League. ISBN 978-0-87259-096-0].

[Modulacja fazowa] – od ang. *Phase Modulation*, skrót PM – kodowanie informacji w fali nośnej przez zmianę jej chwilowej fazy, w zależności od sygnału wejściowego.

[Modulacja częstotliwości] – od ang. *Frequency Modulation*, skrót FM – kodowanie informacji w fali nośnej przez zmiany jej chwilowej częstotliwości w zależności od sygnału wejściowego, tj. jej modulację.

Zalety wynalazku

Przedstawiony niniejszym zgłoszeniem patentowym wynalazek posiada liczne zalety. Główne zalety rozwiązania są następujące: (a) rozdzielenie sygnałów następuje na drodze elektronicznej; (b) redukcja użytych elementów optycznych, względem dotychczasowym rozwiązań istniejących w stanie techniki, przez co zaproponowane rozwiązanie jest tańsze od tych obecnych na rynku; (c) redukuje się przesłuchy między kanałami detekcji; (d) ostatecznie rozwiązanie przedstawione w niniejszym zgłoszeniu patentowym prowadzi do uproszczenia systemów optycznych. Wynalazek znajduje zastosowanie w optyce, optoelektronice i spektroskopii laserowej. Niemniej jednak zastosowanie rozwiązania może być ograniczone w przypadku układów optycznych (np. nieliniowych), w których następuje wymieszanie sygnałów o różnych długościach fal lub ewentualnie o różnych polaryzacjach, zmodulowanych z różnymi częstotliwościami.

Wynalazek zostanie teraz bliżej przedstawiony w korzystnym przykładzie wykonania, z odniesieniem do załączonych rysunków, na których:

- Fig. 1 przedstawia ogólny schemat ideowy standardowego dwuwiązkowego układu do ultraczułej spektroskopii absorpcyjnej (tzw. wieloprześciowej) znanego w stanie techniki;
- Fig. 2a przedstawia schemat typowego układu do pomiaru współczynnika absorpcji znanego w stanie techniki;
- Fig. 2b przedstawia schemat typowego układu do pomiaru współczynnika absorpcji w komórce wieloprześciowej znanego w stanie techniki;
- Fig. 3a przedstawia schemat typowego układu do spektroskopii strat we wnęce optycznej znanego w stanie techniki;
- Fig. 3b przedstawia wykresy przebiegów sygnałów wejściowych i wyjściowych i ich harmonicznych znane w stanie techniki;
- Fig. 4 przedstawia schemat dwu-wiązkowego układu do absorpcyjnej spektroskopii wieloprześciowej z modulacją długości fali i detekcją fazową według niniejszego wynalazku;
- Fig. 5 przedstawia schemat trój-wiązkowego układu do laserowej spektroskopii wieloprześciowej z modulacją długości fali (ang. *Wavelength Modulation*) według niniejszego wynalazku;
- Fig. 6 przedstawia sposób modulacji długości fali w zakresie wybranej linii absorpcyjnej i uzyskiwane tym sposobem sygnały;
- Fig. 7a przedstawia wybrane linie absorpcyjne tlenku węgla (CO);
- Fig. 7b przedstawia wybrane linie absorpcyjne metanu (CH₄);
- Fig. 8 przedstawia schemat czujnika tlenku węgla i metanu wykorzystujący absorpcyjną spektroskopię wieloprześciową.

Korzystne przykłady wykonania wynalazku

Niniejszy wynalazek polega na użyciu współosiowych zmodulowanych wiązek promieniowania laserowego, przy czym dla każdej długości fali stosowana jest inna częstotliwość modulacji. Po przejściu przez układ spektroskopowy (np. komórkę absorcyjną) wiązka jest rejestrowana przez jeden wspólny fotodetektor. Pomiar natężenia na każdej długości fali (demultipleksacja) realizowany jest przy użyciu niezależnego układu detekcji fazowej, sterowanego odpowiednim sygnałem odniesienia z generatora modulującego laser.

W opisanych poniżej przykładach zilustrowano układ oraz sposób multipleksacji i demultipleksacji sygnałów optycznych do spektroskopii laserowej według wynalazku.

Przedstawione poniżej przykłady służą do lepszego zrozumienia wynalazku i nie mają na celu w żaden sposób ograniczać jego zakresu. Przykłady dotyczące konstrukcji układu według wynalazku potwierdzają jego użyteczność w procesie multipleksacji i demultipleksacji sygnałów optycznych w zastosowaniach spektroskopii laserowej według wynalazku.

P r z y k ł a d 1 – układ zawierający dwa lasery

Układ składa się z (1) dwóch laserów emitujących światło monochromatyczne o różnej długości fali, (2) rozdzielacza optycznego 50/50%, który pełni rolę elementu łączącego wiązki światła i służy tu do łączenia obu wiązek światła i dzielenia ich na dwie współosiowe wiązki światła, (3) komórki z gazami referencyjnymi, (4) fotodetektora wejściowego WE, przy czym sygnał przed wejściem do fotodetektora wejściowego WE przechodzi przez komórkę z gazami referencyjnymi; (5) dwóch modulatorów, (6) dwóch niezależnych detektorów fazowych typu lock-in, przy czym każdy modulator jest połączony do jednego lasera oraz jednego detektora lock-in, (7) komory wieloprześciowej wypełnianej gazami badanymi, (8) jednego fotodetektora wyjściowego WY na wyjściu z komory wieloprześciowej, przy czym fotodetektor wyjściowy połączony jest z obydwooma detektorami fazowymi lock-in, natomiast detektory fazowe lock-in połączone są ze sobą oraz z fotodetektorem wejściowym WE, skąd otrzymują referencyjny sygnał odniesienia.

Wynalazek polega na zmodulowaniu wiązek światła z poszczególnych laserów przed ich połączeniem (multipleksacją) za pomocą zwierciadeł dichroicznych lub polaryzacyjnych (patrz schemat na Fig. 4). W układzie można stosować modulację amplitudową lub modulację długości fali laserów. Przy tym istotne jest, by częstotliwość modulacji była inna dla każdej wiązki lasera, co po przejściu przez komorę wieloprześciową (układ spektroskopowy umożliwia demultipleksację przez użycie detekcji fazowej, niezależnej dla każdego kanału, czyli długości fali lub polaryzacji). Do rejestracji natężenia światła wszystkich wiązek używa się tylko jednego fotodetektora. Precyzyjny schemat rozwiązania dla układu z metodą wieloprześciową przedstawiono na Fig. 4. Do rejestracji natężenia promieniowania dla każdej długości fali wykorzystywany jest niezależny detektor fazowy typu lock-in wykorzystujący właściwy dla modulacji danego lasera sygnał odniesienia. W przypadku zastosowania skolimowanego światła laserowego, które jest emitowane przez laser, w układzie nie jest potrzebne (a nawet jest szkodliwe) stosowanie kolimatora. Ponadto, w przypadku zastosowania modulacji amplitudowej (AM) zastosowanie komórki z gazami referencyjnymi jest zbędne (a nawet szkodliwe). Natomiast, w sytuacji gdy stosujemy modulację częstości fali (FM) i detekcję fazową niezbędne jest zastosowanie komórki z gazami referencyjnymi.

Wynalazek w podobny sposób może zostać wykorzystany do układów stosujących w swojej budowie wiązki światła różniących się polaryzacją – wtedy umożliwia się demultipleksację sygnałów bez użycia filtrów polaryzacyjnych.

P r z y k ł a d 2 – układ zawierający trzy lasery

Układ składa się z (1) trzech laserów emitujących światło monochromatyczne o różnej długości fali; (2) sprzęgacz optyczny, który pełni rolę elementu łączącego wiązki światła, pełni rolę łączenia wiązek światła i dzielenia ich na trzy współosiowe wiązki światła, (3) komórki z gazami referencyjnymi; (4) fotodetektora wejściowego WE, przy czym sygnał przed wejściem do fotodetektora wejściowego WE przechodzi przez komórkę z gazami referencyjnymi; (5) trzech modulatorów; (6) trzech niezależnych detektorów fazowych typu lock-in, przy czym każdy modulator jest połączony do jednego lasera oraz jednego detektora lock-in; (7) komory wieloprześciowej wypełnianej gazami badanymi, (8) jednego fotodetektora wyjściowego WY na wyjściu z komory wieloprześciowej, przy czym fotodetektor wyjściowy połączony jest z trzema detektorami fazowymi lock-in, natomiast detektory fazowe lock-in połączone są ze sobą oraz z fotodetektorem wejściowym WE, skąd otrzymują referencyjny sygnał odniesienia; (9) dwóch kolimatorów, jednym na wejściu do komory wieloprześciowej i drugim na wejściu do komórki z gazami referencyjnymi; i (10) pochłaniacza.

Analogicznie jak w przykładzie 1 wiązki z poszczególnych wiązek laserów poddaje się modulacji przed ich połączeniem (multipleksacją) za pomocą sprzęgaczy optycznych (patrz schemat na Fig. 5) – w przypadku użycia techniki światłowodowej. Można tu także stosować modulację amplitudową lub modulację długości fali laserów, przy tym istotne jest, by częstotliwość modulacji była inna dla każdej wiązki lasera, co po przejściu przez układ spektroskopowy umożliwia demultipleksację przez użycie detekcji fazowej, niezależnej dla każdego kanału. Do rejestracji natężenia światła wszystkich wiązek używa się tylko jednego fotodetektora. Schematy rozwiązania dla układu z metodą wieloprześciową przedstawiono na Fig. 5. Do rejestracji natężenia promieniowania dla każdej długości fali wykorzystywany jest niezależny detektor fazowy (lock-in) wykorzystujący właściwy dla modulacji danego lasera sygnał odniesienia. W przypadku wykorzystania techniki światłowodowej możliwe jest zmieszanie większej liczby wiązek, co jest trudne do zrealizowania w przypadku zwykłych rozdzielaczy dichroicznych lub polaryzacyjnych, jak na Fig. 1. Zmieszanie światła trzech laserów o trzech długościach fal następuje dzięki wykorzystaniu trój-wejściowego sprzęgacza światłowodowego. Do tego celu możliwe jest również użycie

odpowiedniej liczby sprzęgaczy dwuwejściowych, w celu połączenia trzech wiązek laserowych należy użyć dwóch sprzęgaczy dwuwejściowych. Jedno z wyjść sprzęgacza może być wykorzystane do wyznaczenia natężeń promieniowania na wejściu do układu spektralnego w układzie: kolimator światłowodowy – komórka referencyjna – fotodetektor WE. Promieniowanie z drugiego wyjścia jest kierowane – poprzez kolimator do komory wieloprześciowej. Po przejściu przez komorę wieloprześciową wiązki ulegają demultipleksacji w sposób opisany powyżej. Trzecie wyjście sprzęgacza (o ile istnieje) nie jest wykorzystane; lub jest skierowane do pochłaniacza. W przypadku zastosowania skolimowanego światła laserowego, które jest emitowane przez laser, w układzie nie jest potrzebne (a nawet jest szkodliwe) stosowanie kolimatora. Ponadto, w przypadku zastosowania modulacji amplitudowej (AM) zastosowanie komórki z gazami referencyjnymi jest zbędne (a nawet szkodliwe). Natomiast, w sytuacji gdy stosujemy modulację częstości fali (FM) i detekcję fazową niezbędne jest zastosowanie komórki z gazami referencyjnymi.

Wynalazek w podobny sposób może zostać wykorzystany do układów stosujących w swojej budowie wiązki światła różniących się polaryzacją – wtedy umożliwia się demultipleksację sygnałów bez użycia filtrów polaryzacyjnych.

P r z y k ł a d 3 – eliminowanie przesłuchów między kanałami

Eliminowanie przesłuchów między kanałami detekcji wymaga użycia odpowiedniej różnicy częstotliwości modulacji laserów, a także dobranie dla fotodetektora punktu pracy gwarantującego liniowe przetwarzanie sygnału optycznego na elektryczny. Nieliniowa praca fotodetektora może doprowadzić do mieszania sygnałów o różnych częstościach modulacji – czyli o różnych długościach fali. Niniejszy sposób multipleksacji i demultipleksacji sygnałów wykorzystuje modulację amplitudową lub modulację długości fali promieniowania poszczególnych laserów (patrz Fig. 6). Modulacja długości fali jest szczególnie wskazana w przypadku spektroskopii absorpcyjnej, gdy lasery dostrojone są do wąskich linii absorpcyjnych poszukiwanych komponentów absorbera. Jak pokazano na fig. 6 w przypadku periodycznego przestrajania długości fali w zakresie jednego zbocza linii absorpcyjnej (z częstotliwością $[f]$) wiązka transmitowana przez absorber zawiera składową zmodulowaną amplitudowo (również o częstotliwości $[f]$). W wypadku modulacji przez maksimum linii pojawia się składowa o częstotliwości podwójnej $[2f]$. Oba warianty modulacji i detekcji fazowej znajdują zastosowanie w wynalazku [T. Cai, G. Wang, W. Zhang, X. Gao, *Measurement*, 2012, 45, 2089–2095].

P r z y k ł a d 4 – układ do jednoczesnej detekcji CO i CH₄

W celu potwierdzenia opisanego powyżej układu (w przykładach wykonania wynalazku 1 i 2) wykonano układ czujnika do jednoczesnej detekcji tlenku węgla (CO) i metanu (CH₄) wykorzystujący wieloprześciową spektroskopię laserową. Widmowe linie absorpcyjne tych gazów pokazano odpowiednio na fig. 7a oraz fig. 7b. Schemat układu pomiarowego przedstawiony został na fig. 8. Źródłami promieniowania były diodowe lasery jednomodowe (Toptica D100). Długości ich fal promieniowania modulowano zmieniając prądy zasilające diody w taki sposób, że długość fali lasera dostrojonego do zbocza linii CO oscylowała w zakresie 2333,72–2333,85 nm, a lasera dostrojonego do zbocza linii CH₄ – w zakresie 2253,66–2253,81 nm. Do modulacji użyto sygnałów prostokątnych o częstotliwości odpowiednio $f_1 = 1046$ i $f_2 = 1429$ Hz. Wiązki laserowe połączono współosiowo za pomocą szerokopasmowego rozdzielacza, może być to 50/50%, inna płytka światło dzieląca lub sprzęgacz światłowodowy. Wiązka skierowana do fotodetektora „WE” służy do monitorowania mocy laserów. Druga wiązka promieniowania skierowana do komory wieloprześciowej wypełnionej argonem z domieszką wymienionych wyżej gazów o kontrolowanym stężeniu. Zwierciadła tej wnęki, odległe od siebie o 50 cm, ustawione były w taki sposób, że wewnątrz komory promieniowanie pokonywało drogę $[z] = 1450$ cm odbijając się od każdego ze zwierciadeł wnęki 14 razy. Po wyjściu z komory wiązka trafiała na fotodetektor „WY”. W obu wypadkach zastosowano fotodetektory Thorlabs PDA-10-DT-EC.

Sygnały fotodetektorów były doprowadzone do dwóch kanałów czterokanałowego przetwornika analogowo-cyfrowego. Do pozostałych dwóch kanałów podano sygnały odniesienia z generatorów modulujących lasery. Przetwornik (TiePie HS4 o 12 – bitowej rozdzielczości i prędkości próbkowania 50 MHz, sterowany z komputera przez port USB) pracując z odpowiednim oprogramowaniem spełniał rolę czterech cyfrowych woltomierzy fazoczułych, z których dwa służyły do monitorowania natężeń promieniowania laserów na wejściu układu absorpcyjnego, a dwa pozostałe do pomiaru natężeń na poszczególnych długościach fali promieniowania transmitowanego przez komorę wieloprześciową.

W przypadku multipleksacji większej liczby wiązek laserowych, system optyczny wykorzystujący zwierciadła dichroiczne staje się skomplikowany. Już przy dwóch laserach pojawiają się problemy ze

współosiowością i stabilnością wiązek na drodze kilkudziesięciu metrów, wynikające ze skończonej stabilności i precyzji elementów optycznych. Kwestia ta jest szczególnie istotna w wypadku spektroskopii wieloprześciowej. Proszym rozwiązaniem przy mieszaniu większej liczby wiązek laserowych jest użycie kilkunastu sprzągaczy światłowodowych, przy czym metoda demultipleksacji pozostaje niezmienna [T. Cai, G. Wang, W. Zhang, X. Gao, *Measurement*, **2012**, *45*, 2089–2095].

P r z y k ł a d 5 – badanie stabilności parametrów układu

W celu weryfikacji układu do spektroskopii laserowej wykonano pomiary stabilności parametrów skonstruowanego układu (z przykładu wykonania wynalazku 4). Komorę wieloprześciową napełniono gazem obojętnym (argonem) i przez ponad godzinę rejestrowano amplitudy sygnałów napięciowych o częstotliwościach $[f_1]$ i $[f_2]$ na obu fotodetektorach. Następnie obliczono średnie odchylenie standardowe stosunku amplitud sygnałów napięciowych $[f_1]$ i $[f_2]$ zarejestrowanych z fotodetektora „WY” do amplitud tych sygnałów zarejestrowanych z fotodetektora „WE”. Dla promieniowania laserowego służącego do wykrywania tlenku węgla zmierzone odchylenie standardowe stosunków sygnałów wejściowego i wyjściowego wynosiło około 1,9‰, a dla lasera użytego do wykrywania metanu było ono równe 1,6‰. Jednocześnie nie stwierdzono przesłuchów między kanałami detekcji. Świadczy to o dobrej stabilności konstrukcji zbudowanego układu pomiarowego, co przekłada się na limit detekcji sensora – około 0,5 ppm dla każdego z wymienionych gazów przy uśrednianym czasie detekcji wynoszącym 8 s. Czulości te są znacznie lepsze od granicznych stężeń chorobowych wspomnianych biomarkerów (10 ppm). Powszechnie wiadomo, że tlenek węgla jest gazem silnie toksycznym, posiadającym wysokie powinowactwo do hemoglobiny, z którą wiąże się nieodwracalnie, dlatego nazywany jest „cichym zabójcą” [S. T. Omaye, „*Metabolic modulation of carbon monoxide toxicity*”, *Toxicology* 2002, 180 (2), 139-ISO]. Stężenie CO w powietrzu wdychanym na poziomie ok. 0,16% (1600 ppm) powoduje silny ból głowy, wymioty, konwulsje po 20 minutach; a także zgon po dwóch godzinach przebywania w zamkniętym pomieszczeniu. Przy niższym stężeniu CO, wydłużona ekspozycja prowadzi do podobnych efektów.

Opisany w niniejszym zgłoszeniu patentowym wynalazek na sposób demultipleksacji sygnałów jest uniwersalny i może zostać użyty do wielu innych układach przemysłowych i eksperymentalnych. W naszych laboratoriach technika ta została skutecznie wykorzystana do jednoczesnego wykrywania tlenku węgla (CO) i metanu (CH₄) w oddechu ludzkim. Tym sposobem udoskonalono wcześniejszy układ pomiarowy opisany w literaturze [B. Buszewski, D. Grzywiński, T. Ugór, Z. Bielecki, T. Stecewicz, J. Wojtas, *Bioanalysis*, **2013**, 5 2287–2308].

Zastrzeżenia patentowe

1. Układ do detekcji gazów wykorzystujący multipleksację i demultipleksację sygnałów optycznych, zawierający co najmniej dwa lasery, których wiązki światła skierowano do elementu łączącego laserowe wiązki światła, wybranego spośród rozdzielacza optycznego, rozdzielacza polaryzacyjnego, rozdzielacza typu 50/50 lub sprzągacza optycznego połączonego z laserami za pomocą światłowodu, który następnie połączony jest współosiową wiązką światła z komorą wieloprześciową, zawierającą co najmniej dwa równoległe ustawione wkłęse zwierciadła, a także wlot i wylot gazów, która wypełniana jest próbką analizowanego gazu, element łączący laserowe wiązki światła, połączony jest również wiązką światła z komórką z gazami referencyjnymi oraz fotodetektorem wejściowym (WE) przed komorą wieloprześciową, za komorą wieloprześciową znajduje się połączony z nią wiązką światła fotodetektor wyjściowy (WY), **znamienny tym**, że układ zawiera tylko jeden fotodetektor wejściowy (WE), który połączony jest współosiowymi laserowymi wiązkami światła z elementem łączącym wiązki światła, i tylko jeden fotodetektor wyjściowy (WY), który połączony jest wiązkami światła z komorą wieloprześciową, każdy laser połączony jest elektrycznie z modulatorem przypisanym do tego lasera, modulator ten jest natomiast połączony elektrycznie z niezależnym przetwornikiem fazowym typu lock-in, natomiast przetworniki fazowe typu lock-in połączone są elektrycznie z fotodetektorem wyjściowym (WY) i fotodetektorem wejściowym (WE).
2. Układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed wejściem sygnału optycznego do komory wieloprześciowej oraz do komory zawierającej gazy referencyjne znajduje się kolimator.
3. Układ według któregokolwiek z wcześniejszych zastrz., **znamienny tym**, że lasery emitują monochromatyczne wiązki światła o różnej długości fali.

4. Układ według któregoś z wcześniejszych zastrz., **znamienny tym**, że jeden laser emituje monochromatyczną wiązkę światła o długości fali dostrojonej do zbocza linii absorpcji tlenku węgla (CO) w zakresie 2333,72–2333,85 nm, a drugi laser emituje wiązkę światła dostrojonego do zbocza linii absorpcji metanu (CH₄) w zakresie 2253,66–2253,81 nm.
5. Układ według któregoś z wcześniejszych zastrz., **znamienny tym**, że do modulacji lasera emitującego światło o długości fali w zakresie 2333,72–2333,85 nm stosowano sygnały prostokątne o częstotliwości 1046 Hz, natomiast do modulacji lasera emitującego światło o długości fali w zakresie 2253,66–2253,81 nm stosowano sygnały prostokątne o częstotliwości 1429 Hz.
6. Układ według któregoś z wcześniejszych zastrz., **znamienny tym**, że odległość pomiędzy zwierciadłami w komorze wieloprześciowej co najmniej 1 cm, korzystnie 50 cm.
7. Układ według któregoś z wcześniejszych zastrz., **znamienny tym**, że każda laserowa wiązka światła, przed koaksjalną multipleksacją wiązek w jeden strumień, jest amplitudowo zmodulowana za pomocą modulatora, każda z różną częstotliwością.
8. Układ według któregoś z wcześniejszych zastrz., **znamienny tym**, że każda laserowa wiązka światła, przed koaksjalną multipleksacją wiązek w jeden strumień, jest zmodulowana za pomocą modulatora odpowiednią długością fali (FM) o różnych częstotliwościach, każda z inną częstotliwością.
9. Układ według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jedna z wiązek wychodząca z elementu łączącego laserowe wiązki i skierowana do fotodetektora wejściowego, w pierwszej kolejności przechodzi przez komórkę wypełnioną gazami referencyjnymi.
10. Sposób detekcji gazów wykorzystujący multipleksację i demultipleksację sygnałów optycznych, zawierający co najmniej dwa lasery, których wiązki światła skierowano do elementu łączącego laserowe wiązki światła, wybranego spośród rozdzielacza optycznego, rozdzielacza polaryzacyjnego lub rozdzielacza typu 50/50, który następnie połączony jest współosiową wiązką światła z komorą wieloprześciową, zawierającą co najmniej dwa równoległe ustawione wklęsłe zwierciadła, a także wlot i wylot gazów, która wypełniana jest próbką analizowanego gazu, element łączący laserowe wiązki światła, połączony jest również wiązką światła z komórką z gazami referencyjnymi oraz fotodetektorem wejściowym (WE) przed komorą wieloprześciową, za komorą wieloprześciową znajduje się połączony z nią wiązką światła fotodetektor wyjściowy (WY), układ zawiera tylko jeden fotodetektor wejściowy (WE), który połączony jest współosiowymi laserowymi wiązkami światła z elementem łączącym wiązki światła, i tylko jeden fotodetektor wyjściowy (WY), który połączony jest wiązkami światła z komorą wieloprześciową, każdy laser połączony jest elektrycznie z modulatorem przypisanym do tego lasera, modulator ten jest natomiast połączony elektrycznie z niezależnym przetwornikiem fazowym typu lock-in, natomiast przetworniki fazowe typu lock-in połączone są elektrycznie z fotodetektorem wyjściowym (WY) i fotodetektorem wejściowym (WE).

znamiennym tym, że

- laserowe wiązki optyczne emitowane przez lasery przed wejściem do spektralnej komory wieloprześciowej, w pierwszej kolejności moduluje się amplitudowo na różnych częstotliwościach albo odpowiednią długością fali o różnych częstotliwościach, każda z inną częstotliwością,
 - następnie łączy się wiązki światła we współosiową wiązkę świetlną i rozdziela się ją na co najmniej dwie współosiowe wiązki za pomocą elementu łączącego światło, przy czym jedną z tych wiązek przepuszcza się przez komorę wieloprześciową wypełnioną badanym gazem, a drugą kieruje się do fotodetektora wejściowego w celu uzyskania sygnału odniesienia,
 - następnie współosiową wiązkę świetlną wychodzącą z komory wieloprześciowej rejestruje się jednym fotodetektorem wyjściowym,
 - poddaje się demultipleksacji za pomocą przetworników fazowych typu lock-in, i
 - na podstawie uzyskanego sygnału oblicza się zawartość gazów w badanej próbce.
11. Sposób, według zastrz. 10, **znamienny tym**, że w każdym kanale realizuje się demultipleksację przy użyciu niezależnego przetwornika fazowego typu lock-in, sterowanego odpowiednim sygnałem odniesienia z generatora modulującego laser.
 12. Sposób, według zastrz. 10 albo 11, **znamienny tym**, że dla każdej wiązki lasera stosuje się inną częstotliwość modulacji, co umożliwia demultipleksację przy użyciu detekcji fazowej, niezależnej dla każdego kanału detekcji.

13. Sposób, według którego z zastrz. 10–12, **znamienny tym**, że w celu wyeliminowania przesłuchów pomiędzy kanałami detekcji wykorzystuje się modulację długości fali, w której w czasie periodycznego przestrajania długości fali w zakresie jednego zbocza linii absorpcyjnej z częstotliwością $[f]$, wiązka transmitowana przez absorber zawiera składową zmodulowaną amplitudowo o częstotliwości $[f]$.
14. Sposób, według którego z zastrz. 10–13, **znamienny tym**, że w celu wyeliminowania przesłuchów pomiędzy kanałami detekcji wykorzystuje się modulację długości fali, w której w czasie periodycznego przestrajania długości fali przez maksimum linii absorpcyjnej wiązka transmitowana przez absorber zawiera składową zmodulowaną amplitudowo o częstotliwości $[2f]$.

Rysunki

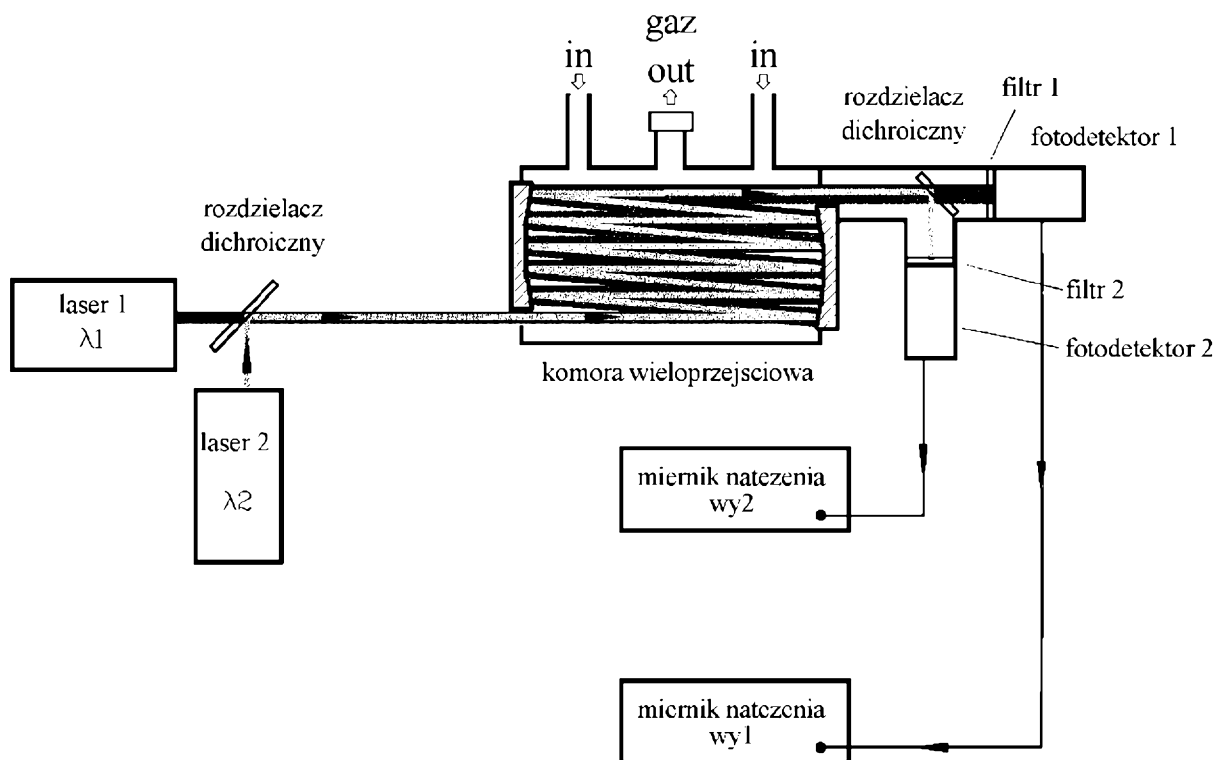


Fig. 1 (stan techniki)

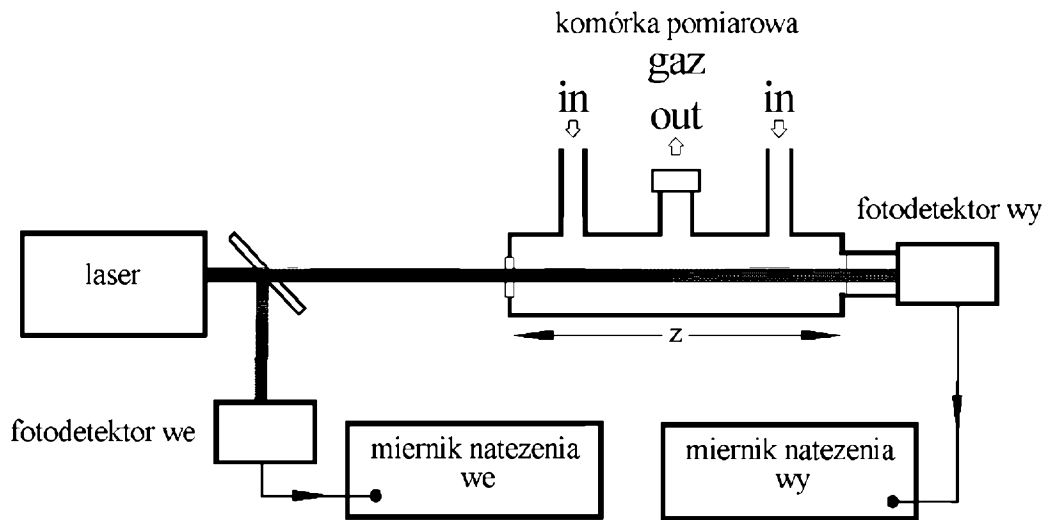


Fig. 2a (stan techniki)

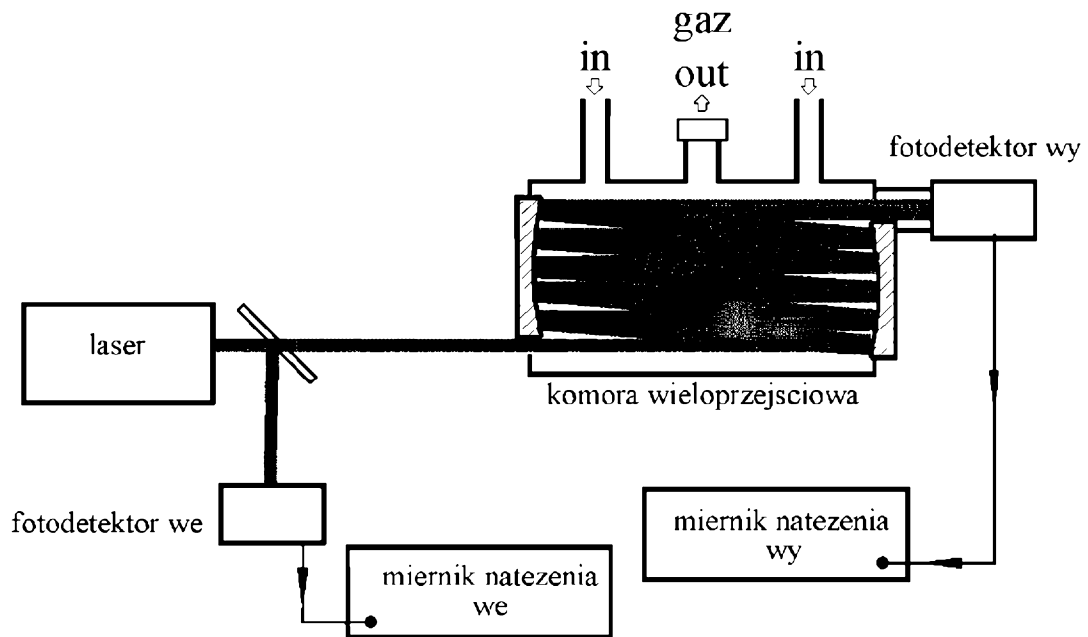


Fig. 2b (stan techniki)

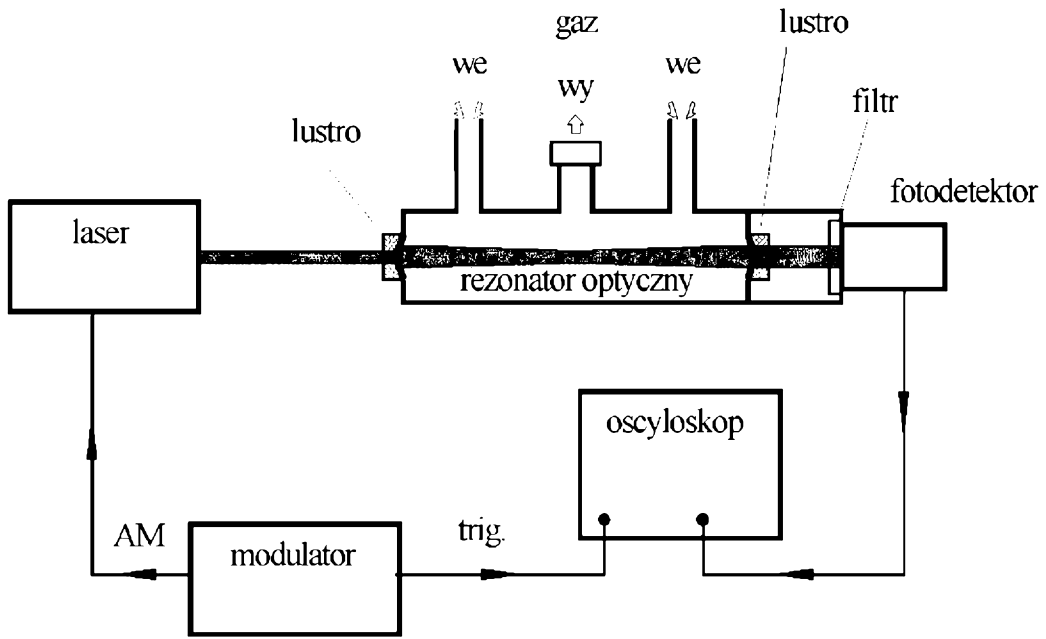


Fig. 3a (stan techniki)

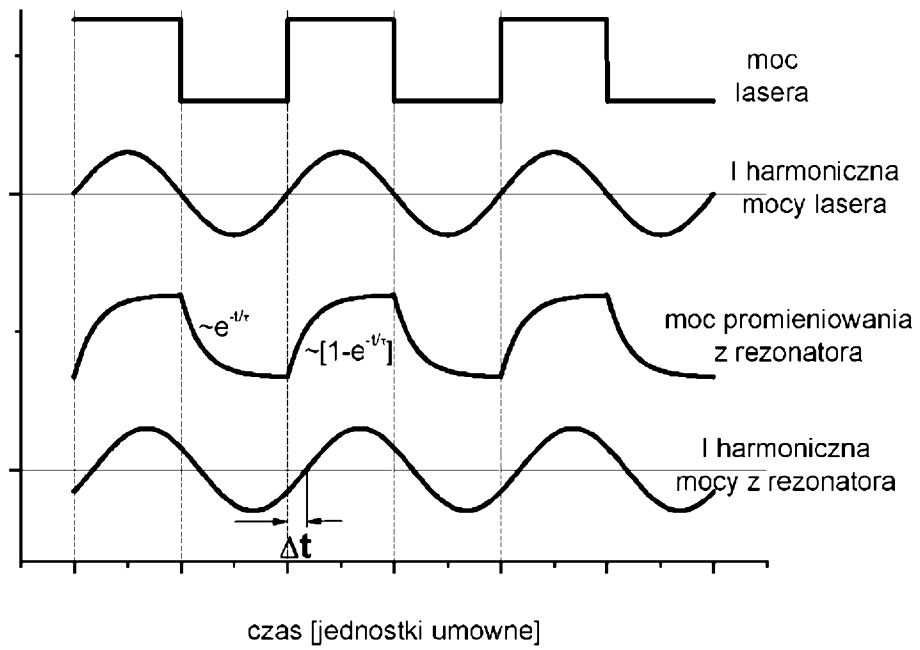


Fig. 3b (stan techniki)

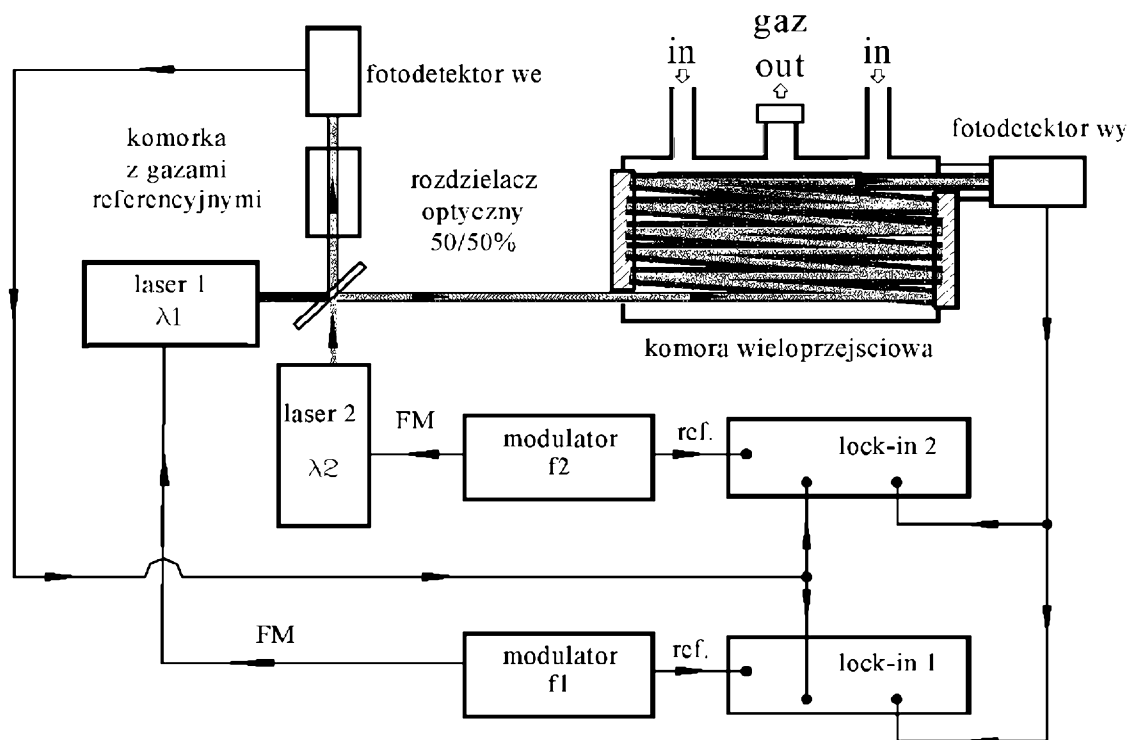


Fig. 4

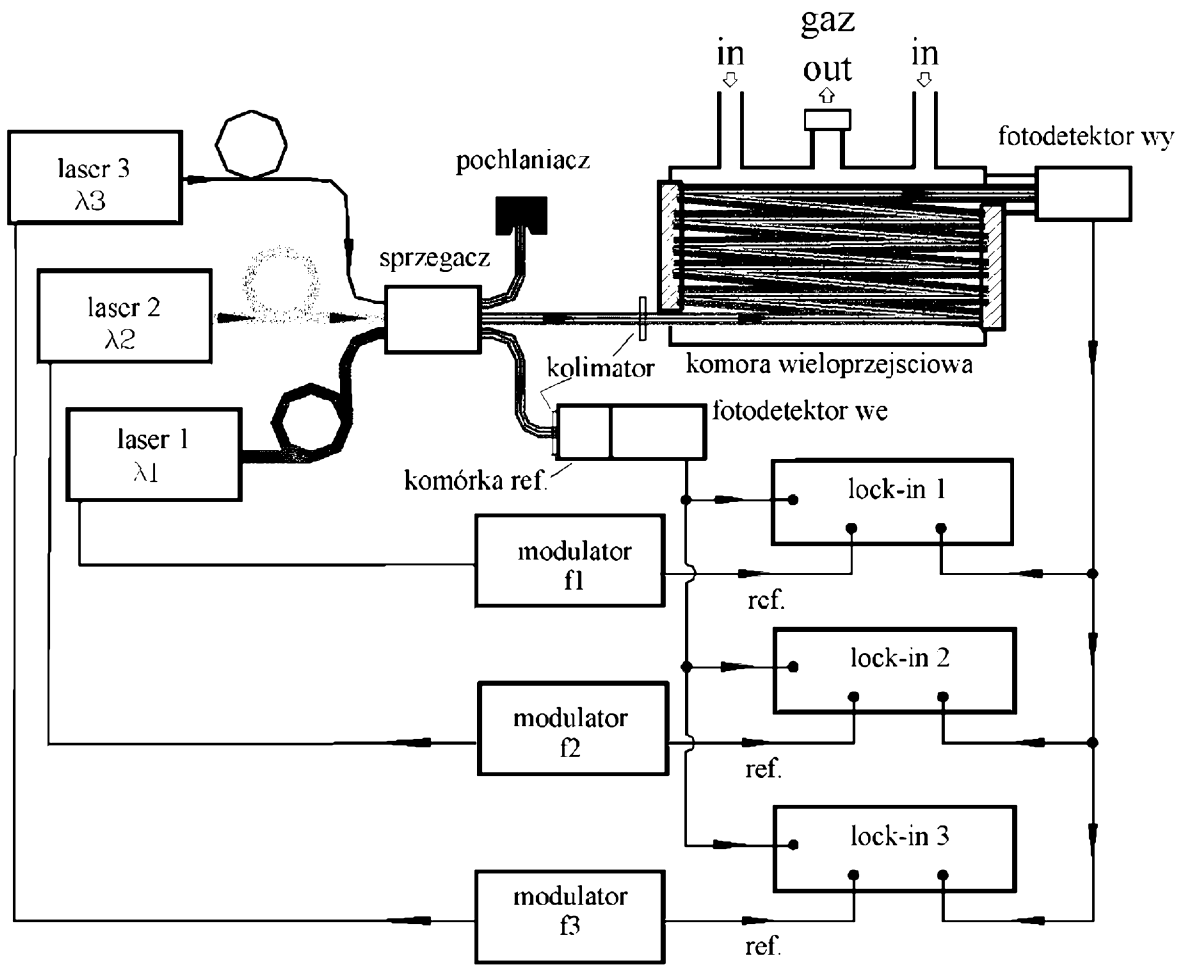


Fig. 5

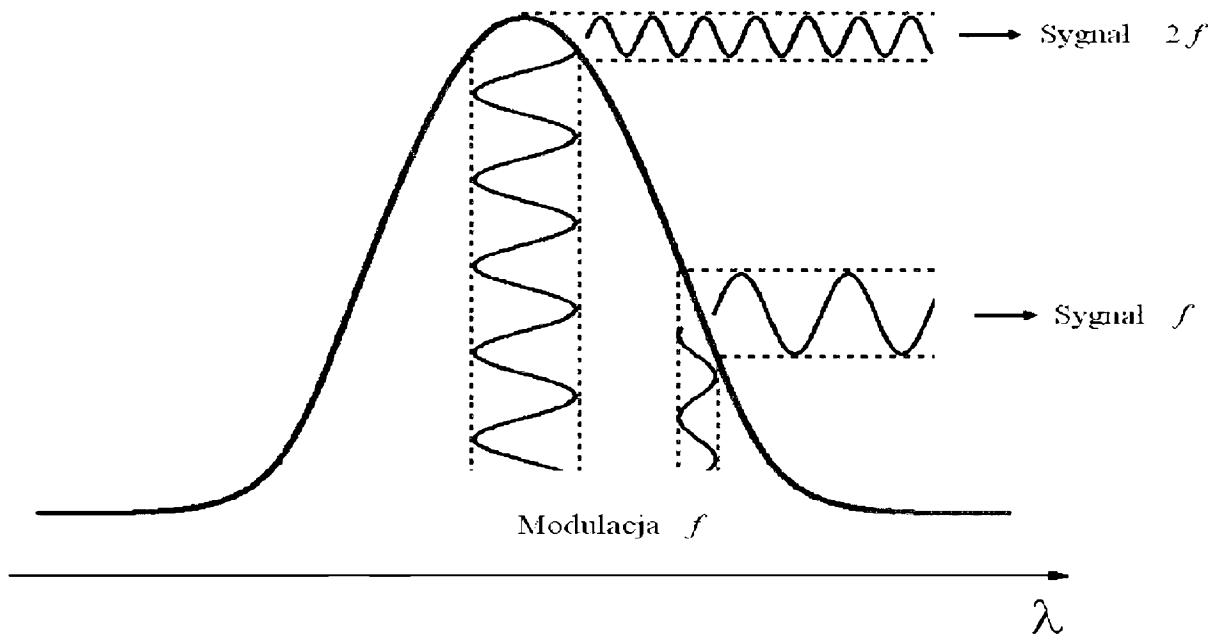


Fig. 6

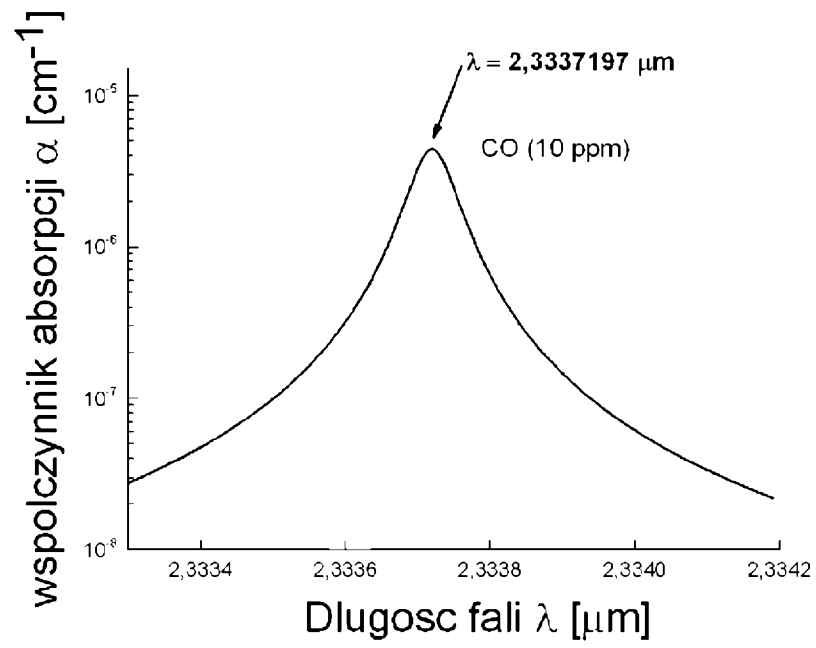


Fig. 7a

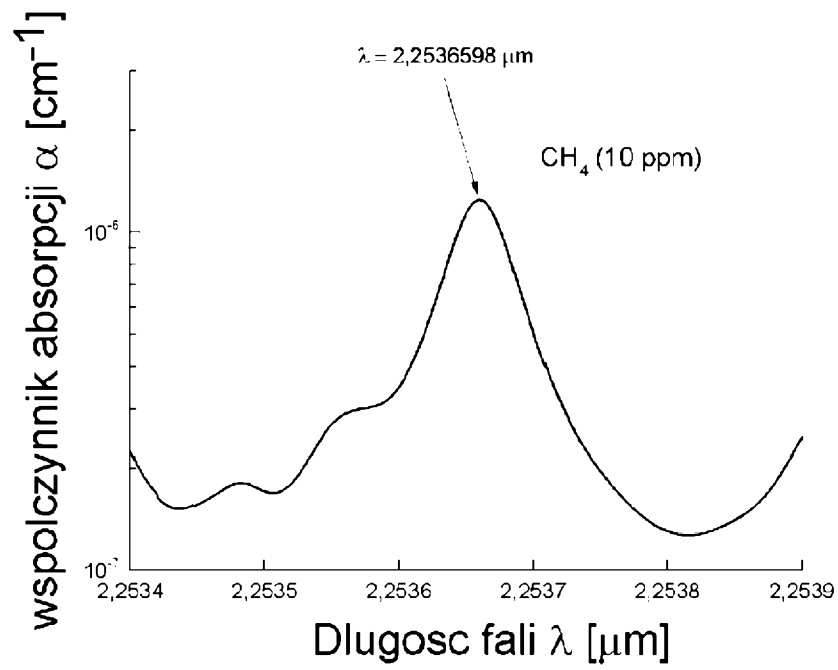


Fig. 7b

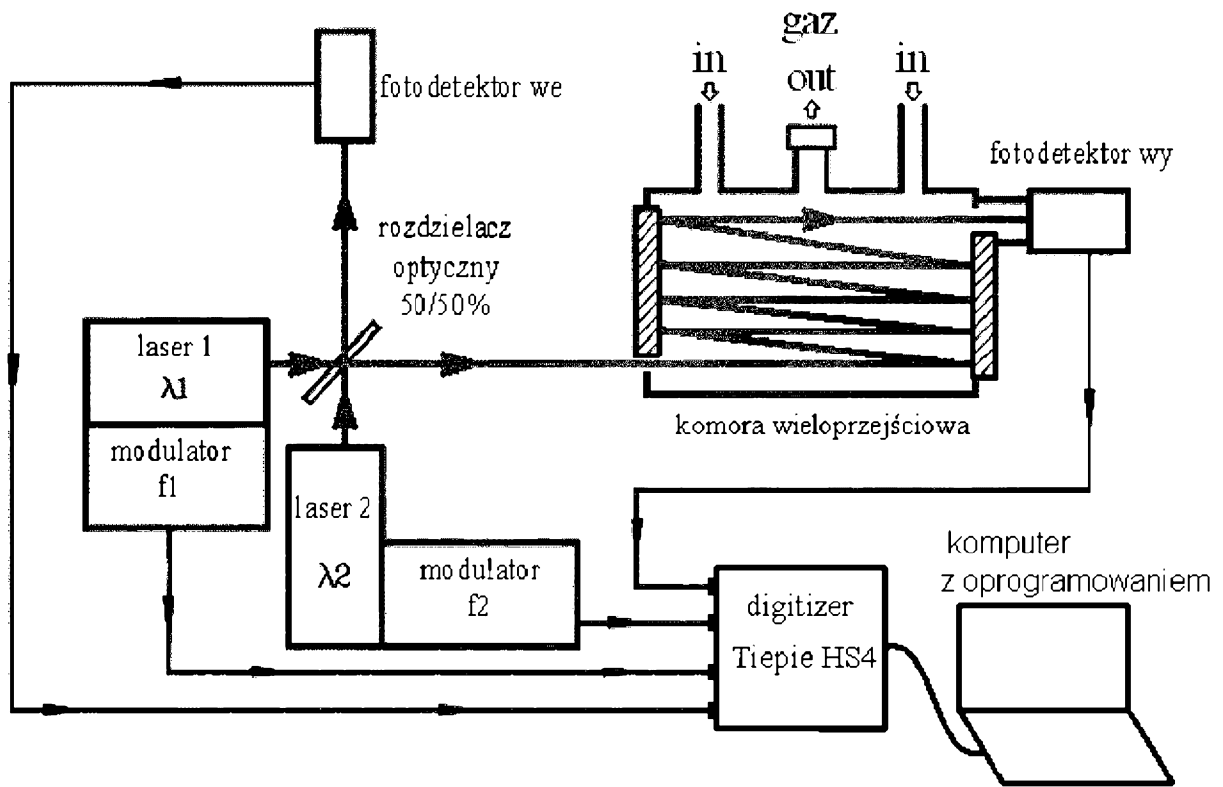


Fig. 8