

Спектры комбинационного рассеяния азота, диоксида углерода и водорода в окружении метана

© Д.В. Петров^{1,2}, И.И. Матросов¹, Д.О. Сединкин¹, А.Р. Зарипов¹

¹ Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения РАН, 634055 Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

e-mail: Dpetrov@imces.ru

Поступила в редакцию 05.07.2017 г.

Исследованы изменения спектров комбинационного рассеяния (КР) N_2 , H_2 и CO_2 в диапазоне $200-3800\text{ cm}^{-1}$ в зависимости от концентрации окружающих молекул CH_4 при фиксированном давлении среды 25 atm и температуре 300 К. Установлено, что в среде CH_4 спектральные характеристики чисто вращательных линий H_2 изменяются пренебрежимо мало, в то время как Q -ветви ферми-дублета CO_2 $\nu_1/2\nu_2$ сужаются, а частотные сдвиги его высокочастотного компонента и полосы ν_1 N_2 уменьшаются. Помимо этого, в данных условиях отношение интенсивностей Q -ветви ферми-дублета CO_2 изменяется пропорционально концентрации окружающих молекул CH_4 . Полученные данные будут востребованы при диагностике состава природного газа с помощью спектроскопии КР.

DOI: 10.21883/OS.2018.01.45350.158-17

Введение

Природный газ (ПГ) представляет собой многокомпонентную газовую смесь, широко используемую в качестве экологически чистого топлива и сырья для химической промышленности. Помимо CH_4 , доля которого может достигать $\sim 95\%$, в состав ПГ входят его гомологи (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} и т.д.), а также неуглеводородные соединения (как правило, N_2 , CO_2 , H_2). Содержание этих компонентов в ПГ неодинаково для различных месторождений, поэтому его энергетическая и химическая ценность может сильно различаться. В связи с этим определение компонентного состава ПГ имеет большое значение как для покупателей газа, так и для его поставщика.

На сегодняшний день активно развивается метод диагностики состава ПГ, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) [1–8]. Данный метод обладает такими преимуществами, как возможность проведения экспресс-анализа, бесконтактность, отсутствие расходных материалов, а также одновременный контроль всех молекулярных компонентов среды, концентрация которых превышает порог чувствительности аппаратуры.

Несмотря на относительно низкий уровень информативных сигналов, на сегодняшний день экспериментально подтвержденная предельная чувствительность метода КР-газоанализа при диагностике ПГ составляет 0.002% [1]. В свою очередь, для повышения точности данного метода необходимы данные, касающиеся изменения спектров КР основных компонентов ПГ в зависимости от условий, в которых они находятся непосредственно в анализируемой пробе ПГ. Ранее нами было установлено, что спектр КР основного компонента ПГ — метана, включая полосы (ν_1 , ν_2 , ν_3 ,

$2\nu_2$ и $2\nu_4$), имеет достаточно сильную зависимость от температуры [9] и давления [10]. На основании этого было сделано заключение, что для повышения достоверности КР-газоанализ ПГ необходимо осуществлять при фиксированных значениях данных параметров. Поскольку в магистральных трубопроводах ПГ находится под давлением не менее 25 atm, то определение его состава с помощью КР-газоанализатора пробоотборного типа целесообразно проводить при давлении 25 atm для гарантированного обеспечения идентичных условий, в которых находятся компоненты ПГ. В свою очередь оптимальной температурой с точки зрения технической реализации является $\sim 300\text{ K}$.

Следующим шагом в данном направлении является определение влияния CH_4 (как доминирующего компонента ПГ) на спектры КР других компонентов ПГ в обозначенных выше условиях. Несмотря на то, что в литературе представлены данные, касающиеся влияния CH_4 на фундаментальные полосы N_2 [11,12], CO_2 [13] и C_2H_6 [14] при давлениях до 3000 atm, требуемая информация из них получена быть не может, ввиду больших разбросов полученных значений при малых давлениях ($< 25\text{ atm}$).

В этой связи данная работа посвящена исследованию влияния CH_4 на спектры КР основных неуглеводородных компонентов ПГ (N_2 , CO_2 и H_2) при давлении 25 atm и температуре 300 К.

Экспериментальная часть

Исследования были выполнены с помощью экспериментальной установки на основе разработанного КР-спектрометра, ранее использовавшегося в работе [1]. Коллимированное возбуждающее излучение диаметром

~ 3 mm, генерируемое твердотельным лазером с диодной накачкой (SDL-532-2000) с выходной мощностью 2 W на длине волны 532 nm направлялось внутрь газовой кюветы объемом ~ 10 cm³. Рассеянное излучение собиралось в направлении, перпендикулярном направлению распространения лазерного излучения с помощью пары идентичных линзовых объективов с относительным отверстием $f/1.8$ и фокусным расстоянием 50 mm. Для разложения собранного излучения в спектр использовался специализированный спектральный прибор „МКР-2“ с входным относительным отверстием $f/1.8$. Регистрация спектров проводилась с помощью ПЗС-матрицы Hamamatsu S10141 (2048 \times 256 pix) с охлаждением Пельтье до -10°C , работающей в режиме ПЗС-линейки за счет вертикального биннинга зарядов. С данной матрицей при использовании входной щели шириной 40 μm и дифракционной решетки 1600 grooves/mm обеспечивалось разрешение ~ 6 cm⁻¹ при дисперсии 1.8 cm⁻¹/pix и одновременной регистрации спектрального диапазона на 200–3800 cm⁻¹. Частотная калибровка спектрометра была проведена по спектру излучения неоновой лампы [10].

На данном оборудовании были зарегистрированы спектры КР N₂, CO₂ и H₂, а также их смесей с различной концентрацией CH₄ (20, 40, 60, 80 и 96%). Требуемое давление (25 atm) исследуемых газовых сред контролировалось манометром с погрешностью < 0.02 atm. Чистота используемых газов $> 99.9\%$. Время экспозиции каждого спектра составляло 300 s, при этом газовая кювета была термостабилизирована на 300 ± 1 K.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены нормированные спектры КР N₂, CO₂ и H₂. В исследуемом диапазоне частотных сдвигов N₂ имеет только одну фундаментальную колебательно-вращательную полосу ν_1 с неразрешенной Q-ветвью, максимум которой наблюдался на 2328.72 cm⁻¹. Спектр CO₂ в данном диапазоне представляет собой ферми-дублет, являющийся результатом

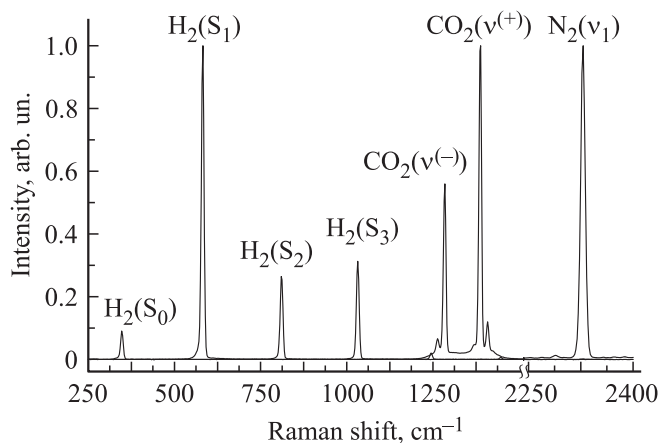


Рис. 1. Спектры КР N₂, H₂, CO₂ в спектральном диапазоне 250–2400 cm⁻¹.

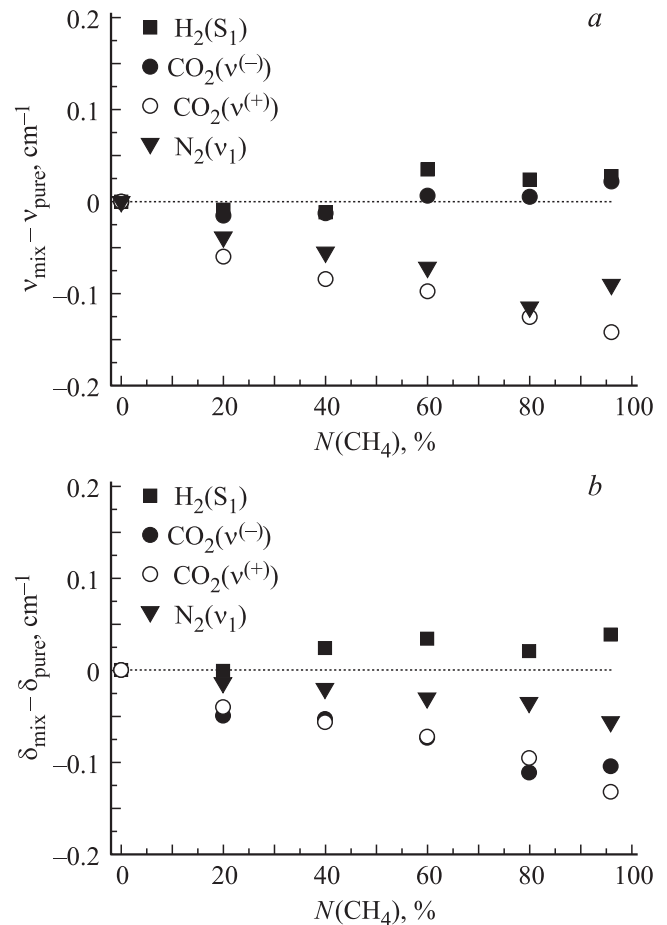


Рис. 2. Изменение частотных сдвигов (a) и полуширин (b) Q-ветвей N₂ и CO₂, а также чисто вращательных линий H₂ в зависимости от концентрации окружающих молекул CH₄.

взаимодействия полосы ν_1 с обертоном $2\nu_2$ [15,16]. Поскольку в данном случае нельзя однозначно связать наблюдаемые Q-ветви с соответствующими колебаниями, далее мы будем упоминать их как низкочастотный $\nu^{(-)}$ (1284.72 cm⁻¹) и высокочастотный $\nu^{(+)}$ (1388.01 cm⁻¹) компоненты ферми-дублета $\nu_1/2\nu_2$. В свою очередь, спектр КР H₂ представлен в данном диапазоне только чисто вращательными линиями: S₀ (354.82 cm⁻¹), S₁ (587.40 cm⁻¹), S₂ (815.01 cm⁻¹) и S₃ (1034.86 cm⁻¹). Отметим, что процедура вычисления компонентного состава ПГ осуществляется в диапазоне 200–2600 cm⁻¹ [17], и в этой связи колебательно-вращательная полоса водорода ν_1 , имеющая частотный сдвиг 4156 cm⁻¹, не представляет практического интереса в данном контексте.

В ходе работы были исследованы частотные сдвиги и полуширины (ширины на полувысоте) обозначенных выше трех Q-ветвей (N₂(ν_1), CO₂($\nu^{(-)}$), CO₂($\nu^{(+)}$)) и четырех чисто вращательных линий H₂ в зависимости от концентрации окружающих молекул CH₄. Для повышения точности была использована их аппроксимация гауссовым контуром. Среднеквадратическое отклонение в данном случае не превышало ~ 0.06 cm⁻¹. В ходе

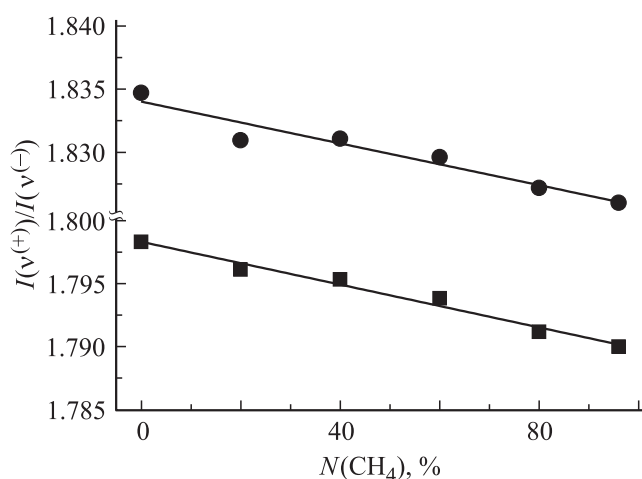


Рис. 3. Отношение интегральных (квадраты) и пиковых (кружки) интенсивностей Q -ветвей ферми-дублета CO_2 в зависимости от концентрации окружающих молекул CH_4 .

исследования было установлено, что CH_4 одинаково влияет на все линии H_2 . В этой связи в полученных результатах (рис. 2) приведены данные только для наиболее интенсивной линии S_1 (587.40 cm^{-1}). Также необходимо отметить, что перед анализом спектров CO_2 в смеси с CH_4 проводилась процедура вычитания из них спектра чистого CH_4 ввиду перекрытия полос CO_2 с крылом полосы ν_2 CH_4 (1536 cm^{-1}).

Согласно полученным данным при увеличении концентрации CH_4 от 0 до 96% положение Q -ветви $\text{N}_2(\nu_1)$ смещается в область меньших частотных сдвигов на $\sim 0.10 \text{ cm}^{-1}$. В аналогичных условиях Q -ветви ферми-дублета CO_2 ведут себя по-разному: частотный сдвиг высокочастотного компонента $\nu^{(+)}$ уменьшается на $\sim 0.15 \text{ cm}^{-1}$, а положение низкочастотного компонента $\nu^{(-)}$ практически не изменяется (в пределах погрешности измерений). В свою очередь влияние окружения CH_4 в данных условиях на положения вращательных линий H_2 было пренебрежимо мало.

Касательно изменения полуширин анализируемых линий и Q -ветвей можно отметить следующее. Наиболее заметное влияние CH_4 оказывает на Q -ветви CO_2 , что отражается в их сужении на $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$. При этом необходимо отметить, что в отличие от изменения частотных сдвигов, изменение их полуширин идентичное. Q -ветвь N_2 в данных условиях также подвержена сужению, однако на меньшую величину ($\sim 0.06 \text{ cm}^{-1}$). В свою очередь, чисто вращательные линии H_2 при увеличении концентрации CH_4 испытывали уширения на $\sim 0.04 \text{ cm}^{-1}$. Необходимо отметить, что несмотря на то, что данные для N_2 и H_2 находятся в пределах погрешности измерений, все наблюдаемые тренды соответствуют изменению плотности среды. Так, при увеличении доли CH_4 в смеси с H_2 среда становится более плотной, в результате чего линии H_2 уширяются, а в случаях с CO_2 и N_2 — менее плотной, что приводит к сужению их Q -ветвей. При этом, поскольку плотность CO_2 по

сравнению с N_2 больше отличается от плотности CH_4 , то и наблюдаемое изменение полуширин Q -ветвей CO_2 больше. Данная версия также находит свое подтверждение в работах [11,13,18].

В ходе работы также были исследованы эффекты перераспределения интенсивностей между Q -ветвями ферми-дублета CO_2 и отдельными вращательными линиями H_2 в случае нахождения данных молекул в среде с различным содержанием CH_4 . Для этого из всех полученных

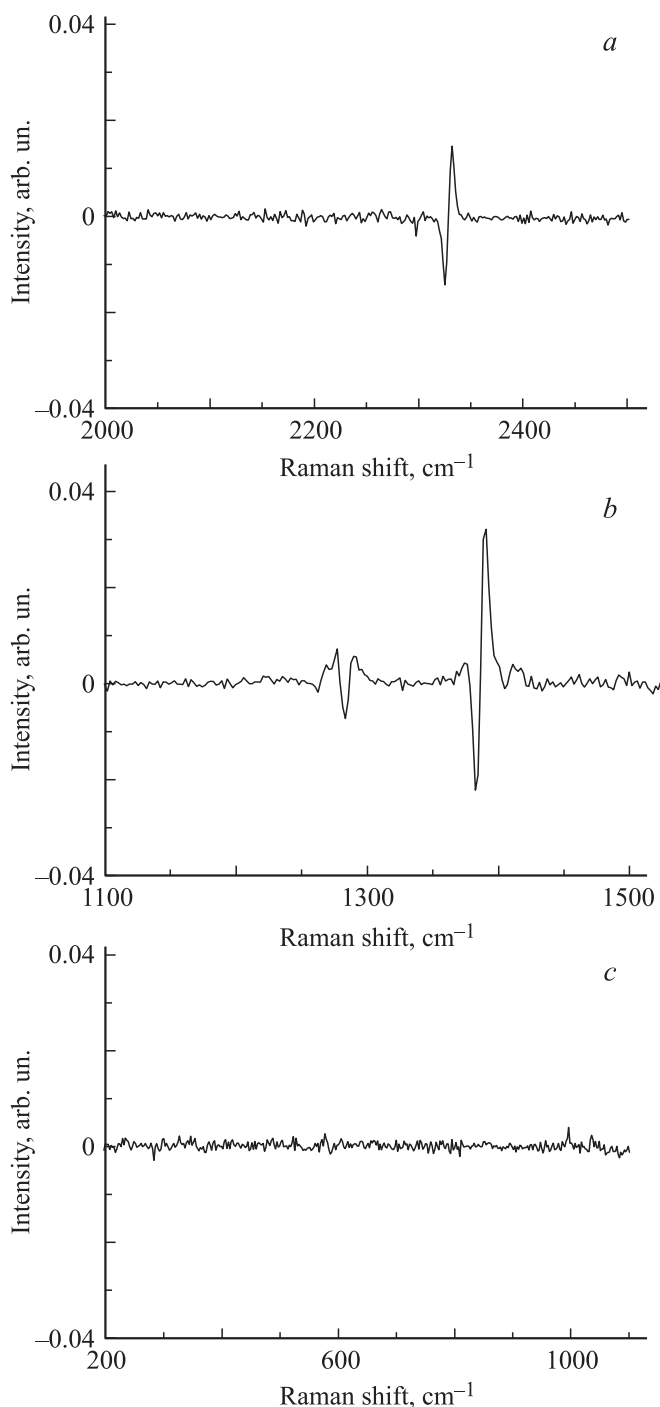


Рис. 4. Разность между спектрами КР N_2 (a), CO_2 (b), H_2 (c), полученными для чистых газов и в смеси с CH_4 (96%).

спектров КР CO_2 определялось отношение интенсивностей $I(\nu^{(+)})/I(\nu^{(-)})$, а из спектров КР H_2 определялись отношения $I(S_1)/I(S_0)$, $I(S_1)/I(S_2)$, $I(S_1)/I(S_3)$. Согласно полученным данным, перераспределения интенсивностей чисто вращательных линий H_2 ввиду различного окружения не наблюдалось. В свою очередь, для Q -ветвей ферми-дублета CO_2 это имело место (рис. 3), причем как для пиковых интенсивностей, так и для интегральных. Отметим, что для $\nu^{(-)}$ интегрирование интенсивностей проводилось в диапазоне $1275\text{--}1295\text{ см}^{-1}$, для $\nu^{(+)}$ — в диапазоне $1377\text{--}1397\text{ см}^{-1}$. В свою очередь, пиковые интенсивности определялись из гауссовых контуров, аппроксимирующих данные Q -ветви. Из полученных данных, представленных на рис. 3, видно, что с увеличением концентрации CH_4 отношение $I(\nu^{(+)})/I(\nu^{(-)})$ уменьшается. Поскольку выполненные измерения являются относительными, то из экспериментальных данных нельзя однозначно сказать, что указанный эффект вызван либо увеличением интенсивности низкочастотного компонента $\nu^{(-)}$, либо уменьшением интенсивности высокочастотного компонента $\nu^{(+)}$. Однако согласно механизму взаимодействия полос ν_1 и $2\nu_2$, описанному в [15], наблюдаемое уменьшение расстояния между Q -ветвями дублета при уменьшении плотности среды (за счет уменьшения концентрации CO_2 в смеси) свидетельствует об ослаблении ферми-резонанса между данными полосами. Отметим, что аналогичные эффекты мы ранее наблюдали [10,19] при исследовании спектров КР CH_4 и CO_2 в зависимости от давления.

Для наглядного подтверждения изменения спектров КР анализируемых молекул в окружении CH_4 была получена разность между нормированными спектрами с концентрацией CH_4 0 и 96%. Из представленных на рис. 4 данных видно, что несмотря на то что разрешение используемого спектрометра относительно невысокое, сдвиги Q -ветвей N_2 (ν_1) и CO_2 ($\nu^{(+)}$), а также уширения обеих Q -ветвей CO_2 явно видны. В свою очередь, спектры H_2 как в окружении CH_4 , так и без него, существенных различий не имеют. Исходя из невязок в разностных спектрах N_2 и CO_2 , следует, что неучет данных особенностей может привести к относительным погрешностям определения концентраций данных газов на уровне нескольких процентов, а также может замаскировать полосы иных компонентов ПГ.

Заключение

Проведенные исследования по изменению спектров КР N_2 , CO_2 и H_2 в окружении CH_4 при фиксированном давлении 25 atm показали следующее. Частотный сдвиг Q -ветви колебательной полосы КР ν_1 N_2 уменьшается. Q -ветви ферми-дублета CO_2 $\nu_1/2\nu_2$ подвержены сужению. При этом частотный сдвиг Q -ветви высокочастотного компонента $\nu^{(+)}$ уменьшается, а сдвиг низкочастотного компонента $\nu^{(-)}$ остается без изменения. Помимо этого, в данных условиях уменьшается отношение их интенсивностей $I(\nu^{(+)})/I(\nu^{(-)})$ — как пиковых, так и

интегральных. Такие изменения спектров при определении компонентного состава ПГ посредством разложения его спектра КР по набору базисных спектров отдельных компонентов будут являться причиной увеличения погрешности измерений. В этой связи необходимо учитывать данные изменения либо путем внесения поправок в процедуру обработки спектров КР, либо посредством формирования базисных спектров в соответствующих условиях. В свою очередь, линии чисто вращательного спектра H_2 не меняют своих спектральных характеристик в среде CH_4 и могут быть использованы без дополнительных поправок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60111 мол_а_дк.

Список литературы

- [1] Petrov D.V., Matrosov I.I. // Appl. Spectrosc. 2016. V. 70. N 10. P. 1770. doi 10.1177/0003702816644611
- [2] Петров Д.В., Матросов И.И., Тихомиров А.А. // ЖПС. 2015. Т. 82. № 1. С. 124; Petrov D.V., Matrosov I.I., Tikhomirov A.A. // J. Appl. Spectrosc. 2015. V. 82. № 1. P. 120. doi 10.1007/s10812-015-0073-4
- [3] Булдаков М.А., Королев Б.В., Корольков В.А., Матросов И.И., Петров Д.В., Тихомиров А.А. // Оптический журнал. 2013. Т. 80. № 7. С. 27; Buldakov M.A., Korolev B.V., Korolkov V.A., Matrosov I.I., Petrov D.V., Tikhomirov A.A. // J. Opt. Technol. 2013. V. 80. N 7. P. 426. doi 10.1364/JOT.80.000426
- [4] Kiefer J., Seeger T., Steuer S., Schorsch S., Weigl M.C., Leipertz A. // Meas. Sci. Tech. 2008. V. 19. N 8. P. 085408. doi 10.1088/0957-0233/19/8/085408
- [5] Eichmann S.C., Kiefer J., Benz J., Kempf T., Leipertz A., Seeger T. // Meas. Sci. Technol. 2014. V. 25. N 7. 075503-1. doi 10.1088/0957-0233/25/7/075503
- [6] Buric M.P., Chen K.P., Falk J., Woodruff S.D. // Appl. Opt. 2009. V. 48. N 22. P. 4424. doi 10.1364/AO.48.004424
- [7] Hippler M. // Anal. Chem. 2015. V. 87. N 15. P. 7803. doi 10.1021/acs.analchem.5b01462
- [8] Sharma R., Poonacha S., Bekal A., Vartak S., Weling A., Tilak V., Mitra C. // Opt. Eng. 2016. V. 55. N 10. P. 104103. doi 10.1117/1.OE.55.10.104103
- [9] Петров Д.В. // ЖПС. 2017. Т. 84. № 3. С. 399.
- [10] Petrov D.V. // J. Raman Spectrosc. 2017. doi 10.1002/jrs.5141
- [11] Seitz J.C., Pasteris J.D., Chou I.M. // Am. J. Sci. 1993. V. 293. N 4. P. 297. doi 10.2475/ajs.293.4.297
- [12] Fabre D., Oksengorn B. // Appl. Spectrosc. 1992. V. 46. N 3. P. 468. doi 10.1366/0003702924125348
- [13] Seitz J.C., Pasteris J.D., Chou I.-M. // Am. J. Sci. 1996. V. 296. N 6. P. 577. doi 10.2475/ajs.296.6.577
- [14] Hansen S.B., Berg R.W., Stenby E.H. // Appl. Spectrosc. 2001. V. 55. N 6. P. 745. doi 10.1366/0003702011952442
- [15] Howard-Lock H.E., Stoicheff B.P. // J. Mol. Spectrosc. 1971. V. 37. N 2. P. 321. doi 10.1016/0022-2852(71)90302-X
- [16] Hacura A. // Phys. Lett. A 1997. V. 227. N 3–4. P. 237. doi 10.1016/S0375-9601(97)00010-8
- [17] Petrov D.V., Matrosov I.I. // Proc. SPIE. 2016. V. 10003. P. 1003523. doi 10.1117/12.2249299
- [18] May A.D., Degen N., Stryland J.C., Welsh H.L. // Can. J. Phys. 1961. V. 39. N 12. P. 1769. doi 10.1139/p61-200
- [19] Petrov D.V., Matrosov I.I. // J. Raman Spectrosc. 2017. V. 48. N 3. P. 474. doi 10.1002/jrs.5062