

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

© Д.В. Петров<sup>1,2</sup>, И.И. Матросов<sup>1</sup>, Д.О. Сединкин<sup>1</sup>, А.Р. Зарипов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения РАН, 634055 Томск, Россия

<sup>2</sup> 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  $\nu_1$   $N_2$  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 ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,

$2\nu_2$  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

$\sim 3$  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  $\sim 10$  cm<sup>3</sup>. 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  $-10^\circ\text{C}$ , работающей в режиме ПЗС-линейки за счет вертикального биннинга зарядов. С данной матрицей при использовании входной щели шириной 40  $\mu\text{m}$  и дифракционной решетки 1600 grooves/mm обеспечивалось разрешение  $\sim 6$  cm<sup>-1</sup> при дисперсии 1.8 cm<sup>-1</sup>/pix и одновременной регистрации спектрального диапазона на 200–3800 cm<sup>-1</sup>. Частотная калибровка спектрометра была проведена по спектру излучения неоновой лампы [10].

На данном оборудовании были зарегистрированы спектры КР N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, а также их смесей с различной концентрацией CH<sub>4</sub> (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  $300 \pm 1$  K.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены нормированные спектры КР N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. В исследуемом диапазоне частотных сдвигов N<sub>2</sub> имеет только одну фундаментальную колебательно-вращательную полосу  $\nu_1$  с неразрешенной Q-ветвью, максимум которой наблюдался на  $2328.72$  cm<sup>-1</sup>. Спектр CO<sub>2</sub> в данном диапазоне представляет собой ферми-дублет, являющийся результатом

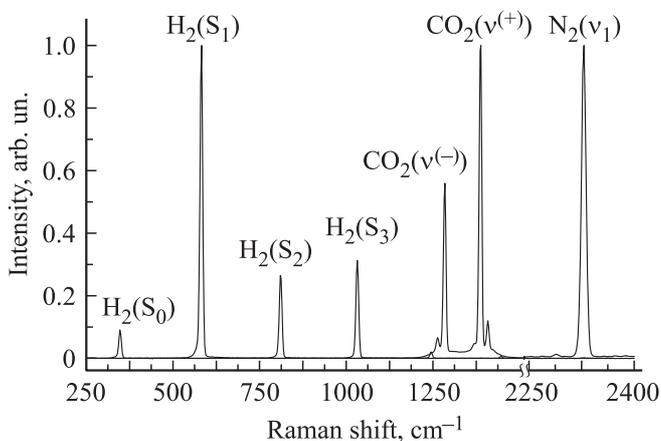


Рис. 1. Спектры КР N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> в спектральном диапазоне 250–2400 cm<sup>-1</sup>.

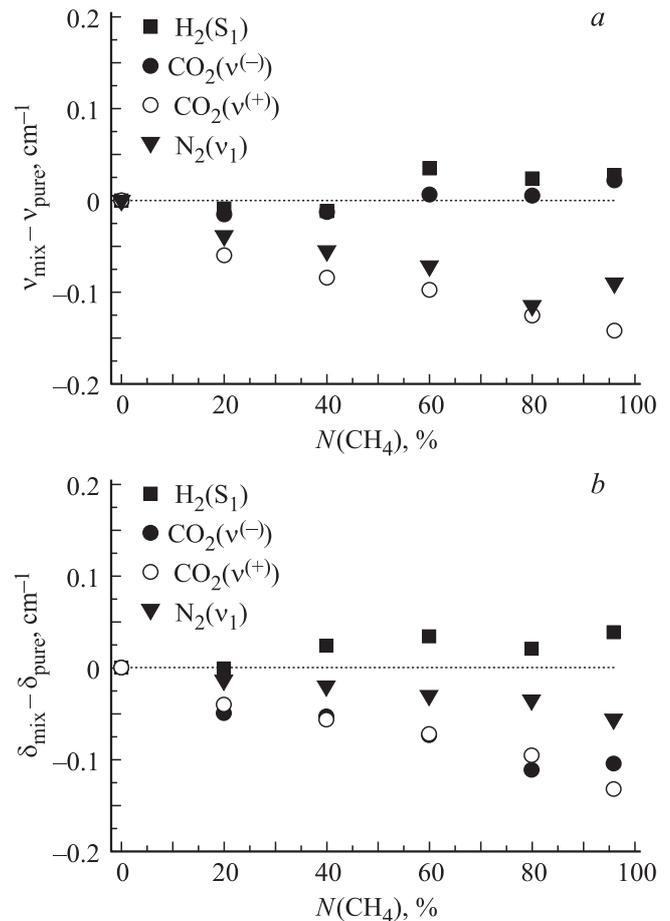
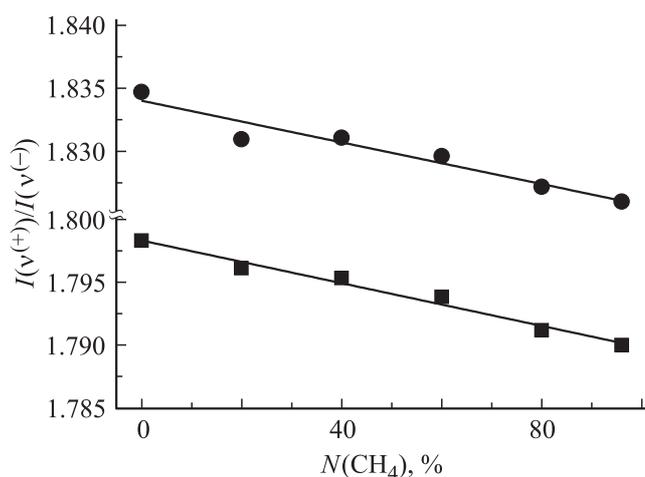


Рис. 2. Изменение частотных сдвигов (a) и полуширин (b) Q-ветвей N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, а также чисто вращательных линий H<sub>2</sub> в зависимости от концентрации окружающих молекул CH<sub>4</sub>.

взаимодействия полосы  $\nu_1$  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<sup>-1</sup>) и высокочастотный  $\nu^{(+)}$  ( $1388.01$  cm<sup>-1</sup>) компоненты ферми-дублета  $\nu_1/2\nu_2$ . В свою очередь, спектр КР H<sub>2</sub> представлен в данном диапазоне только чисто вращательными линиями: S<sub>0</sub> ( $354.82$  cm<sup>-1</sup>), S<sub>1</sub> ( $587.40$  cm<sup>-1</sup>), S<sub>2</sub> ( $815.01$  cm<sup>-1</sup>) и S<sub>3</sub> ( $1034.86$  cm<sup>-1</sup>). Отметим, что процедура вычисления компонентного состава ПГ осуществляется в диапазоне 200–2600 cm<sup>-1</sup> [17], и в этой связи колебательно-вращательная полоса водорода  $\nu_1$ , имеющая частотный сдвиг  $4156$  cm<sup>-1</sup>, не представляет практического интереса в данном контексте.

В ходе работы были исследованы частотные сдвиги и полуширины (ширины на полувысоте) обозначенных выше трех Q-ветвей (N<sub>2</sub>( $\nu_1$ ), CO<sub>2</sub>( $\nu^{(-)}$ ), CO<sub>2</sub>( $\nu^{(+)}$ )) и четырех чисто вращательных линий H<sub>2</sub> в зависимости от концентрации окружающих молекул CH<sub>4</sub>. Для повышения точности была использована их аппроксимация гауссовым контуром. Среднеквадратическое отклонение в данном случае не превышало  $\sim 0.06$  cm<sup>-1</sup>. В ходе



**Рис. 3.** Отношение интегральных (квадраты) и пиковых (кружки) интенсивностей  $Q$ -ветвей ферми-дублета  $\text{CO}_2$  в зависимости от концентрации окружающих молекул  $\text{CH}_4$ .

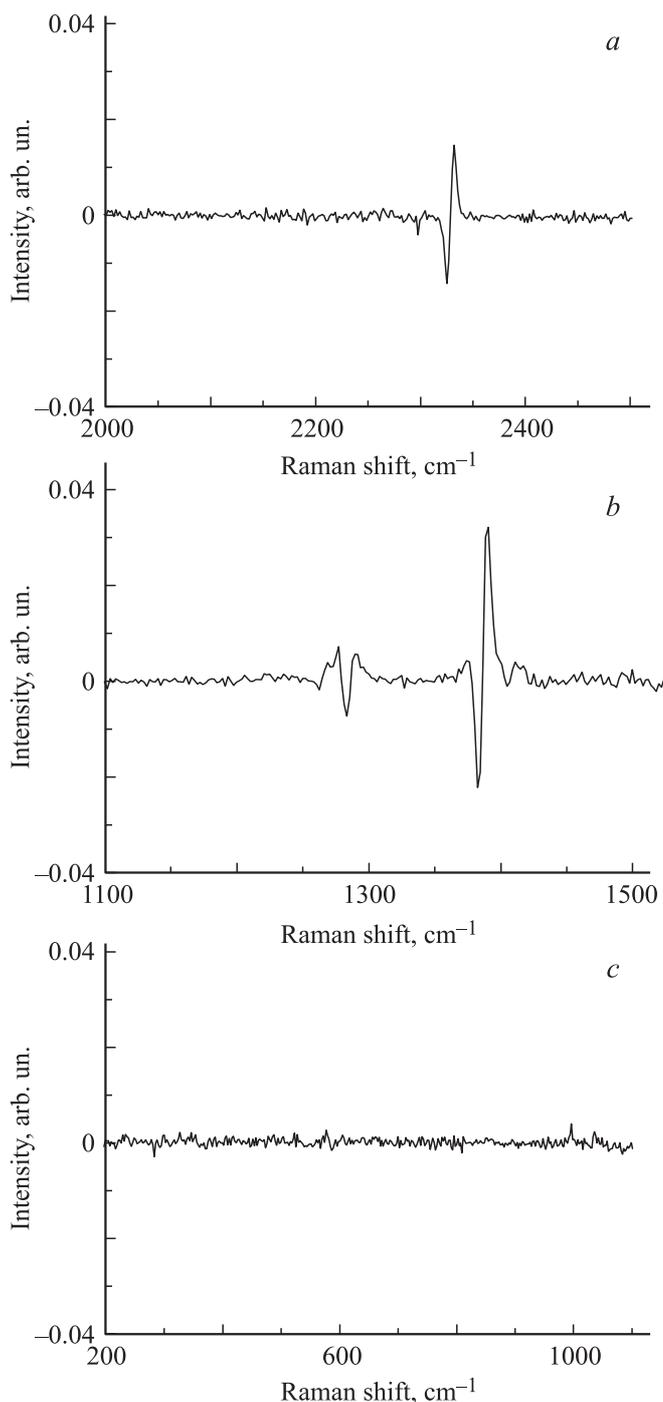
исследования было установлено, что  $\text{CH}_4$  одинаково влияет на все линии  $\text{H}_2$ . В этой связи в полученных результатах (рис. 2) приведены данные только для наиболее интенсивной линии  $S_1$  ( $587.40 \text{ cm}^{-1}$ ). Также необходимо отметить, что перед анализом спектров  $\text{CO}_2$  в смеси с  $\text{CH}_4$  проводилась процедура вычитания из них спектра чистого  $\text{CH}_4$  ввиду перекрытия полос  $\text{CO}_2$  с крылом полосы  $\nu_2$   $\text{CH}_4$  ( $1536 \text{ cm}^{-1}$ ).

Согласно полученным данным при увеличении концентрации  $\text{CH}_4$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  в данных условиях на положения вращательных линий  $\text{H}_2$  было пренебрежимо мало.

Касательно изменения полуширин анализируемых линий и  $Q$ -ветвей можно отметить следующее. Наиболее заметное влияние  $\text{CH}_4$  оказывает на  $Q$ -ветви  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{N}_2$  в данных условиях также подвержена сужению, однако на меньшую величину ( $\sim 0.06 \text{ cm}^{-1}$ ). В свою очередь, чисто вращательные линии  $\text{H}_2$  при увеличении концентрации  $\text{CH}_4$  испытывали уширения на  $\sim 0.04 \text{ cm}^{-1}$ . Необходимо отметить, что несмотря на то, что данные для  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  находятся в пределах погрешности измерений, все наблюдаемые тренды соответствуют изменению плотности среды. Так, при увеличении доли  $\text{CH}_4$  в смеси с  $\text{H}_2$  среда становится более плотной, в результате чего линии  $\text{H}_2$  уширяются, а в случаях с  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  — менее плотной, что приводит к сужению их  $Q$ -ветвей. При этом, поскольку плотность  $\text{CO}_2$  по

сравнению с  $\text{N}_2$  больше отличается от плотности  $\text{CH}_4$ , то и наблюдаемое изменение полуширин  $Q$ -ветвей  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  и отдельными вращательными линиями  $\text{H}_2$  в случае нахождения данных молекул в среде с различным содержанием  $\text{CH}_4$ . Для этого из всех полученных



**Рис. 4.** Разность между спектрами КР  $\text{N}_2$  (a),  $\text{CO}_2$  (b),  $\text{H}_2$  (c), полученными для чистых газов и в смеси с  $\text{CH}_4$  (96%).

спектров КР  $\text{CO}_2$  определялось отношение интенсивностей  $I(\nu^{(+)})/I(\nu^{(-)})$ , а из спектров КР  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  ввиду различного окружения не наблюдалось. В свою очередь, для  $Q$ -ветвей ферми-дублета  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  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  $\nu_1$  и  $2\nu_2$ , описанному в [15], наблюдаемое уменьшение расстояния между  $Q$ -ветвями дублета при уменьшении плотности среды (за счет уменьшения концентрации  $\text{CO}_2$  в смеси) свидетельствует об ослаблении ферми-резонанса между данными полосами. Отметим, что аналогичные эффекты мы ранее наблюдали [10,19] при исследовании спектров КР  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в зависимости от давления.

Для наглядного подтверждения изменения спектров КР анализируемых молекул в окружении  $\text{CH}_4$  была получена разность между нормированными спектрами с концентрацией  $\text{CH}_4$  0 и 96%. Из представленных на рис. 4 данных видно, что несмотря на то что разрешение используемого спектрометра относительно невысокое, сдвиги  $Q$ -ветвей  $\text{N}_2$  ( $\nu_1$ ) и  $\text{CO}_2$  ( $\nu^{(+)}$ ), а также уширения обеих  $Q$ -ветвей  $\text{CO}_2$  явно видны. В свою очередь, спектры  $\text{H}_2$  как в окружении  $\text{CH}_4$ , так и без него, существенных различий не имеют. Исходя из невязок в разностных спектрах  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в окружении  $\text{CH}_4$  при фиксированном давлении 25 atm показали следующее. Частотный сдвиг  $Q$ -ветви колебательной полосы КР  $\nu_1$   $\text{N}_2$  уменьшается.  $Q$ -ветви ферми-дублета  $\text{CO}_2$   $\nu_1/2\nu_2$  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  $\text{H}_2$  не меняют своих спектральных характеристик в среде  $\text{CH}_4$  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