

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. В. Тихонов, А. А. Юхимчук, Р. К. Мусяев

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров
arkad@triton.vniief.ru

Представлены компактные спектроскопические зонды, которые позволяют регистрировать спектры комбинационного рассеяния света (КРС) газов при давлениях до 4000 атм в режиме реального времени и без отбора проб. Приведены результаты по определению состава газовых смесей изотопов водорода с помощью спектроскопии КРС, полученных из металлгидридных источников при давлениях до 1500 атм.

1. Введение

В настоящее время определенный интерес представляют исследования систем металл-водород при высоких давлениях. В ряде случаев использование гидридов металлов, полученных при высоких давлениях, может оказаться полезным [1]. Кроме того, использование металлгидридных источников высокого давления значительно упрощает проведение экспериментов с водородом при высоких давлениях [2, 3]. При проведении таких работ может возникнуть необходимость определения состава газовой смеси изотопов водорода. Наиболее подходящим методом для получения данных о составе газовой смеси изотопов водорода является спектроскопия комбинационного рассеяния света [4–7]. Однако, использование этого метода при высоких давлениях связано с определенными сложностями. Ранее метод спектроскопии КРС уже применяли для определения концентраций изотопов водорода в их смесях [4, 6], как при давлениях ниже 1 атм [4], так и при давлении 7 атм [7].

Основным затруднением, которое возникает при использовании оптических методов для исследования составов газов при высоких давлениях, является реализация ввода и вывода оптического излучения в исследуемом объеме. В рамках данной работы был разработан оптоволоконный зонд высокого давления, с помощью которого были получены спектры КРС противя при давлениях до 4000 атм, а так же спектры КРС смесей изотопов водорода, полученных с использованием металлгидридных источников высокого давления.

2. Экспериментальная часть

2.1. Регистрация спектров КРС протия при давлении до 4000 атм с использованием оптоволоконного зонда высокого давления

На рис. 1 представлена фотография оптоволоконного зонда высокого давления. Зонд состоит из корпуса длиной 35 мм и диаметром (по самой широкой части) 15 мм, изготовленного из нержавеющей стали. В корпусе выполнены два отверстия, в которых герметично установлены оптические волокна диаметром 600 мкм (диаметр световодной части 400 мкм), на свободных концах волокон установлены оптические разъемы для подключения к источнику возбуждающего излучения и к монохроматор-спектрографу. По одному из оптических волокон в объем с исследуемым газом подается излучение лазера (используется непрерывное излучение с длиной волны 532 нм, мощностью 200 мВт), вызывающее в молекулах среды комбинационное рассеяние света, по другому оптическому волокну регистрируемое излучение КРС передается на монохроматор-спектрограф для дальнейшей обработки.

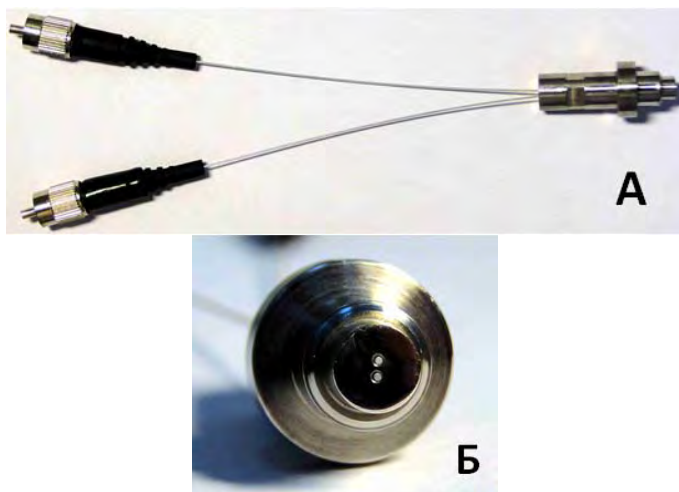


Рис. 1. Оптоволоконный зонд высокого давления:
А – общий вид, Б – вид торцевой поверхности зонда

С использованием описанного оптоволоконного зонда были получены колебательно-вращательные спектры КРС протия при давлениях до 4000 атм, при этом для подачи газа в исследуемый объем использовался металлгидридный источник высокого давления. На рис. 2 представлена зависимость площади и высоты пика 682,98 нм Q_1 -ветви протия в зависимости от концентрации, для удобства представления на одном графике величины площади и высоты пика нормированы на наименьшее свое значение. Известно, что интенсивность излучения КРС (а значит и интенсивность пика в спектре КРС) прямо пропорциональна концентрации молекул [8]. Однако, из рисунка видно, что, начиная со значения ~ 420 атм зависимость площади пика от concentra-

ции перестает быть линейной. В тоже время зависимость высоты пика от концентрации сохраняет линейную зависимость во всем диапазоне давлений, при которых были получены спектры КРС.

Это связано с тем, что при увеличении концентрации молекул происходит уширение спектральных линий в результате столкновений частицы с частицами ее окружающими (штарковское уширение спектральных линий) [8]. Уширение линий вызвано изменением положений уровней энергии частицы под действием электрических полей окружающих ее частиц. Такой эффект возникает когда продолжительность столкновений достаточно велика и электрические поля окружающих частиц можно считать медленно меняющимися, т. е. квазистатическими [8]. Для того, чтобы наглядно продемонстрировать уширение спектральной линии с ростом концентрации, воспользуемся таким параметром как полуширина пика (FWHM). На рис. 3 представлена зависимость полуширины пика 682,98 нм Q_1 -ветви протия от концентрации.

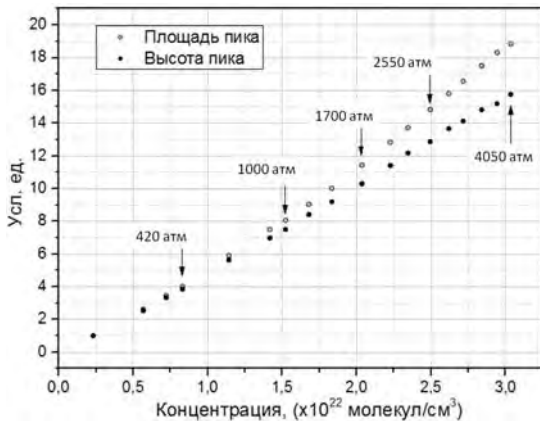


Рис. 2. Зависимость площади и высоты пика 682,98 нм Q_1 -ветви протия в зависимости от концентрации (площадь и высота нормированы на свое минимальное значение)

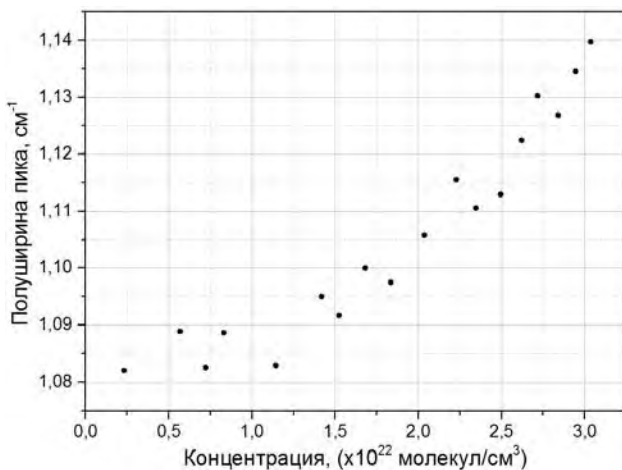


Рис. 3. Зависимость полуширины пика 682,98 нм Q_1 -ветви протия в зависимости от концентрации

Следует отметить, что уширение пиков с повышением концентрации характерно и для остальных пиков спектра КРС протия, как колебательных так и вращательных. Так же уширение пиков характерно для спектров смесей изотопов водорода. Поэтому для определения относительных концентраций компонентов смесей при высоких давлениях необходимо использовать высоту пика в качестве меры интенсивности пика. Определение состава смеси по площадям соответствующих пиков может привести к неправильным результатам анализа из-за нелинейности зависимости площади пика от концентрации.

2.2. Регистрация спектра КРС газовой смеси изотопов водорода при давлении 1500 атм

На рис. 4,а представлен спектр КРС смеси изотопов водорода, полученной с использованием протиевого и дейтериевого металлогидридного источника высокого давления. Изначально в исследуемый объем из источника подавался дейтерий до давления 700 атм, после этого газ дожимался протием до давления 1500 атм. Таким образом, общее давление смеси составляло 1500 атм, спектр КРС получен за время экспозиции 2 с.

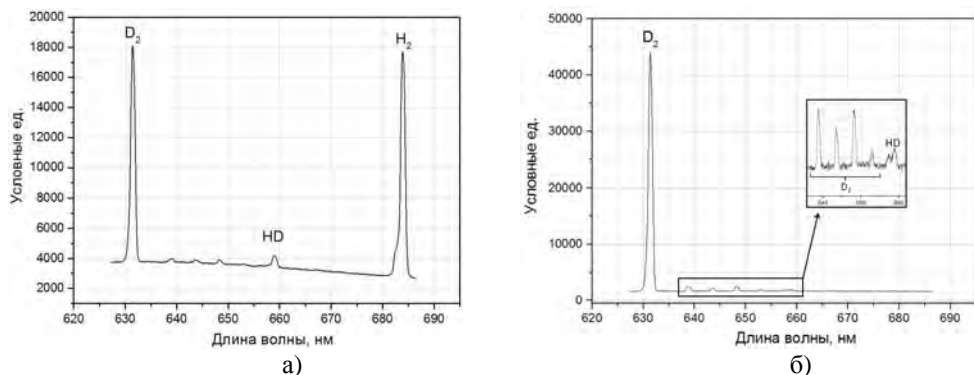


Рис. 4. Спектр КРС: а) смеси изотопов водорода при давлении 1500 атм; б) спектр КРС газа, выделившегося из металлогидридного источника

По приведенному на рис. 4,а спектру был определен относительный состав газовой смеси: H_2 – 48,0 %, D_2 – 49,5 %, HD – 2,5 %. Содержание HD в итоговой смеси можно объяснить либо быстропротекающей реакцией гетерогенного изотопного обмена, либо присутствием примеси какого-либо изотопа в одном из источников. Для проверки этого предположения нами был проведен анализ газа, выделяющегося из металлогидридного источника, методом спектроскопии КРС.

На рис. 4,б представлен спектр КРС газа, выделившегося из металлогидридного источника, насыщенного дейтерием (давление газа 20 атм, время экспозиции 40 с). В спектре присутствуют интенсивный пик дейтерия ~632 нм, соответствующий Q_1 -ветви, и еще серия пиков дейтерия S_1 -ветви со слабой интенсивностью (диапазон длин волн 635-655 нм). Так же в спектре присутствуют два слабоинтенсивных пика соответствующих HD. Анализ полученного спектра показал, что состав газовой смеси D_2 – 99,2 %, HD – 0,8 %.

Пиков, соответствующих чистому протию нами зарегистрировано не было. По-видимому, концентрация протия в газе, полученном из источника, была очень мала и находилась ниже предела обнаружения H_2 для нашего метода анализа.

Анализ газа, полученного из металлогидридного источника, насыщенного протием, не выявил присутствия каких-либо примесей. Таким образом, присутствие HD в исследуемой нами смеси при давлении 1500 атм, скорее всего, является следствием как наличия примеси протия в исходном дейтериевом источнике, так и следствием протекания реакции гетерогенного изотопного обмена.

Заключение

Разработан оптоволоконный зонд, позволяющий проводить спектроскопический анализ газов при высоких давлениях. С помощью зонда были получены спектры комбинационного рассеяния протия при давлениях до 4000 атм. Зафиксировано штарковское уширение спектральных линий, начиная с давления ~ 420 атм, вызванное столкновением молекул друг с другом.

Был зарегистрирован также спектр протий-дейтериевой газовой смеси, полученной с помощью металлогидридных источников, при давлении 1500 атм. Анализ полученных спектров позволил выявить наличие примеси протия в источнике, насыщенном дейтерием.

Описанный оптоволоконный зонд позволяет применить метод спектроскопии комбинационного рассеяния света для исследования состава газовых смесей при высоких давлениях.

Список литературы

1. Б. Барановский. Системы металл-водород при высоких давлениях водорода. В сб. Водород в металлах 2. Прикладные аспекты. Пер. с англ. – М.: Мир, 1981. С. 190–240.
2. A. N. Golubkov, S. K. Grishechkin, A. A. Yukhimchuk. System for investigation of hydrogen isotopes – solid body interaction at 500 MPa, International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 26, (2001), 465–468.
3. A. N. Golubkov, A. A. Yukhimchuk. Sources of gaseous high pressure hydrogen isotopes, Journal Moscow Physical Society. Vol. 9, N 3, (1999), 233–230.
4. R. H. Sherman, J. R. Bartlit, D. K. Viers. Experimental results from hydrogen/deuterium distillations at the Tritium Systems Test Assembly, Fusion Technology. Vol. 6, (1984). 625–628.
5. Y. Chaufour, D. Devillard, K. Danger, D. Dall'ava, H. Berger. Analysis of hydrogen isotopes by Raman spectroscopy and optical fibres, Fusion Technology. Vol. 2, (1996), 1253–1256.
6. D. H. W. Carstens. Use of laser-Raman spectroscopy for studies of hydrogen isotope exchange over metals. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge. 164, 1185. 1989.
7. D. H. W. Carstens, P. D. Encinias. J. Less-Common Met. 172–174, 1331. 1991.
8. М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.