

УДК 535.375.56

Оптическая ячейка для газового анализа изотопов водорода с помощью комбинационного рассеяния света

**О. А. Тивикова, Е. В. Буряк, В. В. Тихонов,
А. В. Рыжухина, А. И. Гуркин**

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

В настоящее время большую актуальность приобретают исследовательские работы, связанные с изотопами водорода. Важнейшей составляющей таких работ является контроль изотопно-молекулярного состава смесей. Одним из перспективных методов газоанализа является метод, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния. Данный метод характеризуется низкой интенсивностью излучения комбинационного рассеяния света. Увеличение интенсивности излучения комбинационного рассеяния света можно добиться увеличением длины пути возбуждающего излучения в исследуемом веществе.

Целью данной работы являлась разработка оптической ячейки, в которой увеличение длины пути возбуждающего излучения достигалось за счет использования зеркальных элементов специальной конструкции. В настоящей работе приводится описание образца оптической ячейки.

Введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния света является перспективным методом анализа состава газовых смесей изотопов водорода [1]. Преимуществами спектроскопии комбинационного рассеяния света перед такими методами, как хроматография, ИК-спектрометрия и масс-спектрометрия являются:

1. Работа в режиме реального времени (возможность определения состава газовой смеси в замкнутом объеме в текущий момент времени).

2. Возможность регистрации всех молекул водорода (H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT, DT).
3. Возможность регистрации примесных газов (CO , O_2 и т. д.).
4. Возможность проведения контроля состава газа без отбора проб.
5. Проведение анализа состава газовой смеси при высоких давлениях.
6. Определение состава газовой смеси в динамическом режиме.

К недостаткам спектроскопии комбинационного рассеяния света можно отнести низкую интенсивность излучения комбинационного рассеяния света. Это затрудняет применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа состава газовой смеси с низкими концентрациями компонентов, а также для регистрации быстропотекающих процессов, где необходимы малые времена экспозиции.

Увеличение интенсивности излучения комбинационного рассеяния света при анализе состава газовой смеси с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света можно добиться двумя способами.

Первый способ – увеличение длины пути возбуждающего излучения в исследуемом веществе. Увеличение длины пути достигается за счет применения специальных оптических ячеек, в конструкции которых применяются зеркальные элементы, обеспечивающие многократное переотражение возбуждающего излучения в объеме, содержащем исследуемую газовую смесь. Как известно [2], выражение для интенсивности (мощности) излучения комбинационного рассеяния света можно записать в следующем виде:

$$I_R = I_0 \sigma_j D dz,$$

где I_0 – мощность возбуждающего излучения [Вт]; σ_j – сечение рассеяния

$$\left[\frac{\text{см}^2}{10^3 N_A} \right], \quad N_A \text{ – число Авогадро; } D \text{ – концентрация вещества} \\ \left[\frac{\text{число молекул}}{\text{см}^3} \right]; \quad dz \text{ – длина пути возбуждающего излучения в веществе [см].}$$

Таким образом, увеличивая длину пути dz за счет переотражения, можно добиться кратного увеличения интенсивности I_R .

Второй способ – искусственное увеличение концентрации молекул D в объеме с анализируемой газовой смесью. Увеличение концентрации достигается путем использования специальных компримирующих устройств, которые монтируются в газовые коммуникации установок при проведении исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

В данном докладе приведены результаты разработки оптической ячейки с целью реализации первого направления, описанного выше.

Опыт внедрения и использования спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа газовых смесей изотопов водорода

При анализе состава газовых смесей всех изотопов водорода применение спектроскопии комбинационного рассеяния света осложняется тем, что давление газа в технологических линиях не превышает атмосферное давление. Низкая концентрация молекул исследуемой газовой смеси сказывается на интенсивности излучения комбинационного рассеяния света. Однако, в мировой практике существуют примеры успешного внедрения и использования спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа газовых смесей изотопов водорода.

Одним из успешных примеров использования спектроскопии комбинационного рассеяния света можно назвать ее внедрение для безотборного анализа состава смеси в криогенной системе разделения изотопов водорода (Isotope Separation System, ISS) на комплексе испытаний тритиевых смесей (Tritium Systems Test Assembly, TSTA) в Национальной Лаборатории Лос-Аламоса (Los Alamos National Laboratory, LANL) США [4]. Рабочее давление газовой смеси в данной системе составляло 106,7 КПа (800 торр). Высокая чувствительность применяемого метода достигалась за счет использования линзовой оптики с точной юстировкой и фокусировкой оптических компонентов, а также за счет реализации многопроходной схемы, в которой лазерный луч, отражаясь от зеркал, многократно пересекал объем оптической ячейки, тем самым повышая интенсивность излучения комбинационного рассеяния света от молекул исследуемой смеси. Рабочая мощность лазера составляла 3 Вт на длине волны 488 нм. Схема системы газового анализа представлена на рис. 1. В данной конфигурации предел обнаружения концентрации изотопов водорода в смеси составил 0,02 % (соответствует парциальному давлению ~21 Па или ~0,21 мбар) при времени проведения анализа (времени экспозиции) 100 с. Однако получаемые данные имели усредненный характер, поскольку время полного обновления газовой смеси в измерительной ячейке составляло 60 с.

В описываемой системе были проведены динамические измерения, которые показали применимость системы для определения изменения состава смеси в режиме реального времени. На рис. 2 представлена временная развертка спектра комбинационного рассеяния света смеси изотопов водорода. По рисунку отчетливо определяется появление пиков, соответствующих различным компонентам газовой смеси.

Описанная выше система имеет высокую чувствительность за счет применения линзовой оптики, зеркал и точной фокусировки.

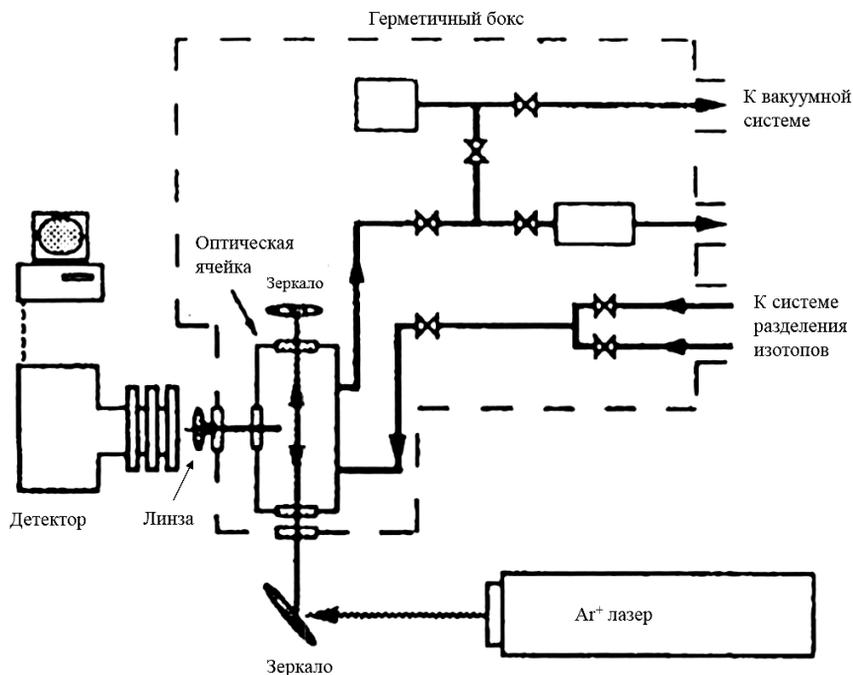


Рис. 1. Схема системы анализа состава газовой смеси на основе спектроскопии комбинационного рассеяния света

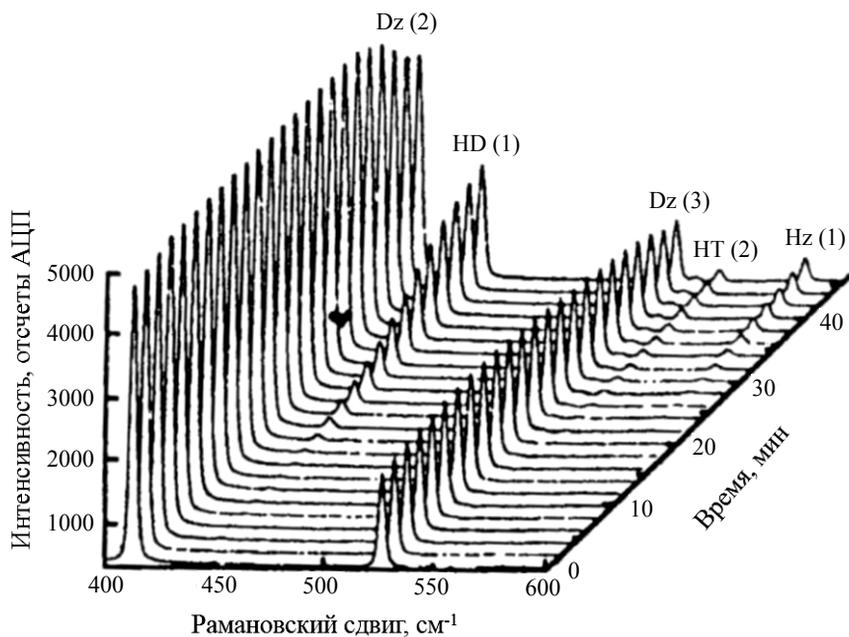


Рис. 2. Временная развертка спектра комбинационного рассеяния света, полученная с помощью спектроскопической системы анализа состава газовой смеси (TSTA, LANL)

Разработка оптической ячейки

Целью работы являлась разработка оптической ячейки, в которой увеличение длины пути возбуждающего излучения достигалось за счет использования зеркальных элементов специальной конструкции. Оптическая ячейка была разработана на основе конструкции описанной в работе [3].

При разработке устройства решались следующие технические задачи:

- 1) обеспечение многократного отражения излучения от поверхности зеркал;
 - 2) организация ввода излучения в корпус оптической кюветы;
 - 3) организация ввода и вывода анализируемой газовой смеси в полость оптической кюветы;
 - 4) выполнение условия точного попадания светового луча на торец оптического волокна;
 - 5) обеспечение герметичности корпуса оптической кюветы.
- Конструкция оптической ячейки приведена на рис. 3.

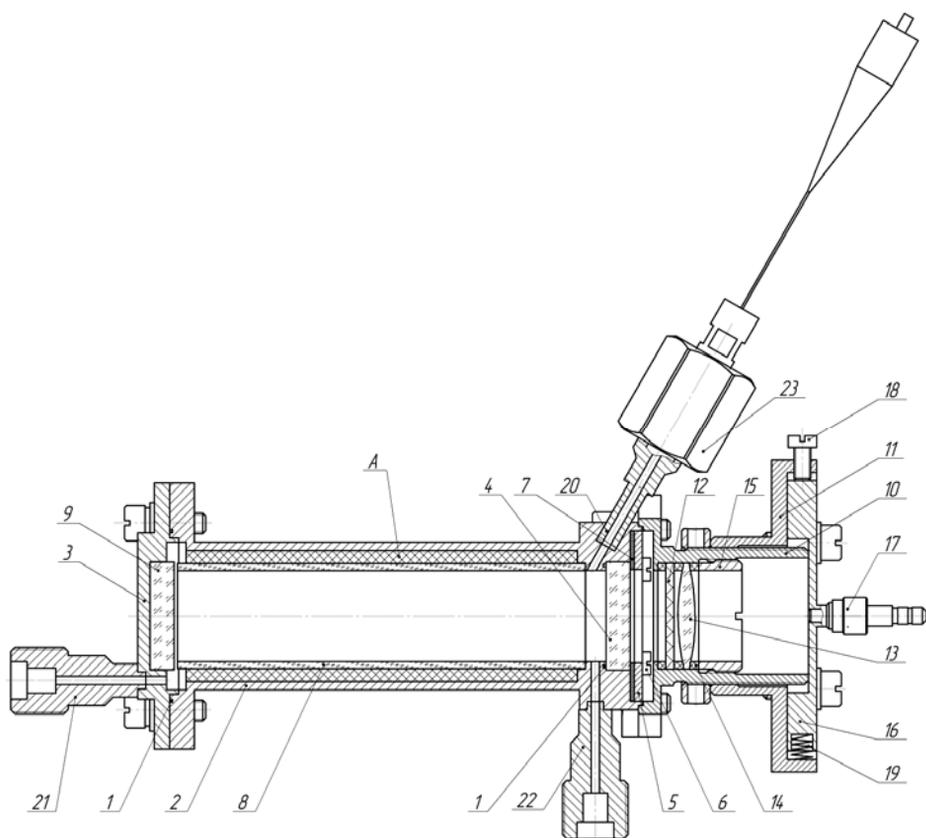


Рис. 3. Общий вид разработанной оптической кюветы: 1 – индиевая прокладка, 2 – корпус, 3 – крышка, 4 – стекло, 5 – кольцо, 6 – винт, 7 – прокладка, 8 – стеклянная трубка, 9 – зеркало, 10 – корпус, 11 – гайка, 12 – фильтр, 13 – линза, 14 – прокладка, 15 – гайка прижимная, 16 – фланец, 17 – оптический световод, 18 – винт, 19 – пружина, 20 – штуцер, 21 – штуцер, 22 – штуцер, 23 – оптический зонд

Кювета оптическая состоит из двух основных частей: герметичного объема для напуска анализируемой газовой смеси и оптической системы для фокусировки излучения КРС.

Герметичный объем образован корпусом поз. 2, кварцевым стеклом поз. 4 и крышкой поз. 3. Корпус и крышка выполнены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Уплотнение крышки поз. 3 и кварцевого стекла поз. 4 выполнено с помощью индиевой прокладки поз. 1. Кварцевое стекло зафиксировано прижимным кольцом поз. 5 и винтами поз. 6 через фторопластовую прокладку поз. 7. В конструкции герметичного объема для увеличения длины пути возбуждающего излучения в исследуемом веществе, соосно корпусу поз. 2, установлена цилиндрическая стеклянная трубка поз. 8 с зеркальным покрытием и отражающее плоское зеркало поз. 9. При заполнении полости *A* герметиком, для обеспечения соосности стеклянной трубки поз. 8 применяется технологическая фторопластовая вставка, которая после высыхания герметика извлекается (на рисунке не указана).

Оптическая система выполнена из корпуса поз. 10 и гайки поз. 11. Для фокусировки излучения КРС в корпусе поз. 10 предусмотрены посадочные места под световой фильтр поз. 12 и собирающую линзу поз. 13. Крепление фильтра и линзы в корпусе поз. 10 выполнено фторопластовыми прокладками поз. 14 и прижимной гайкой поз. 15. На гайке поз. 11 закреплен фланец поз. 16 с установленным на него оптическим световодом поз. 17. В разработанной конструкции оптической кюветы предусмотрена регулировка оптического световода:

а) вдоль оптической оси при помощи резьбового соединения гайки поз. 11 и корпуса поз. 10;

б) в плоскости перпендикулярной оптической оси при помощи регулировочных винтов поз. 18 и пружины поз. 19.

Устройство работает следующим образом. При прохождении газовой смеси через оптическую кювету, в герметичный объем через оптический зонд поз. 23 подается лазерное излучение. Оптический зонд представляет собой корпус на основе стандартного штуцера $\varnothing 6 \times 9$, выполненного из стали 12Х18Н10Т, в корпусе которого герметично установлено оптическое волокно, предназначенное для передачи оптического излучения в герметичный объем оптической кюветы. Лазерное излучение в результате многократного переотражения возбуждает в молекулах газа излучение комбинационного рассеяния света высокой интенсивности. Излучение комбинационного рассеяния света фокусируется собирающей линзой поз. 13 и передается по оптическому волокну на анализатор. Фильтр поз. 12 обеспечивает очистку излучения комбинационного рассеяния света от переотраженного лазерного излучения и излучения релеевского рассеяния.

Были проведены испытания разработанной кюветы. Первая серия испытаний была проведена с кюветой, заполненной атмосферным воздухом.

На рис. 4 представлен пик азота в спектре комбинационного рассеяния воздуха. Парциальное давление азота составляет ≈ 78 кПа (780 мбар). Спектр был получен при мощности излучения лазера 800 мВт и времени экспозиции 40 с.

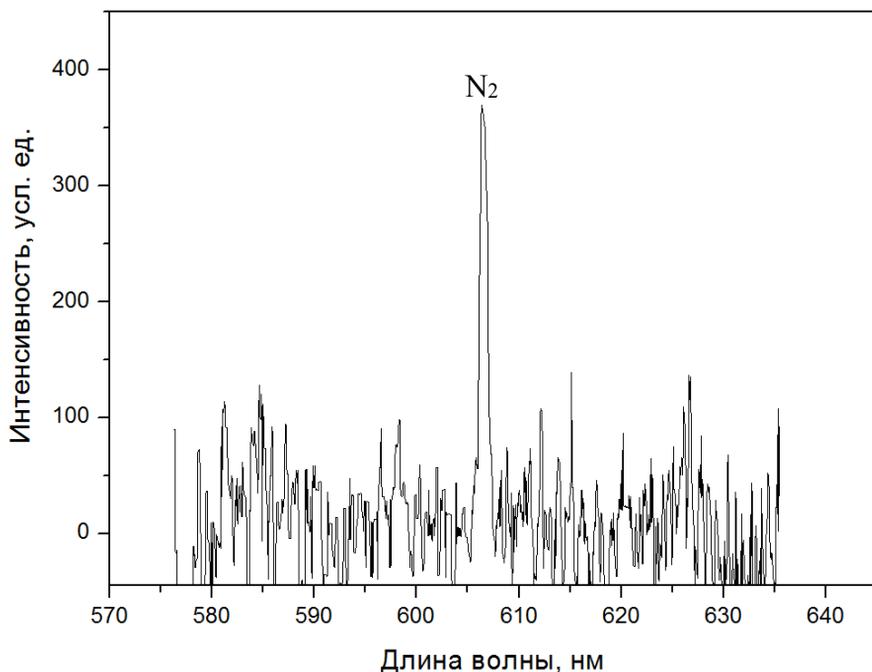


Рис. 4. Пик азота в спектре КРС воздуха

Вторая серия экспериментов была проведена с кюветой, заполненной протий-дейтериевой смесью. Общее давление смеси составило 80 кПа (800 мбар), парциальное давление протия 60 кПа (600 мбар), парциальное давление дейтерия 20 кПа (200 мбар). Зарегистрированный спектр КРС газовой смеси представлен на рис. 5. Спектр получен при мощности излучения лазера 800 мВт и времени экспозиции 40 с.

Полученные результаты показали работоспособность конструкции кюветы. Анализируя зарегистрированные спектры можно отметить, что интенсивность соответствующих пиков не позволяет проводить количественный анализ состава газовой смеси с приемлемой погрешностью. Соотношение сигнал/шум в полученных спектрах лежит в пределах 5–7 единиц, что по-видимому связано с плохим качеством оптических компонентов. Для достижения относительной погрешности $\approx 1\%$ необходимо добиться соотношения сигнал/шум $\approx 30\text{--}50$ единиц, для этого требуется использовать оптические компоненты (зеркала, линзы и т. д.) лучшего качества.

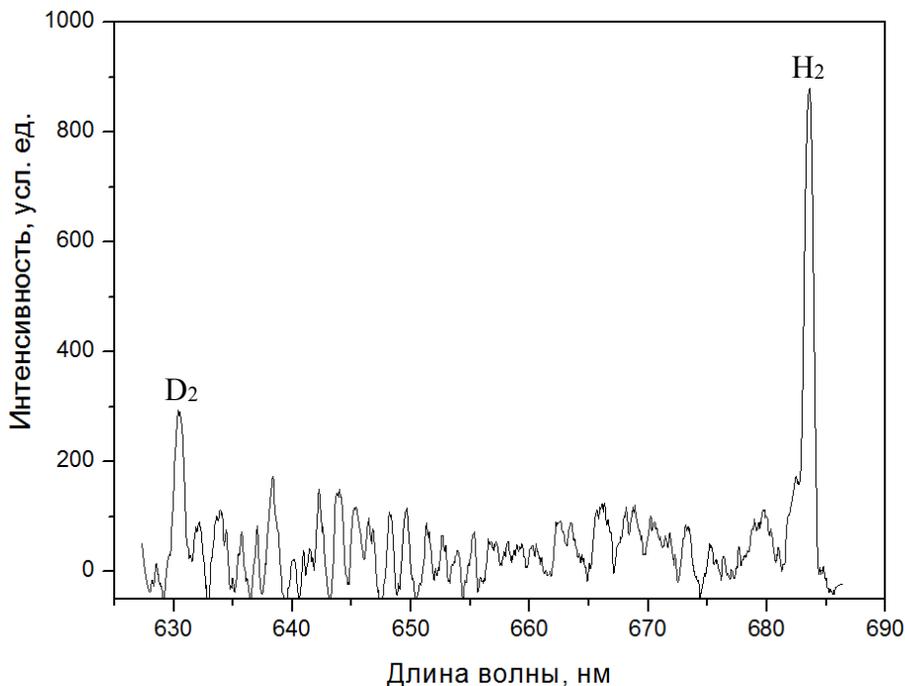


Рис. 5. Спектр КРС протий-дейтериевой газовой смеси при низком давлении (парциальное давление протия – 60 кПа, парциальное давление дейтерия – 20 кПа)

Заключение

В результате выполнения данной работы была разработана оптическая кювета для анализа смесей изотопов водорода методом комбинационного рассеяния света, в которой увеличение длины пути возбуждающего излучения достигается за счет использования зеркальных элементов специальной конструкции и проведены испытания, в результате которых ячейка показала свою работоспособность.

Список литературы

1. Yoshino T., Bernstein H. J. Intensity in the Raman effect: VI. The photoelectrically recorded Raman spectra of some gases // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1958, vol. 2, N 1, p. 213–240.
2. McCreery R. L. Raman spectroscopy for chemical analysis: Chemical analysis: vol. 157 / J. D. Winefordner (ed.). – New York: John Wiley & Sons Inc, 2000. – 437 p. – ISBN 0-471-25287-5.

3. Buric M. et al. Industrial Raman gas sensing for real-time system control // Proc. of SPIE. 2014, vol. 9083, p. 90830U-1–90830U-15.
4. O'hira S. et al. On-line tritium process gas analysis by laser Raman spectroscopy at TSTA // Fusion Science and Technology, 1992, vol. 21, N 2, p. 465–470.

Optical cell for gas analysis of hydrogen isotopes using raman light scattering

O. A. Tivikova, E. V. Buryak, V. V. Tikhonov, A. V. Ryzhukhina,
A. I. Gurkin

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia
arkad@triton.vniief.ru

Research works relating to hydrogen isotopes increasingly gain importance nowadays. The control under isotopic and molecular composition of mixtures is a key part of them. One of the advanced techniques of gas analysis is a technique based on Raman scattering spectroscopy. The technique is characterized by low radiation intensity of Raman light scattering. An increase of Raman light scattering radiation intensity can be reached by increasing the path length of exciting radiation in an investigated material.

The purpose of the work has been to develop an optical cell in which an increase of exciting radiation path length has been reached using specially designed mirrors. A sample of the optical cell is described in this work.