

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОГО СОДЕРЖАНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В ПРОТИЙ-ДЕЙТЕРИЕВОЙ СМЕСИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

В. В. Тихонов, Р. К. Мусяев

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, г. Саров, Россия
vasiliy.tv@gmail.com

В настоящее время большую актуальность приобретают исследовательские работы, связанные с изотопами водорода. При этом важнейшей составляющей таких работ является контроль изотопно-молекулярного состава смесей. Одним из перспективных методов газоанализа является метод, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния. Этот метод обладает рядом преимуществ: возможность работы в режиме реального времени, регистрация всех изотопных молекул водорода, проведение анализа без отбора проб.

В рамках данной работы была разработана аппаратура и выполнен анализ газовой смеси изотопов водорода с помощью метода комбинационного рассеяния света. Измерения проводились при давлении смеси до 10 бар, мощность возбуждающего излучения составляла 200 мВт, длина волны 532 нм. Определено что граница обнаружения компонента газовой смеси составляет $\sim 0,5$ бар, при времени экспозиции 30 с.

Введение

В настоящее время все большую актуальность приобретают исследовательские работы, непосредственно связанные с изотопами водорода. Одной из важнейших особенностей таких работ, является контроль изотопного состава смесей. При этом к методике и аппаратуре контроля предъявляются требования принципиально нового уровня:

- 1). Работа в режиме реального времени (возможность сразу же определять изменение состава смеси в статичном объеме).
- 2). Детектируемость на уровне единиц или долей процентов для компонентов смеси.
- 3). Возможность регистрации всех изотопных молекул водорода (H_2 , D_2 , T_2 , HD, HT, DT).
- 4). Возможность регистрации примесных газов (CO , O_2 и т. д.).
- 5). Возможность проведения контроля состава без отбора проб (при этом газ не расходуется, и не образуются радиоактивные газообразные отходы).
- 6). Проведение контроля при достаточно высоких давлениях.
- 7). Работа с динамическим газовым потоком (возможность определять состав газовой смеси протекающей по трубопроводу).

Существует ряд методов анализа газовых смесей, позволяющих различать газообразные изотопы водорода – хроматография, масс-спектрометрия, спектрометрия инфракрасного поглощения и спектрометрия комбинационного рассеяния света (КРС или раман спектрометрия).

Масс-спектрометрический и хроматографический методы обладают рядом существенных недостатков. Во-первых, эти методы требуют отбора проб газовой смеси, что приводит к потере части газа, а в случае проб с тритием – к появлению газообразных радиоактивных отходов. Во-вторых, эти методы не могут работать в режиме реального времени. В третьих, масс-спектрометрическим методом затруднительно различать пики H_2^+ и D^+ , HD^+ и T^+ и других ионов, чьи массы очень близки по величине. Кроме этого, эти методы вносят аппаратное влияние на равновесный молекулярный состав изотопных молекул, что не позволяет решать задачу измерения молекулярного состава изотопных молекул в исследуемых процессах. В тоже время методом инфракрасного поглощения не определяются гомоядерные молекулы изотопов водорода в газовой фазе. Сравнительные возможности того или иного метода представлена в табл. 1 [1].

Таблица 1

Сравнительные возможности различных методов газоанализа

Метод	Изотопы водорода	Изотопные примеси	Отсутствие аппаратного влияния	Режим реального времени
ИК-спектроскопия	–	+	+	+
КР-спектроскопия	+	+	+	+
Масс спектрометрия	+	–	–	–
Хроматография	+	+	–	–

Примечание. + применим; – не применим или применение затруднено.

Исходя из представленных данных, можно заключить что, оптический метод газоанализа, основанный на комбинационном рассеянии света, в полной мере отвечает требованиям, стоящим перед современными методами контроля.

Целью данной работы было определение состава газовой смеси изотопов водорода (H_2 , D_2 , HD) с помощью метода КРС при давлениях до 10 бар.

Теоретическая часть

Характерной особенностью молекулярных спектров в отличие от атомных является то, что во всех молекулах, как двухатомных, так и многоатомных, движение является более сложным, чем в атомах. Наряду с движением электронов, существенную роль играют периодические изменения относительного расположения ядер – колебательное движение молекулы, и периодическое изменение ориентации молекулы как целого в пространстве – вращательное движение молекулы. Таким образом, в молекуле существует три вида

движений – электронное, колебательное и вращательное. Это приводит к тому, что спектры молекул значительно сложнее атомных и обычно имеют очень характерный вид.

В результате взаимодействия молекулы и фотона с энергией $E_f = h\nu_f$, происходит изменение колебательно вращательных состояний молекулы, т. е. молекула переходит на другие энергетические уровни. В ходе данного взаимодействия с фотоном, молекула сначала возбуждается до какого-то неустойчивого, так называемого виртуального состояния, она может отдать этот фотон, не обмениваясь с ним энергией, т. е. возвращаясь в исходное состояние – это релеевское рассеяние света (рис. 1).

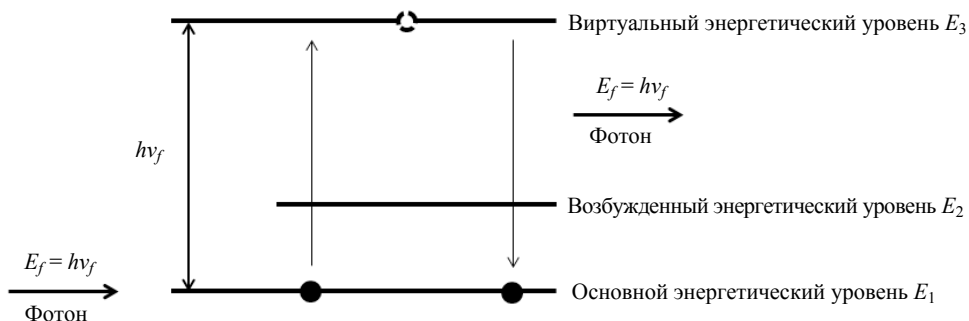


Рис. 1. Релеевское рассеяние света

В тоже время, возможно заимствование молекулой части энергии фотона, т. е. излучается фотон меньшей энергии, а молекула переходит на более высокий энергетический уровень – это стоксовое комбинационное рассеяние (рис. 2).

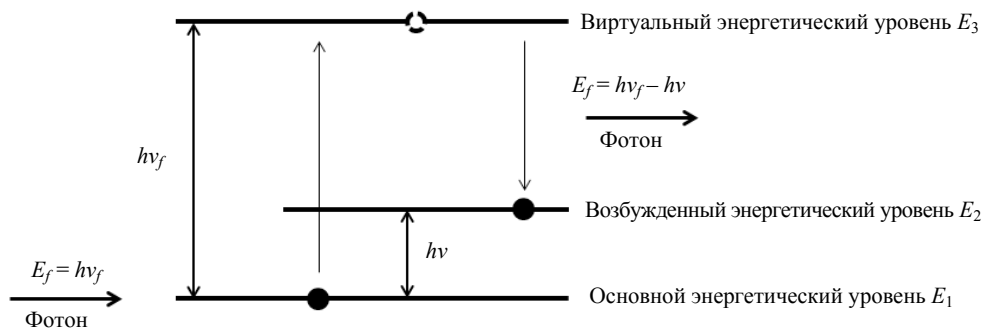


Рис. 2. Стоксовое комбинационное рассеяние света

Если молекула уже находилась в возбужденном состоянии, то при взаимодействии с фотоном она может отдать часть своей энергии, рассеивая фотон большей энергии, и переходя на более низкий энергетический уровень – это антистоксовое комбинационное рассеяние света (рис. 3).

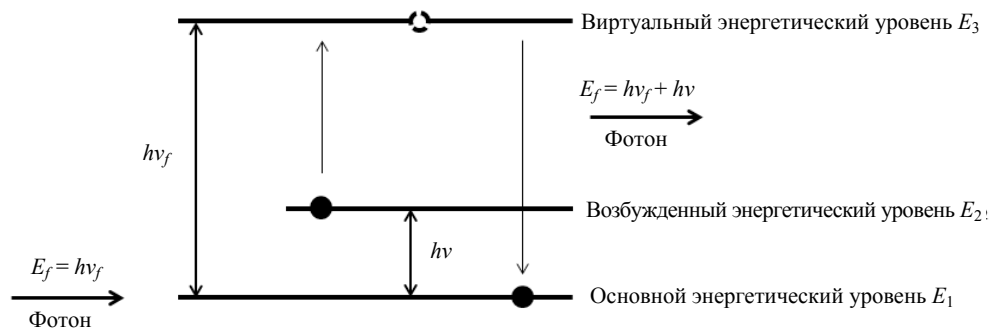


Рис. 3. Антистоксовое комбинационное рассеяние света

В связи с меньшей заселенностью более высоких энергетических уровней антистоксовых переходов в единицу времени происходит меньше чем стоксовых, так что интенсивность стоксовых линий намного больше и обычно регистрируют именно их. Они расположены со стороны больших длин волн или меньших частот от релеевской линии [2].

Теоретический расчет энергетических переходов стоксовой компоненты для изотопов водорода, при длине волны возбуждающего излучения 532 нм, приведен в табл. 2 [3].

Таблица 2

Длина волны комбинационного рассеяния молекул изотопов водорода (стоксовая компонента)

Длина волны рассеяния, $\lambda_{рас}$, нм	Волновое число энергетического перехода $1/\lambda$ (рамановский сдвиг), $\omega_{l' \rightarrow l''}$, $см^{-1}$	Вращательное квантовое число, J	Изотоп
537,12	179,10	0→2	D ₂
539,69	267,90	0→2	HD
540,56	297,50	1→3	D ₂
542,22	354,40	0→2	H ₂
544,00	414,60	2→4	D ₂
544,84	443,00	1→3	HD
547,43	529,80	3→5	D ₂
549,15	587,10	1→3	H ₂
550,02	615,90	2→4	HD
550,83	642,70	4→6	D ₂
554,18	752,40	5→7	D ₂
555,20	785,40	3→5	HD
556,10	814,50	2→4	H ₂
562,99	1034,70	3→5	H ₂

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались диффузионно очищенный протий и дейтерий, при комнатной температуре и давлении до 10 бар, и неравновесная протий-дейтериевая газовая смесь при тех же условиях.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4. Исследуемый газ находился в оптической кювете (1), оборудованной кварцевыми окошками (2). В качестве источника возбуждающего излучения использовался непрерывный твердотельный лазер (3) с длиной волны 532 нм и мощностью 200 мВт. Лазерный луч (4), проходя через кювету, возбуждал молекулы газа, в результате чего они переизлучали релеевский и рамановский спектр (5). Спектр собирался и распараллеливался собирающей линзой (6). Параллельный свет проходил через граничный фильтр (edge filter) (7) с областью пропускания > 532 нм, где из него удалялся отраженный свет лазера и релеевское излучение, а также антистоксовая компонента рамановского излучения. После чего свет фокусировался собирающей линзой (8) на щель спектрографа (9). Разложенное в спектр излучение проецировалось на ПЗС матрицу (10), оцифровывалось и цифровой сигнал передавался на компьютер (11).

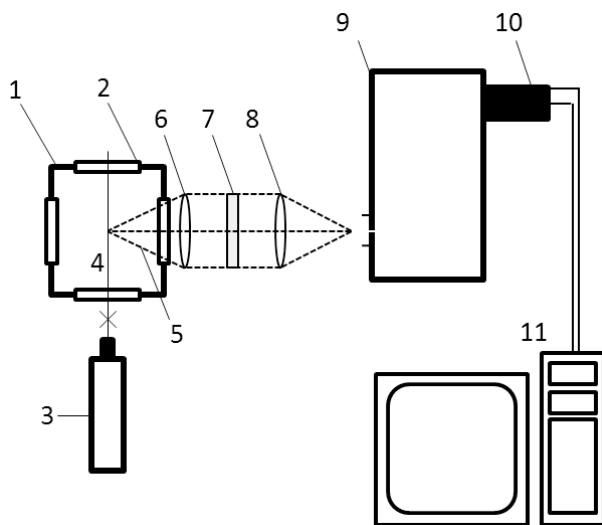


Рис. 4. Схема экспериментальной установки

Результаты

Спектр комбинационного рассеяния H_2

На рис. 5 представлен спектр КРС (без вычета фона) протия при давлении 5,54 бар и времени экспозиции 30 с. Положение полученных пиков очень хорошо согласуются с теоретическими данными, представленными в табл. 2.

Согласно теории комбинационного рассеяния света интенсивность излучения КРС прямо пропорционально концентрации молекул [4], т. е. давлению

газа (при давлениях рассматриваемого диапазона до 10 бар). Зависимость площади пика 587 см^{-1} от давления при постоянной экспозиции приведена на рис. 6. Экспериментальные данные могут быть хорошо описаны уравнением

$$S_H = k_H P_H, \quad (1)$$

где коэффициент наклона $k_H = 0,53$.

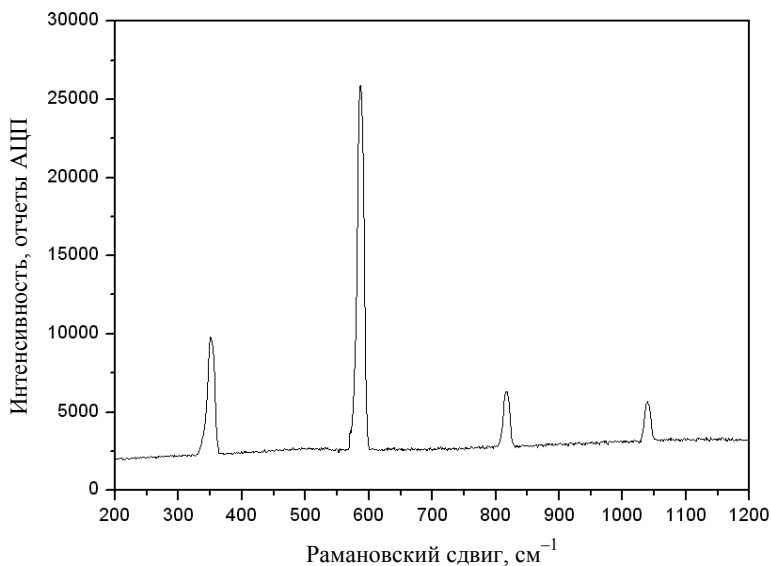


Рис. 5. Спектр КРС протия (5,54 бар)

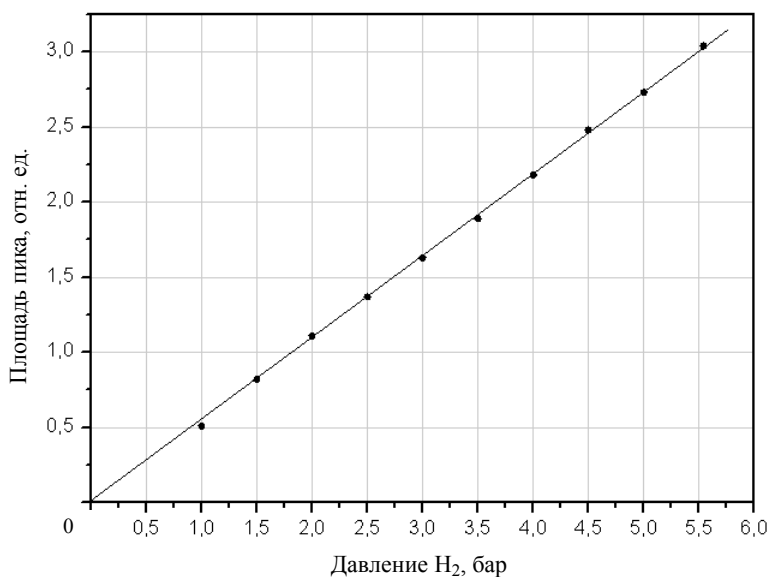


Рис. 6. Зависимость площади пика 587 см^{-1} протия от давления

Спектр комбинационного рассеяния D_2

Спектр КРС дейтерия (без вычета фона), при давлении 5,54 бар и времени экспозиции 30 с представлен на рис. 7. Положение пиков соответствует теоретическим расчетам (см. табл. 2). Видно, что интенсивность пиков дейтерия ниже, чем интенсивность пиков протия при тех же условиях. Это связано с тем, что при той же концентрации молекул в дейтерии существует 7 энергетических состояний и 6 возможных энергетических переходов. В то время как в протии 5 энергетических состояний и 4 возможных энергетических перехода. Таким образом, в дейтерии количество молекул в одном энергетическом состоянии меньше чем в протии при тех же условиях, а интенсивность пика как раз пропорциональна количеству молекул с данным энергетическим состоянием. Видно, что минимальную интенсивность имеет пик 753 см^{-1} , соответствующий энергетическому переходу 5–7, следовательно, при данных условиях ($p = 5,54 \text{ бар}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) количество молекул находящихся в возбужденных состояниях на пятом энергетическом уровне минимально.

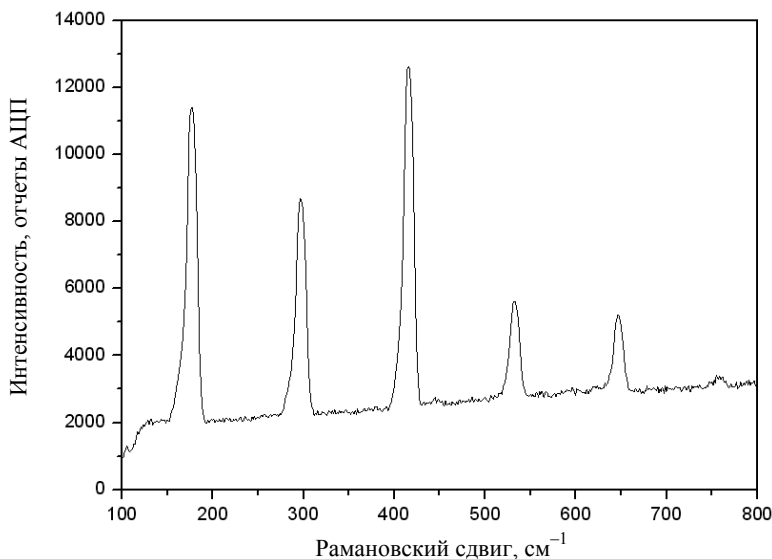


Рис. 7. Спектр КРС дейтерия (5,54 бар)

Зависимость площади пика 414 см^{-1} от давления при постоянной экспозиции приведена на рис. 8. Полученные данные хорошо описываются прямой

$$S_D = k_D P_D, \quad (2)$$

где $k_D = 0,26$.

Разделив уравнение (2) на уравнение (1) получим

$$\frac{S_D}{S_H} = \frac{k_D P_D}{k_H P_H} = \frac{0,26 P_D}{0,53 P_H}, \quad (3)$$

откуда

$$\frac{P_D}{P_H} = \frac{0,53S_D}{0,26S_H} = 2,04 \frac{S_D}{S_H}, \quad (4)$$

где $K_H^D = 2,04$ назовем коэффициентом относительной интенсивности (КОИ) дейтерия по водороду.

Таким образом, вычислив отношение площадей пиков соответствующих протия и дейтерию можно определить отношение парциальных давлений этих компонентов в смеси.

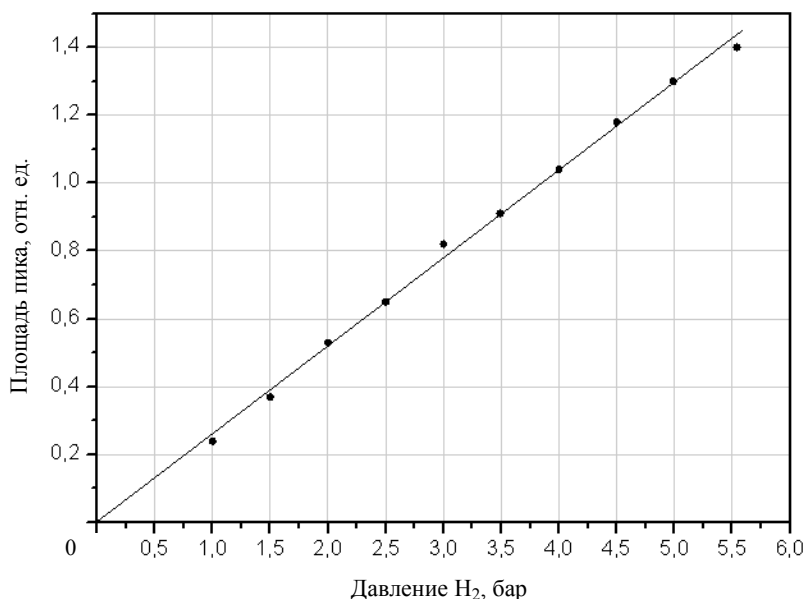


Рис. 8. Зависимость площади пика 414 см^{-1} дейтерия от давления

Спектр комбинационного рассеяния смеси H₂, D₂, HD

Спектр смеси изотопов при давлении 5,41 бар представлен на рис. 9.

Известно что, невозможно исследовать чистый HD (всегда будут присутствовать H₂ и D₂), поэтому, для определения зависимости интенсивности пиков КРС от парциального давления HD, метод, описанный ранее, не подходит. Для определения КОИ для HD использовался косвенный метод нахождения его парциального давления. После снятия спектра смеси проводилась калибровка по протию, при тех же условиях эксперимента, в результате чего определялось парциальное давление протия в смеси. По формуле (4) определялось парциальное давление дейтерия. Зная общее давление смеси, определялось парциальное давление HD. Зная площадь пика 587 см^{-1} протия и площадь пика 443 см^{-1} HD можно записать

$$\frac{P_{\text{HD}}}{P_{\text{H}}} = K_{\text{H}}^{\text{HD}} \cdot \frac{S_{\text{HD}}}{S_{\text{H}}}, \quad (5)$$

В результате вычислений было получено значение $K_{\text{H}}^{\text{HD}} = 2,10$.

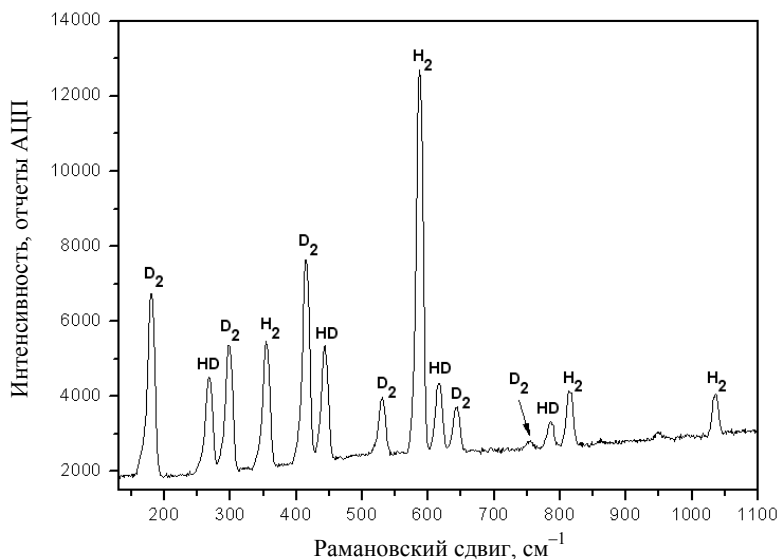


Рис. 9. Спектр КРС смеси изотопов (5,41 бар)

Анализ газовой смеси

Как было показано выше, для определения процентного содержания изотопов водорода в газовой смеси необходимо определить площади пиков: 587 см^{-1} протия, 414 см^{-1} дейтерия и 443 см^{-1} HD. После этого можно посчитать отношение парциальных давлений по формулам:

$$\frac{P_{\text{HD}}}{P_{\text{H}}} = 2,04 \cdot \frac{S_{\text{D}}^{414}}{S_{\text{H}}^{587}}, \quad (6)$$

$$\frac{P_{\text{HD}}}{P_{\text{H}}} = 2,10 \cdot \frac{S_{\text{D}}^{443}}{S_{\text{H}}^{587}}, \quad (7)$$

Для проверки работоспособности метода был проведен анализ двух газовых смесей с использованием метода КРС и аттестованной хроматографической методики, имеющей относительную погрешность 1,7 %. Первая смесь была получена путем смешивания диффузионно очищенного протия и дейтерия с последующим нагревом смеси до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч для ускоренного

образования HD. Вторая смесь приготавливалась аналогично первой, но без нагрева, в результате чего концентрация HD в ней была на уровне примесей. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительный анализ газовых смесей

Методика	Смесь	Давление смеси [*] , бар	H ₂ , %	D ₂ , %	HD, %
Хроматография	1	4,47	37,14 ± 0,63	43,31 ± 0,74	19,35 ± 0,33
КРС			34,96	41,97	23,07
Хроматография	2	9,07	60,10 ± 1,02	39,63 ± 0,67	0,27 ± 0,14 ^{**}
КРС			60,24	39,76	0,00

Примечание. ^{*} – давление указано для метода КРС, для хроматографии производился отбор проб, давление в пробоотборнике составляло ~200 мбар; ^{**} – при объемной доле < 1 % погрешность вычисляется отдельно.

Оценочный расчет погрешности методики КРС дает ~6 % от измеряемой величины, при парциальном давлении изотопа до 2 бар. Например, в смеси 1 парциальное давление водорода составляло ~1,7 бар, дейтерия ~1,9 бар, HD ~0,85 бар. Видно, что погрешность определения состава растет с уменьшением концентрации данного изотопа. В смеси 2 парциальное давление водорода ~5,4 бар, дейтерия ~3,6 бар, HD ~0,03 бар. Увеличение парциального давления приводит к уменьшению абсолютной погрешности до десятых долей процента, в тоже время, изотоп HD при низком парциальном давлении не определялся вообще. Погрешность измерений и порог детектируемости определяется соотношением сигнал/шум, которое может быть увеличена за счет более точной настройки оборудования или увеличения времени экспозиции.

Заключение

Метод газоанализа, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния является перспективным методом, обладающим рядом неоспоримых преимуществ.

Выполненная работа показала, что абсолютная погрешность определения состава зависит от парциальных давлений компонентов смеси, и может составлять десятые доли процента. Улучшение точности измерений и предела обнаружения компонентов может быть выполнено путем увеличения давления смеси, или более тонкой настройкой оборудования, повышающей соотношение сигнал/шум.

В данной работе относительная погрешность измерения состава составила $\sim 6\%$ при парциальных давлениях компонентов < 2 бар, и $\sim 2\%$ при парциальном давлении компонентов ~ 3 бар. Оценка минимального парциального давления, при котором можно определить концентрацию изотопа, составляет не более $0,5$ бар при времени экспозиции 30 с. Для окончательного определения погрешностей измерений и предела обнаружения при различных диапазонах давлений требуются серии контрольных измерений, которые являются частью дальнейшей работы.

Список литературы

1. Kenji Okuno, Tatsuhiko Uda et al. J. Nucl. Sci. Technol. June 1991. Vol. 28, N 6. P. 509–516.
2. Long D. A. The Raman Effect. NY.: John Wiley & Sons Ltd, 2002. P. 610.
3. Engelmann U. Raman spectroscopic and mass spectrometric investigations of the hydrogen isotopes and isotopically labeled methane. Report for the U.S. Department of Energy. Institute for Radiochemistry Karlsruhe Nuclear Research Center. February, 1997. P. 105.
4. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. М.: Эдиториал УРСС, 2001. С. 896.