

РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В. В. Тихонов, В. В. Балувев, А. А. Юхимчук

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

В настоящее время одним из перспективных методов газоанализа является метод, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния света. Этот метод обладает рядом преимуществ: возможность работы в режиме реального времени, регистрация всех изотопных молекул водорода, проведение анализа без отбора проб.

Целью данной работы было получение спектров комбинационного рассеяния водорода при высоких давлениях. В рамках данной работы была разработана аппаратура и создана измерительная ячейка, с помощью которой были получены спектры комбинационного рассеяния водорода при давлениях до 800 бар.

Введение

Метод газоанализа, основанный на спектрометрии комбинационного рассеяния света (КРС) имеет ряд преимуществ перед такими методами как хроматография, ИК-спектрометрия и масс-спектрометрия. Во-первых, хроматография и масс-спектрометрия требуют отбора проб газовой смеси, что приводит к потере части газа, а в случае работ с токсичными газами – к появлению ядовитых отходов. Во-вторых, они не могут работать в режиме реального времени. Кроме этого, эти методы вносят аппаратурное влияние на равновесный молекулярный состав изотопных молекул, что не позволяет решать задачу определения молекулярного состава изотопных молекул в исследуемых процессах. ИК-спектрометрия, как и КРС-спектрометрия, лишена этих недостатков, но методом инфракрасного поглощения не определяются гомоядерные молекулы изотопов водорода в газовой фазе [1].

Одним из перспективных направлений развития оптических методов газоанализа, и КРС-спектрометрии в частности, является получение оптических спектров газов при высоких давлениях, сотни и тысячи атмосфер.

В данной работе описывается оптическая измерительная ячейка и оптический зонд, с помощью которых были получены спектры КРС водорода при давлениях до 800 бар.

1. Экспериментальная часть

1.1. Выбор способа герметизации оптических вводов/выводов кюветы

Основная сложность в спектроскопии газов при высоких давлениях заключается в создании оптических вводов для входного и выходного излучения в кювете, способных выдерживать большие давления. Таким образом, в первую

очередь необходимо было определить, как должны быть выполнены оптические вводы и какие максимальные давления они способны выдерживать.

Одним из способов решения задачи создания оптических вводов для высокого давления является использование высокопрочных стекол в конструкции кюветы. В литературе упоминается конструкция подобной кюветы, в которой использованы сапфировые стекла толщиной 8 мм и диаметром 16 мм, однако даже эта кювета выдерживает максимальное давление 600 бар [2]. В другой работе [3] описывается так же конструкция кюветы с тремя сапфировыми стеклами толщиной 4 мм и диаметром 5,8 мм, по словам авторов, такая кювета выдерживает гидростатическое давление до 7000 бар, максимально возможное давление газа при этом не указывается.

Основным недостатком таких кювет является высокая стоимость и сложность изготовления.

Другим подходом к решению задачи создания оптических кювет может служить использование оптических волокон. Например, такая кювета была использована в работе [4] для КРС-спектроскопии водорода. Но рабочий диапазон давлений этой кюветы составлял 1–5 бар.

Для создания спектроскопической кюветы высокого давления нами было принято решение использовать оптическое волокно для ввода и вывода излучения в объеме газа. В качестве способа герметизации была выбрана вклейка волокна в штуцеры из нержавеющей стали с помощью анаэробного клея. Результат проведенных испытаний показал применимость такого способа герметизации соединения оптического волокна и нержавеющей стали для создания спектроскопической кюветы высокого давления.

По результатам испытаний четыре из шести образцов со вклеенным оптическим волокном выдержали давление 4000 бар, один из образцов разгерметизировался при давлении 850 бар, и еще один – при давлении 2300 бар. Следует отметить, что технология вклейки еще требует отработки из-за большого разброса максимальных давлений для образцов, подвергшихся испытаниям.

1.2. Спектроскопическая кювета высокого давления (СКВД)

Для получения спектров КРС при высоких давлениях была разработана конструкция СКВД, трехмерное изображение которой приведено ниже.

Кювета может врезаться в трубопровод, по которому проходит газ, либо использоваться для статических измерений. Внутренний диаметр проходного канала составляет ~2 мм.

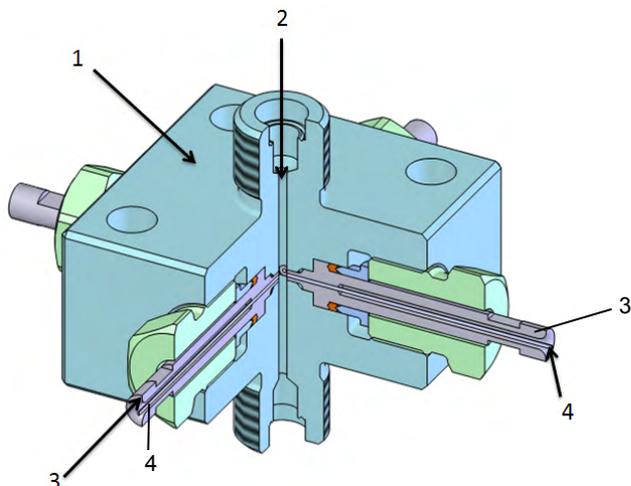


Рис. 1. Трехмерное изображение СКВД: 1 – корпус кюветы, 2 – проточный канал, по которому проходит газ, 3 – штуцер с вклеенным в него металлизированным оптическим волокном, 4 – металлизированное (покрытое алюминием) оптическое волокно

Принципиальная схема экспериментальной установки с кюветой высокого давления изображена на рис. 2. В качестве источника излучения использовался непрерывный лазер (532 нм, 200 мВт) (1), излучение которого подавалось по оптоволокну (2) в СКВД (4). Спектр КРС, возникающий в СКВД, передавался по оптоволокну (3) в блок (5) ввода излучения монохроматора (6). Разложенное в спектр излучение проецировалось на фотоприемник (7), оцифровывалось и цифровой сигнал передавался на компьютер (8).

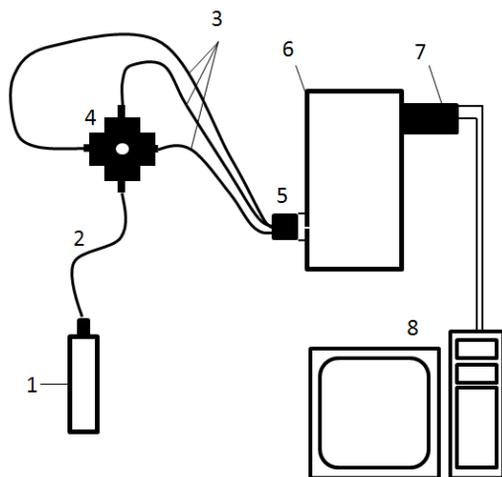


Рис. 2. Схема экспериментальной установки с кюветой высокого давления: 1 – лазер, 2 – оптоволокну для ввода излучения лазера, 3 – оптоволокну для вывода излучения КРС, 4 – СКВД, 5 – блок ввода излучения в монохроматор, 6 – монохроматор, 7 – фотоприемник, 8 – ПК

1.3. Оптический зонд для исследования газов при высоких давлениях

Оптический зонд (ОЗ) представляет собой одиночный штуцер, с вклеенным в него набором оптических волокон, применяемый для спектроскопии как газов и жидкостей, так и твердых тел.

Наиболее распространенной схемой компоновки оптических волокон в ОЗ является схема «six-around-one», на рис. 3 представлен ОЗ фирмы «Avantes» с такой компоновкой волокон.



Рис. 3. Схема «six-around-one» расположения волокон оптического зонда «Avantes»

При такой схеме расположения через центральное оптическое волокно подается возбуждающее излучение лазера, а шесть окружающих его оптических волокон предназначены для сбора излучения КРС.

Оптические зонды для спектроскопических исследований применяются довольно давно. Наиболее полный обзор работ по этой тематике дается в [5].

Нами было предложено создать ОЗ для спектроскопии газов при высоких давлениях, используя вышеописанный способ герметизации оптических волокон. Для отработки изготовления ОЗ были выбраны упрощенные компоновочные схемы расположения оптических волокон, в одном случае два волокна (схема 1x1), в другом случае четыре волокна (схема 3x1).

Созданный оптический зонд 3x1 представлен на рисунках ниже.



Рис. 4. Общий вид ОЗ, схема 3x1

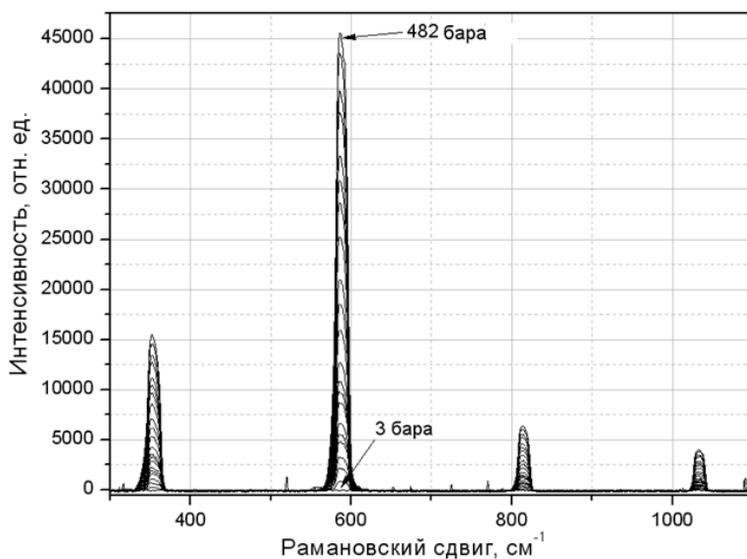


Рис. 5. ОЗ 3х1, вид спереди

Оптические зонды монтировались в емкость с соответствующей стыковкой. После чего в нее подавался водород при высоком давлении. С помощью оптических разъемов одно волокно присоединялось к источнику возбуждающего излучения (лазеру), остальные волокна стыковались к спектрометру для анализа излучения КРС.

2. Результаты

С помощью СКВД были получены спектры КРС водорода при давлениях до 500 бар. При времени экспозиции 30 сек минимальное давление газа, при котором достаточно четко определяется спектр КРС, составило 3 бара. Рост интенсивности спектра КРС при увеличении давления от 3 до 482 бар показан на рис. 6.

Рис. 6. Рост интенсивности спектра КРС H_2 при давлении от 3 до 482 бар

Зависимость площади всех пиков, а также суммарной интенсивности, от концентрации показана на рис. 7.

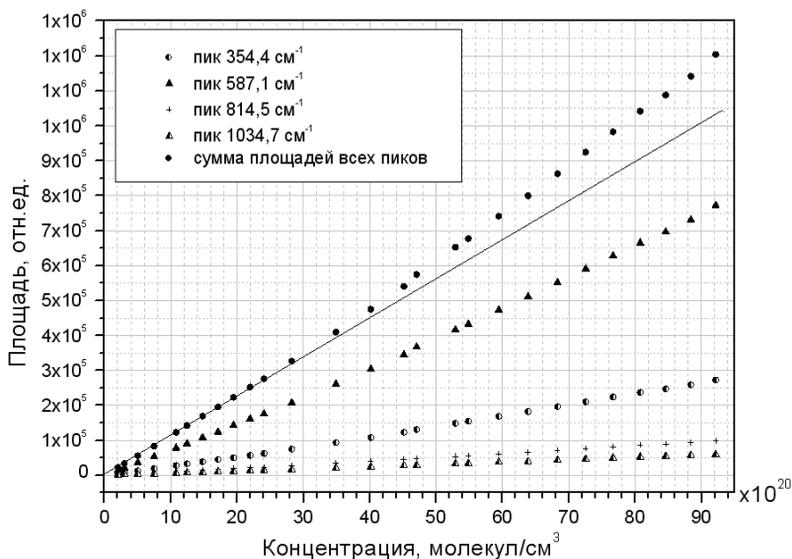


Рис. 7. Зависимость площади пиков протия от концентрации молекул газа

Согласно теории комбинационного рассеяния [6,7] интенсивность излучения КРС прямо пропорциональна концентрации молекул. В нашем случае видно, что отклонение зависимости от линейности начинается при значении концентрации $\sim 28 \cdot 10^{20}$ мол/см³, соответствующей давлению ~ 120 бар. Этот результат является достаточно интересным, и его объяснение остается темой для дальнейших исследований.

При достижении давления ~ 500 бар произошла разгерметизация двух штуцеров СКВД, вследствие этого в эксперименте не были достигнуты большие давления.

С помощью оптических зондов, описанных в п. 2.3, так же были получены спектры КРС водорода, при этом максимальное давление составило 800 бар.

Выводы

На данном этапе работ разработана и изготовлена спектроскопическая кювета высокого давления. С помощью этой кюветы получены спектры КРС водорода при давлениях до 480 бар. Также разработаны и изготовлены оптические зонды с различной конфигурацией оптических волокон. С помощью оптического зонда удалось получить спектр КРС водорода при давлении 800 бар.

Обнаружено, что при достижении концентрации протия $\sim 25\text{--}28 \cdot 10^{20}$ молекул/см³ (соответствует давлению 105–120 бар при комнатной температуре) наблюдается отклонение от линейности зависимости интенсивности спектра КРС от концентрации. Исследование и математическое описание этого явления является темой дальнейших исследований.

Список литературы

1. Kenji Okuno, Tatsuhiko Uda et al. // J. Nucl. Sci. Technol. 1991. Vol. 28, N 6. P. 509–516.
2. Chengman B., Shumming Ye., Kaikai L., Chunyue J. High-pressure optical cell system for online luminescence spectrum research // High Pressure Research. 2010. Vol. 30, N 1. P. 190–197.
3. Arabas J., Butz P., Merkel C. et al. Miniature optical cell for spectrophotometry under high pressure // Ibid. 2000. Vol. 19. P. 379–383.
4. Lascola R., Zeigler K., McWhorter S. et al. Isotopic hydrogen analysis via conventional and surface-enhanced fiber optic Raman spectroscopy: Report, Savannah River National Laboratory, 2004.
5. Stoddart P. R., White D. J. Optical fibre SERS sensors. Anal Bioanal Chem. 2009. 394: 1761–1774.
6. Сайдов Г. В., Свердлова О. В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980.
7. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.