

УДК 535.375.56

DOI: 10.53403/9785951504944_2020_25.2_56_61

Применение спектроскопии комбинационного рассеяния света для анализа состава газовых смесей изотопов водорода

Описаны оптические зонды, позволяющие регистрировать спектры комбинационного рассеяния газов при давлениях до 410 МПа. Представлены результаты эксперимента, в котором спектроскопия комбинационного рассеяния света использовалась для безотборного анализа состава N_2 - D_2 газовой смеси в режиме реального времени при давлении 4 МПа.

**В. В. Тихонов, А. А. Юхимчук,
А. И. Гуркин, В. В. Балугев**

Введение

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является перспективным и быстроразвивающимся методом определения состава различных газовых смесей. Неоспоримым преимуществом данного метода является возможность проведения анализа состава газа без отбора проб и в режиме реального времени. В РФЯЦ-ВНИИЭФ спектроскопия КРС используется в том числе для определения состава газовых смесей, содержащих изотопы водорода при высоких давлениях.

Для проведения анализа состава газовых смесей с помощью спектроскопии КРС в общем случае требуются: источник возбуждающего излучения (лазер), анализатор рассеянного излучения (монохроматор-спектрограф) и оптическая ячейка, содержащая газовую смесь [1, 2]. В качестве оптических ячеек могут использоваться либо оптические кюветы, ввод и вывод излучения в которых происходит через прозрачные стекла [3, 4], либо оптические зонды, когда оптическое излучение передается с помощью оптических волокон [5–7]. Использование оптических зондов обеспечивает компактность оптической ячейки и гибкость оптической системы, компоненты которой могут быть разнесены друг от друга на десятки метров и находиться в разных помещениях.

Ранее в РФЯЦ-ВНИИЭФ были разработаны оптические зонды для спектроскопических исследований газов при высоких (до 410 МПа) давлениях [8] (рис. 1). Корпус оптического зонда представляет собой стандартный штуцер 1, применяемый для стыковки трубопроводов. Крепление штуцера осуществляется с помощью накидной гайки 2. В корпусе зонда выполнены два отверстия, в которых герметично установлены оптические волокна 3. Внешний диаметр оптического волокна составляет 600 мкм, диаметр световодной части 400 мкм. С внешней стороны зонда

волокна оканчиваются оптическими разъемами 4 для подключения к источнику излучения и анализатору. С другой стороны концы волокон соединены между собой по боковой поверхности с помощью пайки и заполированы.

Зонд работает следующим образом. После монтажа оптического зонда концы волокон находятся в исследуемой газовой среде. С помощью разъемов 4 зонд подключается к источнику излучения и анализатору. По одному из оптических волокон передается излучение от лазера, которое возбуждает молекулы газа, что приводит к переизлучению ими фотонов КРС. Излучение КРС собирается вторым оптическим волокном, подключенным к анализатору. С помощью анализатора осуществляется регистрация спектра КРС и его дальнейшая обработка.

Основным преимуществом конструкции разработанного зонда является то, что длина выхода оптических волокон за пределы корпуса может быть произвольной. Таким образом, можно устанавливать глубину погружения волокон в газовую емкость и тем самым определять конкретную точку пространства, в которой необходимо определить содержания компонентов газовой смеси. Кроме того, для проведения исследований не требуется какой-либо доработки газовой емкости, волокна могут быть заведены в емкость через подходящий к ней трубопровод (рис. 2).

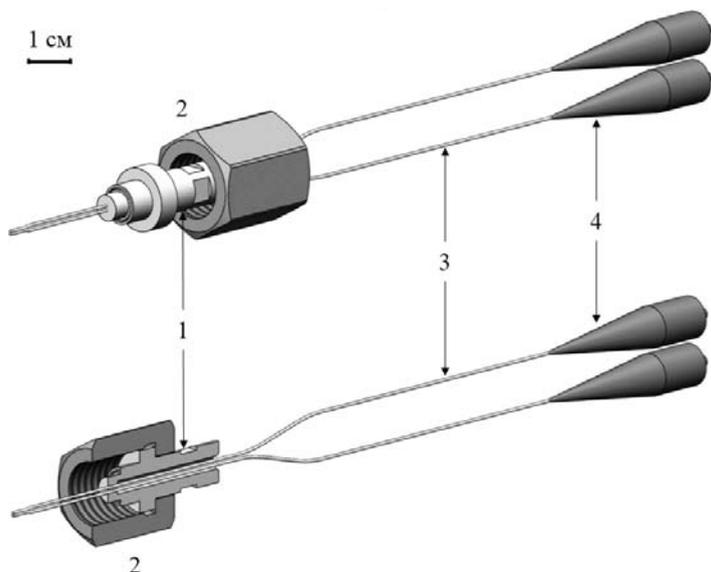


Рис. 1. Оптический зонд. Общий вид в сборе (вверху), вид с разрезом корпуса (внизу): 1 – корпус зонда, 2 – накидная гайка, 3 – оптическое волокно, 4 – оптический разъем



Рис. 2. Установка оптического зонда в цилиндрическую емкость

Экспериментальная часть

Разработанное оборудование применялось в эксперименте по изучению процесса перемешивания двухкомпонентной газовой смеси N_2-D_2 . Для проведения исследования была выбрана газовая емкость цилиндрической формы длиной 34 см, с внешним диаметром 5,8 см и толщиной стенки $\approx 0,2$ см. Внутренний объем емкости составлял $\approx 693,3$ см³. Для проведения спектроскопического анализа газовой смеси в верхнюю часть емкости был вмонтирован оптический зонд

(см. рис. 2). Оптические волокна зонда оканчивались на расстоянии ≈ 2 см от верхней стенки емкости (точка окончания оптических волокон соответствует точке проведения газового анализа).

Перед заполнением емкости проводилась ее предварительная откачка до давления $\approx 10^{-1}$ Па (10^{-3} мбар). После откачки емкость заполнялась азотом до давления 2 МПа. Приготовление газовой смеси осуществлялось путем дозаполнения емкости дейтерием до давления 4 МПа. Дейтерий подавался в емкость путем медленного перепуска газа из баллона. Для достижения конечного давления понадобилось 5 перепусков. В результате в емкости образовалась газовая смесь N_2-D_2 при давлении 4 МПа с соотношением компонентов 1:1. После приготовления газовой смеси проводился мониторинг соотношения ее компонентов в верхней части емкости с помощью спектроскопии КРС.

Результаты

На первоначальном этапе заполнения был зарегистрирован спектр КРС газообразного азота при давлении 2 МПа (рис. 3).

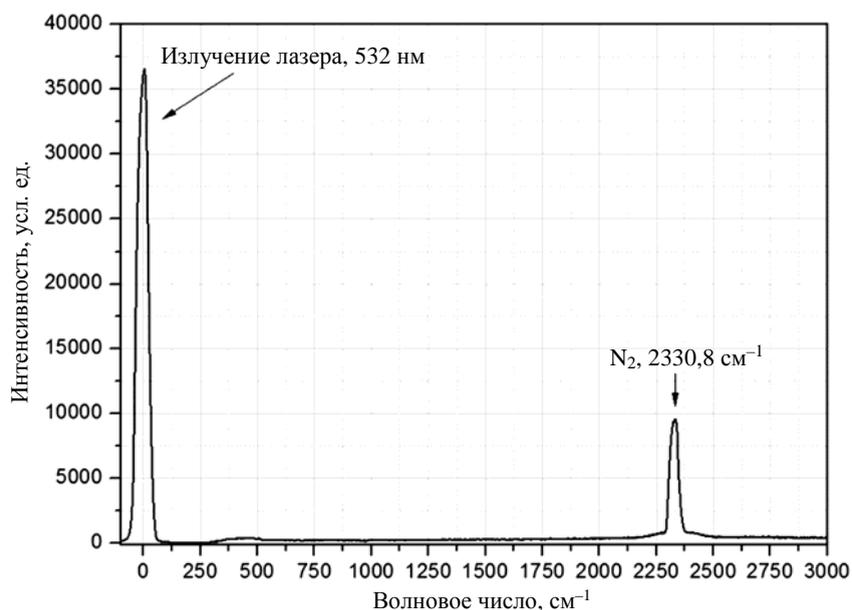


Рис. 3. Спектр КРС N_2 при давлении 2 МПа (мощность излучения лазера 1 Вт, время экспозиции 30 с)

Положение пика азота в зарегистрированном спектре хорошо совпало с опубликованными данными. В работе [7] положение пика КРС газообразного азота характеризуется волновым числом $2330,7 \text{ см}^{-1}$.

Регистрация спектра КРС газовой смеси, находящейся в емкости, проводилась с различной периодичностью в течении 381 ч (около 16 суток) (рис. 4).

В результате исследования было выявлено, что процесс заполнения емкости дейтерием путем медленных перепусков не привел к полному перемешиванию газовой смеси. Через 1,5 ч после заполнения концентрация молекул азота в точке анализа увеличилась примерно в 5 раз (см. таблицу). Это говорит о том, что сразу после заполнения дейтериевая составляющая газовой смеси

сконцентрировалась в верхней части емкости. В течении некоторого времени после заполнения происходило усреднение концентраций компонентов газовой смеси по всему объему емкости в результате взаимной диффузии газов. Для проверки гипотезы о возможном расслоении газовой смеси с течением времени через 307 ч после заполнения емкость была перевернута вверх дном, однако это не привело к заметному изменению отношения компонентов газовой смеси в точке анализа, что и следовало ожидать.

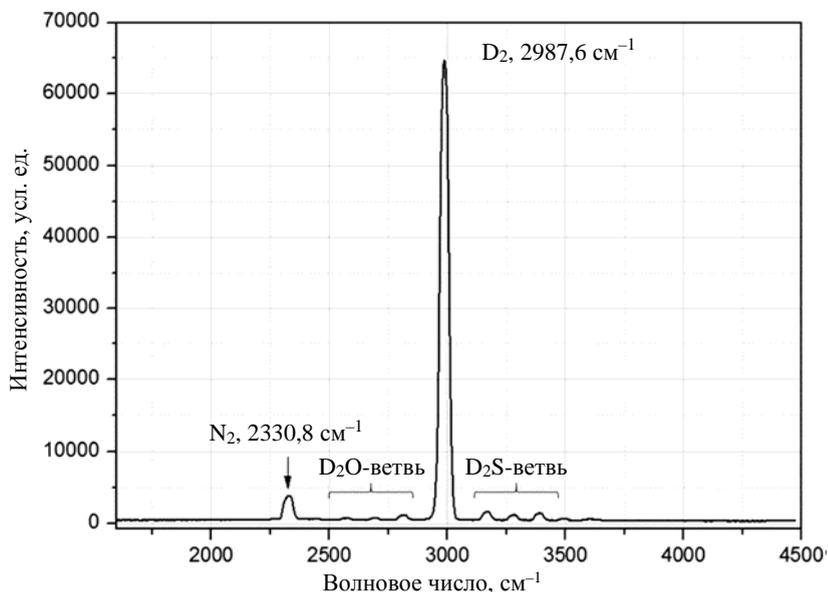


Рис. 4. Спектр КРС газовой смеси при давлении 4 МПа, зарегистрированный сразу после заполнения емкости

Соотношение концентраций азота и дейтерия в газовой смеси

Измерение	Время, ч	D ₂ /N ₂	Δ
1	0	9,79	±0,29
2	1,5	2,41	±0,07
3	17,8	1,04	±0,03
4	21,3	1,02	±0,03
5	41,1	1,04	±0,03
6	65,9	1,00	±0,03
7	186,4	1,00	±0,03
8*	307	0,99	±0,03
9	307,5	1,00	±0,03
10	309	1,00	±0,03
11	311,5	1,00	±0,03
12	381	1,00	±0,03

* После данного измерения емкость была перевернута вверх дном.

Данные таблицы отображены на рис. 5.

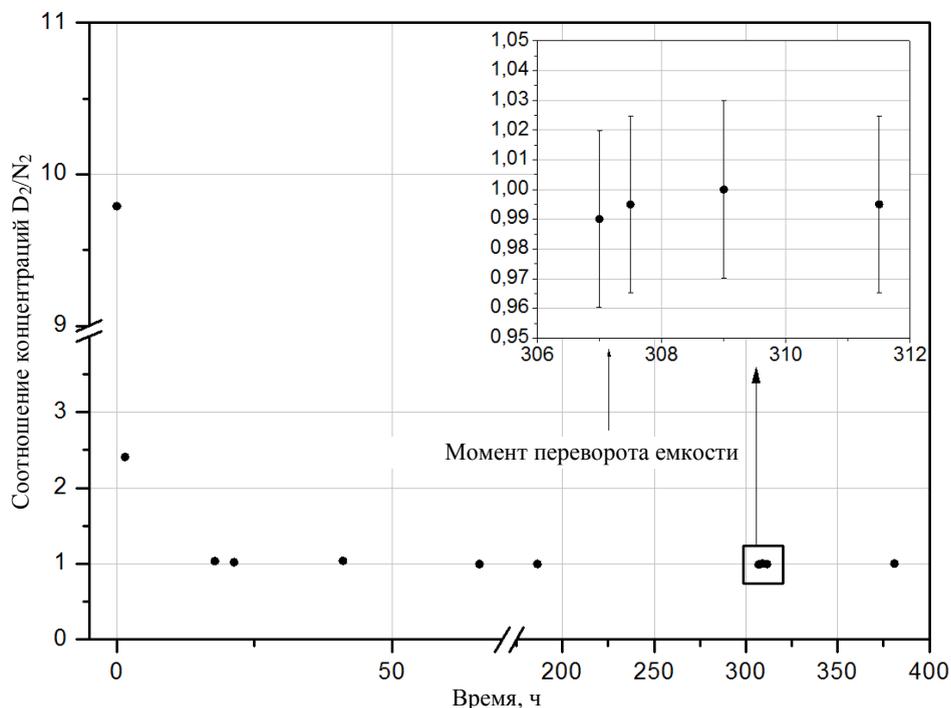


Рис. 5. Изменение концентрации компонентов газовой смеси со временем

Заключение

Разработанные в РФЯЦ-ВНИИЭФ оптические зонды позволяют проводить спектроскопический анализ газовых смесей без отбора проб в газовых емкостях различной формы и объема. Для проведения анализа не требуется дополнительной доработки конструкции емкости, поскольку конструкция оптических зондов позволяет завести оптические волокна в емкость через подходящий к ней трубопровод.

Исследования процесса перемешивания компонентов N_2-D_2 газовой смеси показали, что приготовление смеси путем дозаполнения емкости, содержащей один из газов, другим газом не приводит к равномерному перемешиванию. В ходе эксперимента изменение состава газовой смеси в верхней части емкости наблюдалось в течение 1,5 ч. Исходя из полученных данных время установления равновесной концентрации компонентов газовой смеси по всему объему может составлять примерно до 10 ч. Эти данные необходимо учитывать в ходе работ, включающих этап приготовления газовых смесей различного состава.

Список литературы

1. Weber A., Porto S. P. S., Cheesman L. E., Barrett J. J. High-resolution Raman spectroscopy of gases with cw-laser excitation // JOSA. 1967. Vol. 57, N 1. P. 19–28.

2. Hendra P. J., Stratton P. M. Laser-Raman spectroscopy // Chem. Rev. 1969. Vol. 69, N 3. P. 325–344.
3. Sherman R. H., Taylor D. J., Bartlit J. R. et al. Radiochemical reaction studies of tritium mixed gases by laser Raman spectroscopy at TSTA // Fusion Sci. and Tech. 1992. Vol. 21, N 2. P. 457–461.
4. Sturm M., Schlösser M., Lewis R. J. et al. Monitoring of all hydrogen isotopologues at Tritium Laboratory Karlsruhe using Raman spectroscopy // Laser Physics. 2010. Vol. 20, N 2. P. 493–507.
5. Berg J. M., Rau K. C., Veirs D. K. et al. Performance of fiber-optic Raman probes for analysis of gas mixtures in enclosures // Appl. Spectroscopy. 2002. Vol. 56, N 1. P. 83–90.
6. Godot A., Coindet G., Hubinois J. C. Analysis of gases by Raman spectroscopy: determination of isotopic composition of hydrogen mixtures (H_2 , D_2 and T_2) // Fusion Sci. and Tech. 2011. Vol. 60, N 3. P. 998–1001.
7. Rugged fiber optic probe and sampling systems for remote chemical analysis via the Raman technique: report № WSRC-MS-96-0295. – Westinghouse Savannah River Company, 1996.
8. Пат. 140222 РФ, МПК G 01 N 6/46. Оптический зонд / Тихонов В. В., Юхимчук А. А., Балувев В. В. // Бюл. № 13 (опубл. 10.05.2014).

Investigation of Gas Mixing by Raman Spectroscopy

V. V. Tikhonov, A. A. Yukhimchuk, A. I. Gurkin, V. V. Baluev

Raman spectroscopy is the most effective means for analyzing, monitoring and controlling different gas mixtures. The technique has a range of advantages: the ability of operation in real-time, registration of all hydrogen isotopic molecules, and analysis without sampling. Using the developed in RFNC-VNIIEF optical probes it is possible to record the Raman spectra of gases at the pressures of up to 410 MPa. In this work we described the special optical probe which allows registration of Raman spectra for gases under high pressure. Also we represented the results of experiments about investigation of mixing N_2 and D_2 gases in enclosures.