

УДК 535.375.56

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТИ И НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИЗОТОПОВ ^{12}C И ^{13}C РАМАНОВСКОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА

Полищук А.В.¹, Кенжебаева Ю.¹

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, Виткин В.В.¹

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация.

В данной работе представлен метод количественного анализа газов $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$ с помощью спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния, а также получены спектры комбинационного рассеяния газов, обогащенных изотопами ^{12}C и ^{13}C с концентрацией более 99.5%. Численно определен предел измерения концентраций изотопов ^{12}C и ^{13}C в анализируемых газах, а также погрешность измерений.

Введение.

В настоящее время значительно увеличилась концентрация парниковых газов в атмосфере (таких как CO_2 , CH_4 , N_2O и др.) из-за антропогенного загрязнения, вызванного деятельностью человека. Таким образом, существует необходимость оценки уровня влияния деятельности человека на природу, а также определить состав атмосферных промышленных выбросов. Один из способов - измерение соотношения изотопов углерода CO_2 и CH_4 в атмосферном воздухе. Для точных измерений соотношения $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ очень важна калибровка приборов. Подготовка калибровочного газа требует анализа исходных газов, таких как чистый $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$. Рамановская спектроскопия имеет преимущества перед традиционными методами анализа чистых изотопологов. Единственным недостатком является низкая интенсивность комбинационного рассеяния в газах. Данная проблема может быть преодолена с помощью интенсивного возбуждающего излучения и газовой кюветы, позволяющей работать при высоком давлении до 50 атм. В работе показан метод количественного анализа $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$ газов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

Основная часть.

Был разработан прототип газоанализатора в рамках проекта RFMEFI57518X0180, работающий на принципе спонтанного комбинационного рассеяния. Используемый для возбуждения рамановского излучения лазер имеет мощность выходного излучения 3,5 Вт на длине волны 532,12 нм. С помощью фокусирующей системы с компенсацией сферической абберации пучок фокусировался в газовой кювете с перетяжкой размером 30 мкм. Рамановский сигнал регистрировался спектрометром высокого разрешения, выполненный по схеме Черни – Тернера. Газовая кювета высокого давления в данном эксперименте работала при давлениях до 10 атм. Были измерены спектры комбинационного рассеяния газов $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$. Газы CO_2 были предоставлены АО «ЭХЗ» (Россия), а CH_4 - Кембриджской изотопной лабораторией (США). Все исследованные газы имели химическую чистоту более 99% с содержанием выделенного изотопа углерода более 99,5%. Температура газа составляла 294 К. Давление газа варьировалось в пределах от 1 до 10 атм. Время экспозиции составляло 60 с. Определенный сдвиг частоты между наиболее интенсивными рамановскими линиями метана (при $\sim 2920 \text{ см}^{-1}$) составляет $\sim 4 \text{ см}^{-1}$. Ширина линий была ограничена спектральным разрешением.

Была произведена обработка полученных результатов, и выявлено, что изотопологи CO_2 и CH_4 легко обнаруживаются, даже если давление близко к атмосферному при высоких концентрациях газа. Соотношение сигнал/шум превышало 170 в обоих случаях, что дало точность лучше 0,6%. Ожидается, что при повышенном давлении, равном 50 атм, и времени интегрирования, равном 480 с, предел обнаружения мольной доли $^{13}\text{CO}_2$ будет менее 85 ppm, а мольного содержания $^{13}\text{CH}_4$ - менее 75 ppm.

Выводы.

Разработанная установка для количественного анализа газов $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CH}_4$ и $^{13}\text{CH}_4$, основанная на рамановской спектроскопии, позволяет точно определять примеси в углекислом газе и метане на уровне, превышающем 100 ppm. Дальнейшая работа будет сосредоточена на снижении предела обнаружения и анализа других химических веществ, а также внедрения в систему сканирующего интерферометра для увеличения интенсивности сигнала рамановского рассеяния.

Полищук А.В. (автор)

Кенжебаева Ю. (автор)

Виткин В.В. (научный руководитель)