

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ
НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ ДОЛЕЙ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Е. Э. Попов*, В. В. Виткин

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия,
*eepopov@itmo.ru

Аннотация. Рассмотрено влияние давления на результаты измерения объемных долей газовых компонентов методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Выявлен нелинейный характер влияния давления на световой поток в спектральном диапазоне от 1380 до 1399 cm^{-1} для изотополога диоксида углерода $^{12}\text{CO}_2$ и в спектральном диапазоне от 1361 до 1379 cm^{-1} — для изотополога диоксида углерода $^{13}\text{CO}_2$. Измерены спектры комбинационного рассеяния газовых смесей известного изотопного состава при различном давлении. Нелинейным методом наименьших квадратов найдены функция отклонения интегрального светового потока от линейной зависимости и ее коэффициенты. Эту функцию предложено использовать для вычисления поправочных коэффициентов в калибровочных функциях. Калибровочные функции связали регистрируемый приемником излучения световой поток с объемной долей молекул исследуемого вещества. Применение поправочных коэффициентов позволило повысить точность измерения объемной доли исследуемых газовых компонентов.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, влияние давления на спектр комбинационного рассеяния, измерение объемной доли, диоксид углерода

Благодарности: работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования № 075-15-2021-1349.

Ссылка для цитирования: Попов Е. Э., Виткин В. В. Влияние давления на результаты измерения объемных долей газовых компонентов методом спектроскопии комбинационного рассеяния // Изв. вузов. Приборостроение. 2024. Т. 67, № 2. С. 171—177. DOI: 10.17586/0021-3454-2024-67-2-171-177.

INFLUENCE OF PRESSURE ON THE RESULTS OF MEASURING THE VOLUME FRACTIONS
OF GAS COMPONENTS USING RAMAN SPECTROSCOPY

E. E. Popov*, V. V. Vitkin

ITMO University, St. Petersburg, Russia
*eepopov@itmo.ru

Abstract. The influence of pressure on the results of measuring the volume fractions of gas components using Raman spectroscopy is considered. The nonlinear nature of the influence of pressure on the light flux is revealed in the spectral range from 1380 to 1399 cm^{-1} for the isotopologue of carbon dioxide $^{12}\text{CO}_2$ and in the spectral range from 1361 to 1379 cm^{-1} for the isotopologue of carbon dioxide $^{13}\text{CO}_2$. The Raman spectra of gas mixtures of known isotopic composition are measured at different pressures. The function of deviation of the integral light flux from the linear dependence and its coefficients are found using the nonlinear least squares method. It is proposed to use this function to calculate correction factors in calibration functions. Calibration functions relate the light flux recorded by the radiation receiver to the volume fraction of molecules of the substance under study. The use of correction factors enables to increase the accuracy of measuring the volume fraction of the gas components under study.

Keywords: Raman scattering, influence of pressure on the Raman spectrum, volume fraction measurement, carbon dioxide

Acknowledgment: This work was supported by a grant from the Ministry of Science and Higher Education No. 075-15-2021-1349.

For citation: Popov E. E., Vitkin V. V. Influence of pressure on the results of measuring the volume fractions of gas components using Raman spectroscopy. *Journal of Instrument Engineering*. 2024. Vol. 67, N 2. P. 171—177 (in Russian). DOI: 10.17586/0021-3454-2024-67-2-171-177.

Введение. Изменение интенсивности линии спектра комбинационного рассеяния, или уширение, обычно рассматривается только в газовых пробах высокого давления, однако даже при относительно низком давлении некоторые факторы приводят к изменению профиля спектрального контура комбинационного рассеяния [1—12]. Хорошо известным примером такого фактора является влияние давления на ширину спектрального контура линии комбинационного рассеяния [2—4].

В работе [2] рассмотрено влияние давления на ширину спектра комбинационного рассеяния для азота, кислорода, оксида и диоксида углерода. Оценка проводилась с учетом коррекции ширины спектра из-за перекрытия спектральных линий. В [2] также упоминается, что уширение происходит с небольшим сдвигом в красную сторону спектра, а каждая спектральная линия имеет свой коэффициент уширения линии; также отмечается уменьшение коэффициента уширения спектра с ростом давления.

В работе [3] отмечено уширение спектральной линии комбинационного рассеяния вследствие обмена энергии между колебательными и вращательными уровнями.

В статье [4] предложено при анализе учитывать уширение спектра через специальную функцию, вносящую поправку в давление чистого газа при калибровке. В работе установлено, что при различных порциях CO_2 в CH_4 уширение происходит по-разному — чем больше доля, тем быстрее с ростом давления уширяется спектр.

Другим фактором изменения профиля спектрального контура является изменение относительной интенсивности пиков комбинационного рассеяния для диад, триад или полиад в спектре. К примеру, в работе [5] показано, что относительная интенсивность пиков комбинационного рассеяния диоксида углерода зависит от давления газа в кювете. Анализ проводился с учетом сжимаемости газа, и в результате была получена зависимость относительной интенсивности комбинационного сигнала от давления. Авторы пришли к выводу, что интенсивность зависит от сжимаемости газа, что влияет на перераспределение энергии между колебательными модами и в итоге приводит к изменению относительной интенсивности пиков комбинационного рассеяния.

Еще одним немаловажным фактором изменения профиля спектрального контура является положение его максимума. К примеру, в статье [6] положение максимума менялось с изменением давления. Также на положение максимума оказывали влияние и другие газы, входящие в газовую смесь.

В работе [8] для метана проанализирована зависимость положения пика комбинационного рассеяния от давления и установлено, что пик комбинационного рассеяния сдвигается в область низких частот с увеличением давления газа в кювете.

В статье [10] рассмотрены различные изменения в спектре, в частности, уширение спектра вследствие столкновения молекул. В работе изучался азот и наблюдалось различное уширение вращательных и колебательных линий. Установлено, что в области значений давления от 0 до 25 атмосфер плотность молекул сравнительно мала и длительность столкновения намного меньше интервала между столкновениями, следовательно, нет перекрытия уровней и можно применять теорию столкновительного уширения. В статье также определено влияние температуры на интенсивность комбинационного рассеяния. Вращательное уширение вводило базовую линию в наблюдаемую ширину Q-ветви и являлось значительно больше столкновительного уширения на широком интервале температур.

В работе [11] установлено, что при высоком давлении происходит смещение линий (передача интегральной энергии между спектральными компонентами), в то время как при низком давлении энергия перераспределяется между вращательными и вибрационно-вращательными уровнями (Q-ветвь сужается, а O-линии и S-линии расширяются). В случае, когда давление меньше 70 атм, при комнатной температуре эффект становится незначительным.

Из указанных работ видно, что влияние давления на спектр комбинационного рассеяния заключается в изменении как положения спектрального пика, так и его ширины и интенсивности. Такое сложное явление требует внесения поправок в калибровочные функции газоанализаторов, работающих на принципе анализа спектров комбинационного рассеяния.

Ранее нами в соавторстве с коллегами был разработан прибор для анализа объемных долей $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в газовой смеси [12]. Отмечено, что включение давления в калибровочные функции позволяет уменьшить ошибку определения объемной доли исследуемого газового компонента. Перераспределение энергии между колебательными состояниями может отрицательно сказаться на точности получаемых результатов. Для корректной работы прибора необходимо во время его калибровки учесть влияние давления на световой поток, регистрируемый приемником излучения. Это особенно важно учесть при изотопном анализе газовых смесей, так как, по нашим данным, в литературе отсутствует информация по изменению спектров комбинационного рассеяния $^{13}\text{CO}_2$.

Методы. Количественный состав газовой смеси определялся путем анализа спектров комбинационного рассеяния. В состав газоанализатора входили источник излучения, кювета, монохроматор и матричный приемник излучения. Устройство газоанализатора приведено в работе [12].

Регистрируемый приемником излучения световой поток (Φ) комбинационного рассеяния света для j -й колебательной моды, согласно работе [13], описывается выражением:

$$\Phi = \eta_S \int_{\nu_1}^{\nu_2} I_L(\nu) \sigma_R^0 (\nu_L - \nu_j)^4 D \delta_z \cdot d\nu, \quad (1)$$

где η_S — эффективность оптической системы; I_L — интенсивность лазерного излучения; ν — частота излучения; ν_j — частота j -й колебательной моды; ν_L — частота лазерного излучения; σ_R^0 — сечение комбинационного рассеяния, не зависящее от частоты падающей электромагнитной волны; D — плотность молекул; δ_z — длина трассы лазерного пучка, с которой собирается рассеянное излучение.

Связь давления и плотности молекул может быть описана выражением:

$$D = \frac{P n_i \text{Na}}{RT}, \quad (2)$$

где P — давление газовой смеси в кювете; n_i — количество вещества (моль) i -го компонента газовой смеси; Na — число Авогадро; R — универсальная газовая постоянная; T — температура газа в кювете.

Из выражений (1) и (2) видно, что без учета сжимаемости газа зависимость светового потока от давления описывается линейным выражением типа $y = k \cdot x$. Влияние сжимаемости газа на спектральные характеристики комбинационного рассеяния света описано в работе [5].

Для проведения экспериментов была изготовлена специальная газовая смесь с известным изотопным соотношением диоксида углерода. Объемная доля $^{12}\text{CO}_2$ в используемой газовой смеси составила $3,92 \pm 0,1$ %, а объемная доля $^{13}\text{CO}_2$ — $0,0437 \pm 0,0005$ %.

Для получения информации об объемной доле каждого компонента выполнялись измерение и анализ спектра комбинационного рассеяния. Для компонента $^{12}\text{CO}_2$ анализ спектра осуществлялся в области от 1380 до 1399 см^{-1} , для $^{13}\text{CO}_2$ — в области от 1361 до 1379 см^{-1} . Анализ включал в себя нормирование на значение мощности лазерного излучения, на давление газовой смеси внутри кюветы, на длительность экспозиции приемника излучения.

Наблюдаемое отклонение интегрального светового потока от линейной функции ($d\Phi$) аппроксимировалось обобщенной функцией сигмоиды. Эта функция позволяет описывать s -образные кривые, что обусловлено особенностями изменений, которые, как продемонстрировано в рассмотренных выше работах, сокращаются с ростом давления. Расчет отклонения интегрального светового потока от линейной функции выполнялся по формуле:

$$d\Phi = \frac{K_1}{K_2 + K_3 \cdot \exp(K_4 + K_5 \times P)}, \quad (3)$$

где K_1 — K_5 — коэффициенты функции.

Аппроксимация проводилась нелинейным методом наименьших квадратов с применением функции `curve_fit` библиотеки `scipy.optimize` для языка программирования Python версии 3.11.

Алгоритм анализа спектров комбинационного рассеяния, применявшийся во время эксперимента, отличается от используемого в самом приборе: значения интегрального светового потока нормируются на значение объемной доли, длительность экспозиции и мощность лазерного излучения.

Калибровочные функции, которые связывают измеренную величину интегрального светового потока с объемной долей компонента газовой смеси, с учетом поправочной функции (3) принимают следующий вид:

$$X_m = \frac{k_m \Phi_m}{PWt} + d\Phi(P), \quad (4)$$

где X_m — объемная доля компонента; m — индекс, обозначающий компонент газовой смеси ($m = 12$ для $^{12}\text{CO}_2$, 13 — для $^{13}\text{CO}_2$); k — калибровочный коэффициент; Φ_m — интегральный световой поток; W — мощность лазерного излучения; t — длительность экспозиции приемника оптического излучения; $d\Phi(P)$ — поправочная функция, вычисляемая с помощью выражения (3).

Результаты. В ходе эксперимента получены данные о влиянии давления на интегральный световой поток спектрального пика комбинационного рассеяния света для $^{12}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CO}_2$ в области от 1380 до 1399 cm^{-1} и от 1361 до 1379 cm^{-1} соответственно. Для линейной аппроксимации тангенс угла определялся по значению интегрального светового потока при давлении внутри газовой кюветы $P = 1$ атм. Результаты сравнения экспериментальных данных с теоретическими приведены на рис. 1 (а — для $^{12}\text{CO}_2$; б — для $^{13}\text{CO}_2$).

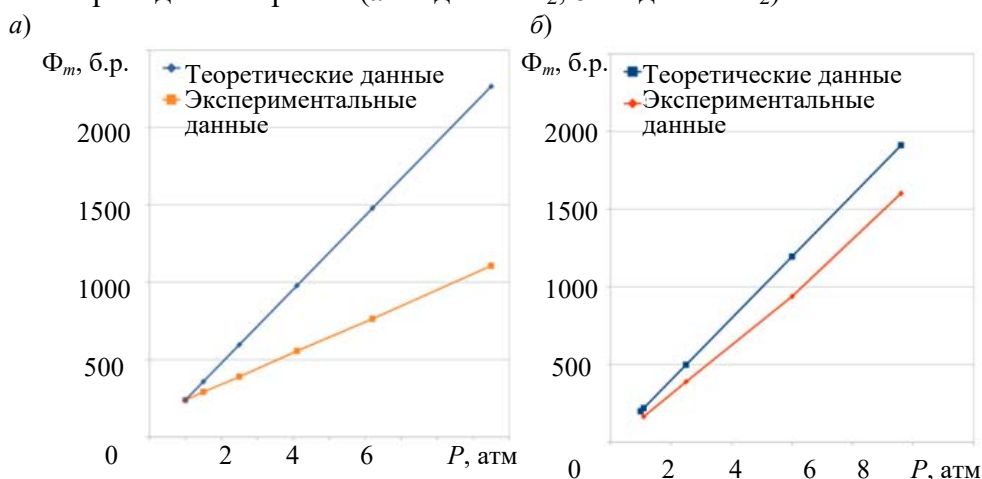


Рис. 1

Из рис. 1 видно, что с ростом давления увеличивается отклонение интегрального светового потока от теоретического значения. В области давления газовой кюветы приблизительно до 2 атм отклонение сопоставимо со стандартным отклонением измеренной величины, при этом для $^{12}\text{CO}_2$ отклонение выражено более ярко, чем для $^{13}\text{CO}_2$. На рис. 2 приведена аппрок-

симация отклонения экспериментальных данных по интегральному световому потоку от теоретического значения (*a* — для $^{12}\text{CO}_2$; *b* — для $^{13}\text{CO}_2$).

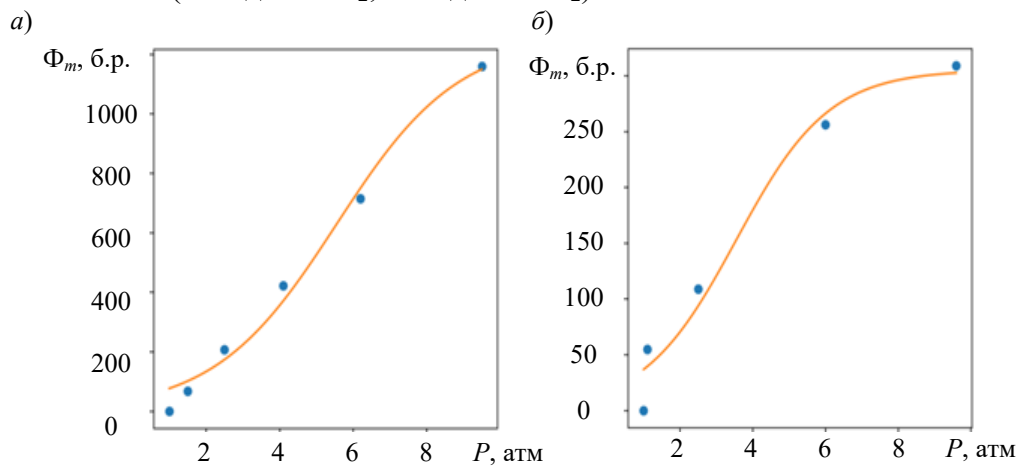


Рис. 2

Из рис. 2 видно, что полученное отклонение экспериментальных и теоретических данных с высокой точностью описывается выражением (3). Коэффициент детерминации для $^{12}\text{CO}_2$ составил 0,9994, для $^{13}\text{CO}_2$ — 0,97. Коэффициенты функции (3), полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных, приведены в таблице.

Значения коэффициентов для функции аппроксимации

Коэффициент	$^{12}\text{CO}_2$	$^{13}\text{CO}_2$
K_1	84,28	4,9
K_2	0,07	0,016
K_3	0,83	0,205
K_4	0,83	0,216
K_5	-0,6	-0,78

Обсуждение. В ходе работы получены функции отклонения интегрального светового потока от линейной функции, которые были использованы для внесения поправки в калибровочные уравнения.

Разница в зависимостях интегрального светового потока от давления для разных компонентов объясняется различными сечениями комбинационного рассеяния каждого из изотопов диоксида углерода. Сравнительно низкий коэффициент детерминации $^{13}\text{CO}_2$ объясняется меньшим отношением сигнал/шум из-за меньшего значения объемной доли данного компонента. Значительная разница в функции отклонения экспериментальных и теоретических данных требует дополнительного изучения.

В дальнейшей работе необходимо учесть влияние сжимаемости газа на плотность молекул. Влияние давления на плотность молекул может быть рассчитано с помощью данных, приведенных в работе [14]. Также одним из факторов, влияющих на интегральный световой поток, является ослабление лазерного излучения при прохождении через входное окно кюветы — оно может быть нелинейным из-за деполяризации излучения вследствие влияния давления на форму окна кюветы [15]. Деполяризация лазерного излучения уменьшает эффективность просветляющего покрытия нанесенного на окна кюветы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров Д. В., Матросов И. И. Влияние неидеальности газов на интенсивности спектров комбинационного рассеяния // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60, № 12/2. С. 194—197.
- Jammu K. S., John G. E. S., & Welsh H. L. Pressure broadening of the rotational Raman lines of some simple gases // Canadian Journal of Physic. 1966. Vol. 44, N 4. P. 797—814.

3. Welsh H. L., Crawford M. F., Thomas T. R., Love G. R. Raman spectroscopy of low pressure gases and vapors // *Canadian Journal of Physics*. 1952. Vol. 30, N 5. P. 577—596.
4. Tanichev A. S., Petrov D. V. Pressure broadening in Raman spectra of CH₄-N₂, CH₄-CO₂, and CH₄-C₂H₆ gas mixtures // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023. Vol. 291. P. 122396.
5. Petrov D. V., Matrosov I. I. Pressure dependence of the Raman signal intensity in high-pressure gases // *Journal of Raman Spectroscopy* 2017. Vol. 48, N 3. P. 474—478.
6. Petrov D. V., Matrosov I. I., Zaripov A. R., Maznoy A. S. Effects of pressure and composition on Raman spectra of CO-H₂-CO₂-CH₄ mixtures // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2019. Vol. 215. P. 363—370.
7. Petrov D. V. Pressure dependence of peak positions, half widths, and peak intensities of methane Raman bands (ν_2 , $2\nu_4$, ν_1 , ν_3 , and $2\nu_2$) // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2017. Vol. 48, N 11. P. 1426—1430.
8. Kuczyński S., Włodek T., Smulski R., Dąbrowski K., Krakowiak M., Barbacki J., Pawłowski M. Application of Raman spectroscopy analysis in unconventional natural gas reservoirs—density and pressure dependence on Raman signal intensity // *AGH Drilling, Oil, Gas*. 2017. Vol. 34, N 3. P. 761—774.
9. Weber A. Raman spectroscopy of gases and liquids. NY: Springer Science & Business Media, 2012.
10. Mikhailov G. V. The influence of temperature and pressure on the Raman spectrum of nitrogen // *Soviet Physics JETP*. 1959. Vol. 36, N 9. P. 974—978.
11. Haller T. W., Varghese P. L. Measurements of pressure broadening of N₂ in the anisotropic tensor component of spontaneous Raman spectra // *Combustion and Flame*. 2021. Vol. 224. P. 166—176.
12. Popov E., Polishchuk A., Kovalev A., Vitkin V. Raman Spectroscopy for Urea Breath Test // *Biosensors*. 2023. Vol. 13, N 6. P. 609.
13. McCreery R. L. Raman spectroscopy for chemical analysis. Toronto: John Wiley & Sons Inc., 2000.
14. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database. N 69 / Ed. by P. J. Linstrom, W. G. Mallard. National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, 2023.
15. Perry S., Sharko P. T., Jonas J. Technique for Measuring the Amount of Pressure-Induced Polarization Scrambling by Optical Windows in High Pressure Light Scattering Cells // *Appl. Spectrosc.* 1983. Vol. 37. P. 340—342.

Сведения об авторах

Евгений Эдуардович Попов

— Университет ИТМО, Институт перспективных систем передачи данных; руководитель группы НТР; E-mail: eeporov@itmo.ru

Владимир Владимирович Виткин

— канд. физ.-мат. наук; Университет ИТМО, Институт перспективных систем передачи данных; руководитель лаборатории ЛООКС; E-mail: vitkin@itmo.ru

Поступила в редакцию 26.09.2023; одобрена после рецензирования 27.10.2023; принята к публикации 17.12.2023.

REFERENCES

1. Petrov D.V., Matrosov I.I. *Russian Physics Journal*, 2017, no. 12/2(60), pp. 194–197. (in Russ.)
2. Jammu K.S., John G.E.S., & Welsh H.L. *Canadian Journal of Physic*, 1966, no. 4(44), pp. 797–814.
3. Welsh H.L., Crawford M.F., Thomas T.R., Love G.R. *Canadian Journal of Physics*, 1952, no. 5(30), pp. 577–596.
4. Tanichev A.S., Petrov D.V. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, vol. 291, pp. 122396.
5. Petrov D.V., Matrosov I.I. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, no. 3(48), pp. 474–478.
6. Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R., Maznoy A.S. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, vol. 215, pp. 363–370.
7. Petrov D.V. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2017, no. 11(48), pp. 1426–1430.
8. Kuczyński S., Włodek T., Smulski R., Dąbrowski K., Krakowiak M., Barbacki J., Pawłowski M. *AGH Drilling, Oil, Gas*, 2017, no. 3(34), pp. 761–774.
9. Weber A. *Raman spectroscopy of gases and liquids*, NY, Springer Science & Business Media, 2012.
10. Mikhailov G.V. *Soviet Physics JETP*, 1959, no. 9(36), pp. 974–978.
11. Haller T.W., Varghese P.L. *Combustion and Flame*, 2021, vol. 224, pp. 166–176.
12. Popov E., Polishchuk A., Kovalev A., Vitkin V. *Biosensors*, 2023, no. 6(13), pp. 609.
13. McCreery R.L. *Raman spectroscopy for chemical analysis*, Toronto, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
14. Linstrom P.J., Mallard W.G., eds., *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database N 69*, National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, 2023.

15. Perry S., Sharko P.T., Jonas J. *Appl. Spectrosc.*, 1983, vol. 37, pp. 340–342.

Data on authors

- Evgeniy E. Popov** — ITMO University, Institute of Advanced Data Transfer Systems; Head of Scientific and Technical Development Group; E-mail: eepopov@itmo.ru
- Vladimir V. Vitkin** — PhD; ITMO University, Institute of Advanced Data Transfer Systems; Head of Laboratory of Optoelectronic Support for Cyber-Physical Systems; E-mail: vitkin@itmo.ru

Received 26.09.2023; approved after reviewing 27.10.2023; accepted for publication 17.12.2023.