

## Влияние гелия на спектр комбинационного рассеяния метана в диапазоне 2500–3300 см<sup>-1</sup>

А.С. Таничев<sup>1</sup>, Д.В. Петров<sup>1,2</sup>, И.И. Матросов<sup>1</sup>, К.К. Шарыбкина<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН  
634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 2.04.2021 г.

Представлены полученные с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света результаты измерений положения максимума и полуширины Q-ветви полосы  $\nu_1$  метана, а также отношения интенсивностей Q-ветвей его полос  $\nu_3$  и  $2\nu_2$  в смеси метан–гелий при различных давлениях и концентрациях. Получена эмпирическая модель для оценки содержания гелия в среде метана посредством измерения указанных выше параметров. Установлено, что использование полуширины Q-ветви полосы  $\nu_1$  позволяет определить концентрацию гелия с погрешностью менее 1%. Рассмотрены пути развития и улучшения точности этого метода.

*Ключевые слова:* метан, гелий, комбинационное рассеяние света, газоанализ; methane, helium, Raman spectroscopy, gas analysis.

### Введение

Благодаря появлению в последние десятилетия малогабаритных твердотельных лазеров с высокой выходной мощностью и высокочувствительных многоканальных фотоприемников в настоящее время активно развивается газоанализ, основанный на спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) [1–8]. Одна из областей, где метод КР весьма перспективен – анализ состава природного газа (ПГ). Это объясняется рядом преимуществ метода КР перед газовой хроматографией, которая на сегодняшний день является базовым методом измерения состава ПГ: отсутствие расходных материалов, высокое быстродействие, а также возможность контроля всех молекулярных составляющих с помощью одного прибора.

Один из компонентов ПГ – гелий (He), концентрация которого может достигать 7% [9]. Но поскольку He в ПГ находится в атомарном состоянии, он не имеет спектра КР, следовательно, его содержание не может быть измерено с помощью классического подхода, основанного на использовании интенсивности спектральных линий. Этот недостаток КР-газоанализаторов ограничивает их потенциал. Однако, согласно данным D. Piegoni [10], среда He оказывает значительное влияние на спектральные характеристики Q-ветви полосы  $\nu_1$  метана CH<sub>4</sub> за счет эффекта смещения линий. Отметим, что указанная

полоса является самой интенсивной в спектре КР CH<sub>4</sub> и поэтому наиболее предпочтительна при решении прикладных задач по анализу метаносодержащих сред с помощью спектроскопии КР [11–14]. Мы полагаем, что эффекты изменения спектральных характеристик ее неразрешенной Q-ветви, отмеченные в [10], могут быть положены в основу методики определения концентрации He в ПГ. В связи с этим цель настоящей работы – оценка перспектив указанного подхода на примере исследования спектров КР смесей CH<sub>4</sub>–He при различных концентрациях и давлениях.

### Эксперимент

Для проведения исследований собрана экспериментальная установка, позволяющая регистрировать спектры КР с разрешением до 0,5 см<sup>-1</sup>. В качестве источника монохроматического излучения применялся одномодовый твердотельный лазер SLN-532-5000 (Snilaser, Китай), обеспечивающий в непрерывном режиме выходную мощность 5 Вт на длине волны 532,094 нм (полуширина линии генерации < 10 фм). Рассеянный свет собирался под углом 90° к направлению распространения лазерного луча. Для получения спектров использован дифракционный монохроматор МДР-23 (фокусное расстояние – 600 мм, относительное отверстие – 1:6), оснащенный ПЗС-матрицей Hamamatsu S10141 (2048 × 512 пикселей). При использовании дифракционных решеток 1200 и 2400 штр/мм ширина одновременно регистрируемого диапазона составила 750 и 250 см<sup>-1</sup> соответственно. Частотная калибровка спектрометра выполнена с помощью частотных сдвигов линий полосы  $\nu_3$  CH<sub>4</sub>, приведенных в [15].

\* Александр Сергеевич Таничев (tanichev\_aleksandr@mail.ru); Дмитрий Витальевич Петров (dpetrov@imces.ru); Иван Иванович Матросов (mii@imces.ru); Кристина Константиновна Шарыбкина (elgar.kelgar@yandex.ru).

При использовании дифракционной решетки 2400 штр/мм на экспериментальной установке зарегистрированы спектры КР смесей  $\text{CH}_4$ –He с концентрациями He 13 и 25% при давлениях 10, 20, 30, 40 и 50 атм. Спектральное разрешение в данном случае составляло  $0,5 \text{ см}^{-1}$  при одновременно регистрируемом диапазоне 2800–3050  $\text{см}^{-1}$ . Дополнительно зарегистрирован аналогичный набор спектров (но в смеси  $\text{CH}_4$ –He с концентрацией He 50%) с использованием дифракционной решетки 1200 штр/мм. Спектральное разрешение составляло  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$  при одновременно регистрируемом диапазоне 2550–3300  $\text{см}^{-1}$ . Цель получения набора экспериментальных данных с меньшим разрешением заключалась в необходимости увеличения одновременно регистрируемого спектрального диапазона для оценки перераспределения интенсивностей между полосами  $\nu_1$  (2917  $\text{см}^{-1}$ ),  $2\nu_2$  (3067  $\text{см}^{-1}$ ) и  $2\nu_4$  (2587  $\text{см}^{-1}$ ), находящимися в резонансе Ферми [16].

Таким образом, из первого набора спектров определены положения максимумов и полуширины  $Q$ -ветвей полосы  $\nu_1$   $\text{CH}_4$ , а из второго – отношения интенсивностей  $Q$ -ветвей полос  $\nu_3$  и  $2\nu_2$ ,  $2\nu_4$  и  $\nu_1$ . Чистота каждого используемого газа была  $> 99,99\%$ . Температура при измерениях была близка к 300 К. Время регистрации каждого спектра составляло 100 с.

## Обсуждение результатов

В полученных спектрах наблюдаются сдвиг в область меньших частот и уширение контура  $Q$ -ветви полосы  $\nu_1$  при увеличении давления, ранее отмеченные в [14, 17, 18]. Также хорошо видно, что увеличение концентрации He в смеси с  $\text{CH}_4$  при эквивалентных давлениях приводит к меньшему уширению и к сдвигу контура в область больших частот (рис. 1).

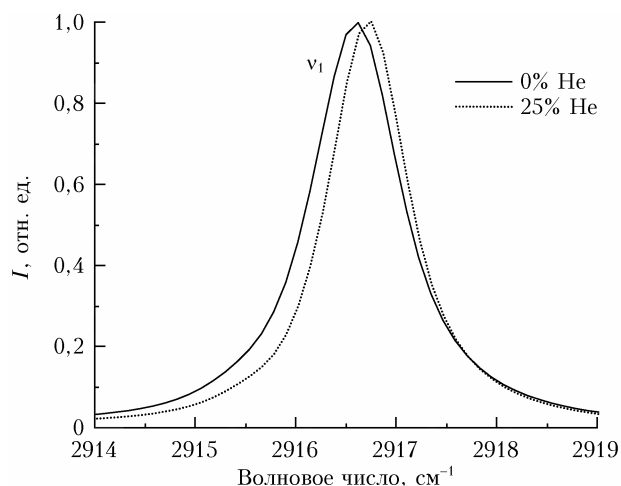


Рис. 1. Нормированные спектры КР  $\text{CH}_4$  в диапазоне 2914–2919  $\text{см}^{-1}$  при давлении 50 атм и различных концентрациях He в смеси

В дополнение к этим эффектам мы обратили внимание на отношение пиковых интенсивностей  $Q$ -ветвей

полос  $\nu_3$  (3020  $\text{см}^{-1}$ ) и  $2\nu_2$  (3067  $\text{см}^{-1}$ ). Ранее [19, 20] было предложено использовать это отношение для бесконтактного определения давления метансодержащих включений в минералах. Природа его изменения обусловлена двумя причинами. Во-первых, с увеличением ширины линий уменьшается пиковая интенсивность  $Q$ -ветви полосы  $\nu_3$ . Во-вторых, при изменении условий, в которых находится  $\text{CH}_4$ , меняется относительная интенсивность его полосы  $2\nu_2$  [17, 21]. Наиболее вероятно, что это связано с изменением условий взаимодействия полос  $2\nu_2$  и  $\nu_1$  посредством резонанса Ферми.

Анализ полученных спектров показал, что при фиксированном давлении отношение  $I(\nu_3)/I(2\nu_2)$  увеличивалось с ростом концентрации He (рис. 2). В свою очередь, анализ отношения  $I(2\nu_4)/I(\nu_1)$ , зависящего от условий, в которых находится  $\text{CH}_4$ , согласно [17, 21], показал, что при различной концентрации He оно изменялось в пределах погрешности измерений.

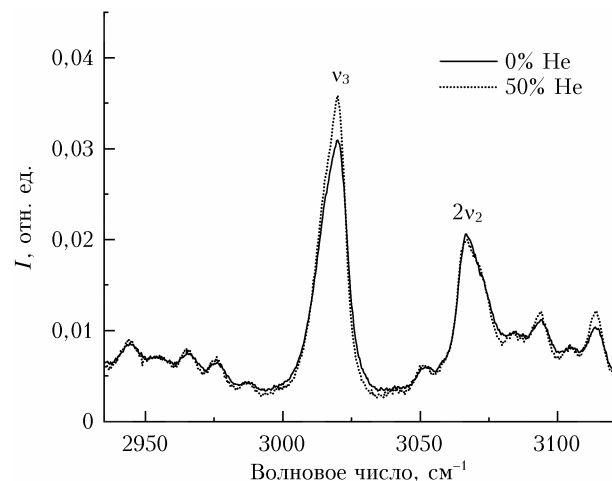


Рис. 2. Спектры КР  $\text{CH}_4$  в диапазоне 2930–3120  $\text{см}^{-1}$  при давлении 50 атм и различных концентрациях He. Спектры нормированы на интегральную интенсивность

На рис. 3 показаны измеренные положения максимума и полуширины  $Q$ -ветви полосы  $\nu_1$ , а также отношения интенсивностей  $I(\nu_3)/I(2\nu_2)$  при различных давлениях и концентрациях смеси. Видно, что среда He вносит изменения в каждый из измеренных параметров, при этом, рассматривая положение и полуширину  $Q$ -ветви полосы  $\nu_1$ , этот эффект тем больше, чем больше давление.

Рассмотрим алгоритм решения обратной задачи – оценки концентрации He из смеси  $\text{CH}_4$ –He. Анализ зависимостей измеренных параметров He от его содержания в смеси (при фиксированном давлении) показал, что они могут быть приближенно описаны линейной функцией

$$X = A + BC_{\text{He}}, \quad (1)$$

где  $X$  – положение максимума  $Q$ -ветви  $\nu_1$  –  $\omega(\nu_1)$  либо ее полуширина на полувывоте  $\Gamma(\nu_1)$ , либо отношение пиковых интенсивностей  $I(\nu_3)/I(2\nu_2)$ ;  $C_{\text{He}}$  – концентрация He в смеси [0...1];  $A$  и  $B$  –

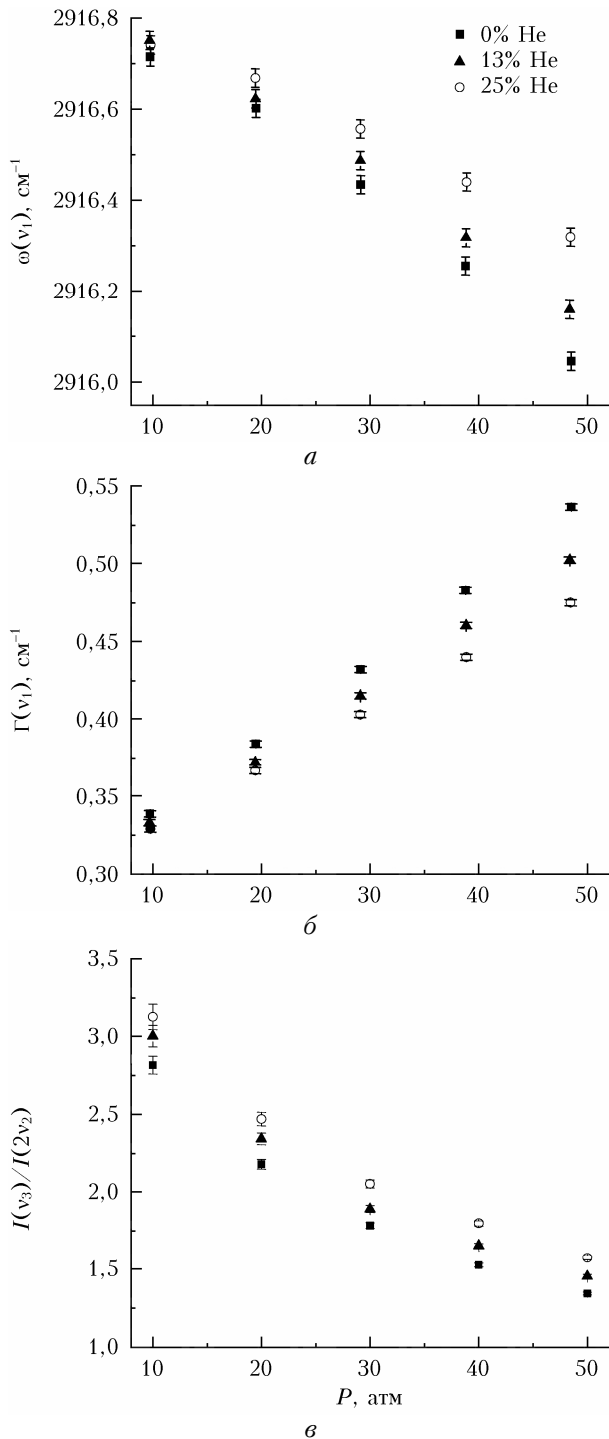


Рис. 3. Положение максимума (а) и полуширина (б) Q-ветви полосы  $\nu_1$ , а также отношение пиковых интенсивностей полос  $\nu_3$  и  $2\nu_2$   $\text{CH}_4$  (в) при различных давлениях и концентрациях He

Коэффициенты полинома (3) для расчета положения максимума Q-ветви полосы  $\nu_1$ , ее полуширины и отношения пиковых интенсивностей  $I(\nu_3)/I(2\nu_2)$

$X$	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$f$
$\omega(\nu_1)$	$-1,11 \cdot 10^{-4}$	-0,0114	2916,860	$1,479 \cdot 10^{-4}$	0,016	-0,061
$\Gamma(\nu_1)$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,0044	0,293	$-1,744 \cdot 10^{-5}$	-0,0044	0,016
$I(\nu_3)/I(2\nu_2)$	$9,81 \cdot 10^{-4}$	0,0970	3,770	$-3,625 \cdot 10^{-4}$	0,021	0,295

коэффициенты, являющиеся функциями давления, различными для каждого параметра.

Рассмотрим методику получения  $A$  и  $B$ . Согласно рис. 3 зависимости каждого параметра от давления  $P$  в чистом  $\text{CH}_4$  (коэффициент  $A$ ) являются нелинейными и могут быть приближенно описаны полиномами второго порядка

$$X = aP^2 + bP + c. \quad (2)$$

С учетом этого выражение (1) примет вид

$$X = aP^2 + bP + c + (dP^2 + eP + f)C_{\text{He}}, \quad (3)$$

где  $a, b, c, d, e, f$  – коэффициенты полинома, который является функцией двух переменных (давление смеси и концентрация He). Указанные коэффициенты для  $\omega(\nu_1)$ ,  $\Gamma(\nu_1)$  и  $I(\nu_3)/I(2\nu_2)$  были определены посредством аппроксимации полиномом (3) соответствующих экспериментальных данных. Полученные значения приведены в таблице. Таким образом, зная давление смеси и измерив любой из параметров  $\omega(\nu_1)$ ,  $\Gamma(\nu_1)$  или  $I(\nu_3)/I(2\nu_2)$ , с помощью выражения (3) можно определить концентрацию He в смеси с  $\text{CH}_4$ .

Оценим погрешность этого подхода. Посредством анализа набора спектров, зарегистрированных при одинаковых условиях, установлено, что измеренные значения положения максимума и полуширины полосы  $\nu_1$  находятся в пределах  $\pm 0,02$  и  $\pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$  соответственно. При изменении давления в рассматриваемом диапазоне эти погрешности изменяются пренебрежимо мало. Ошибка вычисления отношения интенсивностей  $I(\nu_3)/I(2\nu_2)$  уменьшается с ростом давления ввиду улучшения отношения сигнал/шум. В нашем случае она составила  $\sim 2\%$  при  $P = 10$  атм и  $\sim 0,7\%$  при  $P = 50$  атм. Принимая во внимание погрешности определения положения максимума и полуширины, а также зависимости, приведенные на рис. 3, мы определили погрешности измерения концентрации He в смеси с  $\text{CH}_4$  с использованием каждого параметра (рис. 4). Полученные результаты свидетельствуют о том, что для каждого подхода точность будет увеличиваться с увеличением давления, при этом наиболее предпочтительно использование полуширин. Последнее объясняется наименьшей ошибкой измерения этого параметра, а также тем, что его зависимость от концентрации наиболее близка к линейной. В нашем случае при  $P = 50$  атм расчетная погрешность определения концентрации He составила  $\sim 0,9\%$ .

Мы полагаем, что представленный в работе метод оценки содержания He в бинарной смеси с  $\text{CH}_4$  может быть расширен и на ПГ, поскольку  $\text{CH}_4$  в нем является доминирующим компонентом. Для этого,

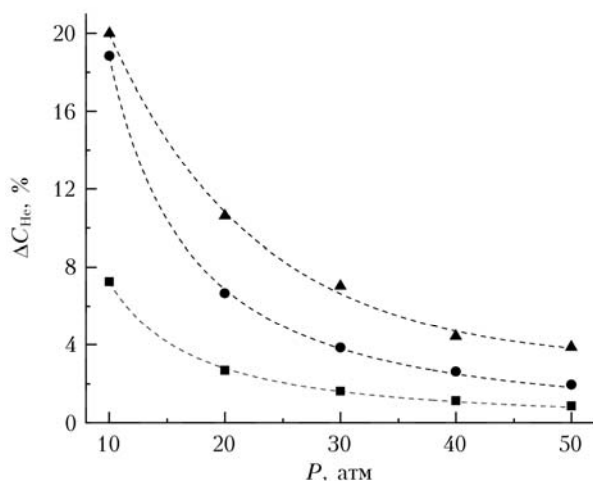


Рис. 4. Погрешность определения концентрации He в смеси с CH<sub>4</sub> при различном давлении с использованием положения максимума Q-ветви полосы ν<sub>1</sub> (точки), полуширины Γ(ν<sub>1</sub>) (квадраты) и отношения пиковых интенсивностей I(ν<sub>3</sub>)/I(2ν<sub>2</sub>) (треугольники)

помимо давления, необходимо знать концентрации молекулярных составляющих ПГ и аналогичные зависимости влияния каждого компонента на измеряемый параметр в спектре CH<sub>4</sub> (положение максимума Q-ветви полосы ν<sub>1</sub>, ее полуширина либо отношение интенсивностей I(ν<sub>3</sub>)/I(2ν<sub>2</sub>)). Таким образом, техника измерения содержания молекулярных соединений посредством спектроскопии КР на сегодняшний день достаточно хорошо отработана [6–8], что в перспективе позволит с помощью КР-спектрометра получать оценки содержания He в ПГ.

### Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что, зная давление смеси CH<sub>4</sub>–He и измеряя положения максимума Q-ветви полосы ν<sub>1</sub> метана либо ее полуширины, либо отношения пиковых интенсивностей I(ν<sub>3</sub>)/I(2ν<sub>2</sub>), возможно определить концентрацию He. Точность этой процедуры увеличивается с ростом давления. В нашем случае наименьшая расчетная погрешность определения концентрации гелия составила ~0,9% в случае измерения полуширины Q-ветви полосы ν<sub>1</sub> при P = 50 атм. Мы полагаем, что такой подход в перспективе может быть применен и для измерения He в природном газе.

Стоит отметить, что точность измерения спектральных параметров Q-ветви полосы ν<sub>1</sub> может быть значительно улучшена при использовании спектрометра с большей дисперсией. В свою очередь, регистрация спектров с более высоким отношением сигнал/шум позволит повысить точность метода, основанного на измерении отношения интенсивностей, путем использования большего времени регистрации спектров, фотодетектора с меньшим уровнем шумов либо более светосильного спектрометра. Мы полагаем, что точность измерения He в CH<sub>4</sub> или природном газе также может быть уве-

личена посредством одновременного учета всех измеряемых параметров с помощью современных алгоритмов обработки данных, таких как машинное обучение и нейронные сети.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-42-700006).

1. Knebl A., Yan D., Popp J., Frosch T. Fiber enhanced Raman gas spectroscopy // Trends Anal. Chem. 2018. V. 103. P. 230–238.
2. Wang P., Chen W., Wan F., Wang J., Hu J. Cavity-enhanced Raman spectroscopy with optical feedback frequency-locking for gas sensing // Opt. Express. 2019. V. 27, N 23. P. 33312–33325.
3. Schliuter S., Krischke F., Popovska-Leipertz N., Seeger T., Breuer G., Jeleazcov C., Schüttler J., Leipertz A. Demonstration of a signal enhanced fast Raman sensor for multi-species gas analyses at a low pressure range for anesthesia monitoring // J. Raman Spectrosc. 2015. V. 46, N 8. P. 708–715.
4. Wen C., Huang X., Shen C. Multiple-pass-enhanced multiple-point gas Raman analyzer for industrial process control applications // J. Raman Spectrosc. 2020. V. 51, N 10. P. 2046–2052.
5. Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R., Maznoy A.S. Application of Raman spectroscopy for determination of syngas composition // Appl. Spectrosc. 2020. V. 74, N 8. P. 948–953.
6. Buldakov M.A., Korolev B.V., Matrosov I.I., Petrov D.V., Tikhomirov A.A. Raman gas analyzer for determining the composition of natural gas // J. Appl. Spectrosc. 2013. V. 80, N 1. P. 124–128.
7. Petrov D.V., Matrosov I.I. Raman Gas Analyzer (RGA): Natural gas measurements // Appl. Spectrosc. 2016. V. 70, N 10. P. 1770–1776.
8. Gao Y., Dai L.-K., Zhu H.-D., Chen Y.-L., Zhou L. Quantitative analysis of main components of natural gas based on Raman spectroscopy // Chinese J. Anal. Chem. 2019. V. 47, N 1. P. 67–76.
9. Grynia E., Griffin P.J. Helium in natural gas – occurrence and production // J. Nat. Gas Eng. 2017. V. 1, N 2. P. 163–215.
10. Pieroni D., Hartmann J.M., Chaussard F., Michaut X., Gabard T., Saint-Loup R., Berger H., Champion J.P. Experimental and theoretical study of line mixing in methane spectra. III. The Q branch of the Raman ν<sub>1</sub> band // J. Chem. Phys. 2000. V. 112, N 3. P. 1335–1343.
11. Zhang J., Qiao S., Lu W., Hu Q., Chen S., Liu Y. An equation for determining methane densities in fluid inclusions with Raman shifts // J. Geochem. Explor. 2016. V. 171. P. 20–28.
12. Lin F., Bodnar R.J., Becker S.P. Experimental determination of the Raman CH<sub>4</sub> symmetric stretching (ν<sub>1</sub>) band position from 1–650 bar and 0.3–22 °C: Application to fluid inclusion studies // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71, N 15. P. 3746–3756.
13. Shang L., Chou I.-M., Burruss R.C., Hu R., Bi X. Raman spectroscopic characterization of CH<sub>4</sub> density over a wide range of temperature and pressure // J. Raman Spectrosc. 2014. V. 45, N 8. P. 696–702.
14. Seitz J.C., Pasteris J.D., Chou I.-M. Raman spectroscopic characterization of gas mixtures; I. Quantitative composition and pressure determination of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and their mixtures // Am. J. Sci. 1993. V. 293, N 4. P. 297–321.
15. Herranz J., Stoicheff B.P. High-resolution Raman spectroscopy of gases. Part XVI. The ν<sub>3</sub> Raman band of methane // J. Mol. Spectrosc. 1963. V. 10, N 1–6. P. 448–483.

16. *Lolck J.E., Robiette A.G.* A theoretical model for the interacting upper states of the  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_2$ ,  $\nu_2 + \nu_4$ , and  $2\nu_4$  bands in methane // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 88, N 1. P. 14–29.
17. *Petrov D.V.* Pressure dependence of peak positions, half widths, and peak intensities of methane Raman bands ( $\nu_2$ ,  $2\nu_4$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_3$ , and  $2\nu_2$ ) // *J. Raman Spectrosc.* 2017. V. 48, N 11. P. 1426–1431.
18. *Lu W., Chou I.-M., Burruss R.C., Song Y.* A unified equation for calculating methane vapor pressures in the  $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{O}$  system with measured Raman shifts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71, N 16. P. 3969–3978.
19. *Brunsgaard Hansen S., Berg R.W., Stenby E.H.* How to determine the pressure of a methane-containing gas mixture by means of two weak Raman bands,  $\nu_3$  and  $2\nu_2$  // *J. Raman Spectrosc.* 2002. V. 33, N 3. P. 160–164.
20. *Wang M., Lu W., Li L., Qiao S.* Pressure and temperature dependence of the Raman peak intensity ratio of asymmetric stretching vibration ( $\nu_3$ ) and asymmetric bending overtone ( $2\nu_2$ ) of methane // *Appl. Spectrosc.* 2014. V. 68, N 5. P. 536–540.
21. *Petrov D.V., Matrosov I.I., Taniehev A.S.* Intensities of  $2\nu_4$  and  $2\nu_2$  methane Raman bands as a function of pressure // *Proc. SPIE.* 2020. V. 11560. P. 115600A.

*A.S. Taniehev, D.V. Petrov, I.I. Matrosov, K.K. Sharybkina.* **Effect of helium on the Raman spectrum of methane in the range 2500–3300  $\text{cm}^{-1}$ .**

The peak positions and half-widths of the Q-branch of the  $\nu_1$  band, as well as the ratios of intensities of the Q-branches of  $\nu_3$  and  $2\nu_2$  bands of methane in a methane–helium mixture are measured at various pressures and concentrations. An empirical model has been developed for estimation of the helium concentration in a methane-bearing medium by measuring these spectral parameters. The error in the He concentration is found to be less than 1% when using the  $\nu_1$  band half-width. The ways of developing this technique and increasing its accuracy are considered.