

## СПЕКТР КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРОПАНА В ГАЗООБРАЗНОМ МЕТАНЕ

Д. В. Петров

УДК 535.375.56

*Институт мониторинга климатических и экологических систем  
Сибирского отделения Российской АН,  
634055, Томск, просп. Академический, 10/3, Россия; e-mail: dmvitpetrov@gmail.com;  
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

(Поступила 27 декабря 2017)

*Представлены данные о влиянии давления на спектр комбинационного рассеяния (КР) газообразного пропана в среде метана. Установлено, что при увеличении плотности среды, в которой находятся анализируемые молекулы пропана, его полосы КР, расположенные в области 2700—3100 см<sup>-1</sup>, сдвигаются в сторону меньших частот, а изменение спектральных характеристик полос в диапазоне 300—1600 см<sup>-1</sup> пренебрежимо мало.*

**Ключевые слова:** спектроскопия комбинационного рассеяния света, пропан, метан, природный газ.

*The effect of pressure on the Raman spectrum of gaseous propane in the methane is investigated. It is found that if the density of environment increases, its Raman bands within the range 2700—3100 cm<sup>-1</sup> shift to lower wavenumbers, but the change of the bands in the range 300—1600 cm<sup>-1</sup> is negligible.*

**Keywords:** Raman spectroscopy, propane, methane, natural gas.

**Введение.** В настоящее время активно развивается направление диагностики состава природного газа с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) [1—8]. Это объясняется тем, что по сравнению с газовыми хроматографами, наиболее распространенными при анализе многокомпонентных углеводородных газовых сред, КР-газоанализаторы не требуют расходных материалов и частых калибровок, а также способны обеспечить за короткое время одновременный контроль всех молекулярных составляющих, концентрация которых превышает порог чувствительности аппаратуры.

Как известно, природный газ представляет собой смесь, состоящую из метана, этана, пропана, бутанов и т. д., а также небольшого количества неуглеводородных соединений, таких как азот, водород, диоксид углерода. В свою очередь метан является доминирующим компонентом природного газа. Согласно [9—11], температура, давление и состав среды заметно влияют на спектр КР метана, и эти особенности должны учитываться при проведении КР-газоанализа природного газа. При нахождении анализируемых молекул в среде метана их спектры КР также претерпевают изменения, что подтверждается исследованиями спектров КР азота [12, 13], диоксида углерода [12, 14], этана [15, 16]. Наряду с указанными молекулами пропан является одним из основных компонентов природного газа. Однако экспериментальные исследования изменений его спектра КР при различных условиях ограничиваются только работой [17], посвященной влиянию высокого давления (до 40 ГПа) на фазовые переходы. Поэтому актуальна задача получения данных о влиянии окружения, в котором находится газообразный пропан, на его спектр КР.

**Эксперимент.** Зарегистрированы спектры КР чистого газообразного пропана при давлении 7 атм и его смесей с метаном (концентрация метана 72, 88 и 96 %) при давлении 25 атм, а также чистого метана при давлении 25 атм. Выбор давления смесей обусловлен тем, что природный газ в магист-

---

## RAMAN SPECTRUM OF GASEOUS PROPANE IN THE METHANE ENVIRONMENT

**D. V. Petrov** (*Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 10/3 Akademicheskij Prosp., Tomsk, 634055, Russia; e-mail: dmvitpetrov@gmail.com; National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk*)

ральных трубопроводах находится при давлениях  $>25$  атм, и определение его состава с помощью КР-газоанализатора пробоотборного типа целесообразно проводить при фиксированном давлении 25 атм путем понижения давления газа внутри кюветы для гарантированного обеспечения идентичных условий, в которых находятся компоненты природного газа в момент измерений. Выбор давления, при котором зарегистрирован спектр КР чистого пропана, обусловлен тем, что при комнатной температуре при давлении  $>7$  атм пропан начинает переходить из газообразного состояния в жидкое.

Использован КР-спектрометр, построенный по 90-градусной схеме сбора рассеянного излучения, который применялся ранее [5, 6]. Коллимированное возбуждающее излучение диаметром  $\sim 3$  мм, генерируемое твердотельным лазером с диодной накачкой с выходной мощностью 2 Вт на длине волны 532 нм, направлялось внутрь газовой кюветы объемом  $\sim 10$  см<sup>3</sup>. Рассеянное излучение собиралось с помощью пары идентичных линзовых объективов с относительным отверстием  $f/1.8$  и фокусным расстоянием 50 мм. Для разложения собранного излучения в спектр использован специализированный спектральный прибор МКР-2 с входным относительным отверстием  $f/1.8$ . Спектры зарегистрированы с помощью ПЗС-матрицы Hamamatsu S10141 (2048 $\times$ 256 пикселей) с охлаждением Пельтье до  $-10$  °С, работающей в режиме ПЗС-линейки за счет вертикального биннинга. С данной матрицей при ширине входной щели 40 мкм и дифракционной решетке 1600 штр/мм обеспечивалось разрешение  $\sim 6$  см<sup>-1</sup> при дисперсии 1.8 см<sup>-1</sup>/пиксель и одновременной регистрации спектрального диапазона 200—3800 см<sup>-1</sup>. Частотная калибровка спектрометра проведена по спектру излучения неоновой лампы [18].

Давление исследуемых газовых сред контролировалось манометром с погрешностью  $<0.02$  атм. Чистота используемых газов  $>99.9$  %. Время экспозиции каждого спектра 300 с. Газовая кювета термостабилизирована при  $300 \pm 1$  К.

**Результаты и их обсуждение.** Рассмотрим спектр КР пропана (рис. 1). Большая часть полос, соответствующих фундаментальным колебаниям, расположена в области 300—1600 см<sup>-1</sup> [19] (рис. 1, а). В данном диапазоне наиболее интенсивна полоса  $\nu_8$  (868 см<sup>-1</sup>), соответствующая валентным колебаниям С–С. Рядом располагаются обусловленные маятниковыми колебаниями СН<sub>3</sub> полосы  $\nu_{20}$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_{25}$  и  $\nu_{12}$  с максимумами при 1056, 1154, 1195 и 1293 см<sup>-1</sup> соответственно. Согласно [19], широкую полосу 1400—1550 см<sup>-1</sup> образуют полосы  $\nu_{11}$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_4$ , принадлежащие деформационным колебаниям СН<sub>3</sub> ( $\nu_5$  и  $\nu_{11}$ ) и СН<sub>2</sub> ( $\nu_4$ ). Однако в нашем случае, как и в работе [20], можно выделить только два максимума с частотными сдвигами 1453 ( $\nu_5$ ) и 1467 см<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ). В области низких частотных сдвигов проявляется полоса  $\nu_9$  (372 см<sup>-1</sup>), соответствующая изгибным колебаниям С–С–С. Вместе с тем самые интенсивные полосы пропана находятся в области 2850—3050 см<sup>-1</sup> (рис. 1, б). В этой части спектра расположены полосы, соответствующие симметричным валентным колебаниям СН<sub>2</sub> ( $\nu_1$ , 2971 см<sup>-1</sup>) и СН<sub>3</sub> ( $\nu_3$ , 2885 см<sup>-1</sup>), антисимметричным валентным колебаниям СН<sub>3</sub> ( $\nu_2$ , 2958 см<sup>-1</sup>), а также находящийся с ними в резонансе Ферми триплет  $2\nu_{11}:2\nu_5:2\nu_4$  с максимумами при 2911, 2929 и 2946 см<sup>-1</sup>. В области 2600—2800 см<sup>-1</sup> расположен еще один триплет с максимумами при 2661, 2737 и 2772 см<sup>-1</sup>, который, вероятнее всего, соответствует взаимодействию комбинационных мод  $\nu_4+\nu_{25}$  и  $\nu_5+\nu_{12}$  с обертоном  $2\nu_6$  (далее данные полосы упоминаются в соответствии с их частотными сдвигами).

При обработке полученных спектров КР пропана относительно узкие и хорошо выделяемые полосы аппроксимированы гауссовыми функциями для оценки изменения их положений в различных условиях. Среднеквадратическое отклонение такой аппроксимации  $\leq 0.1$  см<sup>-1</sup> позволяет определять положения полос с точностью до 0.1 см<sup>-1</sup>. С помощью данной процедуры проанализированы полосы с частотными сдвигами 868, 1154, 2661, 2737, 2771 и 2885 см<sup>-1</sup>. Необходимо отметить, что для лучшего извлечения информации о характеристиках указанных полос при обработке спектров КР смеси пропана с метаном проводилась процедура вычитания из них спектра КР чистого метана. Ввиду того что для данной смеси спектр КР метана претерпевает изменения [11], полученные в результате выполнения процедуры вычитания, спектры КР пропана имели следы сдвига полосы метана  $\nu_1$  (2917 см<sup>-1</sup>), а также уширения полосы  $\nu_3$  (3020 см<sup>-1</sup>) и изменения интенсивности полосы  $2\nu_2$  (3070 см<sup>-1</sup>). Однако эти особенности не оказывали влияния на оценку положения анализируемых полос пропана.

Согласно табл. 1, спектр КР пропана в смеси [4 % С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> + 96 % СН<sub>4</sub>], находящейся при давлении 25 атм, достаточно близок к спектру КР чистого пропана при давлении 7 атм. Однако при увеличении концентрации пропана в смеси от 4 до 28 % полосы 2737, 2771 и 2885 см<sup>-1</sup> сдвигаются в область меньших частотных сдвигов на  $\sim 0.3$  см<sup>-1</sup>. В свою очередь положения полос 868, 1154 и 2661 см<sup>-1</sup> практически не изменяются. Вероятнее всего, такое поведение полос обусловлено их принадлежностью различным типам колебаний. Аналогичные эффекты по сдвигу полос, соответствующих валентным колебаниям СН, и обертонов, находящихся с ними в резонансе Ферми, при увеличении плотно-

сти среды имели место в работах [11, 16], а пренебрежимо малое изменение положений полос, соответствующих валентным колебаниям С–С и деформационным колебаниям СН, отмечено в [9, 16].

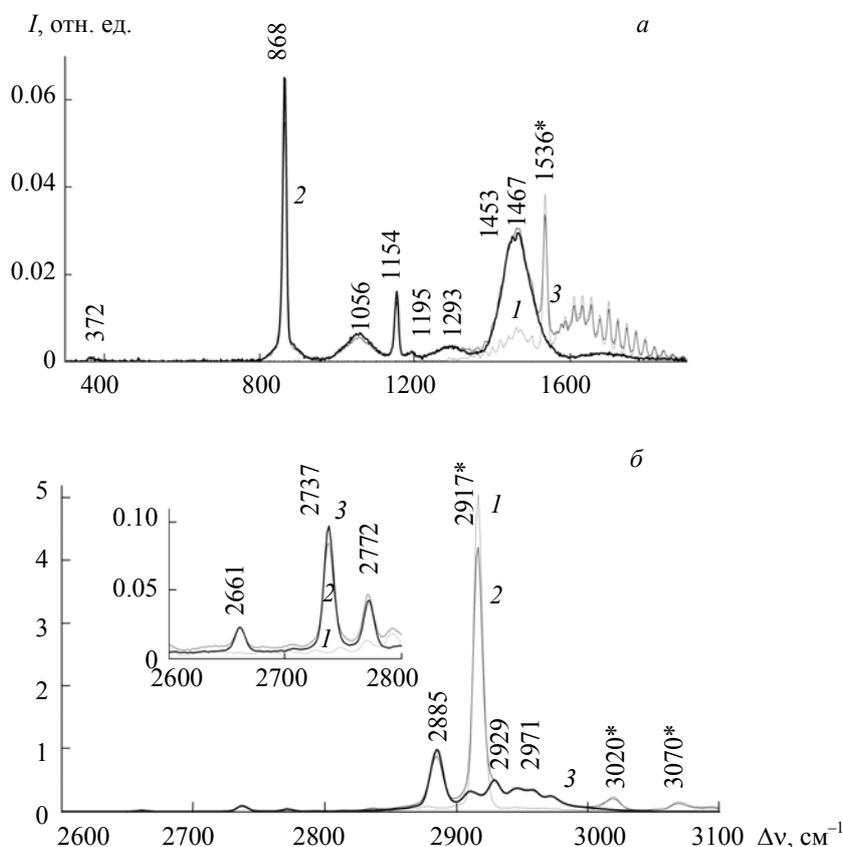


Рис. 1. Спектры КР метана (1), пропана (2) и их смеси (3) в диапазонах 300—1900 (а) и 2600—3100  $\text{cm}^{-1}$  (б); \* отмечены частотные сдвиги полос метана

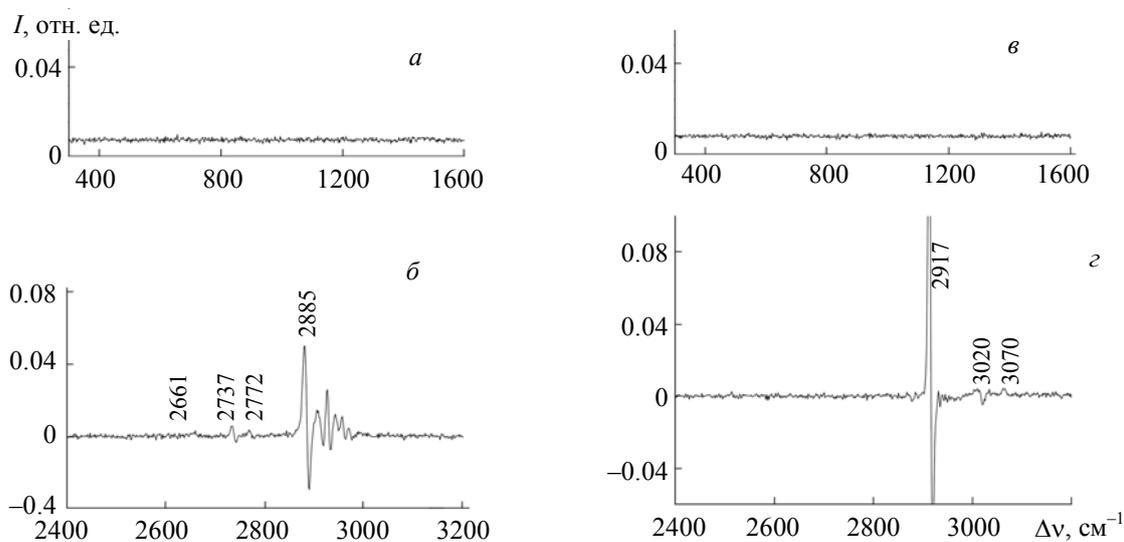
**Т а б л и ц а 1. Частотные сдвиги полос КР пропана при различных условиях**

$P$ , атм	Состав газовой среды	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$					
		867.7	1154.3	2660.8	2737.1	2771.5	2885.1
7	100 % $\text{C}_3\text{H}_8$	867.7	1154.3	2660.8	2737.1	2771.5	2885.1
25	4 % $\text{C}_3\text{H}_8$ + 96 % $\text{CH}_4$	867.7	1154.3	2660.7	2737.1	2771.5	2885.1
25	12 % $\text{C}_3\text{H}_8$ + 88 % $\text{CH}_4$	867.7	1154.2	2660.7	2737.0	2771.4	2885.0
25	28 % $\text{C}_3\text{H}_8$ + 72 % $\text{CH}_4$	867.7	1154.2	2660.7	2736.9	2771.2	2884.8

Для подтверждения этого дополнительно зарегистрирована серия спектров КР чистого пропана в диапазоне давлений 7—1 атм с шагом 1 атм и проведен анализ указанных выше полос. Согласно данным табл. 2, при понижении давления полосы 2737, 2771 и 2885  $\text{cm}^{-1}$  смещаются в область увеличения частотных сдвигов на  $\sim 0.4 \text{ cm}^{-1}$ . Изменение частотного сдвига полосы 2661  $\text{cm}^{-1}$ , хотя и имеет незначительный тренд в сторону увеличения ( $\sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ), находится в области погрешности измерений. В свою очередь изменение положений полос 868 и 1154  $\text{cm}^{-1}$  пренебрежимо мало. Таким образом, наблюдаемые тренды при изменении плотности среды такие же, как и в исследуемых смесях с метаном. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что для проведения количественного анализа состава смеси пропана в окружении метана посредством разложения спектра КР смеси на спектры КР отдельных молекул для любого компонентного состава может быть подобран оптимальный базисный спектр КР пропана, полученный при соответствующем давлении.

Т а б л и ц а 2. Частотные сдвиги полос КР пропана\* при различном давлении

$P$ , атм	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$					
7	867.7	1154.3	2660.8	2737.1	2771.5	2885.1
6	867.7	1154.3	2660.9	2737.2	2771.6	2885.2
5	867.7	1154.4	2660.9	2737.3	2771.7	2885.2
4	867.7	1154.4	2660.9	2737.4	2771.8	2885.3
3	867.7	1154.4	2660.9	2737.4	2771.8	2885.4
2	867.7	1154.4	2660.9	2737.5	2771.8	2885.4
1	867.7	1154.4	2660.9	2737.6	2771.9	2885.5

\* Состав газовой среды 100 %  $\text{C}_3\text{H}_8$ .Рис. 2. Разностные спектры КР [ $\text{C}_3\text{H}_8$  (7 атм) –  $\text{C}_3\text{H}_8$  (1 атм)] (*a*, *б*) и [ $\{4\% \text{C}_3\text{H}_8 + 96\% \text{CH}_4\}$  (25 атм) –  $\text{CH}_4$  (25 атм) –  $\text{C}_3\text{H}_8$  (7 атм)] (*в*, *г*) в диапазонах 300—1600 и 2400—3200  $\text{см}^{-1}$ 

Корректность оценки полученных данных подтверждается рис. 2, *a*, *б*, где приведена разность спектров КР пропана, зарегистрированных при давлениях 7 и 1 атм. В области 300—1600  $\text{см}^{-1}$  не происходит никаких видимых изменений, а в области 2400—3200  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются сдвиги указанных полос. Также отметим, что изменяются положения всех полос пропана в области 2850—3050  $\text{см}^{-1}$  (в сторону увеличения частотных сдвигов), при этом незначительно возрастает интенсивность триплета с максимумами 2911, 2929 и 2946  $\text{см}^{-1}$  при повышении давления. При исследовании спектров КР метана в [9, 11] отмечены аналогичные эффекты по перераспределению интенсивностей между его полосами, находящимися в резонансе Ферми. На рис. 2, *в*, *г* продемонстрирован результат вычитания из спектра КР смеси [4 %  $\text{C}_3\text{H}_8 + 96\% \text{CH}_4$ ] спектра КР пропана при давлении 7 атм и спектра КР метана при давлении 25 атм. Видно, что спектр КР пропана полностью компенсируется, а невязка определяется изменением спектра КР метана в окружении пропана, описанным в [11].

**Закключение.** Установлено, что спектральные характеристики отдельных полос спектра КР газообразного пропана изменяются в зависимости от условий, в которых находятся анализируемые молекулы. В частности, в среде метана с различной концентрацией пропана и при изменении давления имеют место сдвиги полос КР, расположенных в области 2700—3100  $\text{см}^{-1}$ , а также изменения интенсивностей полос триплета с максимумами 2911, 2929 и 2946  $\text{см}^{-1}$  по отношению к самой интенсивной полосе спектра КР пропана  $\nu_3$  (2885  $\text{см}^{-1}$ ), с которой они находятся в резонансе Ферми. В свою очередь изменение характеристик полос в области 300—1600  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям С–С и деформационным колебаниям  $\text{CH}_3$ , пренебрежимо мало. Для проведения количественного анализа состава смеси пропана в окружении метана посредством разложения ее спектра КР

на спектры КР отдельных молекул для любого компонентного состава может быть подобран оптимальный базисный спектр КР пропана при соответствующем давлении. Полученные данные полезны при проведении КР-газоанализа как природного газа, так и других топливных газов, содержащих пропан.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-60111 мол\_а\_дк).

- [1] **J. Kiefer, T. Seeger, S. Steuer, S. Schorsch, M. C. Weigl, A. Leipertz.** *Meas. Sci. Technol.*, **19**, N 8 (2008) 085408
- [2] **S. C. Eichmann, J. Kiefer, J. Benz, T. Kempf, A. Leipertz, T. Seeger.** *Meas. Sci. Technol.*, **25**, N 7 (2014) 075503
- [3] **M. Hippler.** *Anal. Chem.*, **87** (2015) 7803—7809
- [4] **M. P. Buric, K. P. Chen, J. Falk, S. D. Woodruff.** *Appl. Opt.*, **48**, N 22 (2009) 4424—4429
- [5] **М. А. Булдаков, И. И. Матросов, Б. В. Королёв, Д. В. Петров, А. А. Тихомиров.** *Журн. прикл. спектр.*, **80**, № 1 (2013) 128—132 [**M. A. Buldakov, I. I. Matrosov, B. V. Korolev, D. V. Petrov, A. A. Tikhomirov.** *J. Appl. Spectr.*, **80**, N 1 (2013) 124—128]
- [6] **D. V. Petrov, I. I. Matrosov.** *Appl. Spectrosc.*, **70**, N 10 (2016) 1770—1776
- [7] **R. Sharma, S. Poonacha, A. Bekal, S. Vartak, A. Weling, V. Tilak, C. Mitra.** *Opt. Eng.*, **55**, N 10 (2016) 104103
- [8] **T. Wlodek, S. Kuczynski, R. Smulski, K. Polanski.** *AGH Drilling, Oil, Gas*, **33**, N 3 (2016) 619—627
- [9] **D. V. Petrov.** *J. Raman Spectrosc.*, **48**, N 11 (2017) 1426—1431
- [10] **Д. В. Петров.** *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 3 (2017) 399—403 [**D. V. Petrov.** *J. Appl. Spectr.*, **84**, N 3 (2017) 420—424]
- [11] **D. V. Petrov.** *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **191** (2018) 573—578
- [12] **Д. В. Петров, И. И. Матросов, Д. О. Сединкин, А. Р. Зарипов.** *Опт. и спектр.*, **124**, № 1 (2018) 12—15 [**D. V. Petrov, I. I. Matrosov, D. O. Sedinkin, A. R. Zaripov.** *Opt. Spectr.*, **124**, N 1 (2018) 8—12]
- [13] **J. C. Seitz, J. D. Pasteris, I. M. Chou.** *Am. J. Sci.*, **293**, N 4 (1993) 297—321
- [14] **J. C. Seitz, J. D. Pasteris, I. M. Chou.** *Am. J. Sci.*, **296**, N 6 (1996) 577—600
- [15] **S. B. Hansen, R. W. Berg, E. H. Stenby.** *Appl. Spectrosc.*, **55**, N 6 (2001) 745—749
- [16] **D. V. Petrov.** *J. Raman Spectros.*, **49** (2018); doi: 10.1002/jrs.5326
- [17] **D. Kudryavtsev, A. Serovaiskii, E. Mukhina, A. Kolesnikov, B. Gasharova, V. Kutcherov, L. Dubrovinsky.** *J. Phys. Chem.*, **121**, N 32 (2017) 6004—6011
- [18] **D. V. Petrov, I. I. Matrosov, D. O. Sedinkin, A. R. Zaripov.** *Proc. SPIE*, **10466** (2017) 1046606
- [19] **T. Shimanouchi.** *Tables of Vibrational Molecular Frequencies*, National Bureau of Standards (U.S.) (1972)
- [20] **K. M. Gough, W. F. Murphy, T. Stroyer-Hansen, E. Norby Svendsen.** *J. Chem. Phys.*, **87**, N 6 (1987) 3341—3346