УДК 543.42

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПОРТАТИВНОГО КР СПЕКТРОМЕТРА, СОЕДИНЕННОГО С ПОЛЫМ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СВЕТОВОДОМ

© 2021 г. М. Н. Ханнанов^{1, *}, В. Е. Кирпичев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия

> **E-mail: kmn@issp.ac.ru* Поступила в редакцию 28.08.2020 г. После доработки 25.09.2020 г. Принята к публикации 28.10.2020 г.

Разработан метод газового экспресс-анализа, удовлетворяющий всем необходимым требованиям для определения парциального состава природного газа и производных газовых смесей, использующий портативный рамановский спектрометр с длиной волны возбуждения 532 нм, жестко соединенный с полым фотонно-кристаллическим световодом и оснащенный системой напуска газа.

DOI: 10.31857/S0367676521020149

Экспресс-анализ природного и попутного нефтяного газа является приоритетной задачей современной газоперерабатывающей промышленности. Состав углеводородного газа определяет его техническое использование и, в конечном итоге, его цену [1, 2]. Мониторинг качества газа имеет решающее значение для добычи, транспортировки и разделения углеводородных газов. Экспресс-анализ позволяет быстро реагировать на сбои в процессе, такие как загрязнение газообразного продукта, утечка газа и потеря эффективности разделения.

Анализ газовых смесей углеводородов - сложная метрологическая задача, которая обычно решается с помощью газовой хроматографии [3-5]. Для надежного определения состава типичных газовых смесей углеводородов необходимо использовать целый ряд дорогих и трудных в приготовлении калибровочных газовых смесей [6]. Кроме того, даже если аналитическая лаборатория полностью снабжена всеми необходимыми калибровочными газами, анализ реальных проб занимает много времени и требует участия квалифицированного инженера-хроматографиста. Развитие методов газового анализа с использованием КР спектрометрии позволит существенно упростить техническое обследование многокомпонентных газовых смесей, таких как природный газ, попутный нефтяной газ, имитаторы природного газа и различные синтетические газы.

Сравнимая с рамановским методом техника прямого инфракрасного (ИК) поглощения имеет то преимущество, что молекулы имеют высокие сечения ИК-поглощения, особенно для фундаментальных колебаний в среднем ИК-диапазоне (3-50 мкм). Однако ИК-спектроскопия нечувствительна к множеству симметричных молекул, таких как кислород, водород и хлор, которые имеют решающее значение для анализа природного и транспортируемого газа. Кроме того, количественный ИК-анализ многокомпонентной газовой смеси требует лабораторных условий и квалифицированного персонала. Таким образом, молекулярная спектроскопия комбинационного рассеяния света – единственный практический выбор для количественного анализа природного газа среди спектроскопических методов. Значительный прогресс во внедрении рамановской спектроскопии для анализа смесей углеводородных газов достигнут в работах [7-9]. Однако предложенные методы комбинационного рассеяния не могут применяться для экспресс-анализа in situ, поскольку для них необходимо сложное лабораторное оборудование, квалифицированный персонал и они не позволяют проводить анализ газа в полевых условиях, непосредственно на трубопроводе, распределительных станциях и в хранилищах. По этим причинам предложенные методы комбинационного рассеяния не имеют практических преимуществ по сравнению с хроматографическими методами и, кроме того, уступают по точности анализа.

Рамановские анализаторы для анализа природного газа должны соответствовать нескольким основным требованиям: портативность (легкий вес), общая надежность в суровых условиях окружающей среды, то есть возможность работы независимо от условий влажности и температуры на рабочем месте. Автоматизация методики аналитических измерений должна обеспечивать контроль качества при отсутствии высококвалифицированного персонала, а встроенный зонд должен исключать отбор проб газа. Кроме того, анализатор природного газа должен обеспечивать непрерывный онлайн-мониторинг состава газа, что означает, что частота отбора проб, измерение частичного состава, обработка данных измерений и окончательное считывание должны занимать несколько секунд или, по крайней мере, несколько минут. Согласно стандартам ISO 6974-2 и ISO 6974-3 (адаптированным как ГОСТ 31371), газовая хроматография обеспечивает относительную погрешность чуть выше 6% для большинства компонентов природного газа, присутствующих в анализируемой смеси более 0/001 мол. % [10, 11]. Современная рамановская спектрометрия превосходит этот уровень точности.

Основным недостатком рамановской спектроскопии для анализа газовой смеси является малое сечение спонтанного комбинационного рассеяния света. Этот недостаток объясняет выбор мощности лазера десятки ватт и время сбора сигнала рассеяния в десятки минут для достижения удовлетворительного сигнала для определения количественного состава природного газа [7, 8]. Такие мощные лазерные системы с большим временем сбора данных не подходят для полевых условий. В последние годы были разработаны и испытаны новые методологические подходы для смягчения этих ограничений. Простое увеличение чувствительности детектора позволяет снизить мощность возбуждающего лазера до доступных уровней (менее 1 Вт), но все же требует длительного времени сбора данных (около 10 мин) и снижает долговечность аналитической системы [12]. Чувствительность рамановской спектрометрии может быть увеличена с помощью когерентной антистоксовой рамановской спектроскопии [13] или фотоакустической спектроскопии [14, 15], но эти методы требуют использования одномодовых стабилизированных лазерных источников и чувствительны к рассогласованию. Достаточное усиление сигнала рассеяния может быть также достигнуто с помощью спектрометрии комбинационного рассеяния с усилением поверхности [16-18].

Более реалистичным и надежным подходом к повышению чувствительности рамановского газоанализатора является увеличение длины формирования сигнала рассеяния. Эффективная геометрия рассеяния света на молекулах газа может быть реализована в заполненном газом световоде с полой сердцевиной, по которому может распространяться лазерное излучение [19-22]. В отличие от другого метода усиления волокна, капилляра с металлическим покрытием, волокна с полой сердцевиной обеспечивают высокую числовую апертуру и усиление сигнала до трех порядков [22]. В волокне с полой сердцевиной длина формирования оптического сигнала ограничивается только параметрами затухания на длинах волн накачки и рассеянного излучения. Для недавно разработанных фотонно-кристаллических световодов с полой сердцевиной (НС-РСF) он может достигать 50-100 м с многообещающим увеличением сигнала по сравнению с конфигурацией однопроходного измерения в открытой ячейке, что является сущностью эффекта усиления оптоволокном рамановского рассеяния на молекулах газа.

Ранее описанные исследования с использованием HC-PCF, на коммерчески доступных КРспектрометрах Kaiser Optics, могут быть названы портативными только номинально [20]. Время экспозиции в описанных экспериментах составляло 4—15 мин, что снижает преимущества КР спектроскопии как метода экспресс-анализа.

В этой работе мы показываем, что всем требованиям для экспресс-анализа природного газа удовлетворяет газоанализатор на основе портативного рамановского спектрометра, жестко соединенного с полым гипоциклоидным фотоннокристаллическим световодом типа Kagome с основной модой, настроенной на возбуждающую длину волны лазера (532 нм), которая, в свою очередь, подключена к системе накачки газа.

Для работы были использованы следующие газы и газовые смеси: чистый аргон (>99.999% (чистота всех отдельных газов здесь и далее указывается в мольных долях); пр-во НИИ КМ, Москва, Россия); метан высокой чистоты (>99.99%; прво Московского газоперерабатывающего завода, Развилка, Россия); смеси этана (>99.95%), пропана (>99.95%), *н*-бутана (>99.95%), изобутана (>99.95%) и калибровочных газов (первая: 10.27% этана, 6.94% пропана, 1.96% изобутан, 0.97% н-бутан, 0.98% кислород, 1.94% азот, остальное – метан; второй: 12.26% этан, 7.42% пропан, 0.92% изобутан, 0.50% н-бутан, остальное – метан); пр-во Linde Gas Rus, Балашиха, Россия. Все чистые газы и вторая калибровочная газовая смесь поставлялись от производителя в баллонах объемом 40 л. Первая калибровочная газовая



Рис. 1. Рамановские спектры чистого метана (внизу) и пропана (вверху), измеренные с помощью газоанализатора (мощность возбуждения – 20 мВт, время экспозиции – 4 с). На вставке расширенный спектральный диапазон $\Delta = 670$ см⁻¹ с центрами 1600 см⁻¹ (внизу) и 3000 см⁻¹ (вверху).

смесь поступала в баллон объемом 10 л. Несколько бинарных калибровочных газовых смесей (третья: 4.34% этан, остальное – метан; четвертая: 4.34% пропан, остальное – метан; пятая: 4.91% *н*-бутана, остальное – метан; шестая: 4.34% изобутан, остальное – метан) были приготовлены гравиметрически из чистых газов на прецизионных весах LP64001 (Sartorius, Германия) в баллонах объемом 5 л, предварительно откачанных до остаточного давления 7 · 10⁻⁴ МПа. Состав всех полученных бинарных калибровочных газовых смесей подтвержден газохроматографическим (ГХ) анализом на приборе Кристалл-5000.2 (СКБ Хроматек, Йошкар-Ола, Россия). Абсолютная разница концентраций компонентов приготовленных бинарных газовых смесей, согласно к данным взвешивания и ГХ анализа, не превышала 0.1 мол. %. Первая многокомпонентная газовая смесь использовалась только для калибровки детекторов хроматографа, вторая многокомпонентная газовая смесь и все бинарные газовые смеси использовались для измерений рамановской спектрометрии. Измерения проводились на портативном раман-спектрометре R532 производства компании Раммикс. Подробная схема установки описана в [23].

Спектры были получены путем накопления рамановского сигнала в течение 4 с при мощности возбуждения 20 мВт. После продувки волокна новой пробой газа спектр измерялся в течение 40 с. Волокно продували в течение 3 мин, чтобы гарантировать полную замену предыдущего образца. После продувки была проведена серия из 6 измерений, чтобы убедиться в отсутствии изменений спектра во времени.

Газовую хроматографию проводили с использованием прибора Кристалл-5000.2 (СКБ Хроматек, Йошкар-Ола, Россия), оборудованном двойным газовым пробоотборным клапаном, одновременно вводящим отбираемый газ в колонку с цеолитом NaX ($3 \le 3 \le 3$ мм; $60/80 \le 3$), подключенную к детектору теплопроводности и колонке Науезер R ($2 \le 2 \le 3$ мм; $80/100 \le 3$), подключенной к пламенно-ионизационному детектору. Объем пробы газа — $250 \le 3$ мкл; газ-носитель — аргон высокой чистоты со скоростью течения $25 \le 3$ мл/мин. Калибровочная газовая смесь 1 использовалась для калибровки детекторов хроматографа.

Возможности рамановского газоанализатора для анализа углеводородных смесей продемонстрированы на рис. 1, где показаны характерные рамановские спектры двух чистых углеводородов, наиболее распространенных для природного газа: метана и пропана. Для количественного определения концентрации примесей необходимо исходить из интенсивностей их характерных пиков комбинационного рассеяния по сравнению с калибровочной линией газа, который всегда присутствует в анализируемых газовых смесях. Для этого мы выбрали линию метана 1530 см⁻¹ (рис. 1) [24], который преобладает или, по крайней мере, присутствует почти во всех смесях углеводородного газа. Если в анализируемой газовой смеси нет метана, линии этана или пропана могут выступать в качестве эталонных. Разные газы демонстрируют разные сечения рассеяния из-за разной поляризуемости их молекул, что следует учитывать при вычислении концентраций по спектрам комбинационного рассеяния.

Спектр комбинационного рассеяния калибровочной смеси 4.3% пропана в метане был измерен с целью создания количественной калибровки для автоматического определения парциального состава пропана в натуральном газе. Концентрация пропана в калибровочной смеси контролировалась с помощью хроматографа. Отношение интегральных интенсивностей линий метана и пропана, умноженное на отношение парциальных составов этих газов, дает отношение поперечных сечений комбинационного рассеяния для выбранных молекул.

Калибровочные смеси этан—метан, пропанметан, бутан—метан и изобутан—метан были измерены для количественного определения отношений сечений комбинационного рассеяния различных молекул компонентов газа. Для всех газовых смесей были выбраны неперекрывающиеся линии КР, что существенно упростило количественный анализ. После проведения калибровки КР спектрометра бинарными смесями на нем бы измерен спектр, имитирующий природный газ. Измеренные спектры представлены на рис. 2.

Следует отметить, что отношение "сигнал/шум" не хуже, чем полученное с использованием лабораторных рамановских установок в процессе длительного сбора сигнала при мощности возбуждающего лазера в несколько ватт [7, 25]. Более того, анализ всегда выполнялся при давлении 1 атм., что имитирует реальные условия анализа газа для многих важных приложений. Измерение высокого давления — более простая задача, поскольку интенсивность КР сигнала увеличивается пропорционально давлению. Есть много применений, в которых компоненты газа следует измерять при атмосферном давлении, например, измерение концентрации паров нефти или бензина в воздухе в хранилищах.

Важным преимуществом развитого метода является масштабируемость его чувствительности, поскольку ее можно мультипликативно увеличивать множеством различных способов. Например, выходная мощность коммерчески доступных компактных твердотельных одномодовых лазеров может быть увеличена почти на порядок по сравнению с мощностью, используемой в настоящей работе, а применение малошумящих фотодетекторов с термоэлектрическим охлаждением может улучшить отношение "сигнал/шум" на порядок. Подобные конструктивные изменения КР газоанализаторов существенно не повлияют на их габариты, но потребуют переделки оптических схем имеющихся портативных КР спектрометров, что выходит за рамки данной работы.

Газовый хроматографический анализ и независимые оценки по спектрам комбинационного рассеяния дают близкие результаты, представленные в табл. 1. Возрастающая относительная погрешность при уменьшении концентрации компонентов происходит из-за уменьшения интенсивности рамановского сигнала от соответствующих компонентов. Полученная точность хорошо согласуется с точностью сигнала, достигаемой с помощью современных лабораторных КР спектрометров, однако представленные данные комбинационного рассеяния были получены с использованием малобюджетного сверх компактного спектрометра с мощностью лазера 20 мВт и временем экспозиции 4 с.

Предел обнаружения этана и пропана можно оценить примерно в 300 ppm, что в 20 раз превышает чувствительность, которая была достигнута ранее с методом HC-PCF [26]. Предел обнаружения бутана оценивается как близкий к пределам обнаружения этана и пропана. Насколько нам из-



Рис. 2. КР спектры калибровочной газовой смеси, приближенные к составу природного газа, обсуждаемого в тексте, измеренные с помощью газоанализатора (мощность возбуждения – 20 мВт, время экспозиции – 4 с). В верхней части рисунка показана хроматограмма калиброванной газовой смеси, аппроксимирующая состав природного газа. Красные линии, сигнал FID; синие линии, сигнал TCD. Сигналы FID бутана и изобутана увеличены в 10 раз для лучшей видимости.

вестно, он был впервые оценен этим методом. Предложен способ дальнейшего повышения чувствительности метода.

Таким образом, разработана новая методика экспресс-количественного измерения состава природного газа с помощью компактного КР спектрометра размером $17 \times 12 \times 5.5$ см и массой около 1 кг. Точность анализа сопоставима с точностью газовой хроматографии, но время анализа намного короче, а результаты обрабатываются автоматически. Предлагаемая методика газового

Метод/Источник данных	Концентрации компонент в смеси, мол. %				
	метан	этан	пропан	<i>н</i> -бутан	изобутан
Сертификат производителя	Остальное	12.26 ± 0.25	7.42 ± 0.22	0.50 ± 0.05	0.92 ± 0.04
Газовая хроматография	Остальное	12.38 ± 0.33	7.57 ± 0.26	0.48 ± 0.04	0.95 ± 0.08
КР спектрометрия	Остальное	12.70 ± 0.80	7.20 ± 0.40	0.53 ± 0.09	0.88 ± 0.10

Таблица 1. Сравнение результатов анализа, проведенного разными методами

анализа наиболее перспективна как новый экспресс-метод количественного контроля состава природного газа и производных смесей. Данная работа открывает возможность для создания автоматизированных КР программно-аппаратных комплексов для контроля качества газа при атмосферном и высоком давлении, а также для мониторинга процессов разделения и переработки газа.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИФТТ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ASTM D7164-10(2015). Standard practice for online/at-line heating value determination of gaseous fuels by gas chromatography. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- Dörr H., Koturbash T., Kutcherov V. // Meas. Sci. Technol. 2019. V. 30. No 2. Art. No 022001.
- Hilaire F., Basset E., Bayard R. et al. // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1524. P. 222.
- 4. ASTM D1945-14. Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography. West Conshohocken: ASTM International, 2014.
- 5. ASTM D1946-90(2015)e1. Standard practice for analysis of reformed gas by gas chromatography. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- *Rhoderick G.C.* // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1017. No 1–2. P. 131.
- Gao Y., Dai L.-K., Zhu H.-D. et al. // Chin. J. Anal. Chem. 2019. V. 47. No 1. P. 67.
- Buldakov M.A., Korolkov V.A., Matrosov I.I. et al. // J. Opt. Technol. 2013. V. 80. No 7. P. 426.
- Hansen S.B., Berg R.W., Stenby E.H. // Appl. Spectrosc. 2001. V. 55. No 1. P. 55.
- 10. GOST 31371.2-2008 (ISO 6974-2:2001). Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 2. Measuring-system characteristics and statistics for processing of data.

- GOST 31371.3-2008 (ISO 6974-3:2001). Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 3. Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to c[8] using two packed columns.
- Zhao Y., Yamaguchi Y., Liu C. et al. // Appl. Spectrosc. 2018. V. 72. No 2. P. 280.
- Shutov A., Pestov D., Altangerel N. et al. // Appl. Sci. 2017. V. 7. No 7. P. 705.
- Spencer C.L., Watson V., Hippler M. // Analyst. 2012. V. 137. No 6. P. 1384.
- Lin C., Liao Y., Fang F. // Appl. Spectrosc. 2019. V. 73. No 11. P. 1327.
- Wachter E.A., Storey J.M.E., Sharp S.L. et al. // Appl. Spectrosc. 1995. V. 49. No 2. P. 193.
- Mosier-Boss P.A., Lieberman S.H. // Appl. Spectrosc. 2000. V. 54. No 8. P. 1126.
- Gu B., Tio J., Wang W. et al. // Appl. Spectrosc. 2004. V. 58. No 6. P. 741.
- 19. *Ghenuche P., Rammler S., Joly N.Y. et al.* // Opt. Lett. 2012. V. 37. № 21. P. 4371.
- Khetani A., Riordon J., Tiwari V. et al. // Opt. Expr. 2013. V. 21. No 10. P. 12340.
- 21. *Naji M., Khetani A., Lagali N. et al.* // Proc. SPIE 2008. V. 6865. Art. No 68650E.
- 22. *Knebl A., Yan D., Popp J., Frosch T. //* Anal. Chem. 2018. V. 103. P. 230.
- 23. Ваньков А.Б., Губарев С.И., Кирпичев В.Е. и др. // Прикл. физ. 2019. No 4. С. 87.
- 24. Jourdanneau E., Chaussard F., Saint-Loup R. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 233. No 2. P. 219.
- 25. *Petrov D.V., Matrosov I.I.* // Appl. Spectrosc. 2016. V. 70. No 10. P. 1770.
- 26. Buric M.P., Chen K.P., Falk J., Woodruff S.D. // Appl. Opt. 2008. V. 47. No 23. P. 4255.

Express analysis of natural gas and gas mixtures using a portable Raman spectrometer connected to a hollow photonic crystal light guide

M. N. Khannanov^{*a*, *}, V. E. Kirpichev^{*a*}

^aInstitute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia *e-mail: kmn@issp.ac.ru

We have developed a gas express analysis method that meets all the necessary requirements for determining the partial composition of natural gas and derivatives of gas mixtures using a portable Raman spectrometer with an excitation wavelength of 532 nm, rigidly connected to a hollow photonic crystal fiber and equipped with a gas inlet system.