

ОСОБЕННОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ МЕТАНА В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНОЙ МОДУЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю.П. МАЧЕХИН, С.М. КУХТИН

В работе впервые предложен метод модуляционной лазерной спектроскопии для обнаружения метана в воде. Были рассмотрены вопросы, касающиеся растворимости метана, межмолекулярного взаимодействия, а также возможных изменений в спектре поглощения метана.

Ключевые слова: спектроскопия, лазер, модуляция, метан, вода, спектр, обнаружение.

ВВЕДЕНИЕ

Спектральные методы измерения концентрации газов получили широкое распространение в промышленных датчиках и научном оборудовании. Использование оптической абсорбционной спектроскопии в этих устройствах позволяет получать довольно высокую чувствительность с возможностью непрерывного контроля в режиме реального времени [1, 2].

Тем не менее, практические потребности обнаружения и измерения концентрации метана не ограничиваются применением сугубо в атмосферных условиях. С развитием нефтегазовой отрасли и увеличивающимся интересом к подводным запасам газообразного метана и метангидратов, а также экологическими исследованиями морей, растет потребность в эффективных методах обнаружения легких углеводородов растворенных в воде. Использование спектральных методов в подводных условиях существенно отличается от атмосферных. К этим условиям, прежде всего, следует отнести высокий уровень поглощения воды в инфракрасной области и возможное межмолекулярное взаимодействие между метаном и водой, влияющее на сдвиг и уширение линий поглощения метана. Несмотря на преимущества, классическая абсорбционная поглощательная спектроскопия с использованием ламповых источников излучения с непрерывным спектром излучения не может быть применена по причине низкой интенсивности излучения. Лазерные спектральные методы, в отличие от классической абсорбционной спектроскопии, имеют более чем достаточную интенсивность для обнаружения узких линий поглощения метана, которые при нормальных условиях не превышают нескольких ГГц на полуширине, но не могут быть использованы в широком диапазоне длин волн. Так, для DFB полупроводниковых лазеров эффективная перестройка не превышает -1-1,5 нм от рабочей длины волны. Это наиболее важный показатель в случае большого сдвига линий поглощения.

В настоящее время среди наиболее распространенных методик обнаружения метана в водной среде можно выделить спектроскопию комбинационного рассеяния и поглощательную адсорбционную спектроскопию. Эти методики довольно сложные в применении и имеют существенные характерные недостатки [3, 4].

Нами впервые предлагается метод модуляционной лазерной спектроскопии для обнаружения метана в воде. Он эффективен для обнаружения малых концентраций газа в атмосферных условиях, но внедрение этого метода для проведения измерений в воде требует изучения особенностей спектра поглощения метана и выбор наиболее подходящих линий поглощения.

В статье приводятся теоретические исследования поглощательного спектра молекулы, молекулярное взаимодействие молекул метана и воды и влияние этих факторов на поведение спектра.

1. МЕТОД ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для обнаружения метана в воде мы намерены использовать метод частотно-модулированной лазерной спектроскопии.

Этот метод существует довольно давно. Он широко использовался в СВЧ спектроскопии. С появлением лазерных источников, он был внедрен для оптической поглощательной лазерной спектроскопии.

Суть метода заключается в частотной модуляции монохроматического излучения [5]. В случае, когда частота излучения лазера совпадает с линией поглощения исследуемого вещества и ширина линии поглощения значительно превышает ширину линии излучения лазера, можно благодаря модуляции «просканировать» линию поглощения. Так, частота генерации лазера ω , модулируется частотой Ω , что приводит к периодическому изменению частоты генерации в интервале $\omega \pm \Delta\omega$. При прохождении лазерного излучения сквозь поглощающую среду фиксируется разница в интенсивности оптического сигнала $I(\omega) - I(\omega \pm \Delta\omega)$ на фазовом детекторе, настроенном на модуляционную частоту Ω (см. рис. 1).

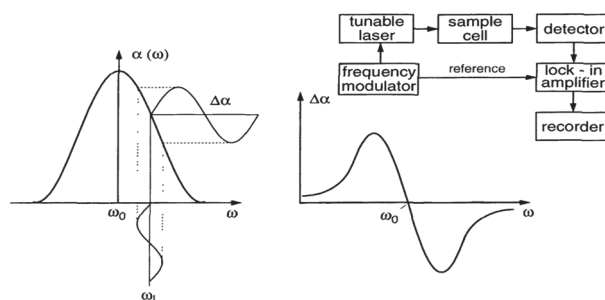


Рис. 1. Принцип частотной модуляции

Электрический сигнал, получаемый с фотодетектора, будет иметь гармоники частотной модуляции. Обычно при анализе линий поглощения газов используется не более трех гармоник частотной модуляции. По третьей гармонике производится настройка на максимум линии поглощения, которая обращается в нуль в этой точке, а величина второй используется для оценки концентрации поглощающей среды. Чувствительность этого метода зависит от девиации частоты лазерного излучения.

2. ПОГЛОЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ И НАИБОЛЕЕ ПОДХОДЯЩИЕ ЛИНИИ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ЧМЛС

Поглощательный спектр любой молекулы (простой, состоящей из 2-х атомов или сложной, состоящей из 3-х и более атомов) очень сложный. В нем присутствуют три составляющие, связанные с движением электронов, колебаниями атомов в молекуле и вращением молекулы.

Полную энергию молекулы можно представить в виде:

$$E = E_{\text{эл.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{вр.}} + E_{\text{эл.+кол.}} + \dots + E_{\text{эл.+вр.}} + E_{\text{кол.+вр.}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{эл.}}$, $E_{\text{кол.}}$, $E_{\text{вр.}}$ — энергия электронных, колебательных и вращательных переходов, $E_{\text{эл.+кол.}}$, $E_{\text{эл.+вр.}}$, $E_{\text{кол.+вр.}}$ — энергия смешанных переходов разного типа.

По уровню энергии основные переходы распределяются следующим образом:

$$E_{\text{эл.}} \gg E_{\text{кол.}} \gg E_{\text{вр.}} \quad (2)$$

Причем, изменение электронной энергии сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому, в спектре появляются отдельные вращательные и колебательные полосы, принадлежащие отдельным значениям энергии $\Delta E_{\text{эл.}}$. Аналогичным образом, изменение колебательной энергии приводит к изменению вращательной.

Исходя из этого, молекулы могут обладать очень большим количеством отдельных линий поглощения. На рис. 2 представлен типичный поглощательный спектр молекулы.

3. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА

Молекула метана состоит из атома углерода и четырех атомов водорода и имеет 3N-6 степеней свободы, как нелинейная молекула. Это дает 9 фундаментальных частот осциллятора, но с учетом отбора по симметрии [6], молекула метана имеет только четыре фундаментальные линии поглощения вибрационных переходов с частотами $\nu_1=3025,5 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=1582 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3=3156,8 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4=1367,4 \text{ см}^{-1}$. По характеру действия ν_1 и ν_3 — валентные вибрационные переходы, связанные с изменением длины C-H связи, а ν_2 и ν_4 — дефор-

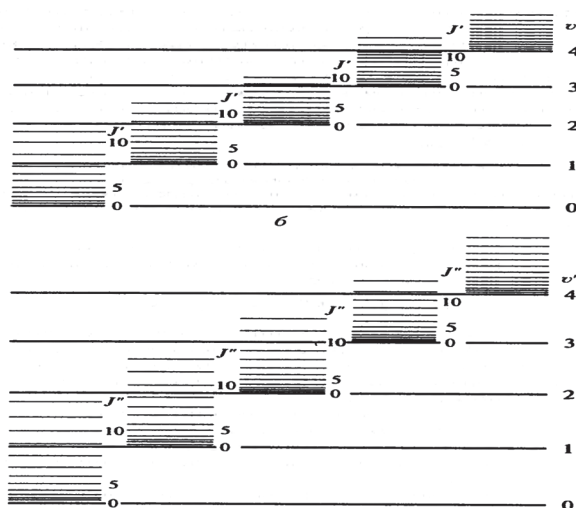


Рис. 2. Энергетический спектр поглощения молекулы

мационные переходы, сопровождаемые изменением угла H-C-H. По уровню энергии валентные переходы значительно превышают деформационные и являются наиболее энергозатратными, не учитывая электронных переходов. Действительно, согласно экспериментальным данным, сдвиг частот поглощения углеводородов, вызванный изменением C-H связи незначителен, как при увеличении давления, так и при присоединении атома к молекуле.

Для приближенной оценки частоты поглощения молекулы можно воспользоваться уравнением для нахождения частоты гармонического осциллятора из классической механики.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}, \quad (3)$$

где k — атомная постоянная, характеризующая упругость осциллятора, а $M = M_a + M_b$ — составная масса.

Из формулы (3) видно, что частота колебаний будет зависеть от атомной постоянной, которая будет разной для разного типа колебаний. Для метана соотношение атомных постоянных валентных и деформационных колебаний будет приблизительно равно $k_{\text{вал.}}/k_{\text{диф.}} \approx 12$.

Используя квантово-механический подход, энергию осциллятора можно записать в виде:

$$E_v = h\nu(n + \frac{1}{2}), \quad (4)$$

где n — колебательное квантовое число ($n=0,1,2,3,\dots$) с минимальной энергией $E_v = h\nu/2$.

С учетом формулы (3) получаем равноудаленные колебательные уровни энергии с частотами, равными:

$$\nu = \frac{E_{v+1} - E_v}{h}. \quad (5)$$

Для колебательных переходов гармонического осциллятора существует правило отбора, согласно которому возможны переходы толь-

ко на следующий уровень энергии с разницей квантовых чисел $\Delta n = \pm 1$ и запрещены переходы с $\Delta n > 1$. Из этого следует, что для каждого типа гармонических колебаний может существовать лишь одна фундаментальная частота. Тем не менее, вибрационные колебания молекул обладают определенной степенью ангармоничности, которая зависит от величины колебательной энергии приходящейся на каждый тип фундаментальных колебаний

С учетом ангармоничности общая энергия колебательных переходов молекулы будет иметь вид:

$$E_{n_1, n_2, n_3, \dots} = \sum_i v_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) + \dots + \sum_{ik (k \geq i)} d_{ik} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \left(n_k + \frac{1}{2} \right). \quad (6)$$

Тут d_{ik} характеризует ангармоничность каждого колебания, а часть $d_{ik} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \left(n_k + \frac{1}{2} \right)$ характеризует взаимное влияние нормальных колебаний друг на друга. Ангармоничность будет приводить не только к изменениям частот нормальных колебаний, но также к неразделимости этих колебаний между собой.

Нулевая энергия осциллятора будет равна:

$$E_0 = \sum_i \frac{1}{2} v_i + \sum_{ik (k \geq i)} \frac{1}{4} d_{ik}. \quad (7)$$

А переход $0 \rightarrow v_i$

$$\dot{v}_i = v_i + 2d_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} d_{ij} \quad (8)$$

тут d_{ii} — коэффициент ангармоничности колебания, d_{ij} — коэффициенты, характеризующие связь между разными колебаниями вызванными ангармоничностью.

С учетом формулы (8), частоты основных фундаментальных колебаний молекулы метана можно представить в виде.

$$\begin{cases} \dot{v}_1 = v_1 + 2d_{11} + \frac{1}{2}d_{12} + \frac{1}{2}d_{13} + \frac{1}{2}d_{14} \\ \dot{v}_2 = v_2 + 2d_{22} + \frac{1}{2}d_{12} + \frac{1}{2}d_{23} + \frac{1}{2}d_{24} \\ \dot{v}_3 = v_3 + 2d_{33} + \frac{1}{2}d_{13} + \frac{1}{2}d_{32} + \frac{1}{2}d_{34} \\ \dot{v}_4 = v_4 + 2d_{44} + \frac{1}{2}d_{14} + \frac{1}{2}d_{42} + \frac{1}{2}d_{43} \end{cases} \quad (9)$$

Как следствие ангармоничности, правило отбора в выражении (4) теряет смысл и для колебательной системы становятся возможными переходы с $\Delta n > 1$. Это приводит к появлению обертонов и составных частот, при изменении квантовых чисел для нескольких колебаний. Также следует отметить, что обертоны будут иметь несколько меньшие частоты относительно суммы нормальных переходов с $\Delta n = \pm 1$.

4. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Для молекулы метана, относящейся к группе симметрии T_d , моменты инерции по трем перпендикулярным осям будут одинаковы, поэтому ее можно рассматривать в качестве «сферического волчка». Вращательную энергию молекулы типа «сферического волчка» можно представить в виде:

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{M_{px}^2}{I_x} + \frac{M_{py}^2}{I_y} + \frac{M_{pz}^2}{I_z} \right), \quad (10)$$

где M_{px}, M_{py}, M_{pz} — составляющие механического момента по главным осям симметрии, I_x, I_y, I_z — моменты инерции по этим осям.

Поскольку компоненты моментов инерции у молекулы метана одинаковые, то энергию можно выразить, как:

$$E = \frac{M_p^2}{2I}. \quad (11)$$

Учитывая, что $M_p^2 = h^2 J(J+1)$, $J=0,1,2,3,\dots$, гармоническая вращательная энергия осциллятора будет равна

$$E_J = \frac{h^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (12)$$

где $B = \frac{h^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$, $J=0,1,2,3,\dots$

Интенсивность линий поглощения будет зависеть от заселенности энергетических уровней относительно нулевого уровня

$$\frac{n_J}{n_0} = (2J+1)^2 \exp \left(-\frac{BJ(J+1)}{KT} \right). \quad (13)$$

Также следует отметить изменение расстояния между атомами в молекуле, как следствие влияния центробежной силы при ее вращении. Поэтому вращательная энергия молекулы метана может быть представлена в виде:

$$E_J = BJ(J+1) - D(J(J+1))^2, \quad (14)$$

где D — коэффициент, связанный с центробежным растяжением молекулы

Переходы между колебательными уровнями в молекуле метана будут также сопровождаться изменениями колебательной энергии:

$$E'' = E_n + \{ B'' J'' (J''+1) - D'' (J'' (J''+1))^2 \} \quad (15)$$

$$E' = E_n + \{ B' J' (J'+1) - D' (J' (J'+1))^2 \},$$

где $J'=0,1,2,3,\dots$, $J''=-0,1,-2,-3,\dots$

Энергии E'' и E' отвечают верхним и нижним уровням относительно сугубо колебательного перехода, поэтому в полосе поглощения будут три ветки P, Q, R , (рис. 3), которые относятся к вращательным и колебательно-вращательным переходам.

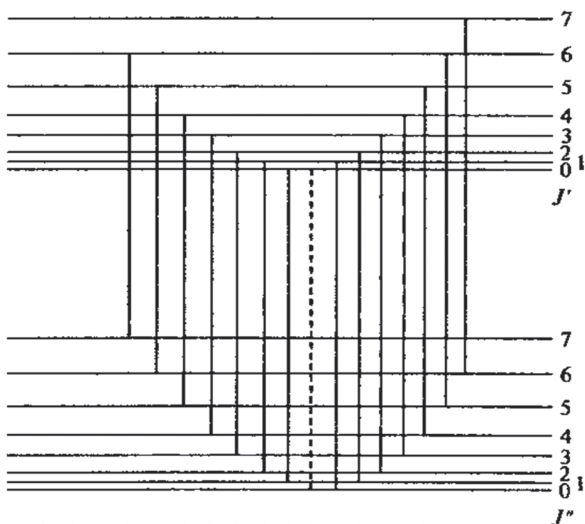


Рис. 3. Энергетическая диаграмма вращательно-колебательного спектра молекулы

5. НАИБОЛЕЕ ПОДХОДЯЩИЕ ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАНА ДЛЯ МЕТОДА ЧМЛС

Использование оптических методов в воде требует учета определенных особенностей. Во-первых, вода имеет достаточно большой уровень поглощения в инфракрасной области. Причем, коэффициент поглощения воды существенно возрастает при увеличении длины волны излучения. Для дальней ИК области он может составлять десятки и сотни см^{-1} . Наименьшее поглощение оптического сигнала наблюдается в видимой и ультрафиолетовой области на уровне 0,025–0,035 см^{-1} . Тем не менее, при спектроскопических измерениях в природных условиях следует также учитывать сильное поглощение органическими соединениями именно в ближней ИК области, которое может существенно меняться от типа вод [7]. По этой причине ближняя инфракрасная область очень привлекательна с точки зрения практических измерений. Во-вторых, необходимо учитывать поглощение оптического волокна, по которому планируется передача оптических сигналов в воде. Наиболее используемые в телекоммуникационной отрасли 2-е и 3-е окна прозрачности кварцевого оптического волокна лежат в области некоторых полос поглощения метана, а именно, составной частоты $\nu_2 + 2\nu_3$ с центром на 1,31 мкм и второго обертона фундаментального колебательного перехода $2\nu_3$ с центром возле 1,65 мкм. С точки зрения интенсивности поглощающих полос, более подходящей является полоса $2\nu_3$, поскольку, практически на порядок величины превышает $\nu_2 + 2\nu_3$ (см. рис. 4).

Исходя из приведенного выше, для задач обнаружения метана в воде, нами был выбран второй обертон фундаментального колебания $2\nu_3$ на 6050 см^{-1} .

Эта полоса имеет достаточно большое количество линий поглощения в 3-х ветках P, Q, R, природа появления которых описана выше для

колебательно-вращательных переходов типа «сферического волчка». Ветка Q полосы $2\nu_3$ привлекательна для использования, учитывая, что она отвечает сугубо колебательному переходу, довольно трудного для воздействия со стороны внешних факторов. Тем не менее, линии Q ветки, благодаря малой дисперсии, довольно близко расположены друг к другу. Это может приводить к их перекрытию и невозможностью спектрального разделения. Поэтому, наиболее подходящей является именно R ветка, линии которой имеют наибольший уровень поглощения и могут быть легко спектрально разделены, даже при наличии уширения. По интенсивности поглощения наибольшим уровнем обладают линии R3–R8 (см. рис. 5).

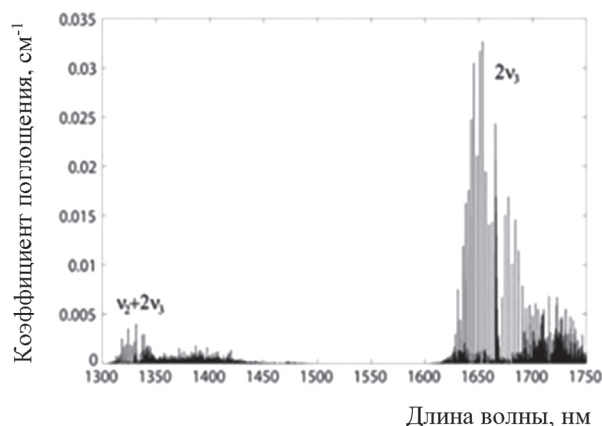


Рис. 4. Полосы поглощения метана на длинах волн 1,31 и 1,65 мкм

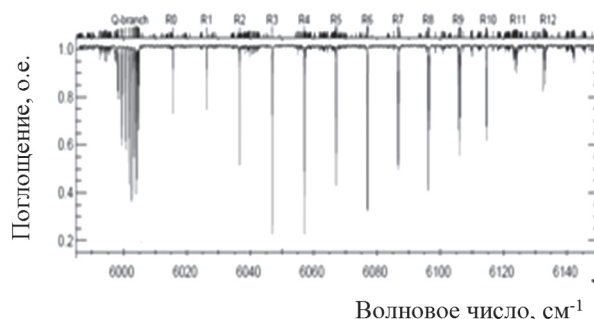


Рис. 5. R ветка полосы $2\nu_3$.

Эти линии наиболее подходящие, учитывая их интенсивность, факторы, связанные с поглощением воды и оптического волокна, а также с возможными сдвигами частот линий поглощения.

Также, в работе нами было проведено экспериментальное измерение коэффициента затухания в воде на длине волны 1,55 мкм, что довольно близко к полосе $2\nu_3$. Коэффициент поглощения составил $k=5,5 \text{ см}^{-1}$. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 6.

Коэффициент поглощения воды на этой длине волны будет несколько меньше по причине отсутствия учета отражения на границе стекла с водой и рассеяния в воде. Оба эти фактора приводят к ослаблению оптического сигнала не более чем на 10%.

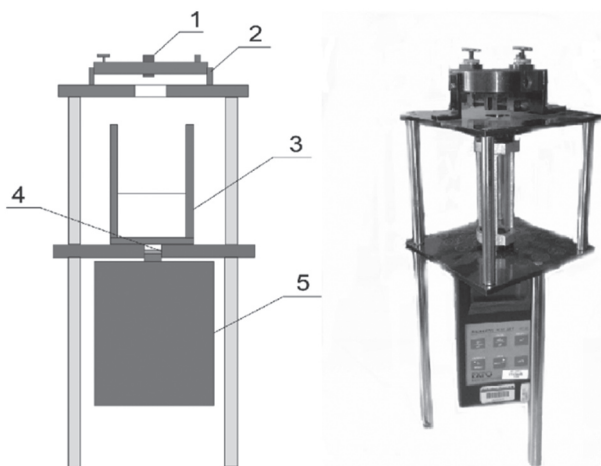


Рис. 6. Схема экспериментальной установки для измерения затухания оптического сигнала в воде: 1 — коллиматор Thorlabs 260с-FC; 2 — юстировочный узел; 3 — кювета; 4 — светофильтр; 5 — оптический тестер EXFO FOT-90

Измерения показали, что использование метода частотно-модулированной лазерной спектроскопии в подводных условиях возможно. При использовании мощных лазерных источников от 10 до 30 мВт, можно задействовать оптические ячейки с длиной оптического пути до 10 мм.

Также следует учитывать большое давление на глубинах более 600 м. Такие условия не позволяют использовать обычные оптические элементы. По этой причине нами был разработан новаторский эллипсоидальный датчик, способный эффективно функционировать при очень высоких давлениях [8].

6. РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАНА В ВОДЕ И ОЖИДАЕМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ МЕТОДОМ ЧМЛС

С увеличением глубины (давления) растворимость метана в воде будет возрастать.

Также, в отличие от некоторых веществ, таких, как NaCl, растворимость метана будет нелинейно уменьшаться с увеличением температуры. Наличие NaCl и других растворенных веществ и электролитов также будет существенно влиять на растворимость метана. Согласно закону Сечина [9], влияние концентрации электролита на растворимость газа в растворе имеет вид:

$$\ln \frac{S}{S_0} = KC, \quad (16)$$

тут S_0 — растворимость газа в воде, S — растворимость газа в растворе электролита, K — эмпирическая постоянная, зависящая от газа, электролита и температуры, C — концентрация газа.

Раствор NaCl вносит существенное влияние, причем наблюдается сильная зависимость от температуры. Ссылаясь на данные исследований [10], при высоких температурах наблюдается постоянный максимальный уровень растворимости 10^{-4} моль/кг. Тем не менее, при более низких температурах, близких к комнатной, наличие соли

вносит существенное влияние и при концентрациях $m_{\text{NaCl}} > 6$ моль/кг температурную зависимость можно не учитывать.

Для пресной воды на глубинах до 1000 м растворимость метана составляет порядка 0,3 моль/кг. Соленость Черного моря в глубоководных слоях составляет 22-22,5 промилле, что в эквиваленте количества вещества 0,375 моль/л воды. Поэтому для морской воды растворимость метана уменьшится всего на несколько процентов по сравнению с пресной.

Такие концентрации метана более чем достаточны для эффективного обнаружения методом частотно-модулированной лазерной спектроскопии.

7. ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ЛИНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАНА

Доступно ограниченное число работ, в которых проводились спектральные исследования метана растворенного в воде. Это, прежде всего, связано со сложностями работы, поскольку поглощение воды в ближнем ИК диапазоне значительно превышает поглощение метана. Присутствуют работы по ИК спектроскопии клатратных соединений метана с водой при экстремально низких температурах [11, 12]. Они дают неоднозначные результаты по уширению линий поглощения метана на длинах волн в районе 1,65 мкм, но следует принять во внимание, что подобные исследования проводились при экстремально низких температурах, составляющих единицы и десятки К. Также присутствуют работы по изучению спектров комбинационного рассеяния метана растворенного в воде и в составе метангидратных соединений. В работе [13] проводились исследования растворенного метана и метангидратных соединений при нормальных температурах и давлениях до 7 Мпа. Величина смещения линий поглощения составила порядка 12 см^{-1} для спектра газообразного метана и в составе метангидратного соединения (см. рис 7).

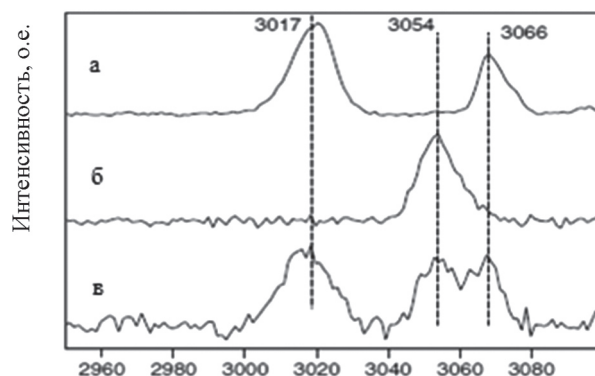


Рис. 7. Спектр КР метана в газовом состоянии и в составе метангидратного соединения

Существуют работы по изучению ИК спектров поглощения метангидратных соединений при комнатных температурах. В своей работе D.D Klug проводил измерения сдвига вибрацион-

ного пика метана в метангидрате на 3050 см^{-1} [14]. На рис. 8 изображено изменение частоты пика поглощения, как функция от давления. Согласно полученным данным, смещение вибрационного перехода проходит в область более высоких частот с увеличением давления. Величина смещения не большая и приблизительно равна 10 см^{-1} при изменении давления на 1 ГПа, что составляет $1,2\text{ см}^{-1}$ на 10^3 атм . Приведенные данные будут также справедливы и для второго обертона фундаментального вибрационного колебания молекулы метана на длине волны $1,65\text{ мкм}$, учитывая одинаковую природу обоих переходов.

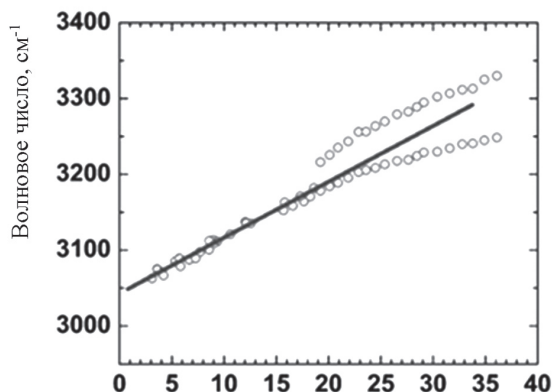


Рис. 8. Зависимость частоты колебательного пика метана в метангидрате от давления

В исследованном образце между молекулами метана и воды во льде VII структуры наблюдалась сильная связь. В спектре поглощения появлялись пики, относящиеся к О-Н связи между метаном и водой. Учитывая, что наиболее сильным взаимодействием между молекулами метана и воды обладает именно водородная связь, то можно утверждать, что в жидком состоянии она будет проявляться очень слабо и существенна только для метангидратных соединений.

Действительно, принимая во внимание структуру молекулы воды, она имеет довольно большую полярность и способна образовывать структуры благодаря О-Н связи. Прежде всего, это проявляется в появлении кластеров в жидком состоянии. Учитывая, что О-Н связь является наиболее существенным фактором, влияющим на колебательно-вращательные переходы молекулы метана, то можно утверждать, что сильного влияния вода на растворенный метан иметь не будет. Последнее также связано с межмолекулярными расстояниями и подвижностью метана в воде. В метангидратах метан находится в середине клатратной клетки со средним размером порядка $3\text{--}5\text{ \AA}$ в зависимости от ее типа. С увеличением давления длина О-Н связи между молекулами воды будет уменьшаться (между молекулами метана и воды), что также будет влиять на сдвиг линий поглощения и появления новых пиков.

Что касается жидкого состояния, то влияние будет значительно меньшим, поскольку межмолекулярное взаимодействие будет довольно слабым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лазерная модуляционная спектроскопия является перспективной методикой измерения концентрации растворенного метана в воде. Согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям, максимальные уровни растворимости метана в воде будут составлять порядка $0,3\text{ моль/л}$, чего достаточно для эффективно обнаружения при помощи этого метода. Наиболее подходящие линии поглощения — R3-R8 полосы $2\nu_3$ с точки зрения ограничивающих факторов, относящихся к особенностям обнаружения газа растворенного в воде. Эти линии перекрывают до 40 см^{-1} спектра, что с возможностью тепловой перестройки лазера на $5\text{--}8\text{ см}^{-1}$ дает необходимый запас при возможных сдвигах линий поглощения. Что касается особенностей изменений в спектре поглощения, то согласно экспериментальным данным, сдвиги линий поглощения не существенны для связанного метана в метангидратных соединениях. Для метана, растворенного в воде, мы ожидаем меньших значений сдвига.

Уширение линий поглощения будет зависеть от давления, хотя оценивать величину уширения согласно теории для газов не представляется корректным. Величина уширения линий будет влиять на чувствительность метода и выбор оптимальной частоты девиации лазерного источника для компенсации этого негативного фактора.

Литература

- [1] Iseki T., Tai H. and Kimura K. Portable remote methane sensor using a tunable diode laser // Meas. Sci. Technol. 2000. Vol. 11. pp. 594–602.
- [2] D. T. Cassidy and J. Reid. High-sensitivity detection of trace gases using sweep integration and tunable diode lasers // Applied optics. 1982. Vol. 21, Issue pp. 2527–2530.
- [3] Hart S. J. and Lamontague R. A. Fiber Optic Raman Spectroscopy for Detection of Methane Hydrates and Related Species // U.S. Naval Research Laboratory Report. 2001
- [4] Voght F., Peddington N., Mizakoff B. Mid-Infrared Spectroscopic Sensors for In-Situ Monitoring of Methane Dissolved in Sea Water // Offshore technology conference. 2003. 7p.
- [5] Demtroder W. Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003, 986 p.
- [6] Ильяшкевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2, М: Эдиториал УРСС, 2001, 896 с.
- [7] Иванов А.П. Физические основы гидрооптики, Минск: Наука и техника, 1975, 498 с.
- [8] Machekhin Yu.P., Kukhtin S.M., Bashchenko S.M. and Negriko A.M. Principle of remote control over the presence of dissolved gases in water media // Physical Oceanography 2010, Volume 20, №4, pp. 308–316.
- [9] Куреев В.А. Курс физической химии. М: Химия, 1975, 775 с.
- [10] Duan Z., Mao S. A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar // Geochimica and Cosmochimica Acta. 2006. Vol. 70, pp. 3369–3386

- [11] Dartois E., Deboffle D., and Bouzit M. Methane clathrate hydrate infrared spectrum II. Near-infrared overtones, combination modes and cages assignments // *Astronomy&Astrophysics*, 2010, 6p.
- [12] Bernstein M.P., Cruikshank Da.P., Sandford S.A. Near-infrared spectra of laboratory H₂O–CH₄ ice mixtures // *Icarus*, № 181, 2006, pp 302–308
- [13] Hester K.C., Dunk R.M., White S.N., Brewer P.G., Peltzer E.T. and Sloan E.D., Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, №71, 2007, pp. 2947–12959
- [14] Klug D.D., Tse J.S, Liu Z., Hemley R.J. Hydrogen-bond dynamics and Fermi resonance in high-pressure methane filled ice // *The Journal of Chemical Physics*, № 125, 2006, 6p

Поступила в редколлегию 19.09.2011

Мачехин Юрий Павлович, доктор технических наук, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, заслуженный метролог Украины, академик Академии наук прикладной радиоэлектроники, заведующий кафедрой ФОЭТ ХНУРЭ. Область научных интересов: лазерная измерительная техника и оптоэлектронные приборы.



Кухтин Сергей Михайлович, аспирант кафедры ФОЭТ ХНУРЭ. Область научных интересов: оптика, лазеры, спектроскопия.

УДК 621.375.826: 543.272.3

Особливості детектування метану у воді з застосуванням лазерної модуляційної спектроскопії / Ю.П. Мачехін, С.М. Кухтин // Прикладна радіоелектроніка: наук.-техн. журнал. — 2011. Том 10. № 3. — С. 347-353.

У роботі уперше запропоновано метод модуляційної лазерної спектроскопії для детектування і виміру концентрації метану розчиненого у воді. Були розглянуті питання, що стосуються особливостей застосування цього методу у підводних умовах, розчинності метану у воді, міжмолекулярній взаємодії, а також можливим змінам у спектрі поглинання метану у розчині.

Ключові слова: спектроскопія, лазер, модуляція, метан, вода, спектр, детектування.

Іл. 8. Бібліогр.: 14 найм.

УДК 621.375.826: 543.272.3

Features of detecting methane that is dissolved in water by means of laser modulation spectroscopy / Machekhin Yu.P., Kukhtin S.M. // *Applied Radio Electronics: Sci. Journ.* — 2011. Vol. 10. № 3. — P. 347-353.

The paper, for the first time, suggests the method of modulation laser spectroscopy for detection and concentration measurements of methane dissolved in water. Issues are reviewed which relate to implementation of this method for underwater conditions, solubility of methane in water, intermolecular interactions and possible changes in an absorption spectrum of methane in a solution.

Keywords: spectroscopy, laser, modulation, methane, water, spectrum, detection.

Fig. 8. Ref.: 14 items.