

УДК 543.27.07:504.3.064.2

Развитие и аппаратурная реализация УФ абсорбционных методов газоанализа для экологического мониторинга атмосферы

П.П. Гейко^{1,2}, В.А. Корольков¹, В.В. Татур^{1*}

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 20.10.2021 г.

В работе описаны разрабатываемые с 1990-х гг. в ИМКЭС СО РАН стационарные нелазерные газоанализаторы, действие которых основано на классическом методе дифференциального поглощения, для непрерывного измерения содержания окислов азота и серы в дымовых газах теплоэлектростанций, сжигающих природный газ, уголь и мазут. Эксплуатация газоанализаторов на российских теплоэлектростанциях показала их высокую чувствительность, надежность и простоту обслуживания. На основе метода дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии с использованием УФ-светодиодов создан макет портативного энергонезависимого газоанализатора, который является эффективным средством для одновременных трассовых измерений концентраций ряда атмосферных и примесных газов. Разработан анализатор ртути на основе атомно-абсорбционного метода с использованием в качестве источника излучения капиллярной лампы с естественным изотопным составом ртути при поперечном эффекте Зеемана. Развита методика определения ртути для различных сред, достигнута чувствительность анализатора 30 нг/м³. Показана возможность его широкого использования для организации многоцелевого ртутного мониторинга окружающей среды.

Ключевые слова: абсорбционная спектроскопия, газоанализатор, светодиоды, УФ-излучение, окислы азота, ртуть, эффект Зеемана; absorption spectroscopy, gas analyzer, LEDs, UV-radiation, nitrogen oxides, mercury, Zeeman effect.

Введение

Наблюдаемое увеличение масштабов загрязнения окружающей среды обусловлено возрастающим антропогенным воздействием. Определение компонентного состава атмосферного воздуха с целью выявления опасных загрязняющих составляющих, концентрация которых превышает ПДК, — одна из важнейших экологических задач. Актуальность работ в этом направлении обусловлена тем, что представленные на рынке газоанализаторы обладают теми или иными ограничениями функциональных и технологических возможностей. Определенный вклад в решение этих задач внесен проводимыми в ИМКЭС СО РАН исследованиями в области оптического газоаналитического приборостроения.

В настоящей работе кратко описаны результаты исследований в области абсорбционного УФ-газоанализа, проводимых в различные годы в СКБ/ИОМ/ИМКЭС СО РАН. Ввиду высокой селективности, малой инерционности и возможности дистанционных измерений перспективными методами диагностики газового состава атмосферного воздуха

являются абсорбционные оптические методы, включая классический метод дифференциального поглощения (МДП) [1], метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС) [2] и атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) [3]. В ИМКЭС СО РАН были разработаны стационарные нелазерные газоанализаторы, действие которых основано на методе МДП, для измерения содержания окислов азота и серы в дымовых газах теплоэлектростанций, сжигающих природный газ, уголь и мазут. Созданы газоанализатор на основе ДОАС для одновременного измерения концентраций загрязняющих примесей на открытых атмосферных трассах и газоанализаторы на основе метода ААС с использованием продольного и поперечного эффектов Зеемана в ртутной капиллярной лампе для определения концентрации паров Hg в атмосферном воздухе.

Оптические газоанализаторы на основе метода дифференциального поглощения

Основным выражением для любого абсорбционного спектроскопического метода является закон Бугера–Ламбета–Бера, записанный в той или иной

* Павел Пантелеевич Гейко (ppg11@yandex.ru); Владимир Александрович Корольков (kog@imces.ru); Валерий Владимирович Татур (tatur@imces.ru).

форме. Запишем выражение для зарегистрированной детектором интенсивности излучения, прошедшего атмосферную трассу длиной L :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ -L \sum_{j=1}^n \sigma'_j(\lambda) C_j \right\} \times \exp \left\{ -L \left(\sum_{j=1}^n \sigma_j^0(\lambda) C_j + \varepsilon_M(\lambda) + \varepsilon_R(\lambda) \right) \right\}, \quad (1)$$

где $I_0(\lambda)$ — исходная интенсивность; $\varepsilon_M(\lambda)$, $\varepsilon_R(\lambda)$ — коэффициенты ослабления излучения за счет рассеяния Ми и Рэля соответственно; C_j — концентрация j -го газа; $\sigma'_j(\lambda)$ и $\sigma_j^0(\lambda)$ — селективное и неселективное сечения поглощения.

Спектры поглощения молекул в видимой и УФ-областях, кроме участков, состоящих из наборов отдельных спектральных линий, содержат и участки неселективного поглощения. Первые обусловлены переходами между отдельными электронно-колебательно-вращательными состояниями молекул, а вторые — переходами в возбужденные электронные состояния молекул. В результате по селективности спектры электронного поглощения молекул уступают колебательно-вращательным ИК-спектрам. С другой стороны, сечения поглощения электронных полос σ_e превышают по крайней мере на порядок сечения поглощения колебательно-вращательных полос σ_v :

$$\sigma_e = \frac{\nu_e}{\nu_v} \sigma_v \quad (2)$$

(ν_e и ν_v — частоты соответствующих переходов), что обеспечивает более высокую чувствительность газоанализа. Это обстоятельство следует учитывать при выборе рабочего диапазона спектра.

В ходе исследований была определена оптимальная рабочая область оптического спектра 219 ÷ 235 нм: в этой области расположены интенсивные полосы поглощения молекул NO, NO₂ и SO₂ и отсутствуют полосы поглощения «мешающих» газов. На этой основе разработаны две модификации газоанализаторов: ДОГ-01М и ДОГ-02. В качестве источника оптического излучения выбрана газоразрядная дейтериевая лампа ЛД2(Д), а для регистрации оптического излучения использован фотоэлемент Ф-29, работающий в «солнечно-слепой» области.

Газоанализатор ДОГ-01М предназначен для автоматического непрерывного измерения концентрации окиси азота (NO) в дымовых газах топливосжигающих установок, работающих на природном газе (т.е. при отсутствии в выбросах двуокиси серы) [4]. Спектральная селекция оптического излучения в газоанализаторе ДОГ-01М осуществляется с помощью узкополосного перестраиваемого интерференционного светофильтра, а сдвиг полосы пропускания производится путем поворота на заданный угол плоскопараллельной пластинки, помещенной в оптический канал устройства.

Газоанализатор ДОГ-01М состоит из измерительного модуля и модуля управления. Измерительный модуль включает в себя источник широкополосного УФ-излучения, термостатированную кювету с патрубками для ввода и вывода исследуемого газа (оптическая длина 50 см), перестраиваемый интерференционный светофильтр и приемник УФ-излучения. Параметры перестраиваемого светофильтра: область перестройки — 225–230 нм, полуширина полосы пропускания — 2 нм, пропускание в максимуме — 7–10%. В блоке управления размещены источники питания лампы и фотоэлемента, а также микропроцессорные управляющая и вычислительная системы. Газоанализатор ДОГ-01М способен измерять окись азота (NO) в диапазоне концентраций 0–1000 мг/м³ с максимальной погрешностью измерения 10%, он включен в Реестр средств измерений РФ (свидетельство № 18915-99). Предприятие «Сибаналитприбор», индустриальный партнер ИМКЭС СО РАН, выпустило промышленную партию газоанализаторов (72 шт.).

Эксплуатация газоанализаторов ДОГ-01М на реальных энергетических предприятиях выявила ряд недостатков: большая погрешность измерений при наличии в составе анализируемого воздуха двуокиси азота и неконтролируемые изменения метрологических характеристик газоанализатора с течением времени в связи с изменением параметров интерференционного фильтра.

Эти недостатки устранены в газоанализаторе ДОГ-4, в котором для отдельного определения в смеси концентраций окиси азота и двуокиси серы используется три участка оптического спектра: $\lambda_1 = 224,0$ нм, $\lambda_2 = 227,6$ нм, $\lambda_3 = 230,0$ нм [5].

Концентрации молекул окиси азота C_{NO} и двуокиси серы C_{SO_2} рассчитываются из системы уравнений

$$I_2/I_1 = A_0 + A_1 C_{NO} + A_2 C_{SO_2} + A_3 (C_{NO})^2 + A_4 (C_{SO_2})^2 + A_5 C_{NO} C_{SO_2}; \quad (3)$$

$$I_3/I_1 = B_0 + B_1 C_{NO} + B_2 C_{SO_2} + B_3 (C_{NO})^2 + B_4 (C_{SO_2})^2 + B_5 C_{NO} C_{SO_2}.$$

Численные значения коэффициентов A_0 и B_0 определяются при коррекции нуля, а значения коэффициентов A_1 – A_5 и B_1 – B_5 — при калибровке газоанализатора по эталонным газовым смесям. Калибровка заключается в измерении значений сигналов фотоэлементов I_1 , I_2 и I_3 в эталонных газовых средах с известными концентрациями молекул NO и SO₂ и последующем определении коэффициентов A_i и B_i методом наименьших квадратов. Ошибка измерения концентрации молекул не превышает ± 20 мг/м³ для окиси азота и ± 30 мг/м³ для двуокиси серы.

Функциональная схема газоанализатора ДОГ-4 аналогична ДОГ-01М, но отличается устройством оптического тракта: для спектральной селекции оптического излучения используется призмный монохроматор со сканированием (рис. 1, а). Опытный

образец газоанализатора ДОГ-4 (рис. 1, б) прошел успешные испытания на Томской ГРЭС-2. Газоанализатор ДОГ-4 включен в Реестр средств измерений РФ (свидетельство № 25535). Диапазон измерения концентраций NO, как и SO₂, составляет 0–500 мг/м³ при максимальной погрешности измерения 10% и времени измерения 10 с.

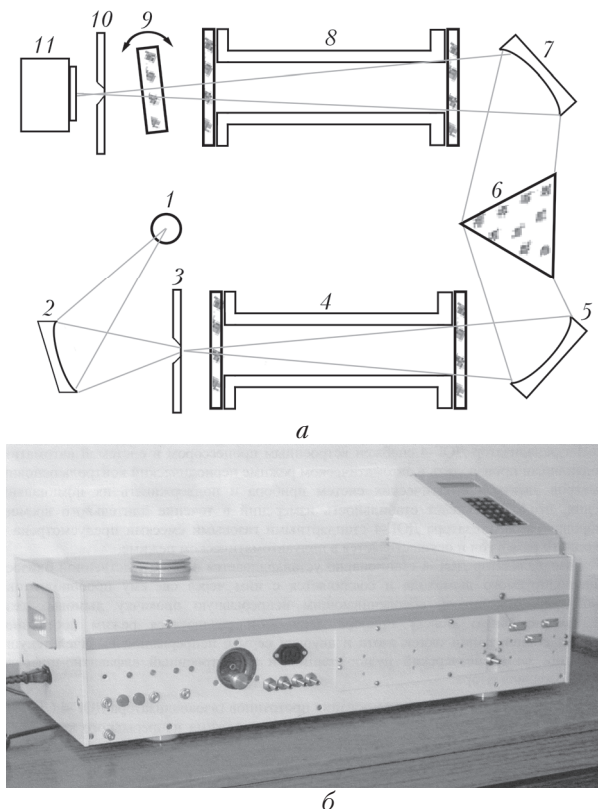


Рис. 1. Оптическая схема газоанализатора ДОГ-4 (а): 1 – источник излучения; 2 – осветительное зеркало; 3 – входная щель; 4, 8 – кюветы; 5 – коллиматорный объектив; 6 – кварцевая призма; 7 – камерный объектив; 9 – кварцевая пластина; 10 – выходная щель; 11 – фотоприемник; внешний вид газоанализатора ДОГ-4 (б)

Проводились сравнительные контрольные испытания газоанализаторов ДОГ-4, зонда газоанализатора TESTO-342 и поверочных образцовых газовых смесей NO + N₂ и SO₂ + N₂, показавшие совпадение в пределах заявленных погрешностей ДОГ-4 и диапазоне концентраций от 0 до 400 ppm.

Трассовый газоанализатор на основе метода ДОАС

Традиционный МДП в последние годы существенно видоизменился, для идентификации и определения концентраций газовых загрязнителей стала возможной работа с большим количеством оцифрованных спектральных компонент. Подобная методика уже позволяет идентифицировать одновременно десятки газов, повысить аппаратное быстродействие, обеспечить высокую точность результатов.

Идея метода ДОАС состоит в разделении сечения поглощения газами на высокочастотную и низкочастотную части $\sigma_j(\lambda) = \sigma_j^0(\lambda) + \sigma_j^1(\lambda)$, как это уже представлено в уравнении (1). Поскольку интенсивности рассеяния Рэля и Ми изменяются плавно с длиной волны, их спектральные зависимости можно представить в виде полинома относительно невысокого порядка p и переписать уравнение (1):

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ -L \sum_{j=1}^J \sigma_j^1(\lambda) C_j + \sum_p b_p \lambda^p \right\}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) получаем выражение для оптической толщи:

$$D(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = L \cdot \sum_{j=1}^J \sigma_j^1(\lambda) C_j - \sum_p b_p \lambda^p. \quad (5)$$

Представим оптическую толщину в виде

$$D(\lambda) = \sigma(\lambda) CL = (\sigma_{j0}(\lambda) + \sigma_j^1(\lambda)) CL = \sigma_{j0}(\lambda) CL + \sigma_j^1(\lambda) CL = D_j^1(\lambda) + D_j^0(\lambda). \quad (6)$$

Здесь $D_j^1(\lambda)$, $D_j^0(\lambda)$ – высокочастотная и низкочастотная части соответственно.

Дифференциальная составляющая атмосферного спектра $D_e(\lambda_k)$ сравнивается с дифференциальными составляющими искоемых газов, что позволяет идентифицировать газ и определить его концентрацию:

$$\sum_{k=1}^n \left| D_e(\lambda_k) - \sum_{i=1}^m a_i \sigma_{ik} + \sum_p b_p \lambda_k^p \right|^2 \rightarrow \min, \quad (7)$$

где $a_i = C_i L$; k – число отсчетов (определяется числом пикселей детектора); m – число газов; b_p – коэффициент полинома.

Первоначально в наших исследованиях источниками излучения выступали дуговые ксеноновые лампы высокого давления [6], их недостатки – снижение характеристик после десятков часов работы, флуктуации мощности разряда и необходимость напряжения в десятки кВ, вызывающего электромагнитные помехи. Успехи в разработке источников излучения на базе гетероструктур позволили создать мощные УФ-светодиоды – перспективную альтернативу газоразрядным лампам [7].

На рис. 2 приведена принципиальная схема разработанного газоанализатора, состоящего из источника света, спектрального прибора, приемопередающего зеркала и ретрорефлектора. Пучок излучения светодиодов формируется с помощью сферического зеркала и направляется на трассу длиной до сотен метров, отражается угловым кварцевым отражателем и поступает в приемный канал.

Светодиоды устанавливались в мини-коллиматор для предварительной коллимации, последующая коллимация осуществлялась сферическим зеркалом диаметром 20 см. Источник излучения связан с рефлектором многожильным световодом, один конец которого помещен в фокальную плоскость

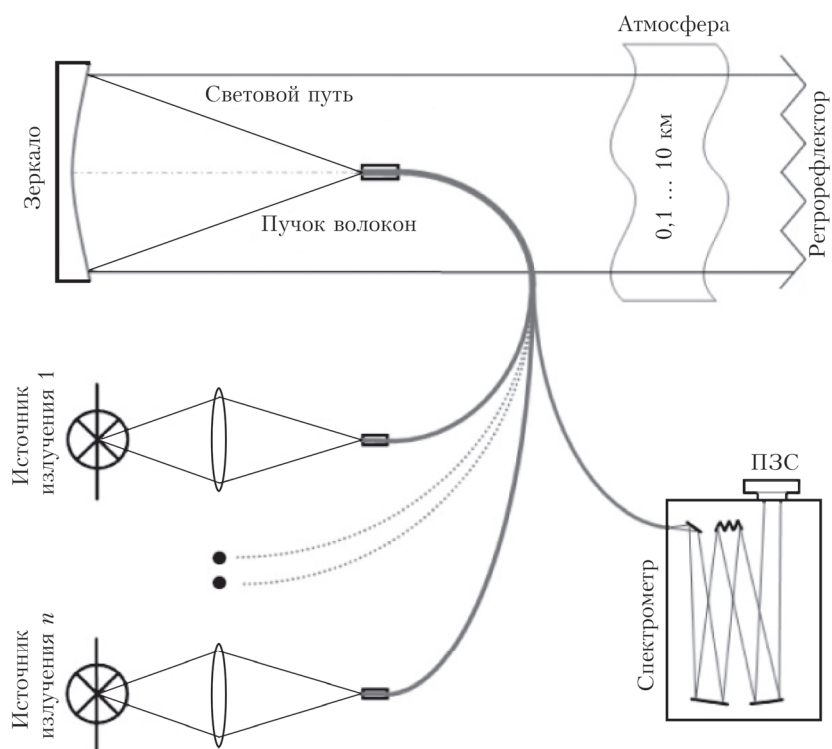


Рис. 2. Оптическая схема макета трассового газоанализатора

сферического зеркала, выполняющего роль как передающего, так и принимающего устройства. Световод состоит из шести волокон диаметром 100 мкм для передачи и центрального диаметром 200 мкм для приема излучения.

Такая схема оптоволоконной связи позволяет обойтись без вторичного зеркала и отделить источник излучения от рефлектора, что облегчает конструкцию. Подобный подход в последние годы стал популярным при создании автономных газоанализаторов [8, 9]. По световоду излучение попадает на входную щель монохроматора. В плоском поле изображения устанавливается линейка фотодиодов, сигнал с которой оцифровывается и поступает в компьютер для дальнейшей обработки. В качестве детектора использовался линейный датчик Toshiba TCD1205, имеющий 2048 пикселей

размером $0,014 \times 0,2 \text{ мм}^2$. Источником излучения выступали светодиоды, излучающие в области 370, 380 и 396 нм с мощностью от 20 до 80 мВт.

На рис. 3 в качестве примера представлен суточный ход концентрации формальдегида, зарегистрированный 22 октября 2019 г. в южной части Томска.

Спектральные характеристики исследуемых газов являются одним из ключевых входных параметров программного обеспечения метода ДООС. Прямое использование имеющихся баз спектральных данных невозможно, так как конструктивные особенности конкретного оптического анализатора накладывают отпечаток на регистрируемый спектр из-за аппаратной функции прибора, что приводит к изменению вида полос и линий поглощения. Также не всегда условия получения

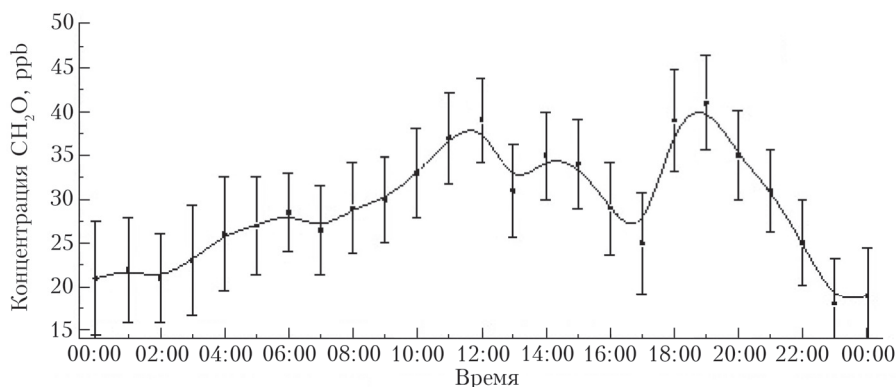


Рис. 3. Суточный ход концентраций CH₂O

(температура, давление и т.д.) спектральных данных совпадают с реальными полевыми условиями. Адаптация к условиям эксперимента этих спектральных параметров атмосферных газов проводилась путем свертки спектров высокого разрешения с аппаратной функцией нашего прибора, которая эмпирически определялась путем регистрации спектров ртутной лампы низкого давления.

Расчет сечений поглощения газов, попадающих в область излучения используемых диодов, проводился с использованием аппаратной функции прибора на основе спектроскопической информации из базы HITRAN (<https://cfa.harvard.edu/hitran>). Спектральные структуры, полученные из измеренной оптической толщи, сравнивались с узкополосными структурами сечений поглощения искоемых газов, взятыми из базы данных HITRAN и подвергнутыми процедуре сверки с аппаратной функцией спектрометра. Процедура подгонки состояла из комбинации нелинейного метода Левенберга–Марквардта [10] и стандартного линейного метода наименьших квадратов. Для повышения точности подгонки зарегистрированный спектр мог сдвигаться в пределах $\pm 0,3$ нм с шагом спектрального разрешения спектрометра, что позволяло компенсировать изменения, связанные с сопоставлением длины волны соответствующему пикселю спектрометра, вызванные флуктуациями температуры окружающей среды.

Проведена серия измерений концентраций газов монооксида брома (BrO), диоксида хлора (ClO₂) и азота (NO₂) в южной части Томска [11, 12]. Поскольку на ультразвуковой метеостанции, расположенной рядом с местом измерений, проводится непрерывный контроль метеопараметров, была возможность использовать эти данные для интерпретации результатов трассовых измерений. Рассчитанные концентрации составляют: диоксид хлора — $7,7 \pm 1,5$ мкг/м³ ($3,85 \pm 0,75$ ppb); оксид брома — $23,5 \pm 2$ мкг/м³ ($36,4 \pm 3,2$ ppb); диоксид азота — $14,8 \pm 1,8$ мкг/м³ ($7,4 \pm 0,9$ ppb). Также проводились экспедиционные полевые измерения на станции НИ ТГУ Кайбасово, удаленной на 160 км от Томска и не подверженной непосредственному антропогенному воздействию. Относительно малый интервал длин волн излучения светодиодов ограничивает измерения до NO₂, BrO и ClO₂. Также измерялась концентрация SO₂. Для ее определения использовался светодиод, излучающий в области 280 нм, однако мощность доступных нам светодиодов этого диапазона недостаточна для проведения измерений на трассах в сотни метров. Основными факторами, определяющими минимально детектируемые концентрации и погрешности метода ДОАС, являются дискретность спектра излучения источника, разброс чувствительности отдельных пикселей детектора, паразитные структуры в спектральном приборе, мешающее поглощение молекулярного кислорода, погрешности определения сечений поглощения детектируемых газов и длины трассы.

Газоанализатор паров ртути на основе абсорбционного метода и эффекта Зеемана

Дифференциальный метод измерения концентрации паров ртути в атмосферном воздухе на основе атомно-абсорбционной спектроскопии и эффекте Зеемана на длине волны 253,7 нм [13]. Возможны два варианта эффекта Зеемана: продольный и поперечный. При продольном эффекте Зеемана в качестве аналитического излучения λ_{on} , на котором происходит поглощение паров Hg, используется одна из σ -компонент, в то время как вторая σ -компонента используется в качестве опорного излучения λ_{off} (анализаторы РГА-11 [14], РА 915+ [1]). В случае поперечного эффекта Зеемана в качестве аналитического излучения используется π -компонента, а сумма σ -компонент — в качестве опорного излучения (анализатор ДОГ-05 [15]). В перечисленных анализаторах паров ртути в качестве источника излучения применялась дорогая ртутная капиллярная лампа (РКЛ), наполненная изотопом ²⁰⁴Hg. В разработанном в ИМКЭС анализаторе РГА применена РКЛ на основе ртути природного изотопного состава. Спектр излучения такой РКЛ в магнитном поле с индукцией $B \geq 1$ Тл описан в [16]. В этом случае π -компоненты излучения всех изотопов Hg располагаются в центре полосы поглощения, а σ -компоненты могут быть в достаточной степени вытеснены за пределы линии поглощения магнитным полем с индукцией $B = 0,8\text{--}1,4$ Тл.

Аналитический сигнал N , определяющий измеряемую концентрацию паров Hg в атмосферном воздухе при дифференциальном методе ААС, рассчитывают по формуле

$$N = -\ln(I_{\lambda_{\text{on}}}/I_{\lambda_{\text{off}}}), \quad (8)$$

где $I_{\lambda_{\text{on}}}$ — интенсивность аналитического излучения; $I_{\lambda_{\text{off}}}$ — интенсивность опорного излучения.

В отсутствие паров ртути ($I_{\lambda_{\text{on}}} = I_{\lambda_{\text{off}}}$) получаем $N = 0$. Однако на практике аналитический сигнал N при использовании как продольного, так и поперечного эффекта Зеемана не равен нулю из-за неодинакового самопоглощения излучения зеемановских компонент парами ртути в разных частях РКЛ. Такой сигнал называют паразитным и обозначают N_0 . Его величина очень сильно зависит от температуры внешней среды, в которую помещен источник излучения. Наличие паразитного сигнала и его зависимость от температуры осложняет стабилизацию нулевого уровня аналитического сигнала, который определяет измеряемую концентрацию Hg.

Как показано в [3], паразитный сигнал для поперечного эффекта Зеемана более чем на порядок больше, чем для продольного эффекта Зеемана. Это главный недостаток поперечного эффекта Зеемана при конструировании анализатора паров ртути.

Однако интенсивности аналитического и опорного излучения при использовании поперечного эффекта могут быть выровнены, как показано в [17]. Это позволило уменьшить изменения нулевого уровня до 30 нг/м^3 (0,1 ПДК), при этом дополнительной калибровки в процессе работы не требуется.

При реализации продольного эффекта Зеемана применить вышеописанный метод выравнивания аналитического и опорного лучей невозможно, так как излучение имеет круговую поляризацию. Существует возможность просто учесть паразитный начальный сигнал N_0 и вычислить превышение сигнала при появлении паров ртути. Именно по такому принципу и работает РА 915+, т.е. методом калибровки перед измерением устанавливается начальный сигнал и приравнивается к нулю, а далее измеряется превышение сигнала при появлении паров ртути в измерительной кювете и на основе этого превышения рассчитывается концентрация ртути.

Однако N_0 , как указано выше, сильно зависит от температуры, что приводит к изменениям нулевого уровня при отсутствии паров ртути. В технических характеристиках РА915+ указан дрейф нулевого уровня – 2 нг/м^3 в течение 5 мин. Кроме того, после каждого включения нужна калибровка прибора. Это затрудняет возможность длительных измерений концентрации паров ртути в атмосферном воздухе.

Метод дифференциального поглощения излучения в ААС на двух длинах волн позволяет уменьшить влияние неселективных потерь. Интенсивность $I_{\lambda_{\text{он}}}$ уменьшается за счет как селективного поглощения, так и неселективных потерь. Интенсивность $I_{\lambda_{\text{офф}}}$ уменьшается только за счет неселективных потерь.

Продольному эффекту Зеемана присущ недостаток, который приводит к появлению ошибок при измерении концентрации паров Hg в присутствии примесных газов. Так, при наличии CO с концентрацией 40 мг/м^3 возникает погрешность в измерении Hg за счет того, что крыло полосы поглощения CO попадает на длины волн излучения $\lambda\sigma^-$ и $\lambda\sigma^+$,

которые поглощаются в разной степени. Аналогичным образом на измерения Hg влияют и другие примесные газы: H_2S , NO_2 , NO , SO_2 , NH_3 , особенно C_6H_6 при концентрации более 1 мг/м^3 [18].

Анализатор, основанный на поперечном эффекте Зеемана, лишен этого недостатка, поскольку в нем используются три компоненты излучения РКЛ: $I_{\lambda_{\text{л}}}$, $I_{\lambda\sigma^-}$ и $I_{\lambda\sigma^+}$. Две последние симметрично смещены относительно $I_{\lambda_{\text{л}}}$, компенсируя селективное поглощение в крыльях полос примесных газов. Экспериментальные результаты измерений с парами C_6H_6 , показали, что они вносят погрешность в измерения начиная с концентрации более 100 мг/м^3 .

На рис. 4. приведены результаты измерений концентрации паров ртути (N_{Hg}) на трассе длиной 200 м вблизи свалки бытовых отходов. По оси абсцисс отложен порядковый номер измерения n .

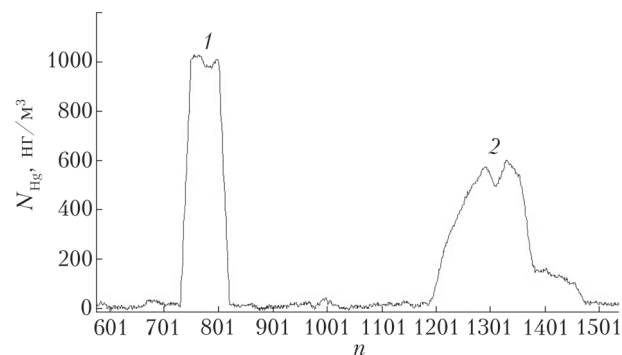


Рис. 4. Результаты измерений концентрации N_{Hg} на трассе длиной 200 м: 1 – режим тестирования; 2 – режим измерений

Измерения с $n = 730$ по 820 (1) соответствуют режиму тестирования с эталонной кюветой толщиной $0,1 \text{ мм}$ (что отвечает концентрации ртути 1000 нг/м^3 при температуре $22,3^\circ \text{C}$). Измерения с $n = 1200$ по 1470 (2) соответствуют режиму обнаружения повышенной концентрации паров ртути.

На рис. 5 показан внешний вид экспериментального образца анализатора паров ртути РГА/м, основанного на поперечном эффекте Зеемана. Габариты прибора $900 \times 210 \times 90 \text{ мм}$, масса 6 кг .

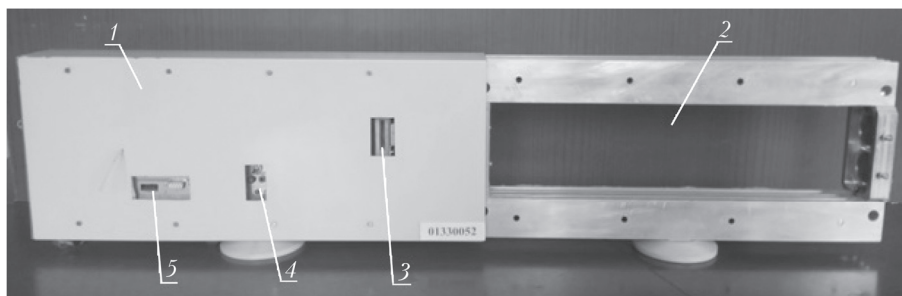


Рис. 5. Внешний вид экспериментального образца анализатора паров ртути: 1 – корпус с оптико-электронной частью; 2 – многоходовая кювета; 3 – отверстие для эталонной кюветы; 4 – органы управления; 5 – разъемы для подключения пульта управления и ноутбука

Заклучение

На основе результатов проведенных в ИМКЭС СО РАН исследований в области практической реализации методов молекулярной и атомной абсорбционной оптической спектроскопии в УФ-области спектра удалось создать:

– надежные и относительно простые в эксплуатации газоанализаторы окислов азота и серы в дымовых газах ТЭЦ, которые продемонстрировали высокую надежность и эффективность и прошли государственную сертификацию;

– макет трассового газоанализатора на основе УФ-светодиодов, способный определять интегральные по трассе длиной от 100 до 500 м концентрации NO_2 , ClO_2 , BrO с чувствительностью вплоть до единиц ppb, что намного ниже уровней предельно допустимых концентраций;

– экспериментальный образец анализатора для измерения концентрации паров ртути в атмосферном воздухе на основе ртутной капиллярной лампы с естественным изотопным составом в качестве источника излучения при поперечном эффекте Зеемана; его натурные испытания показали чувствительность на уровне 30 нг/м^3 (0,1 ПДК).

1. *Немец В.М., Петров А.А., Соловьев А.А.* Спектральный анализ неорганических газов. Л.: Химия, 1988. 240 с.
2. *Platt U., Stutz J.* Differential Optical Absorption Spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. 593 p.
3. *Ганеев А.А., Шолупов С.Е., Путьшев А.А., Большаков А.А., Погарев С.Е.* Атомно-абсорбционный анализ. СПб.: Лань, 2011. 304 с.
4. *Ипполитов И.И., Булдаков М.А., Жилицкий В.Ф., Королев Б.В., Крайнов В.В., Лобецкий В.Е., Лобода С.А., Матросов И.И., Тугеев С.В.* Газоанализатор для измерения оксида азота в дымовых газах // Теплоэнергетика. 1994. № 10. С. 63–65.
5. *Azbukin A.A., Buldakov M.A., Korolev B.V., Korolkov V.A., Matrosov I.I., Tikhomirov A.A.* A Stationary gas analyzer of nitric and sulfur oxides // Instrum. Exp. Tech. 2006. V. 49, N 6. P. 839–843.
6. *Geiko P.P., Smirnov S.S., Samokhvalov I.V.* Detection of concentration small gas components of atmosphere by DOAS method // Opt. Mem. Neural Netw. (Inf. Opt.). 2015. V. 24, N 2. P. 152–158.

7. *Kern C., Trick S., Rippel B., Platt U.* Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements // Appl. Opt. 2006. V. 45, N 9. P. 2077–2068.
8. *Stutz J., Hurlock S., Colosimo S., Tsai C., Cheung R., Festa J., Pikelnaya O., Alvarez S., Flynn J., Erickson M., Olaguer E.* A novel dual-LED based long-path DOAS instrument for the measurement of aromatic hydrocarbons // Atmos. Environ. 2016. V. 147, N 1. P. 121–132.
9. *Vita F., Kern C., Inguaggiato S.* Development of a portable active long-path differential optical absorption spectroscopy system for volcanic gas measurements // J. Sens. Syst. 2014. V. 3, N 1. P. 355–367.
10. *Marquardt D.W.* An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // J. Soc. Indust. Appl. Math. 1963. V. 11, N 2. P. 431–441.
11. *Geiko P.P., Smirnov S.S., Samokhvalov I.V.* Long path detection of atmospheric pollutants by UV DOAS gas-analyzer // Proc. SPIE. 2019. V. 11208. P. 1120832T.
12. *Geiko P.P., Smirnov S.S.* Implementation of the DOAS method for measuring concentrations of chlorine and bromine oxide molecules in the atmosphere in the UV region of the spectrum // Rus. Phys. J. 2020. V. 63, N 6. P. 1030–1036.
13. *Альтман Э.Л., Свешников Г.Б., Туркин Ю.И., Шолупов С.Е.* Зеемановская атомно-абсорбционная спектроскопия // Журн. прикл. спектроскоп. 1982. Т. 37, № 5. С. 709–722.
14. *Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Кашкан Г.В., Мельников Н.Г.* Ртутный мониторинг // Оптика атмосф. и океана. 1994. Т. 7, № 11–12. С. 1630–1635.
15. *Булдаков М.А., Матросов И.И., Тихомиров А.А., Королев Б.В.* Портативный оптический анализатор паров ртути в атмосферном воздухе ДОГ-05 // Безопасность в техносфере. 2011. № 1. С. 11–15.
16. *Abramochkin A.I., Korolkov V.A., Mutnitsky N.G., Tatur V.V., Tikhomirov A.A.* Portable mercury gas analyzer with a lamp filled with natural mercury isotope mixture // Proc. SPIE. 2015. V. 9680. P. 96803D.
17. *Abramochkin A.I., Tatur V.V., Tikhomirov A.A.* Investigation of the π - and σ -components of mercury capillary lamp radiation in the presence transverse Zeeman Effect // Rus. Phys. J. 2016. V. 59, N 9. P. 1343–1348.
18. URL: <https://ktopoverit.ru/prof/opisanie/18795-09.pdf> Приложение к свидетельству об утверждении типа средств измерений. Анализаторы ртути модификаций PA-915+, PA-915M (дата обращения: 10.03.2021).

P.P. Geiko, V.A. Korolkov, V.V. Tatur. Development and implementation of UV absorption methods of gas analysis for environmental monitoring of the atmosphere.

Stationary non-laser gas analyzers based on the classical differential absorption method have been designed for continuous measurement of the content of nitrogen and sulfur oxides in exhaust gases of thermal power plants natural gas, coal, and fuel oil. The operation of gas analyzers at Russian thermal power plants based on has shown their high sensitivity, reliability, and ease of maintenance. Based on the method of differential optical absorption spectroscopy and UV LEDs, a prototype of a portable low-power gas analyzer has been designed. It is an effective tool for simultaneous trace measurements of concentrations of a number of atmospheric gases. A mercury analyzer has been created based on the atomic absorption method using a capillary lamp with a natural isotopic composition of mercury with a transverse Zeeman effect as a radiation source. A technique for determining mercury in various media has been developed; the sensitivity of the analyzer is 14 нг/м^3 . The possibility of its wide use for multi-purpose mercury monitoring is shown.