

Анализатор паров ртути в атмосферном воздухе на основе ртутной капиллярной лампы с естественным изотопным составом

В.В. Татур, А.А. Тихомиров, А.И. Абрамочкин,
Б.В. Королев, Н.Г. Мутницкий*

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

Поступила в редакцию 2.04.2019 г.

Представлено описание новой модификации анализатора паров ртути в атмосферном воздухе, в котором в качестве источника излучения использована капиллярная лампа низкого давления с естественным изотопным составом ртути при поперечном эффекте Зеемана. Приведены некоторые результаты лабораторных испытаний анализатора в различных газовых средах. Достигнута полная компенсация сигналов неселективного поглощения. Чувствительность анализатора составляет ± 30 нг/м³.

Ключевые слова: анализатор, пары ртути, капиллярная лампа, естественный изотопный состав, поперечный эффект Зеемана; analyzer, mercury vapor, capillary lamp, natural isotope composition, transverse Zeeman effect.

Введение

Металлическая ртуть и ртутьсодержащие соединения относятся к числу наиболее опасных веществ, загрязняющих окружающую среду, поэтому разработка портативных анализаторов, оперативно измеряющих концентрацию атомов ртути в атмосферном воздухе, воде и тканях биообъектов, является актуальной задачей.

Достаточно полный обзор последних достижений в разработке оперативных анализаторов для измерения концентрации паров атомарной ртути в окружающем воздухе был представлен в [1]. Среди них наиболее быстродействующими и высокочувствительными являются анализаторы, основанные на методе атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием в качестве источника излучения ртутной капиллярной лампы (РКЛ) при эффекте Зеемана [2] либо перестраиваемого жидкостного лазера с накачкой от Nd:YAG-лазера [3].

Применение зеемановской спектроскопии позволяет реализовать методику дифференциального поглощения за счет расщепления в магнитном поле резонансной линии излучения ртути на длине волны $\lambda_0 = 253,7$ нм. В конце XX в. анализаторы на основе этого метода с использованием РКЛ с изотопом ²⁰⁴Hg

при применении продольного эффекта Зеемана были разработаны в ИМКЭС СО РАН (РГА-11) [4] и в ООО «Люмэкс» (г. Санкт-Петербург) (РА-915+) [5]. При этом использовались σ^+ - и σ^- -компоненты излучения РКЛ с ортогональной круговой поляризации. Величина магнитной индукции B подбиралась такой, чтобы σ^+ -компонента зеемановского расщепления находилась вблизи центра суммарного контура линии поглощения смеси изотопов, содержащихся в атмосферной ртути, а σ^- -компонента — на краю этого контура [4, 5]. Однако схемная реализация такого метода — преобразование первоначальной круговой поляризации σ^+ - и σ^- -компонент в линейную с помощью анизотропного поляризационного модулятора и призмы Глана — была достаточно сложной и ненадежной.

В последующих модификациях анализатора мы применили поперечный эффект Зеемана, при котором использовались все три компонента расщепления (π -, σ^+ - и σ^- -компоненты) с линейной поляризацией [6, 7]. При этом направление поляризации π -компоненты совпадало с направлением индукции B , а поляризация σ^+ - и σ^- -компонент была ортогональна ей. При увеличенном значении индукции B излучение σ^+ - и σ^- -компонент РКЛ с изотопом ²⁰⁴Hg выводилось на края суммарного контура линии поглощения атмосферной ртути, а излучение π -компоненты оставалось в его центре. Но и при таком варианте построения анализатора основной его составляющей оставалась дорогостоящая лампа с изотопом ²⁰⁴Hg.

* Валерий Владимирович Татур (tatur@imces.ru); Александр Алексеевич Тихомиров (tikhomirov@imces.ru); Александр Иванович Абрамочкин (asa@imces.ru); Борис Владимирович Королев (kassiopeo@yandex.ru); Николай Григорьевич Мутницкий.

Для снижения стоимости конструкции в новом экспериментальном образце анализатора была использована РКЛ с естественным изотопным составом (ЕИС) ртути [8]. Такие лампы были изготовлены по нашему заказу в ГУП «НИИИС им. А.Н. Лодыгина» (г. Саранск). Применение РКЛ с ЕИС в анализаторе ртути потребовало проведения дополнительных исследований по оптимизации режима его работы.

Спектр излучения ртутной лампы с естественным изотопным составом в поперечном эффекте Зеемана

Первые исследования спектра излучения ртутных ламп с ЕИС были выполнены в 70–80-х гг. XX в. [9, 10]. Они позволили выделить линии, соответствующие каждому изотопу ртути, и определить их ширину.

Особенность спектра излучения РКЛ с ЕИС в магнитном поле — сверхтонкая структура, обусловленная ее сложным изотопным составом. На рис. 1 приведена структура такого спектра, рассчитанная к.ф.-м.н. М.А. Булдаковым в 2012 г. с учетом процентного содержания изотопов с ядерной массой 196 (0,15%), 198 (9,97%), 199 (16,87%), 200 (23,1%), 201 (13,18%), 202 (29,86%), 204 (6,87%) в природной ртути [10]. Также учитывалось, что изотопы с нечетной массой (^{199}Hg и ^{201}Hg), имеющие дробный ядерный спин (1/2 и 3/2 соответственно) и отрицательную четность, дают вклад в разные части суммарного контура линии поглощения смеси изотопов. При расчете спектра было принято, что лоренцовская полуширина линии излучения

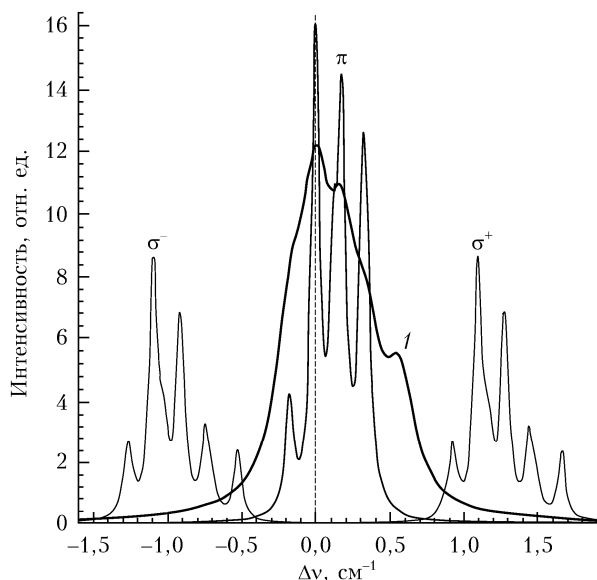


Рис. 1. Сверхтонкая структура излучения РКЛ с ЕИС в поле с индукцией $B = 1,56$ Тл при поперечном эффекте Зеемана: I — суммарный контур линии поглощения смеси изотопов, содержащихся в атмосферной ртути; π — линии спектра излучения π -компонент; σ^+ и σ^- — линии спектра излучения расщепленных σ -компонент

изотопов $0,03 \text{ см}^{-1}$. При вычислениях расщепления спектральных линий изотопов в магнитном поле за нулевую точку отсчета на оси абсцисс была взята линия излучения изотопа ^{202}Hg с наибольшим процентным содержанием в атмосферной ртути. Первая линия в спектре излучения σ -компонент соответствует излучению изотопов 199а, 204 и 201а, вторая — 202, третья — 200, четвертая — 201b и 198, пятая — 199b (слева направо). В магнитных полях с $B \geq 1$ Тл π -компоненты нечетных изотопов 199а, 199b, 201а, 201b и 201с смещаются в область π -компоненты изотопа 200, уширяя эту линию. Поэтому в спектре излучения РКЛ с ЕИС ртути для π -компонент должны наблюдаться четыре линии (рис. 1).

Оптимальный способ инициирования излучения в РКЛ — ее возбуждение высокочастотным разрядом, когда электроды возбуждения размещаются в начале капилляра и на колбе РКЛ. Однако в сильных магнитных полях из-за действия силы Лоренца на электроны плазмы трудно поддерживать стабильный разряд в капилляре, даже на высоких частотах возбуждения (≥ 200 МГц), потому что электроны плазмы разряда выводятся на стенки капилляра. Более стабильным излучение стало при $B \leq 1$ Тл [11], когда интенсивности σ^+ - и σ^- -компонент располагаются на склонах контура I (рис. 1).

В связи с отсутствием спектральной аппаратуры высокого разрешения мы не могли наблюдать спектр излучения со сверхтонкой структурой. Поэтому мы исследовали интегральные характеристики интенсивностей излучения линий π -компонент I_π и суммы σ^+ - и σ^- -компонент I_σ зеемановского расщепления, используя их поляризационные различия, по методике, описанной в [11].

Без учета самопоглощения интенсивности σ^+ , π - и σ^- -компонент соотносятся как 1:2:1, т.е. интенсивность π -компонент I_π должна быть равна сумме интенсивностей σ^+ - и σ^- -компонент I_σ [12]. Однако во время разряда часть атомов в РКЛ остается в невозбужденном состоянии и поглощает первичное излучение, причем не в одинаковой степени для I_π и I_σ . Кроме того, при исследовании режимов работы экспериментального образца анализатора была также выявлена неоднородность интенсивности разряда по поперечному и продольному сечениям капилляра РКЛ [11, 13]. При этом существенным образом меняется соотношение между интенсивностями излучения π - и σ -компонент $\delta = (I_\sigma - I_\pi)/(I_\sigma + I_\pi)$. Результаты исследований [11, 13] показали, что величина δ существенно зависит от внутреннего диаметра капилляра РКЛ и слабо — от величины индукции B (в пределах $0,1 < B < 0,92$ Тл). Также было исследовано влияние на соотношение между интенсивностями излучений изменения температуры окружающей среды в интервале от 15 до 45 °С, которое показало, что величина δ при этом увеличивалась на 5–14%. Одна из причин — тот факт, что при повышении температуры количество невозбужденных атомов ртути в процентном отношении становится больше и с учетом самопоглощения доля интенсивности I_π уменьшается.

Дополнительно исследована долговременная стабильность интенсивности излучения компонент I_σ и I_π , которая показала, что при выходе РКЛ на рабочий режим излучения (после 30 мин прогрева) с поддержанием ее постоянной температуры в пределах $\pm 0,015^\circ\text{C}$ и возбуждающего напряжения с отклонениями не более $\pm 0,2$ В величина отношения I_σ/I_π несколько часов изменялась в пределах долей процента [14].

Новая конструкция анализатора

Функциональная схема новой модификации анализатора паров ртути ДОГ-07 (дифференциальный оптический газоанализатор) представлена на рис. 2. В его состав входят источник излучения 1, включающий РКЛ 8, помещенную между полюсами постоянного магнита с индукцией 0,92 Тл, высокочастотный источник возбуждения разряда 9 ($f = 200$ МГц), систему термостабилизации 10. Линза 11 формирует параллельный пучок излучения РКЛ. Поляризационный компенсатор 12 служит для выравнивания ортогонально поляризованных интенсивностей I_σ и I_π путем изменения наклона нормали пластинки к оптической оси прибора [11].

Модулятор 2 и призма Глана 16 обеспечивают последовательное переключение интенсивностей I_σ и I_π излучения РКЛ, направляемых линзой 18 в измерительную кювету 3. Это достигается вращением фазовой пластинки 13 электромотором 14. Кювета 3, образованная зеркалами 20–22, обеспечивает длину оптического пути 1,6 м. Есть возможность увеличивать ее кратно 2, 3 и 4 для повышения чувствительности анализатора.

Прошедшие через кювету интенсивности I'_σ и I'_π поступают на фотоприемник 4, в состав которого входят УФ-фотодиод 26 (SG01L-C18 [15]) и усилитель низкой частоты (с полосой от 0 до 500 Гц). Электрические сигналы, пропорциональные I'_σ и I'_π ,

оцифровываются в АЦП 27 и обрабатываются в микроконтроллере ATmega32 28, на который также поступают импульсы синхронизации от модулятора излучения РКЛ. Результаты измерений выводятся на пульт управления 6 в виде значений концентрации паров ртути N_{Hg} либо на компьютер 7 для детального анализа значений интенсивностей I'_σ и I'_π .

При скорости электромотора, вращающего фазовую пластинку, 50 об/с анализатор измеряет значения интенсивностей I'_σ и I'_π с частотой 200 Гц, а блок регистрации усредняет полученные результаты измерений за 2 с. Таким образом повышается быстродействие работы анализатора.

В отличие от схемы, разработанной ранее [8], в эту модификацию введен поляризационный компенсатор 12, выравнивающий интенсивности излучений компонент I_σ и I_π , а для идентификации измеряемых сигналов, пропорциональных интенсивностям излучений I'_σ и I'_π , прошедших через измерительную кювету, работа микроконтроллера синхронизируется с частотой вращения фазовой пластинки 13.

Как было показано в [14], при первоначальном выравнивании интенсивностей излучения компонент I_σ и I_π вычисление концентрации паров ртути в измерительной кювете проводится по соотношению

$$N_{\text{Hg}} = K \ln \left(\frac{I'_\sigma}{I'_\pi} \right), \quad (1)$$

где K – коэффициент пропорциональности (аппаратурная постоянная). Для ДОГ-07 значение K – величина порядка $n \cdot 10^4$, что обуславливает высокие требования к погрешностям измерения величин I'_σ и I'_π .

Для калибровки анализатора в конструкции предусмотрена возможность введения в оптический тракт эталонных кювет с определенной концентрацией паров ртути. В комплект входят кюветы толщиной 0,16, 0,22, 0,5 и 1,0 мм, что позволяет имитировать диапазон измеряемых концентраций ртути от 500 до 10000 нг/м³.

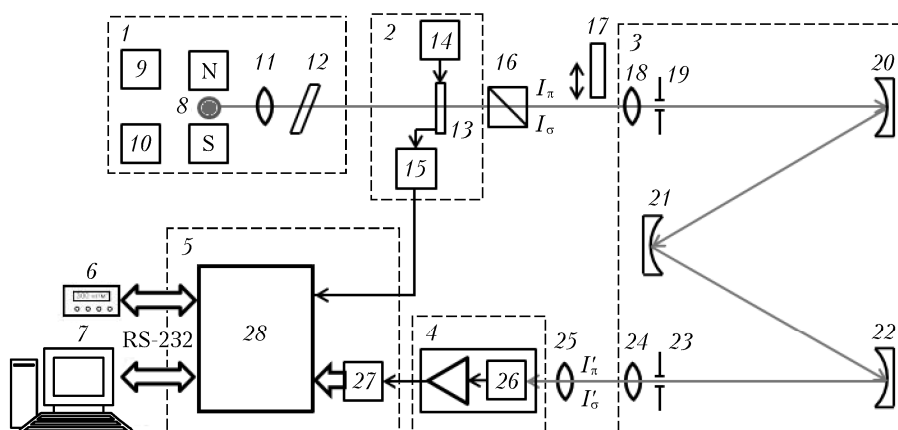


Рис. 2. Функциональная схема анализатора ДОГ-07: 1 – источник излучения; 2 – модулятор; 3 – измерительная кювета; 4 – фотоприемник; 5 – блок регистрации; 6 – внешний пульт управления; 7 – персональный компьютер; 8 – поперечное сечение РКЛ; 9 – источник высокочастотного возбуждения РКЛ; 10 – система термостабилизации; N, S – полюсы магнита; 11, 18, 24, 25 – линзы; 12 – поляризационный компенсатор; 13 – фазовая пластинка; 14 – электромотор; 15 – синхронизатор; 16 – призма Глана; 17 – эталонная кювета; 19, 23 – диафрагмы; 20, 21, 22 – зеркала; 26 – фотодиод с усилителем низкой частоты; 27 – АЦП; 28 – микроконтроллер ATmega32

Габариты анализатора — $900 \times 230 \times 90$ мм, масса — 7,5 кг; электропитание — аккумулятор 12 В либо сеть 220 В, 50 Гц.

Результаты лабораторных испытаний анализатора

Для проверки работоспособности и определения пороговой чувствительности анализатора проводилось много испытаний, включая определение долговременной стабильности работы РКЛ (в течение 3,5 ч непрерывного излучения после выхода на рабочий режим [14]).

На рис. 3 представлены некоторые результаты испытаний. На интервале 1 (~180 ÷ 730 с) в измерительную кювету прибора вдувались пары ртути из отверстия в люминесцентной осветительной лампе серии ЛБ. На верхней части рис. 3 наблюдается незначительное ослабление I'_π компоненты. Флуктуации значений N_{Hg} , рассчитанных по соотношению (1), связаны с неравномерным поступлением паров ртути из лампы ЛБ в измерительную кювету.

На интервале 2 (~930 ÷ 1140 с) в оптический тракт анализатора вставлялась пустая эталонная кварцевая кювета (см. 17 на рис. 2), что приводило к одинаковому ослаблению излучений I'_σ и I'_π компонент за счет явлений отражения, поглощения и рассеяния. Это не вызывало изменения вычисляемой концентрации паров ртути, которая находилась на уровне пороговой чувствительности ± 30 нг/м³ (0,1 ПДК).

На интервалах 3 (~1320 ÷ 1550 с) и 4 (~1730 ÷ 1970 с) в оптический тракт анализатора последо-

вательно вводились эталонные кюветы с насыщенными парами ртути толщиной 0,16 и 0,22 мм соответственно. При этом на интервале 3 в момент введения температура эталонной кюветы была ниже температуры анализатора, и по мере нагревания концентрация паров ртути в ней увеличивалась. Это приводило к постепенному ослаблению сигнала I'_π и соответствующему увеличению N_{Hg} . На интервале 4 вводилась кювета с температурой анализатора +23 °С. В этом случае значение N_{Hg} варьировалось в пределах погрешности измерений.

На интервале 5 (~2160 ÷ 2500 с) в измерительную кювету анализатора напускался дым от горящей бумаги, что приводило к одинаковому изменению сигналов I'_σ и I'_π . Значение N_{Hg} на этом интервале соответствовало пороговой чувствительности прибора.

Полученные результаты измерений на интервалах 2 и 5 подтверждают полную компенсацию сигналов неселективного поглощения. В промежутках между рассмотренными интервалами 1–5 значения N_{Hg} соответствовали фоновой концентрации паров ртути в лаборатории 20 ÷ 50 нг/м³.

Проведенные испытания показали, что чувствительность анализатора ДОГ-07 при однократном прохождении излучения через измерительную кювету составляет ± 30 нг/м³. Быстродействие прибора не превышает 2 с при усреднении за это время 400 мгновенных значений сигналов I'_σ и I'_π , что сравнимо с характеристиками зарубежных и отечественных аналогов, основанных на использовании РКЛ с изотопом ²⁰⁴Hg или перестраиваемого лазера в качестве источника излучения [1]. При этом стоимость РКЛ с ЕИС почти на порядок меньше стоимости изотопной РКЛ.

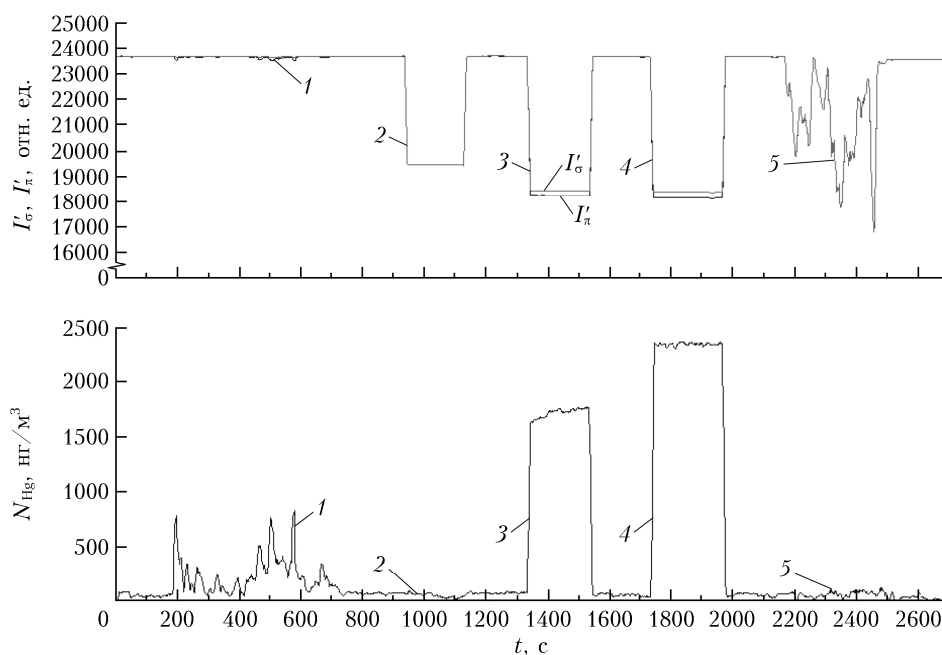


Рис. 3 Результаты лабораторных испытаний, иллюстрирующие изменения интенсивностей измеряемых значений I'_σ и I'_π (вверху) и определяемых значений N_{Hg} (внизу), при различных воздействиях на анализатор (1 — пары ртути; 2 — пустая кварцевая кювета; 3, 4 — эталонные кварцевые кюветы толщиной 0,16 и 0,22 мм с насыщенными парами ртути; 5 — дым)

Заключение

Разработанный анализатор паров ртути в атмосферном воздухе ДОГ-07, использующий в качестве источника излучения РКЛ низкого давления с ртутью ЕИС при поперечном эффекте Зеемана, обеспечивает чувствительность ± 30 нг/м³. Цикл исследований режимов работы анализатора, включая результаты [11, 13, 14], показал следующее:

1. Наблюдается уменьшение интенсивности излучения I_π за счет самопоглощения π -компонент не возбужденными атомами ртути в капилляре лампы. Вследствие этого интенсивность излучения I_π всегда меньше интенсивности I_σ , образованной суммой σ -компонент, находящихся на краях суммарного контура спектра поглощения ртути ЕИС.

2. Существуют продольная и поперечная неоднородности распределения интенсивностей I_π и I_σ по капилляру, образующиеся за счет неравномерного распределения плазмы разряда в продольном и поперечном сечениях капилляра, что приводит к различным значениям самопоглощения излучаемых компонент.

3. Можно достичь выравнивания интенсивностей I_π и I_σ , поступающих в измерительную кювету, используя различные значения коэффициентов френелевского отражения ортогональных поляризацій π - и суммы σ -компонент от плоскопараллельной кварцевой пластинки, установленной на пути излучения РКЛ. Это обеспечивает практически полную компенсацию сигналов неселективного поглощения. Кроме того, устраняется неконтролируемый дрейф нулевого уровня измеряемой концентрации паров ртути и уменьшается с 500 до 30 нг/м³ систематическая ошибка анализатора.

4. В дальнейшем можно достичь повышения чувствительности анализатора за счет увеличения индукции магнитного поля до $1,1 \div 1,2$ Тл, что приведет к большему смещению σ^+ - и σ^- -компонент из контура спектра поглощения ртути ЕИС и дополнительно уменьшит систематическую ошибку измерений.

Разработанный прибор может использоваться в качестве мобильного анализатора паров ртути в атмосферном воздухе для мониторинга окружающей среды.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А17-117013050040-0.

1. Pierce A., Obrist D., Moosmüller H., Fain X., Moore C. Cavity ring-down spectroscopy sensor development for high-time-resolution measurements of gaseous elemental mercury in ambient air // Atmos. Meas. Tech. 2013.

V.V. Tatur, A.A. Tikhomirov, A.I. Abramochkin, B.V. Korolev, N.G. Mutnitskii. Mercury vapor analyzer in atmospheric air based on mercury capillary lamp with natural isotope composition.

A new modification of mercury vapor analyzer in atmospheric air is described. A low pressure mercury capillary lamp filled with natural isotope composition is used as a source of emission. The transverse Zeeman effect is used for the analysis. Results of the analyzer laboratory tests in various gas environments are presented. Full compensation of non-selective absorption signals is achieved. The analyzer sensitivity is estimated as ± 30 нг/м³.

V. 6, N 6. P. 1477–1489. DOI: 10.5194/atm-6-1477-2013.

2. Альтман Э.Л., Ганеев А.А., Туркин Ю.И., Шолупов С.Е. Некоторые применения эффекта Зеемана к атомно-абсорбционному анализу // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 30, № 6. С. 987–990.
3. Fain X., Moosmüller H., Obrist D. Toward real-time measurements atmospheric mercury concentrations using cavity ring-down spectroscopy // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10, N 6. P. 2879–2892. DOI: 10.5194/acp-10-2879-2010.
4. Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Головацкий Ю.А. Газоанализатор РГА и его применение для ртутного мониторинга окружающей среды // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15, № 1. С. 81–86.
5. Ганеев А.А., Шолупов С.Е., Пупышев А.А., Большаков А.А., Позарев С.Е. Атомно-абсорбционный анализ: Учебное пособие. СПб.: Лань, 2011. 304 с.
6. Азбукин А.А., Булдаков М.А., Королев Б.В., Корольков В.А., Матросов И.И., Тихомиров А.А. Портативный оптический анализатор концентрации паров ртути ДОГ-05 // Приборы и техника эксперимента. 2006. № 6. С. 142–143.
7. 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.
8. 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.
9. Альтман Э.Л., Ганеев А.А., Туркин Ю.И., Шолупов С.Е. Изучение ширины линии ртути $\lambda = 253,7$ нм в источнике света для атомно-абсорбционных измерений // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 27, № 3. С. 539.
10. Альтман Э.Л., Свешиников Г.Б., Туркин Ю.И., Шолупов С.Е. Зеемановская атомно-абсорбционная спектроскопия (Обзор) // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 37, № 5. С. 709–722.
11. Abramochkin A.I., Tatur V.V., Tikhomirov A.A. Investigation of the π - and σ -components of mercury capillary lamp radiation in the presence of the transverse Zeeman Effect // Russ. Phys. J. 2016. V. 59, N 9. P. 1343–1348. DOI: 10.1007/s11182-017-0915-z.
12. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.: ГИФМЛ, 1963. 640 с.
13. Abramochkin A.I., Tatur V.V., Tikhomirov A.A. The features of emission from π - and σ -components of mercury capillary lamp with natural isotopic composition in the transverse Zeeman Effect // Russ. Phys. J. 2017. V. 60, N 7. P. 1262–1264. DOI: 10.1007/s11182-017-1204-6.
14. Abramochkin A.I., Tatur V.V., Tikhomirov A.A. Temporal fluctuations of radiation of π and σ components of a mercury capillary lamp in the presence of the transverse Zeeman effect // Russ. Phys. J. 2018. V. 61, N 10. P. 1262–1264. DOI: 10.1007/s11182-019-01599-x.
15. URL: <https://sglux.de/en/product/sg011-c18-en> (last access: 10.01.2018).