



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ МОНИТОРИНГА
КЛИМАТИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Анализатор паров ртути в атмосферном воздухе на основе капиллярной лампы с естественным изотопным составом ртути при поперечном эффекте Зеемана. Возможности и перспективы

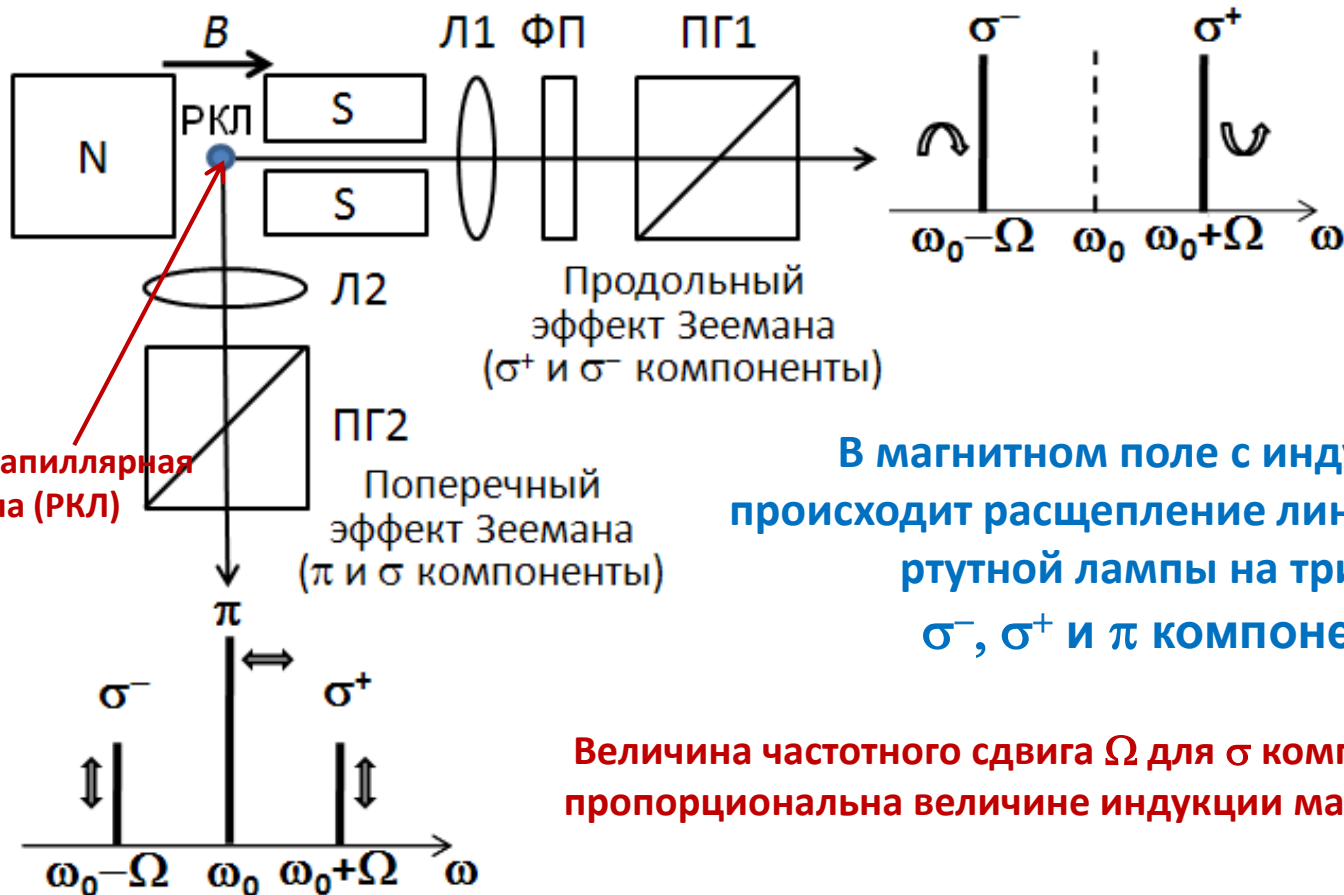
В.В. Татур, А.А. Тихомиров

tatur@imces.ru

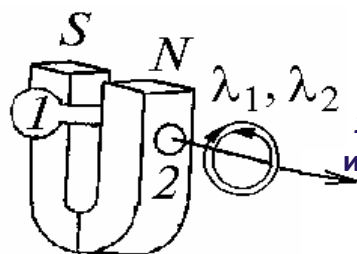
г. Томск, пр. Академический 10/3, ИМКЭС СО РАН

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Метод дифференциального поглощения
на основе эффекта Зеемана (на линии излучения ртути $\lambda = 253,7$ нм)

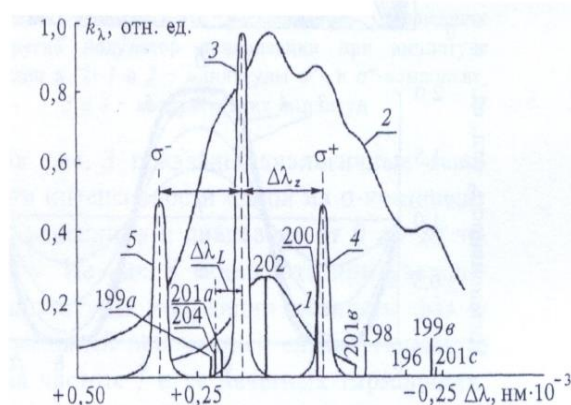


Анализаторы паров ртути на основе продольного эффекта Зеемана РГА-11 и РА-915+

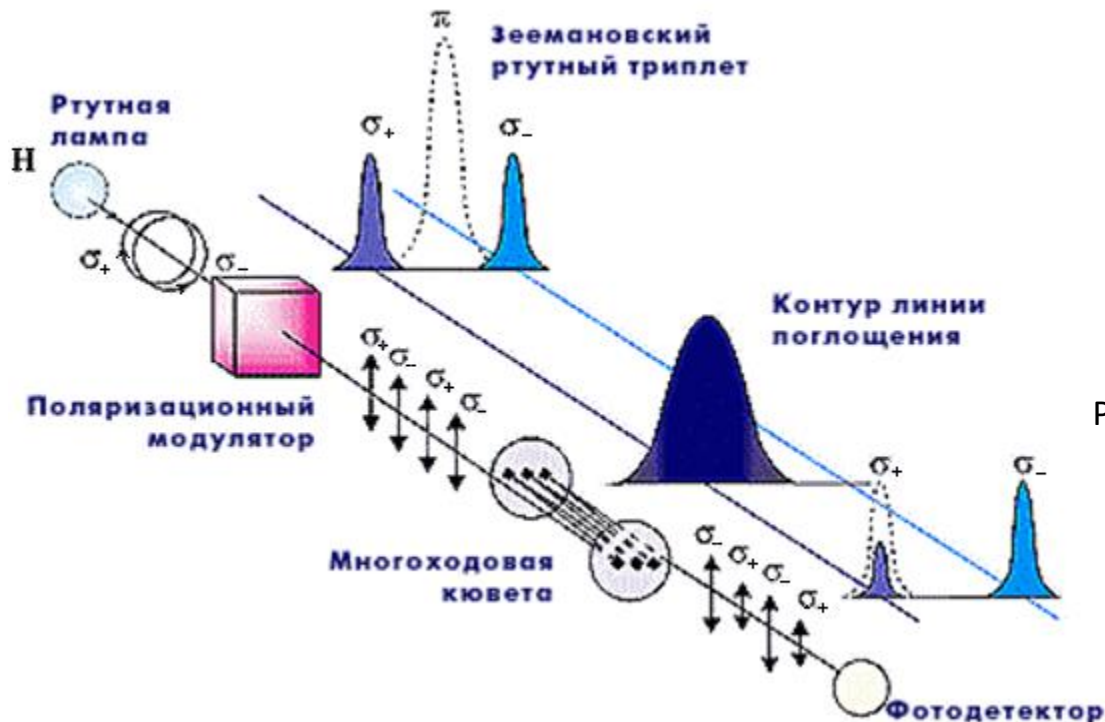


Продольный эффект Зеемана:

1- ртутная лампа; 2 – постоянный магнит; λ_1, λ_2 - излучение σ -компонент с круговой поляризацией



Спектральные характеристики атомов ртути в области 254 нм. Излучение изотопа ^{204}Hg (3) расщепляется на компоненты σ^+ и σ^- .



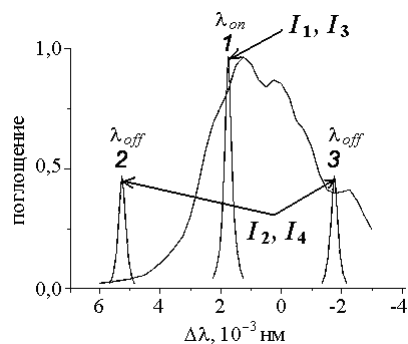
РГА-11, был сертифицирован и выпускался нашим институтом в 1990-х годах (несколько десятков приборов)

РА-915+ выпускается ООО «Люмекс» (СПб).

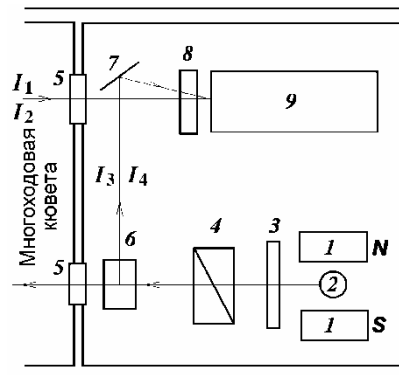
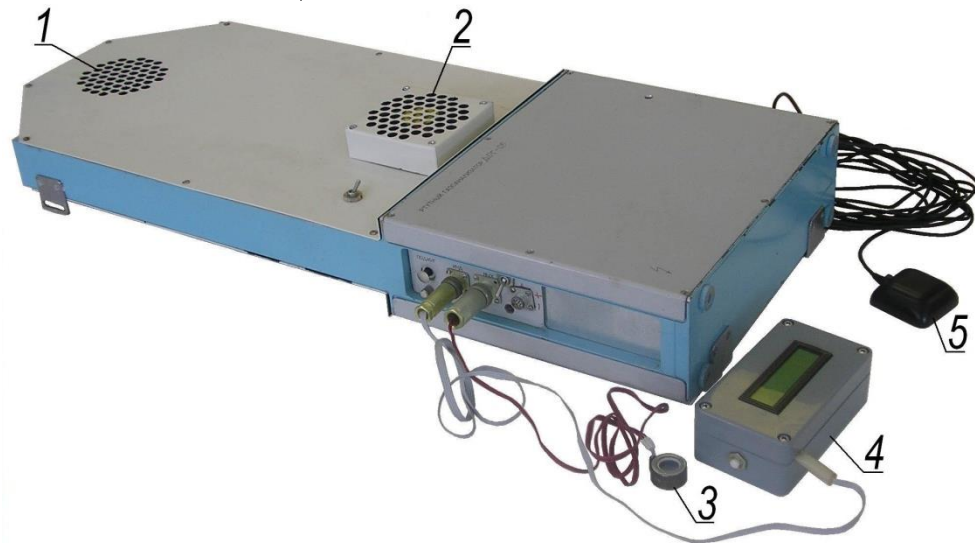
Функциональная схема РГА-11 и РА-915. Используется ртутная капиллярная лампа (РКЛ) на изотопе ^{204}Hg .

Анализатор паров ртути ДОГ-05 на основе поперечного эффекта Зеемана

Поперечный эффект Зеемана



Излучаются и одновременно используются все компоненты зеемановского ртутного триплета:
 $\pi (\lambda_{on}), \sigma^+$ и $\sigma^- (\lambda_{off})$



Часть оптической схемы
ДОГ-05

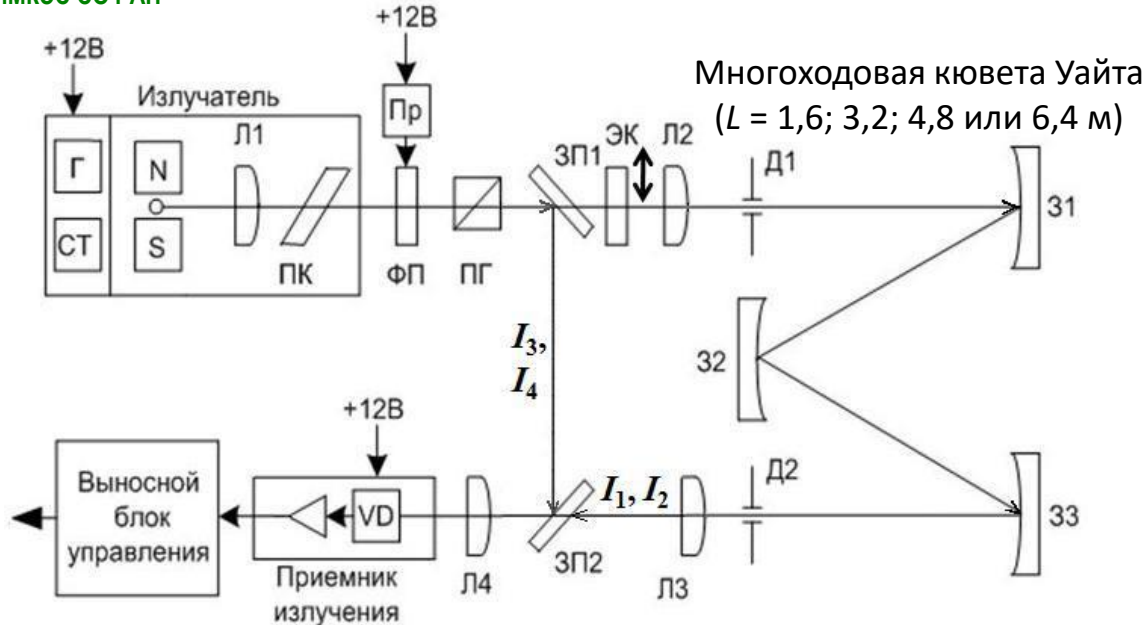
Расчетная формула для определения концентрации паров ртути по измерениям 4-х интенсивностей

$$N_{Hg} = K \ln \left(\frac{I_2}{I_1} \frac{I_3}{I_4} \right)$$

Внешний вид портативного газоанализатора ртути ДОГ-05:

1 – отверстия для забора воздуха, прокачиваемого через многоходовую оптическую кювету; 2 – выпускные отверстия; 3 – эталонная калибровочная кювета с регулируемой температурой; 4 – выносной блок управления и индикации; 5 – антенна GPS-приемника.

Экспериментальный образец анализатора паров ртути на основе поперечного эффекта Зеемана (2015 г.)

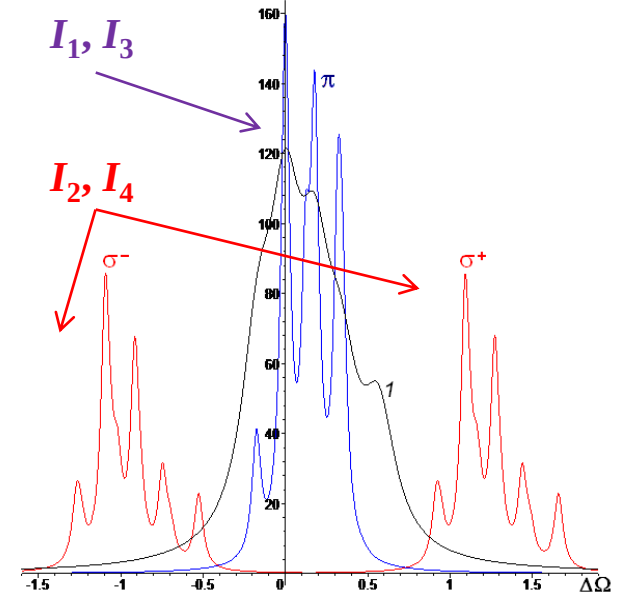
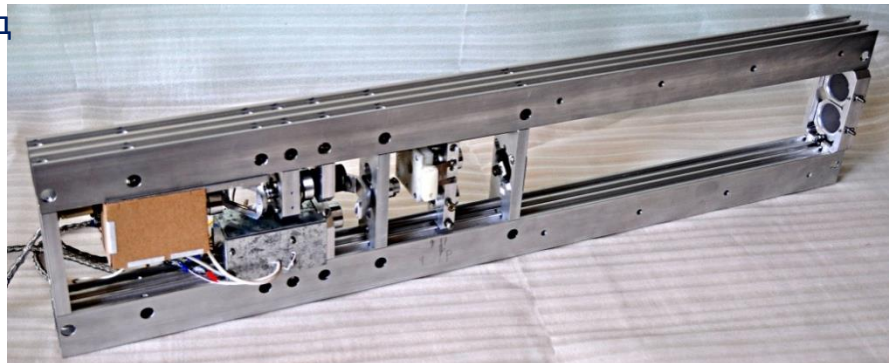


Структурная схема анализатора паров ртути:

Г – высокочастотный генератор; СТ – система термостабилизации; NS – РКЛ в магнитном поле; Л1...Л4 – линзы; ПК – поляризационный компенсатор; ФП – фазовая пластинка; ПГ – призма Глана; ЗП1, ЗП2 – плоские поворотные зеркала; ЭК – эталонная кювета; Д1, Д2 – окна внешней кюветы; 31, 32, 33 сферические зеркала внешней кюветы; VD – фотодиод

Попытка достичь пороговой чувствительности
0,1 ПДК (30 гн/м³)

Внешний вид прибора со снятыми крышками

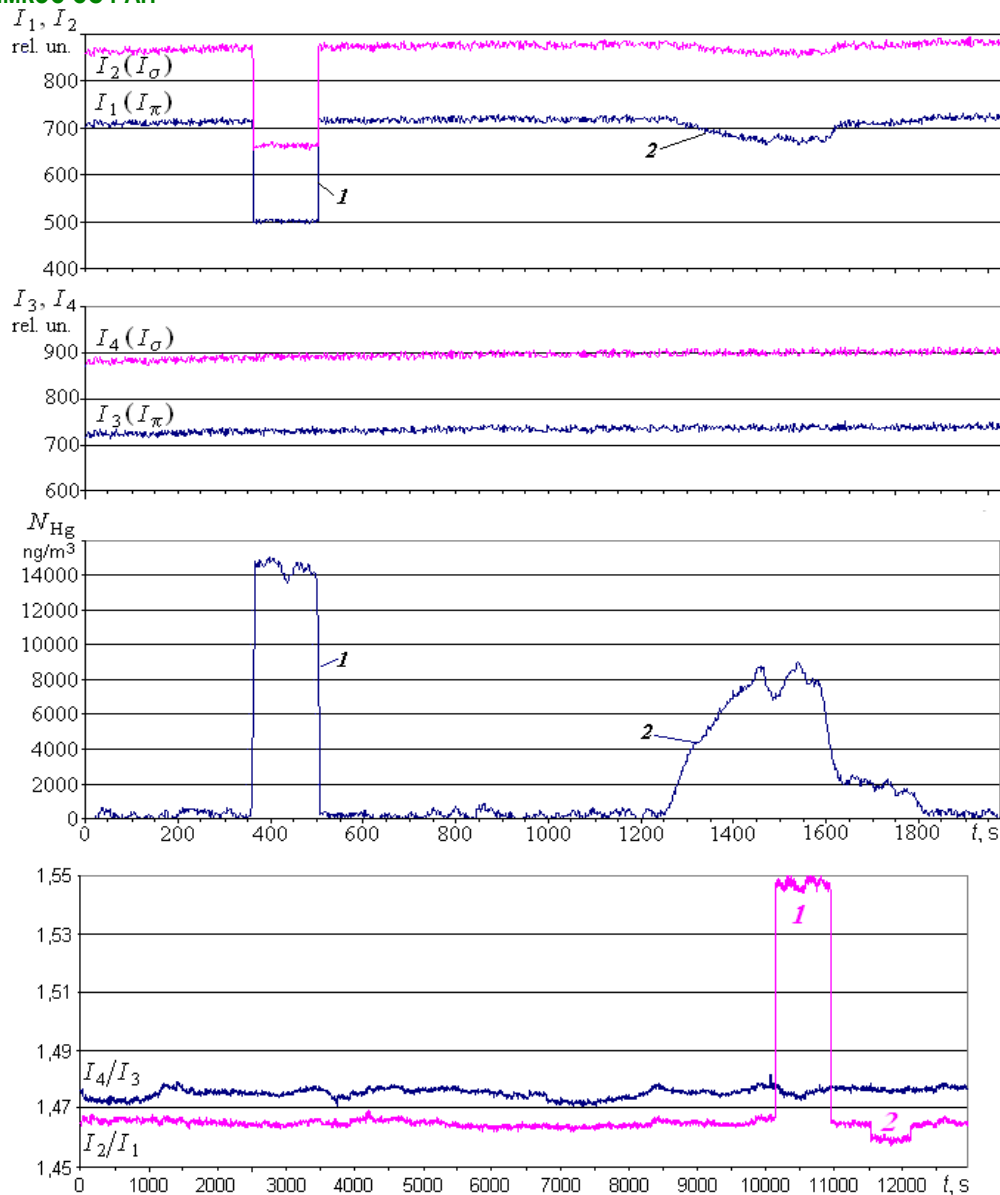


Спектр излучения РКЛ с естественным изотопным составом в поперечном эффекте Зеемана



ИМКЭС СО РАН

Определение концентрации паров ртути по 4 компонентам ($I_1 \div I_4$)



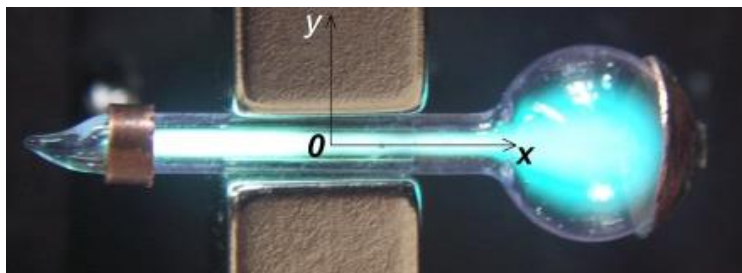
Реакция анализатора на введение в измерительный канал эталонной кюветы с парами ртути (интервал 1) и на запуск в измерительный канал небольшого количества паров ртути (интервал 2) для случая не выровненных интенсивностей I_σ и I_π , излучаемых РКЛ

Определение концентрации паров ртути

$$N_{Hg} = K \ln \left(\frac{I_2}{I_1} \frac{I_3}{I_4} \right)$$

Изменение отношения интенсивностей сигналов в опорном и измерительном каналах анализатора на длительном интервале наблюдения ($\sim 3,5$ часа). Реакция на введение в измерительный канал эталонной кюветы со ртутью (1) и пустой кварцевой кюветы (2).

Исследование π - и σ -компонент излучения РКЛ в поперечном эффекте Зеемана



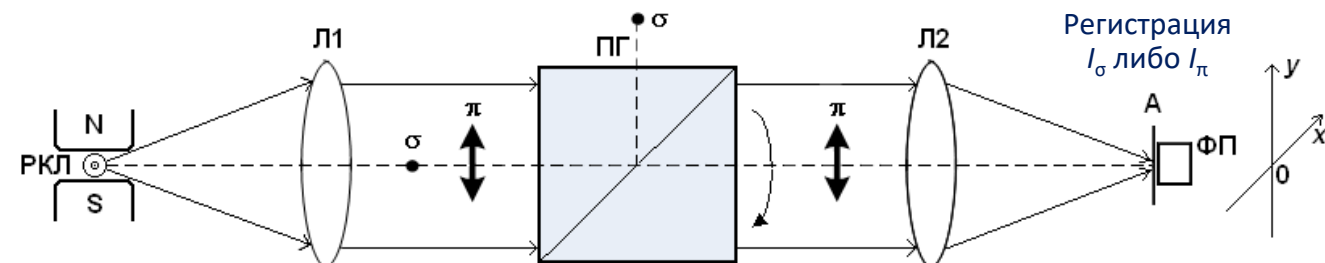
Капилляр РКЛ: $\varnothing_{\text{внешн}} = 3 \text{ мм}$, $\varnothing_{\text{внутр}} = 1 \text{ мм}$

Температура: $+(35 \pm 0,1) ^\circ \text{C}$

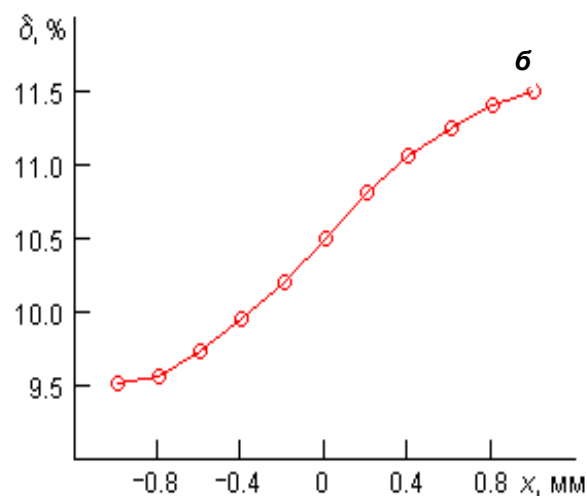
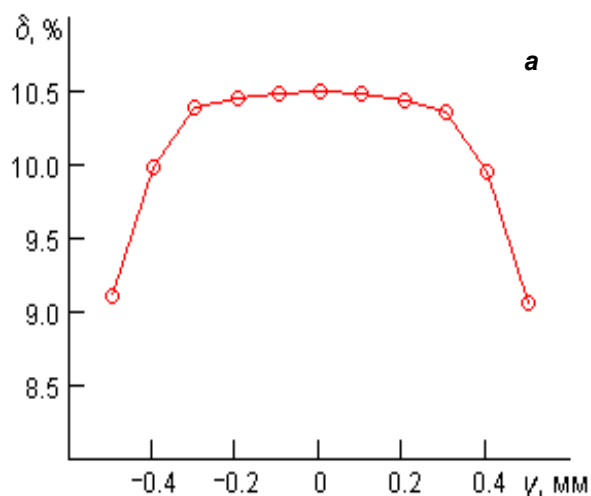
Полюса магнита: $10 \times 10 \text{ мм}$, зазор $3,1 \text{ мм}$;

$B = 0.92 \text{ Тл}$;

Возбуждение разряда: $f = 200 \text{ МГц}$; $U = 9 \text{ В}$.

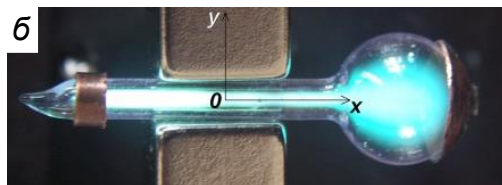
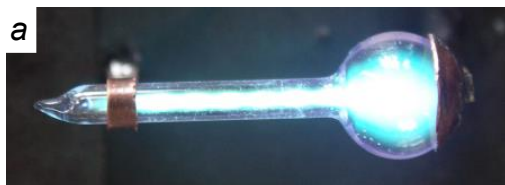


$$\delta = (I_\sigma - I_\pi) / (I_\sigma + I_\pi), \%$$



Зависимости процентного изменения разности интенсивностей I_σ и I_π в общей интенсивности $I_\Sigma = I_\sigma + I_\pi$ при перемещении ФП в плоскости А: поперек изображения капилляра РКЛ (а), и вдоль оси капилляра РКЛ (б).

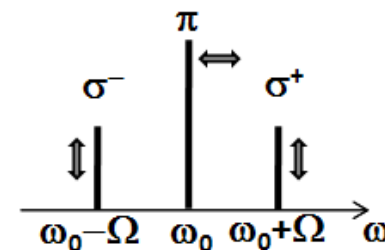
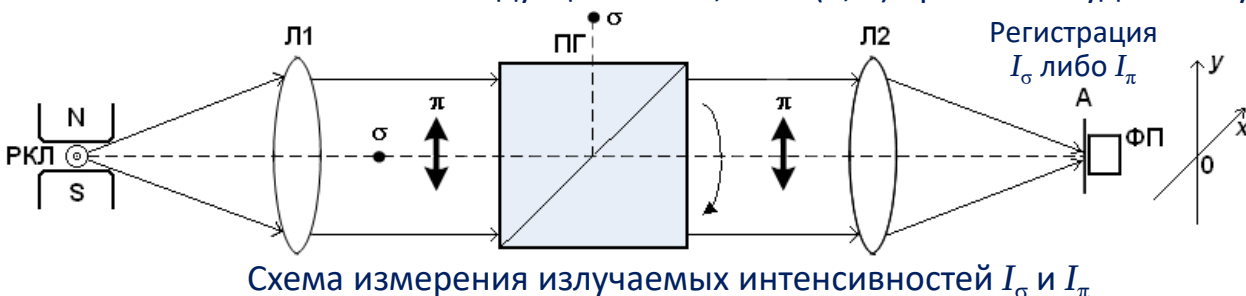
Исследование π - и σ -компонент излучения РКЛ в поперечном эффекте Зеемана



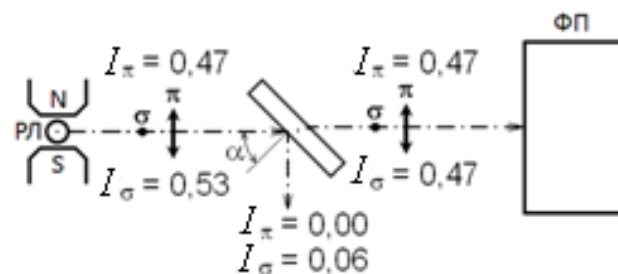
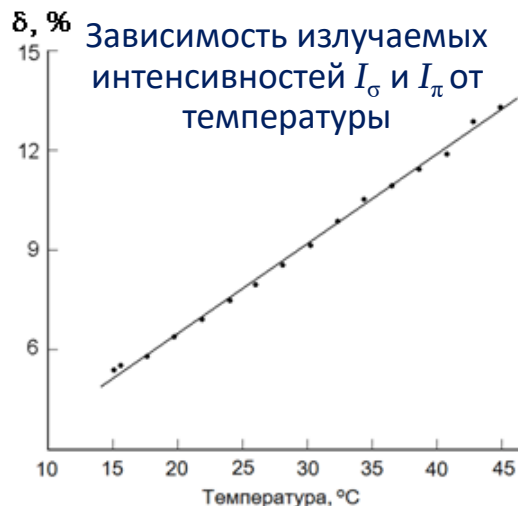
Сила Лоренца

$$F = e[v \times B]$$

Интенсивность свечения РКЛ при возбуждении высокочастотным разрядом ($f = 200$ МГц): без магнитного поля (а); в магнитном поле с индукцией $B = 0,92$ Тл (б, в) при амплитудах возбуждения разряда 9 В (б) и 6 В (в)

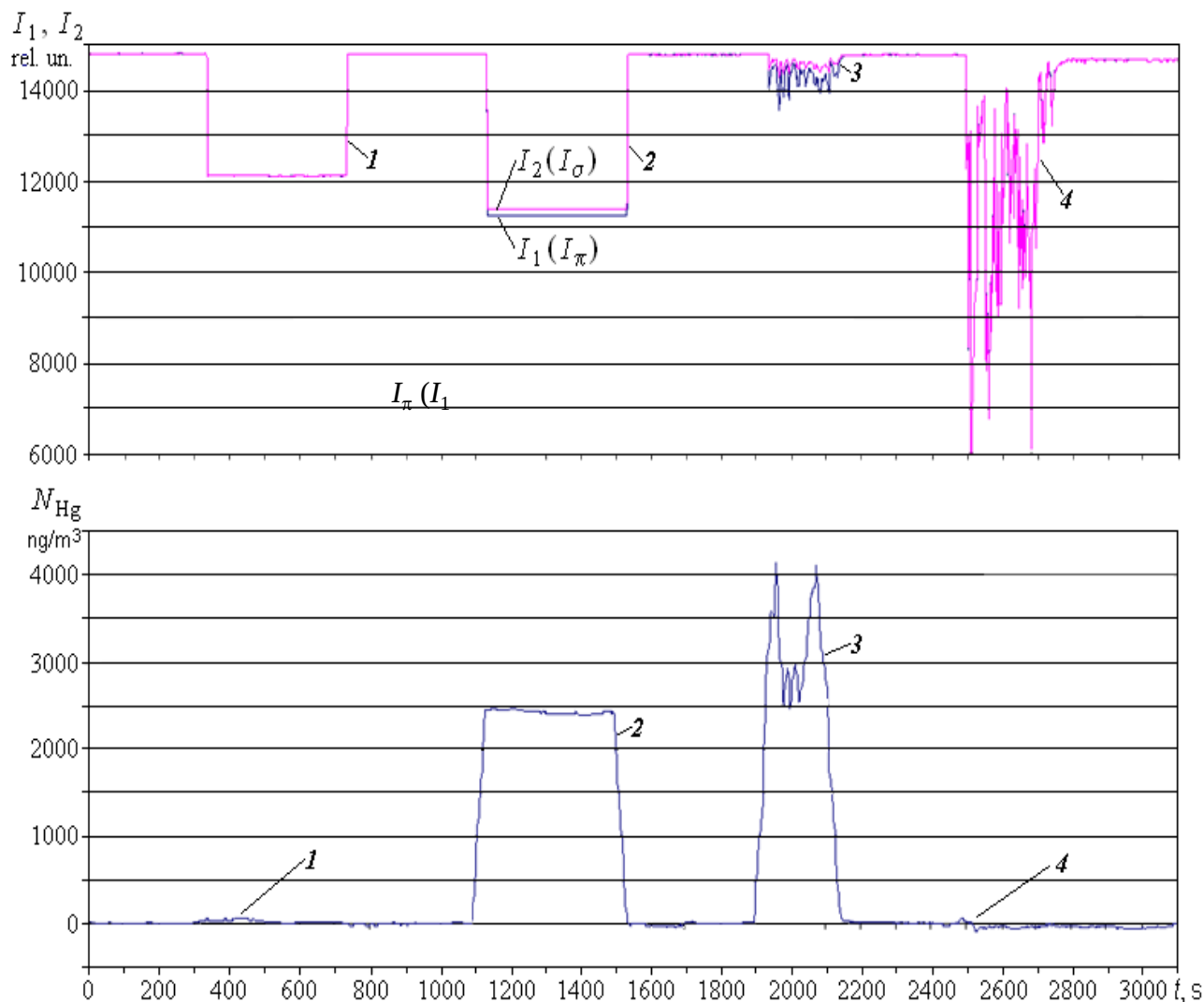


Теоретически интенсивности σ^+ , π - и σ^- -компонент соотносятся как 1:2:1, т.е. интенсивность π -компоненты – I_π равна сумме интенсивностей σ^+ - и σ^- -компонент – I_σ . Во время разряда часть атомов остается в невозбужденном состоянии, и они поглощают первичное излучение, причем излучение π - и σ -компонент поглощается не в одинаковой степени в различных частях капилляра.



Выравнивание интенсивностей I_σ и I_π за счет френелевского отражения от плоскопараллельной пластики ($\alpha \cong 46^\circ$)

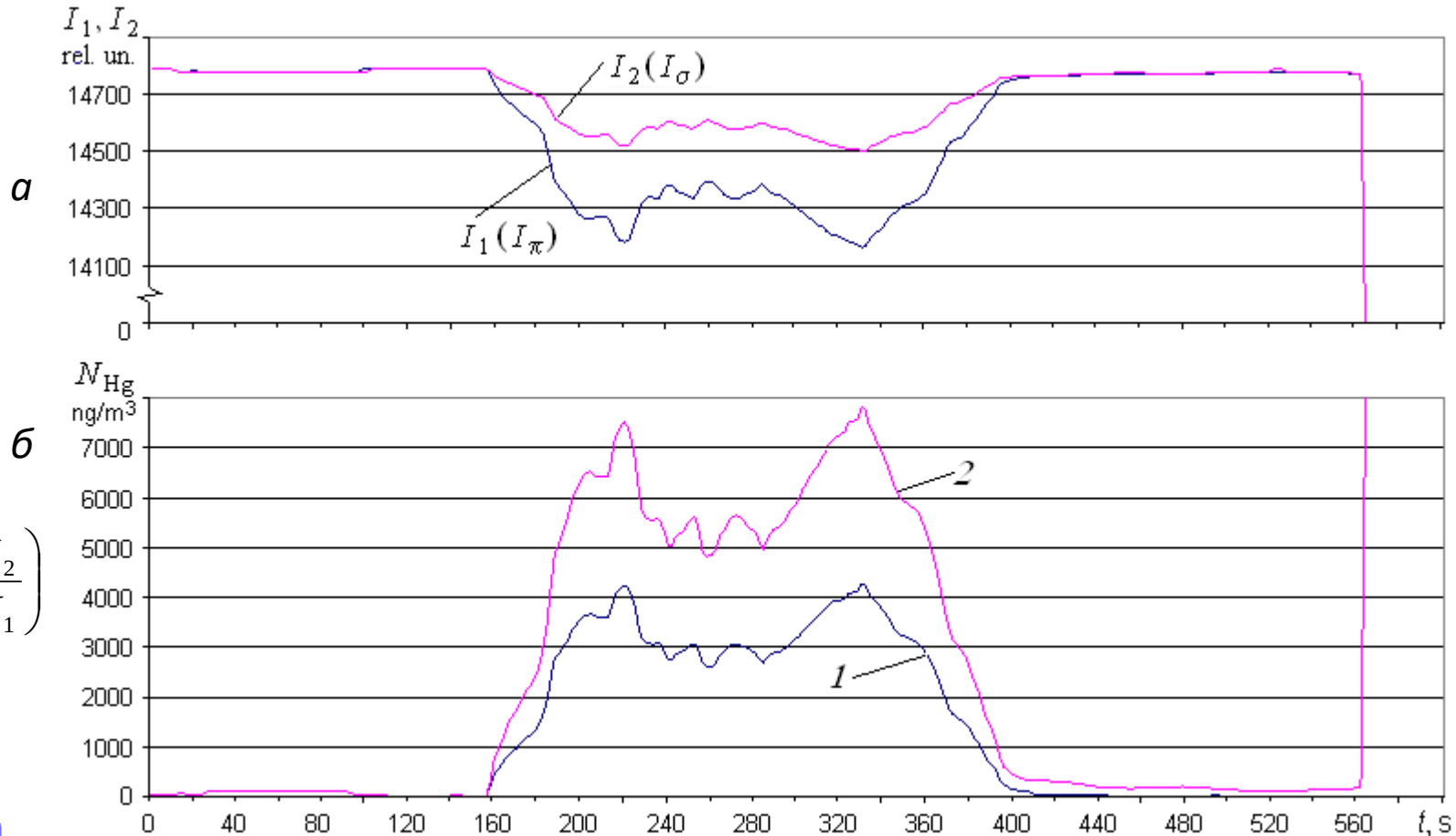
Определение концентрации паров ртути по 2 компонентам ($I_1 \div I_2$)



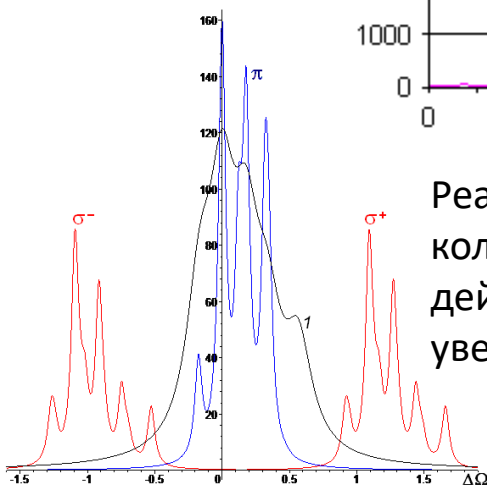
$$N_{Hg} = K \ln \left(\frac{I_2}{I_1} \right)$$

Временные зависимости измеряемых сигналов I_1 и I_2 и рассчитанные значения концентрации паров ртути N_{Hg} при введении в измерительный канал анализатора: пустой кварцевой кюветы (интервал 1, ~330÷740 с), эталонной кюветы с ртутью (интервал 2, ~1100÷1540 с), малого количества паров ртути (интервал 3, ~1920÷2140 с), дыма (интервал 4, ~2500÷2740 с). Для варианта с выравниванием интенсивностей I_σ и I_π и вычисления концентрации N_{Hg} по формуле 2, оцененная систематическая ошибка составила ± 30 нг/м³.

Изменения интенсивностей 2-х компонент в режиме поглощения паров ртути



$$N_{Hg} = K \ln \left(\frac{I_2}{I_1} \right)$$



Реакция анализатора на введение в измерительную кювету небольшого количества паров ртути (а) и рассчитанная концентрация паров ртути (б) для действующего значения магнитной индукции $B = 0,92$ Тл (1) и возможном увеличении B до значения 1,3 Тл (2)

1. Для реализации дифференциального метода, в котором линии излучения сверхтонкой структуры π - и суммы σ -компонент зеемановского расщепления используются как длины волн λ_{on} и λ_{off} , соответственно, необходимо выравнивать первоначальные значения интенсивностей I_{π} и I_{σ} .
2. Наблюдается уменьшение излучаемой интенсивности I_{π} за счет самопоглощения π -компоненты невозбужденными атомами ртути в РКЛ. Поэтому интенсивность I_{π} всегда меньше интенсивности I_{σ} , обусловленной суммой σ -компонент, находящихся на краях суммарного контура спектра поглощения ртути естественного изотопного состава.
3. Существуют продольная и поперечная неоднородности распределения интенсивностей I_{π} и I_{σ} по капилляру РКЛ, которые образуются за счет неравномерного распределения плазмы разряда в продольном и поперечном сечениях капилляра, что приводит к различным значениям самопоглощения излучаемых компонент.
4. Неравенство интенсивностей излучения π - и суммы σ -компонент РКЛ, наполненной ртутью с естественным изотопным составом, при различных внешних факторах главным образом зависит от температуры и от внутреннего диаметра капилляра лампы.
5. Выравнивания интенсивностей I_{π} и I_{σ} можно достичь за счет различных значений коэффициентов френелевского отражения ортогональных поляризаций π - и суммы σ -компонент от плоскопараллельной кварцевой пластинки, установленной на пути излучения РКЛ.
6. Повышения чувствительности анализатора можно достичь за счет увеличения индукции B до значений $1,1 \div 1,2$ Тл, что приведет к большему смещению σ^+ и σ^- -компонент из контура спектра поглощения ртути естественного изотопного состава и уменьшит систематическую ошибку измерений.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!