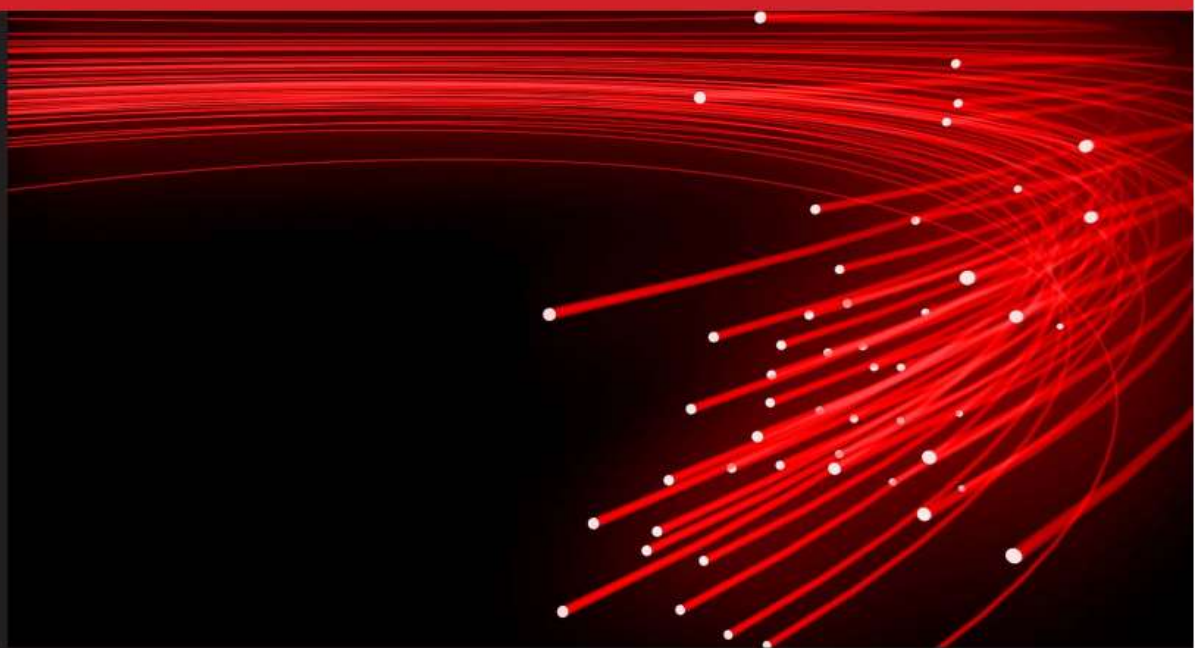


# Лазеры. Измерения. Информация



Том 4, № 2 / 2024

Новороссийск  
2024

*Лазеры. Измерения. Информация. 2024. Том № 04. № 02 (14)*  
<https://lasers-measurement-information.ru>

Лазеры. Измерения. Информация  
Научный сетевой журнал  
Издаётся с марта 2021 года  
Выходит 4 раза в год  
ISSN 2713-0568

Том 4, № 2 (14)  
июнь 2024 г. – август 2024 г.

*Главный редактор:* В. Е. Привалов  
*Ответственный редактор:* В. Г. Шеманин

*Редакционная коллегия:* А. Н. Власов, В. Н. Дёмкин, Г. С. Евтушенко, И. Г. Иванов, М. М. Кугейко, Г. П. Михайлов, Л. А. Русинов, А. Л. Соколов, А. Н. Солдатов, В. А. Степанов, А. А. Тихомиров, С. А. Филист, А. Э. Фотиади, Е. Г. Чуляева

*Учредитель:* ФГБОУ ВО БГТУ им. В. Г. Шухова  
*Издатель:* Филиал БГТУ им. В. Г. Шухова в г. Новороссийске  
*Адрес редакции:*  
353919, Россия, Новороссийск, Мысхакское шоссе 75  
Тел. +78617221333  
<https://lasers-measurement-information.ru>  
e-mail: [editor-laser@nb-bstu.ru](mailto:editor-laser@nb-bstu.ru)

Свидетельство о регистрации: серия Эл № ФС77-81070 от 02 июня 2021 г.

Опубликовано 30.08.2024

© Филиал БГТУ им. В. Г. Шухова в г. Новороссийске, 2024

Содержание:

## **ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА**

*Осинов В. В., Шитов В. А.*

Получение и исследование лазерных активных элементов на основе оксида иттрия ..... стр. 4

## **ПРИБОРОСТРОЕНИЕ**

*Кучеренко Ф. М., Корсаков А. С., Жукова Л. В.*

Оптические свойства монокристаллов системы AgBr-AgI легированных Nd (III) стр. 14

*Привалов В. Е., Шеманин В. Г.*

Лазерная диагностика водорода. Часть 2 ..... стр. 22

## **ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ**

*Тимченко Е. В., Тимченко П. Е., Алехин М. С., Кленова Н. А., Писарева Е. В., Фролов О. О., Власов М. Ю.*

Оценка состава биоматериалов на основе бактериальной целлюлозы с добавлением клотримазола с помощью оптических методов ..... стр. 33

## **ЛАЗЕРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ**

*Татур В. В., Тихомиров А. А.*

Измерение содержания паров ртути и других газов в воздушной среде анализаторами, использующими эффект Зеемана в УФ-диапазоне ..... стр. 40

## ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

doi: 10.51639/2713-0568\_2024\_4\_2\_4

УДК 548.313, 538.958, 621.373.8

ГРНТИ 29.33.15, 61.35.29

ВАК 2.2.6, 2.2.8

### Получение и исследование лазерных активных элементов на основе оксида иттрия

\* Осипов В. В., Шитов В. А.

*Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук*

email: \* [osipov@iep.uran.ru](mailto:osipov@iep.uran.ru), [vlad@iep.uran.ru](mailto:vlad@iep.uran.ru)

Приводятся результаты исследований по созданию высокопрозрачных активных элементов твердотельных лазеров на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Показано, что производительность получения наночастиц со средним размером 13 нм составляет 30 г/час. Их диапазон распределения по размерам не превышает 40 нм. Приготовленные из Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> порошков керамические образцы имели пропускание на длине волны генерации ~82 %, то есть близкое к теоретическому. Накачка синтезированных образцов на длине волны  $\lambda = 929$  нм позволила получить генерацию на  $\lambda = 1073$  нм мощностью ~8 Вт с рекордным оптическим КПД 69,3 % при дифференциальной эффективности 74,5 %.

*Ключевые слова:* нанопорошок, оптическая керамика, спектры пропускания, генерация лазерного излучения

### Введение

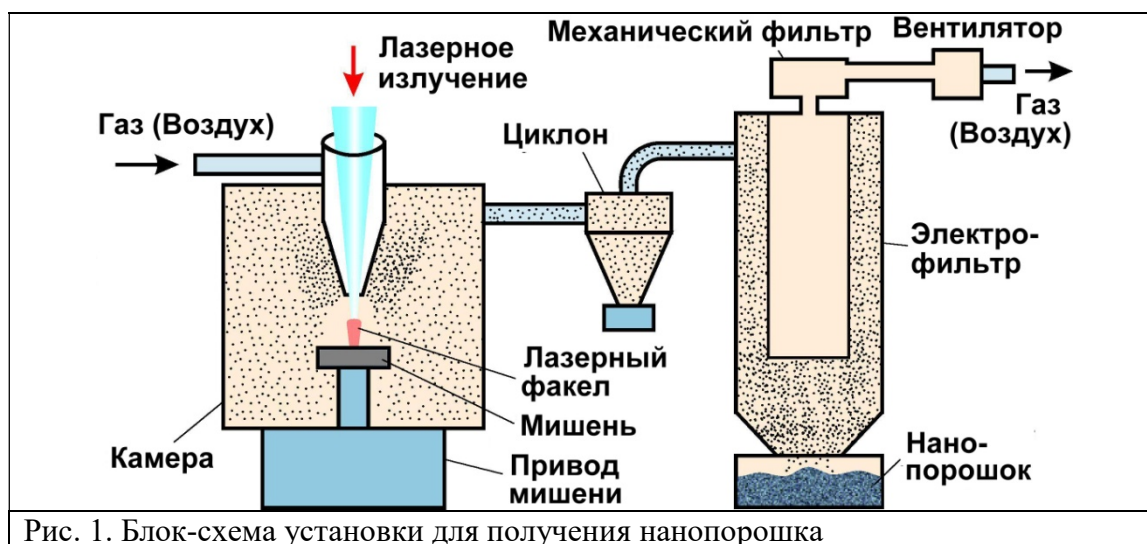
После того, как в работе [1] была показана возможность создания высокопрозрачной Nd:YAG керамики и получения в ней высокоэффективной генерации, не уступающей тому, что реализуется в монокристаллах, интерес к ней резко вырос. Это связано с тем, что керамический подход позволяет создавать активные среды большего размера и получать излучение мощностью более 100 кВт [2], а также значительно снижает время их приготовления и стоимость затрат. Дело в том, что температура, необходимая для синтеза высокопрозрачных керамик, на 700 °С ниже требуемой для роста монокристаллов аналогичного состава. Более того, керамический подход позволяет создавать активные элементы нового состава, включая композитные [3], которые невозможно было приготовить, используя ранее известные методы. Широкие возможности открылись для создания новых активных материалов на основе полупроводниковых оксидов. Они обладают высокой теплопроводностью, возможностью накачки лазерными диодами, широкой полосой усиления, а значит и возможностью создания лазеров с широким диапазоном плавной перестройки длины волны и лазеров с фемтосекундной длительностью излучения. Именно в таких лазерах в наибольшей степени реализуются основные достоинства, присущие керамическим активным элементам: возможность введения ионов активаторов с большей концентрацией, распределение их по образцу заданным образом, сочетание в одном керамическом элементе свойств генератора и модулятора.

Приготовление керамических образцов можно условно подразделить на три этапа: синтез нанопорошков, их компактирование и спекание компактов. Приготовление нанопорошков является одним из наиболее сложных и важных этапов, поскольку нанопорошкам предъявляются особые требования [4]: малые сферические размеры, слабая агломерация, высокая чистота, кубическая кристаллическая решетка. Существует достаточно большое количество методов получения нанопорошков: механическое дробление, осаждение из растворов, золь-гель, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, конденсация из паровой фазы. Подробный анализ методов получения нанопорошков выполнен в работе [5]. По нашему мнению, наиболее полно предъявляемым требованиям отвечают нанопорошки, получаемые методом лазерной абляции. Такие порошки имеют малые размеры ( $\sim 10^{-8}$  м) и диапазон распределения по размерам (2...45 нм), высокую чистоту, определяемую чистотой исходного материала, слабую агломерацию, обусловленную ван-дер-ваальсовыми силами. Малые размеры частиц нанопорошка указывают на их значительную поверхностную энергию, давая возможность спекания компактов при более низких температурах или за меньшее время.

В настоящей работе исследуется возможность создания методики приготовления активных элементов на основе оксида иттрия, который по своим энергетическим характеристикам является одним из лучших при низкой стоимости исходного сырья с использованием нанопорошков, синтезированных методом лазерной абляции.

## 1. Получение и характеристики нанопорошка

На рис. 1 приведена принципиальная блок-схема лазерного комплекса по получению нанопорошка.



Данная схема поясняет сам принцип получения нанопорошка, который заключается в испарении мишени и конденсации пара в потоке несущего газа. Излучение лазера фокусировалось на мишени через окно-линзу таким образом, чтобы перетяжка излучения находилась на её поверхности. Пары захватывались потоком несущего газа и переносились в циклон, где из него удалялись наиболее крупные частицы (обломки мишеней, капли и т.д.), а наночастицы, пролетая дальше, оседали в электро-и механофильтрах. На рис. 2 приведены характеристики нанопорошков, получаемых с производительностью  $\sim 30$  г/час.

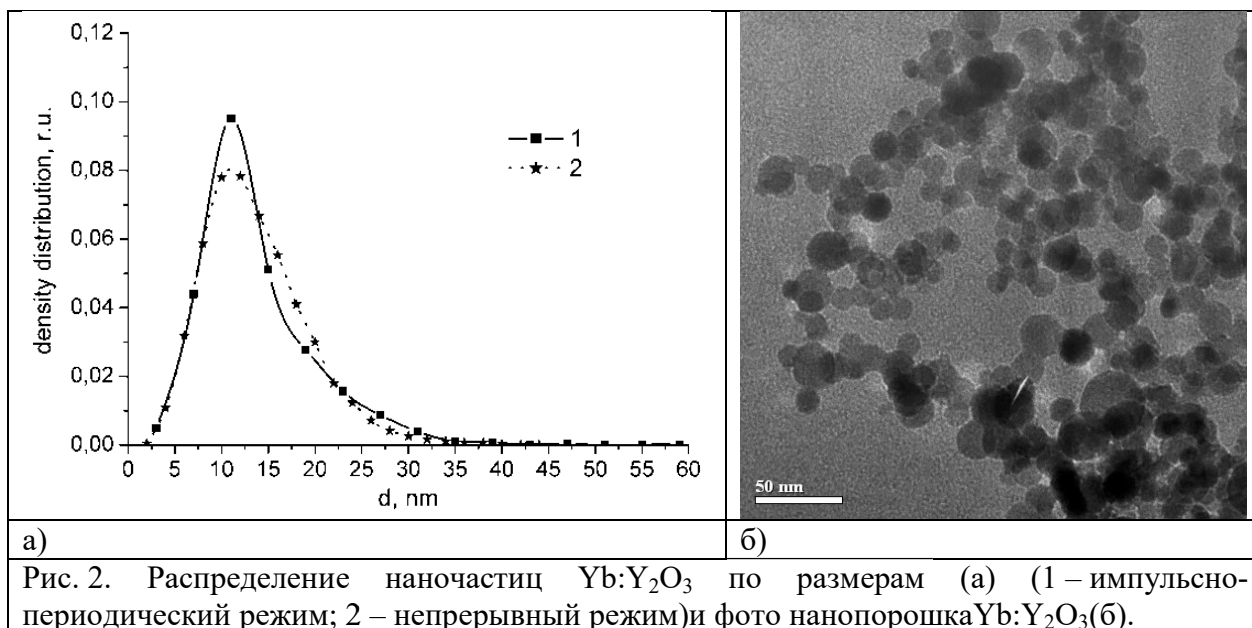


Рис. 2. Распределение наночастиц  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  по размерам (а) (1 – импульсно-периодический режим; 2 – непрерывный режим) и фото нанопорошка  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  (б).

Фотография подтверждает, что нанопорошок слабо агломерирован, имеет средние размеры наночастиц  $\sim 13$  нм, а диапазон распределения по размерам составляет порядка 40 нм. Следующей важной характеристикой нанопорошка является его фазовый состав. Эти данные приведены на рис. 3.

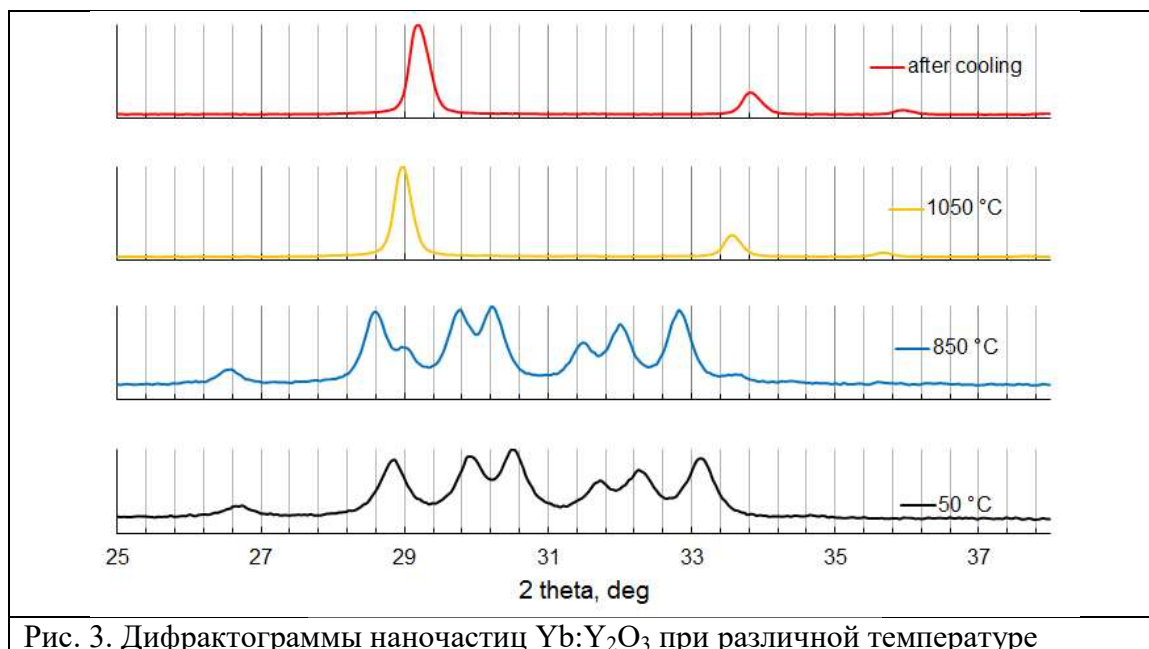


Рис. 3. Дифрактограммы наночастиц  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  при различной температуре

Они позволяют утверждать, что кристаллическая структура синтезированных частиц на основе  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  представляет собой твердый раствор компонентов моноклинной модификации (пространственная группа  $C2/m$ ). Согласно результатам высокотемпературного рентгенофазового анализа, выполненного с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия), оснащенного печью AntonPaar НТК2000, при нагреве образца со скоростью  $10$  °C/мин на воздухе вплоть до  $800$  °C

никаких значительных фазовых превращений не происходит. Изменение дифракционной картины наблюдается при достижении температур 850...900 °С, когда начинают отчетливо проявляться линии, соответствующие наличию кубической фазы, а при 900...1050 °С происходит полный переход в эту фазу.

Также в ходе работы исследовалась однородность химического состава индивидуальных наночастиц, синтезированных в лазерном факеле. Эксперименты выполнялись с использованием методов растровой электронной микроскопии, просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), позволяющих получать сведения о составе материала с высоким пространственным разрешением вплоть до ~ 1 нм. В качестве объекта исследования был выбран нанопорошок  $(Yb_{0.058}Sc_{0.508}Y_{0.434})_2O_3$ , содержащий ~ 2 масс.%  $ZrO_2$  в качестве спекающей добавки (далее по тексту  $Yb:YScO_3$ ), поскольку в данном составе отношение концентраций  $Y_2O_3$  к  $Sc_2O_3$  близко к 1 и в случае, если изучаемые объекты будут однородны, то аналогичный вывод будет справедлив и для меньших содержаний оксида скандия.

На рис. 4 показано темнопольное изображение наночастиц твёрдого раствора  $Yb:YScO_3$ , полученное с помощью ПРЭМ, а также карты распределения обнаруженных химических элементов. Видно, что все компоненты состава равномерно распределены в отдельных частицах на наномасштабном уровне; сегрегация элементов или структура типа «ядро-оболочка» не наблюдаются. Это объясняется специфической особенностью лазерного синтеза нанопорошков, а именно быстрым протеканием процессов испарения, охлаждения и конденсации паров вещества в потоке несущего газа, что предотвращает сегрегацию матричных катионов и катионов спекающих добавок, впоследствии обеспечивая равномерный и предсказуемый фазовый состав и показатель преломления спеченной керамики. Данные факторы совместно влияют на оптические и лазерные характеристики материала. Рентгенофазовый анализ позволил установить наличие в наночастице двух кристаллических фаз, соответствующих моноклинной  $Y_2O_3$  (90 %) и кубической  $Sc_2O_3$  (10 %).

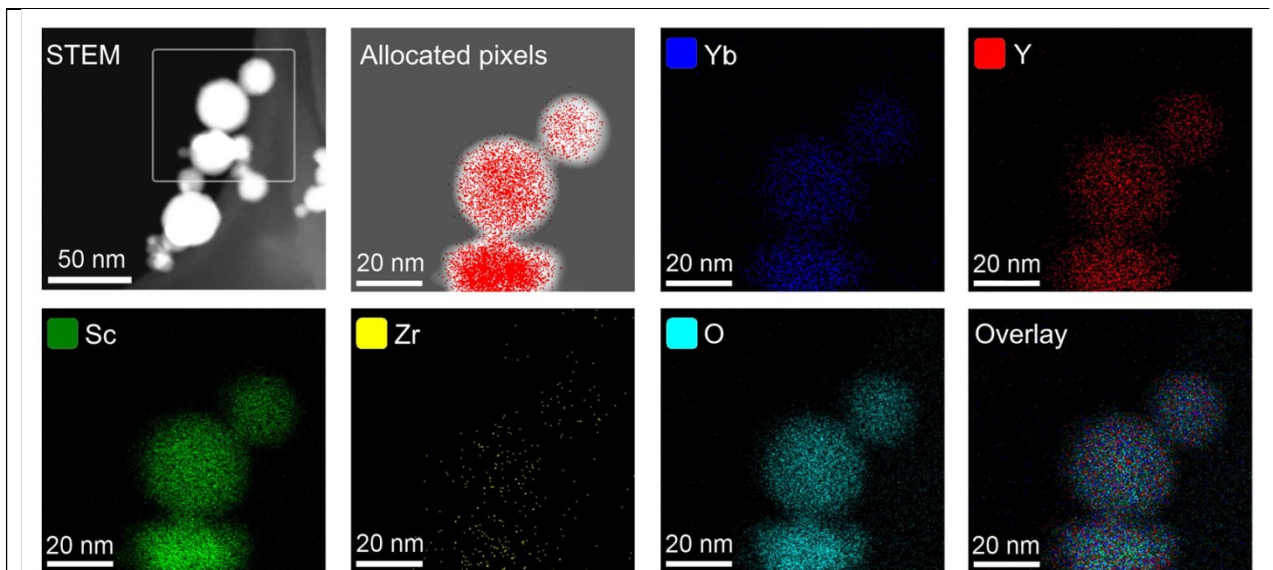


Рис. 4. Темнопольное ПРЭМ-изображение наночастиц  $Yb:YScO_3$ , синтезированных методом лазерной абляции, и результаты картирования химических элементов с помощью ЭДС

## 2. Приготовление, оптические и генерационные характеристики керамик

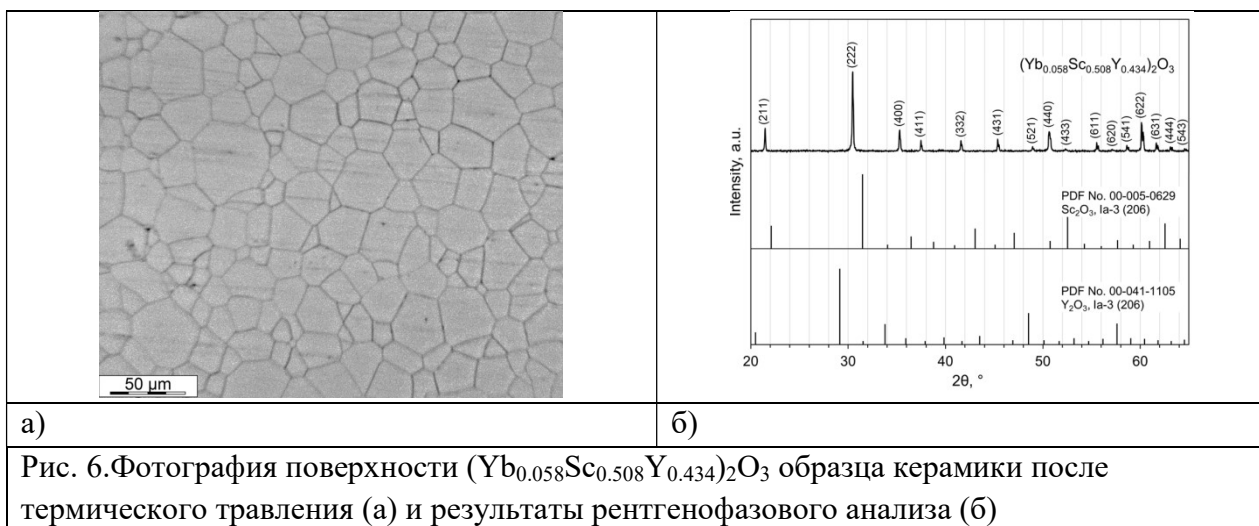
Для приготовления компактов используют различные методы прессования: шликерное литье, шликерное литье под давлением, статическое прессование с ультразвуковым воздействием на наночастицы и без него, магнито-импульсное прессование. При этом основным требованием, предъявляемым к методу, является обеспечение высокой плотности компакта при сохранении ее однородного распределения по всему объему. Ранее нами было показано, что, наиболее важным фактором, определяющим плотность компакта, является давление [4]. Поэтому в дальнейшем при приготовлении компактов диаметром менее 30 мм использовался наиболее простой метод – одноосное статическое прессование при давлении 200 МПа.

Спекание компактов проводилось в вакуумной печи при температуре 1780°C и остаточном давлении  $10^{-5}$  мбар в течение 20 часов. На рис. 5 приведена фотография приготовленного образца  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  керамики после просветляющего обжига и полировки.



Рис. 5. Фотография керамического  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  образца

На следующем рисунке приведена фотография характерной поверхности керамики после термического травления (рис. 6, а). Структура образцов состоит из плотноупакованных кристаллитов полиэдрической формы, а также пор, расположенных, в основном, в межзеренных границах. По мере увеличения содержания скандия средний размер зёрен керамики возрастал от 7,3 до 38,4 мкм, достигая максимальной величины при соотношении  $\text{Y}/\text{Sc} \sim 0,9$ . Параметры решётки при этом линейно уменьшались согласно правилу Vegard [6], как это следует из данных РФА (рис 6, б).





На рис. 7 приведены спектры пропускания керамических образцов на основе оксида иттрия. Для того, чтобы оценить полученные результаты необходимо знать теоретические значения пропускания для керамик приведённых составов, которое определяется следующим образом:

$$T_{теор} = 2n / (n^2 + 1), \quad (1)$$

где  $n$  – коэффициент преломления образца. Поскольку  $n$  для растворов  $(Sc_xY_{1-x})_2O_3$  неизвестны, их примерные значения могут быть рассчитаны с использованием данных, полученных в [6–8] для беспримесных оксидов  $Y_2O_3$  и  $Sc_2O_3$  с последующей корреляцией в соответствии с балансом Y/Sc в синтезированных керамических образцах. Расчёты показали, что в пределах погрешности измерения (1%) для образцов с  $Y/Sc > 0,3$  пропускание достигает теоретического значения, в частности, для  $Yb:Y_2O_3$  оно составляет 82% при теоретическом значении 82,6%. Это свидетельствует о высоком качестве синтезированных образцов.

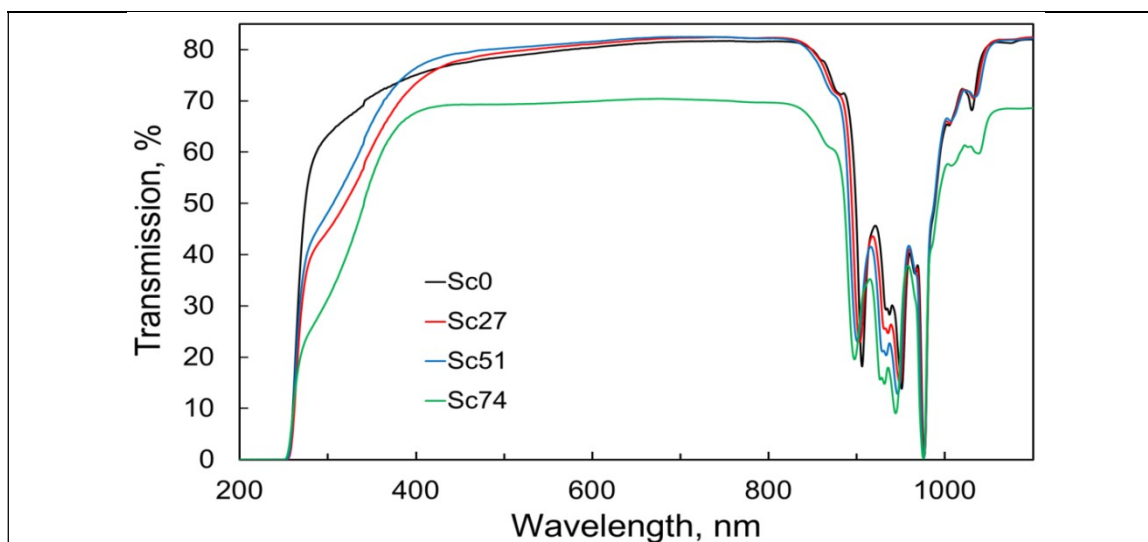


Рис. 7. Спектры пропускания полученных  $Yb:(Sc_xY_{1-x})_2O_3$  керамических образцов с различным содержанием скандия

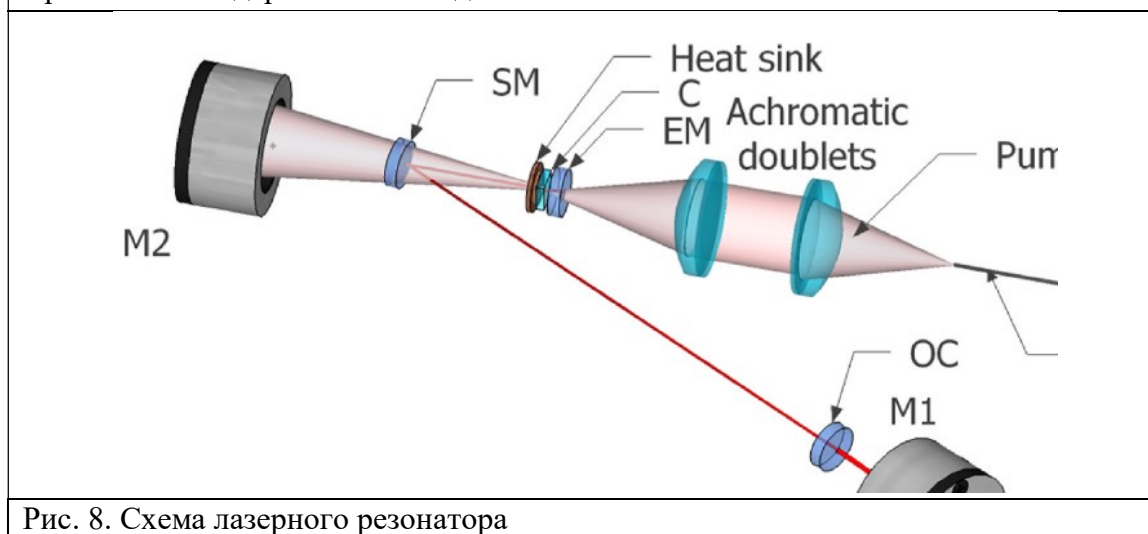
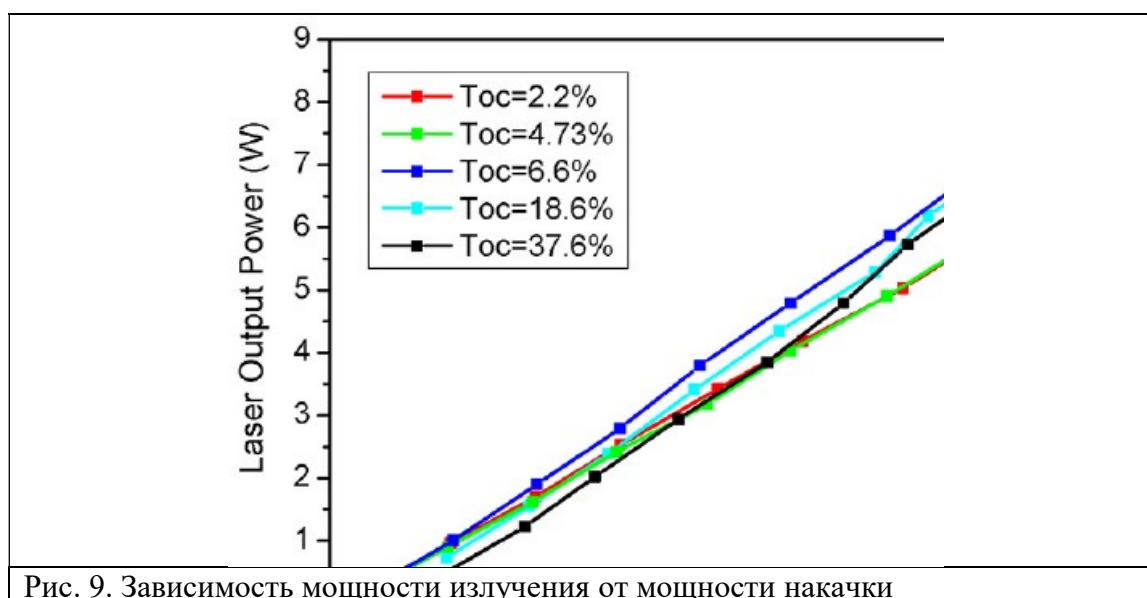


Рис. 8. Схема лазерного резонатора

Исследование генерационных характеристик проводилось совместно с сотрудниками Национального института оптики (г. Флоренция, Италия) [9]. Лазер имел V-образный резонатор (рис. 8), который был образован плоским торцевым зеркалом EM, имеющим дихроичное покрытие (высокое пропускание на длинах волн накачки и высокое отражение на длинах волн выше 1000 нм), а также сферическим зеркалом SM с фокусным расстоянием 50 мм и плоским выходным зеркалом ОС с различным коэффициентом пропускания (от 1,8 до 37,8 %).

Керамический активный элемент  $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$  толщиной  $\sim 1,5$  мм монтировался на медный теплоотвод, охлаждаемый водой с температурой  $17^\circ\text{C}$ , и накачивался в продольном направлении излучением лазерных диодов с волоконным выходом на длине волны 929 нм. Распределение интенсивности в пятне накачки радиусом 45 мкм было близко к гауссовому. Значение мощности регистрировалось измерителем мощности M1. Мощность непоглощённой части накачки фиксировалась вспомогательным измерителем M2, в результате чего появлялась возможность рассчитать поглощённую мощность накачки и затем фактическую эффективность лазера в процессе генерации.

Активный элемент не имел просветляющих покрытий и для снижения потерь из-за френелевского отражения на поверхностях образец керамики располагался внутри резонатора таким образом, чтобы вернуть отраженное излучение обратно в резонатор. Для этой цели поверхности образца подвергались тщательной механической обработке до высокой степени плоскопараллельности (клиновидность менее  $0,3$  мрад). Накачка активного элемента осуществлялась в импульсном режиме с коэффициентом заполнения 20 % и частотой 10 Гц.



На рис. 9 приведены зависимости мощности излучения от мощности накачки, полученные при различном пропускании выходного зеркала. Следует отметить, что высокие удельные характеристики реализуются при изменении пропускания выходного зеркала в широком диапазоне от 2,2 до 37,6 %. Максимальная мощность достигала  $\sim 8$  Вт при пропускании выходного зеркала 6,6 %. Наилучшие реализованные результаты сведены в таблицу 1. Их

анализ показывает, что в ходе этих экспериментов достигнут максимальный на данный момент времени оптический КПД, составляющий 69,3 % при дифференциальной эффективности 74,5 %.

Таблица 1

Генерационные характеристики керамического  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  лазера с импульсной накачкой

Лазер с керамическим активным элементом $(\text{Yb}_{0.056}\text{Y}_{0.944})_2\text{O}_3$				
$T, \%$	$\lambda_L, \text{нм}$	$\eta_s, \%$	$\eta_O, \%$	$P_{out}^{max}, \text{Вт}$
2,2	1076,4	57,8	56,6	6,64
4,7	1077,0	61,5	58,4	6,62
6,6	1076,8	74,5	69,3	7,9
18,6	1076,7	73,5	66,7	7,1
37,6	1032,5	69,4	64,2	6,7

## Заключение

В ходе настоящей работы получены следующие основные результаты.

1. Путём лазерной абляции мишеней с заданным соотношением компонент получены слабоагломерированные нанопорошки со средним размером частиц 13 нм и диапазоном распределения по размерам 45 нм.
2. Установлено на наноуровне, что распределение химических элементов в наночастице однородно.
3. Найдено, что пропускание излучения полученными образцами близко к теоретическому. Например, для  $\text{Yb}:\text{Y}_2\text{O}_3$  образцов оно составляет 82%, при теоретическом пропускании 82,6%.
4. Получена генерация излучения мощностью  $\sim 8$  Вт при рекордной оптической эффективности 69,3% с дифференциальным КПД 74,5%.

## Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

## Финансирование

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 24-19-20074, <https://rscf.ru/project/24-19-20074/>, при финансовой поддержке со стороны Правительства Свердловской области.

## Список литературы

1. Ikesue A., Kimoshita T., Kamata K., Yoshida K., Fabrication and optical properties of high performance polycrystallineNd:YAG ceramics for solid state lasers // J. Am. Ceram.Soc. 1995. V.78, No.4.P. 26–30. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x
2. Northrop's 100kW laser weapon runs for six hours. // Web-site:<https://optics.org/news/1/7/13>.

3. Osipov V.V., Shitov V.A., Solomonov V.I., Lukyashin K.E., Spirina A.V., Maksimov R.N. Composite Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>YAG transparent ceramics for the disk laser // *Ceram. Int.* 2015. V.41, No.10. P. 13277–13280. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.07.109.
4. Осипов В.В., Платонов В.В., Шитов В.А., Максимов Р.Н., Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Ч. 1. Особенности получения // *Фотоника*. 2017. Т. 67. С.52–70. DOI: 10.22184/1993-7296.2017.67.7.52.70.
5. Гаранин С.Г., Дмитрук А.В. Жилин А.А., Михайлов М.Д., Рукавишников Н.Н. Лазерная керамика. I. Методы получения // *Оптический журнал*. 2010. Т. 27. С.52–68.
6. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law. *Phys. Rev. A*. 1991. V. 43. P. 3161–3164. DOI: 10.1103/PhysRevA.43.3161.
7. Kaminskii A.A., Akchurin M.Sh., Becker P., Ueda K., Bohaty L., Shirakawa A., Tokurakawa M., Takaichi K., Yagi H., Dong J., Yanagitani T. Mechanical and optical properties of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> host-ceramics for Ln<sup>3+</sup> lasants // *Laser Physics Letters*. 2008. V. 5, No. 4. P. 300–303. DOI: 10.1002/lapl.200710128.
8. Takaichi K., Yagi H., Becker P., Shirakawa A., Ueda K., Bohaty L., Yanagitani T., Kaminskii A.A. New data on investigation of novel laser ceramic on the base of cubic scandium sesquioxide: two-band tunable CW generation of Yb<sup>3+</sup>:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with laser-diode pumping and the dispersion of refractive index in the visible and near-IR of undoped Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *Laser Physics Letters*. 2007. V. 4, No.7. P. 507–510. DOI: 10.1002/lapl.200710020.
9. Pirri A., Patrizi B., Maksimov R.N., Shitov V.A., Osipov V.V., Vannini M., Toci G. Spectroscopic investigation and laser behavior of Yb-doped laser based on crystalline structure (Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Ceram. Int.* 2021. V.47. P.29483–29489. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.116.

### **Preparation and study of laser active elements based on yttrium oxide**

\* Osipov V. V., Shitov V. A.

*Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
106, Amundsena street, Yekaterinurg, 620016, Russia*

email: \* [osipov@iep.uran.ru](mailto:osipov@iep.uran.ru), [vlad@iep.uran.ru](mailto:vlad@iep.uran.ru)

The results of research on the creation of highly transparent active elements of solid-state lasers based on nanopowders synthesized in a laser plume are presented. It has been shown that the productivity of obtaining nanoparticles with an average size of 13 nm is 30 g/hour. Their size distribution range does not exceed 40 nm. Ceramic samples prepared from Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders had a transmission at the lasing wavelength of ~82%, that is, close to theoretical. Pumping the synthesized samples at a wavelength of  $\lambda = 929$  nm made it possible to obtain lasing at  $\lambda = 1073$  nm with a power of ~8 W with a record optical efficiency of 69,3% with a differential efficiency of 74,5%.

*Keywords:* nanopowder, optical ceramics, transmission spectra, lasing

### **Funding**

The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-19-20074, <https://rscf.ru/project/24-19-20074/>, with financial support from the Government of the Sverdlovsk region.

## References

1. Ikesue A., Kimoshita T., Kamata K., Yoshida K., Fabrication and optical properties of high performance polycrystallineNd:YAG ceramics for solid state lasers // J. Am. Ceram.Soc. 1995. V.78, No.4. P. 26–30. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x
2. Northrop's 100kW laser weapon runs for six hours. // Web-site: <https://optics.org/news/1/7/13>.
3. Osipov V.V., Shitov V.A., Solomonov V.I., LukyashinK.E., Spirina A.V., Maksimov R.N. Composite Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>YAG transparent ceramics for the disk laser // Ceram. Int.2015.V.41,No.10.P. 13277–13280.DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.07.109.
4. Osipov V.V., Platonov V.V., Shitov V.A., Maksimov R.N. Highly transparent ceramics prepared on the basis of nanoparticles synthesizedinalaserplume. Part 1. Features of obtaining // Photonics. 2017. V.67. P.52–70. DOI: 10.22184/1993-7296.2017.67.7.52.70
5. Garanin S.G., Dmitruk A.V., Zhilin A.A., Mikhailov M.D., Rukavishnikov N.N. Laser ceramic. 1. Production methods // Optical Journal.2010. V. 27. P.52–68. DOI: 10.1364/JOT.77.000565.
6. Denton A.R., Ashcroft N.W. Vegard's law. Phys. Rev. A. 1991. V. 43. P. 3161–3164991. DOI: 10.1103/PhysRevA.43.3161.
7. KaminskiiA.A., AkchurinM.Sh., BeckerP., UedaK., BohatyL., ShirakawaA., TokurakawaM., TakaichiK., YagiH., DongJ., YanagitaniT. Mechanical and optical properties of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> host-ceramics for Ln<sup>3+</sup>lasants // Laser Physics Letters. 2008. V. 5, No. 4. P. 300–303.DOI: 10.1002/lapl.200710128
8. Takaichi K., Yagi H., Becker P., Shirakawa A., Ueda K., Bohaty L., Yanagitani T.,Kaminskii A.A. New data on investigation of novel laser ceramic on the base of cubic scandium sesquioxide: two-band tunable CW generation of Yb<sup>3+</sup>:Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with laser-diode pumping and the dispersion of refractive index in the visible and near-IR of undoped Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // Laser Physics Letters. 2007. V. 4, No.7. P. 507–510. DOI: 10.1002/lapl.200710020.
9. Pirri A., Patrizi B., Maksimov R.N., Shitov V.A., Osipov V.V., Vannini M., Toci G. Spectroscopic investigation and laser behavior of Yb-doped laser based on crystalline structure (Sc<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Ceram. Int. 2021. V. 47. P.29483-29489.DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.116.

## ПРИБОРОСТРОЕНИЕ

doi: 10.51639/2713-0568\_2024\_4\_2\_14

УДК 546.05, 535.343.2, 535-15

ГРНТИ 29.31.27, 29.19.04

ВАК 29.31.27, 29.19.04

### Оптические свойства монокристаллов системы AgBr–AgI легированных Nd (III)

Кучеренко Ф. М., Корсаков А. С., \* Жукова Л. В.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б. Н. Ельцина, 620062, Екатеринбург, Россия*

email: [fmkucherenko@urfu.ru](mailto:fmkucherenko@urfu.ru), [a.s.korsakov@urfu.ru](mailto:a.s.korsakov@urfu.ru), [\\*l.v.zhukova@urfu.ru](mailto:*l.v.zhukova@urfu.ru)

Данная работа посвящена исследованию и разработке перспективных материалов (оптических сред) для лазерной техники, основанных на матрицах галогенидов серебра, легированных солями редкоземельных металлов: хлоридом неодима. Была проведена работа по внедрению легирующей добавки  $\text{NdCl}_3$  гидрохимическим методом, а также рентгенофазовым анализом подтверждено наличие допанта в структуре исследуемого материала. Кроме того, зарегистрированы спектры пропускания в видимом и инфракрасном диапазонах, позволяющие определить диапазон максимальной концентрации легирующей добавки. При увеличении концентрации  $\text{NdCl}_3$  наблюдалось значительное падение пропускания как в инфракрасном диапазоне, так и в видимой области. В спектральном диапазоне от 2,0 мкм до 40,0 мкм усиливается падение пропускания с увеличением концентрации легирующей добавки, например, для концентрации в одну десятую массовых процента  $\text{NdCl}_3$  разница составляет 60 % относительно пропускания матрицы, а для концентраций один массовый процент  $\text{NdCl}_3$  и пять массовых процентов  $\text{NdCl}_3$  более 80 % от величины пропускания матрицы.

*Ключевые слова:* галогениды серебра, хлориды редкоземельных элементов, монокристаллы, инфракрасная оптика.

### Введение

Оптические среды для лазерной техники представляют собой керамики, стёкла, также кристаллы. Для диапазона длин волн от 0,5 до 5,0 мкм наиболее распространёнными материалами являются керамики различного состава. Кварцевые стекла обладают диапазоном пропускания от 0,2 до 2 мкм. [1, 2]. Также возможно использование теллуритовых стёкол в качестве матриц для лазерной генерации с диапазоном пропускания от 0,2 до 6,0 мкм [3, 4]. Монокристаллические и поликристаллические матрицы из галогенидов серебра являются коммерчески доступными оптическими средами для применения в изготовлении оптических приборов для работы в среднем и дальнем ИК диапазонах [5, 6]. Монокристаллы и оптическая керамика на основе твёрдых растворов системы AgBr–AgI имеет диапазон пропускания от 0,5 до 40,0 мкм в зависимости от состава, обладают высокой пластичностью и фотостойкостью, что делает данные материалы перспективными для создания на их основе лазерной техники.

Но создание оптических излучателей, основанных на галогенидсеребряных кристаллах, сопряжено с рядом трудностей, а именно с синтезом монокристаллов и оптической керамики с высокой степенью чистоты и механической обработкой оптических сред. Используемые в работе галогениды серебра, предназначены для получения светопроводящего волокна, состоящего из чистых веществ с однородными кристаллическими решетками, тогда как легирующая добавка, в качестве Nd(III), для данной системы есть не что иное как примесь. Кристаллическая решетка галогенидов серебра кубическая, подобная низкотемпературному хлориду натрия, тогда как кристаллическая решетка хлоридов и оксохлоридов редкоземельных элементов гексагональная. Изготовление лазерной среды из матриц с различными кристаллическими решетками требует либо поиска новых технологических методов введения легирующей добавки, либо усовершенствование существующих методик. Целью данной работы является изготовление оптической среды для лазерной техники и исследование ее оптических свойств. В качестве матрицы использовался твердый раствор на основе галогенидов серебра, легированный хлоридом неодима, полученную путём выращивания кристаллов методом Бриджмена в одноимённой печи [7].

### **Первый раздел: синтез керамик состава $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}:\text{NdCl}_3$**

Изготовление и исследование оптических свойств оптических материалов начинается с синтеза образцов. Синтез керамик предполагается проводить в три этапа: введение легирующей добавки в твердые растворы галогенидов серебра гидрохимическим методом, спекание реакционной массы в специальной печи, и механическая обработка синтезированных образцов.

Матрица представляет собой твёрдый раствор  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}$  подготовленный методом термозонной кристаллизации-синтезом – ТЗКС [8], с чистотой 99,9999 мас. % основного компонента. В качестве источника легирующей добавки был взят неодим хлорид 6-водный с уровнем чистоты – х. ч.

Проблематика введения хлорида неодима в твёрдые растворы галогенидов серебра заключается в различие кристаллических решёток у основного компонента и легирующей добавки, а именно кубической у галогенидов серебра и гексагональной у хлорида неодима. Методы введения добавок, описанные в литературе [6] представляют собой преимущественно механическое смешение матрицы и легирующей добавки с последующим прессованием, в различных конфигурациях данной технологии. В данной работе легирование галогенидов серебра осуществлялось путём смешивания твердого раствора, состава  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}$ , в виде порошка с размером зерна 0,05...0,3 мм с растворённым в воде  $\text{NdCl}_3$ , с последующим выпариванием жидкости. Данная методика использовалась для получения равномерно распределённого редкоземельного элемента по всему объёму оптической среды, а также позволила избежать применения высоких температур, что делает технологию практически безотходной, простой в использовании и доступнее. Для проведения работы использовалась керамическая чашка. Синтез оптической керамики осуществлялся в специальной печи – ПКБ, по методу Бриджмена. Печь оборудована устройствами управления, позволяющими проводить длительный синтез, достигающий нескольких суток и более. В ростовой части ПКБ четыре температурные зоны высотой 100 мм оснащенные термopарами, максимальная температура верхней зоны 600 °С, внутренний диаметр печи 30 мм. Погрешность работы температурных измерительных приборов составляет 0,001 °С, точность поддержания температуры 0,1 °С в диапазоне 100...600 °С. Печь оснащена шаговым двигателем (движущимся штоком), скорость движения ампулы внутри печи составляет от 0,5 до

280 мм/ч. Максимальное расстояние, которое может пройти ампула – 220 мм, что позволяет выращивать кристаллы и синтезировать керамику высотой до 100 мм и 25 мм в диаметре. Для синтеза образцов в данной работе температура горячей зоны составляла 500 °С, холодной 100 °С, скорость штока 1,5 мм/час.

Последующая механическая обработка полученных образцов и изготовление плоскопараллельных пластин, осуществлялась на ручном гидравлическом прессе ПГР-400, оборудованном специальными нагревательными пластинами из нержавеющей стали. Образцы были закреплены в оснастку из нержавеющей стали диаметром около 44 мм, с кольцом, регулирующим толщину изготавливаемых пластин. Образец нагревался до 200 °С и выдерживался в течение 10...15 минут. После чего спрессовывался под усилием в 10 т в течение одной минуты, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Использование данной технологии позволяет получить плоскопараллельные пластины толщиной  $400 \pm 0,005$  мм с оптически обработанной поверхностью.

### Второй раздел: анализ кристаллической структуры

Исследование структуры керамик проводилось с использованием метода рентгенофазового анализа. На рисунках 1–3 представлены спектры рентгенофазового анализа для образцов с различными концентрациями. На спектрах видно присутствие фазы бромида и иодида серебра, спектры для чистых веществ приведены под спектрами экспериментальных образцов, также на спектре присутствует пик другой фазы, предположительно фазы легирующей добавки, что свидетельствует о межплоскостном характере внедрения, при этом интенсивность данного пика возрастает с увеличением концентрации легирующей добавки.

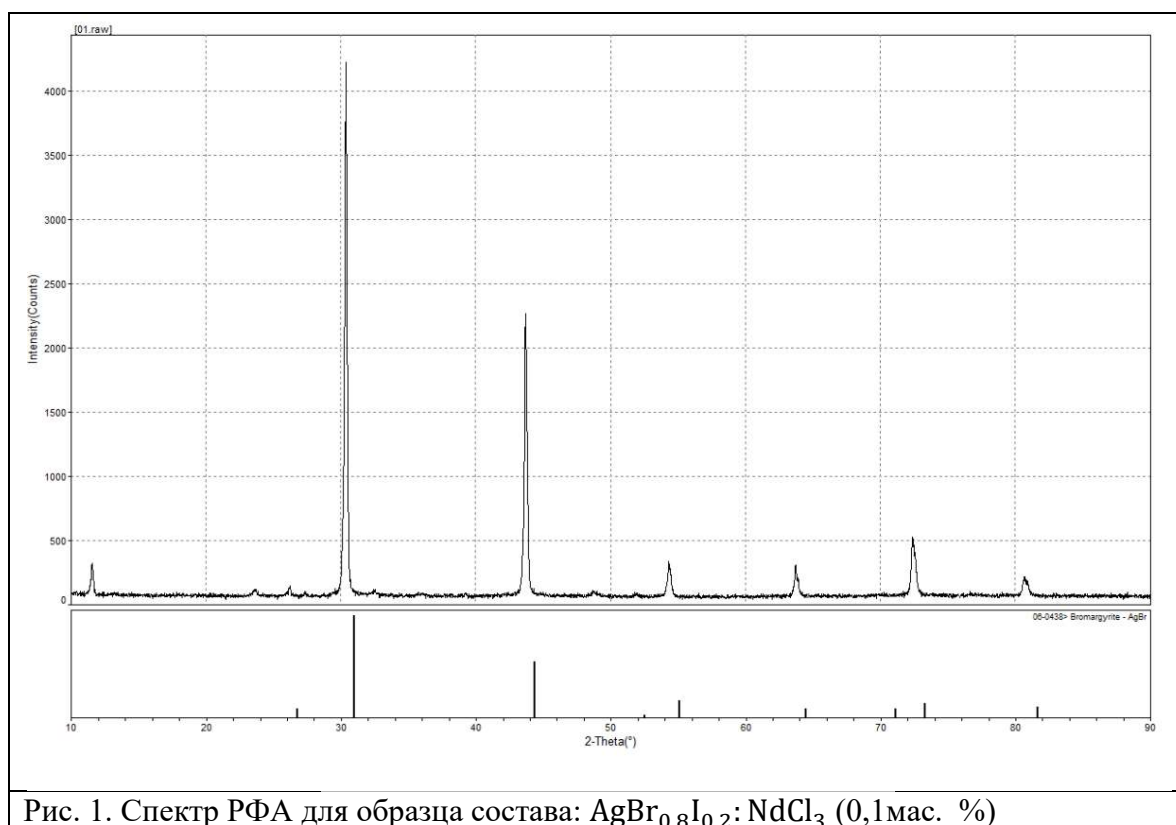


Рис. 1. Спектр РФА для образца состава:  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}:\text{NdCl}_3$  (0,1мас. %)



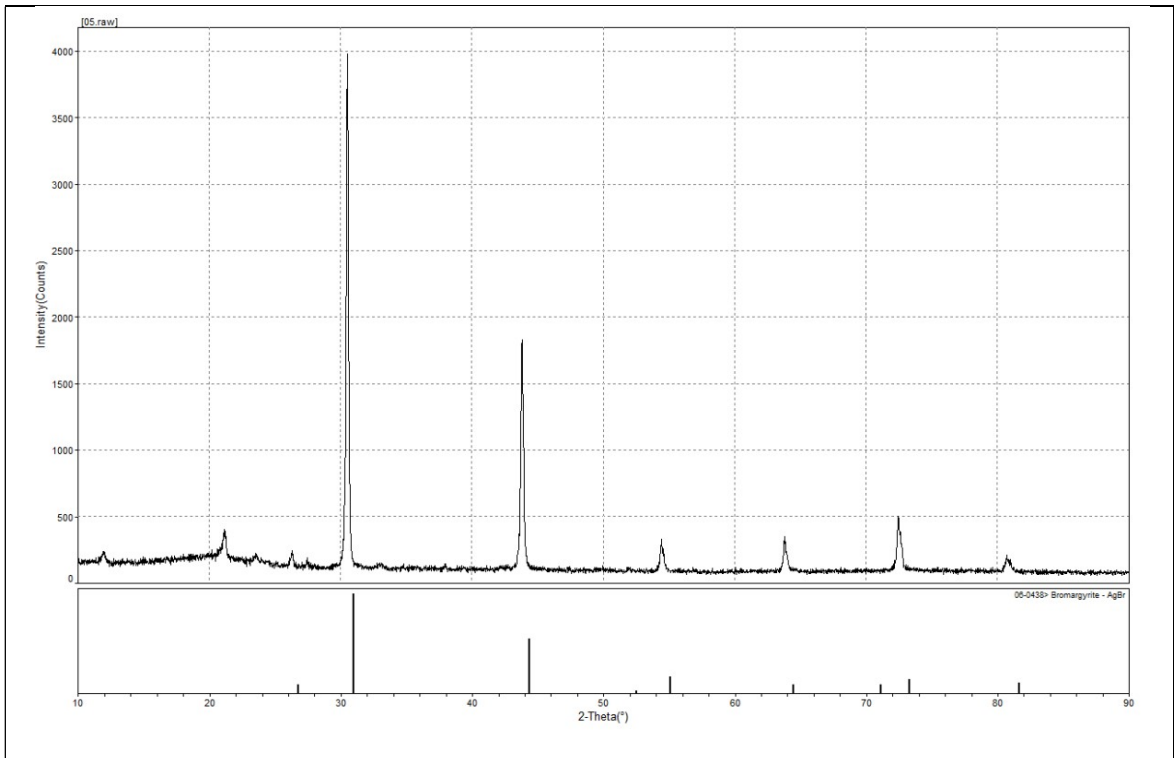


Рис. 2. Спектр РФА для образца состава:  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}:\text{NdCl}_3$  (1,15 мас. %)

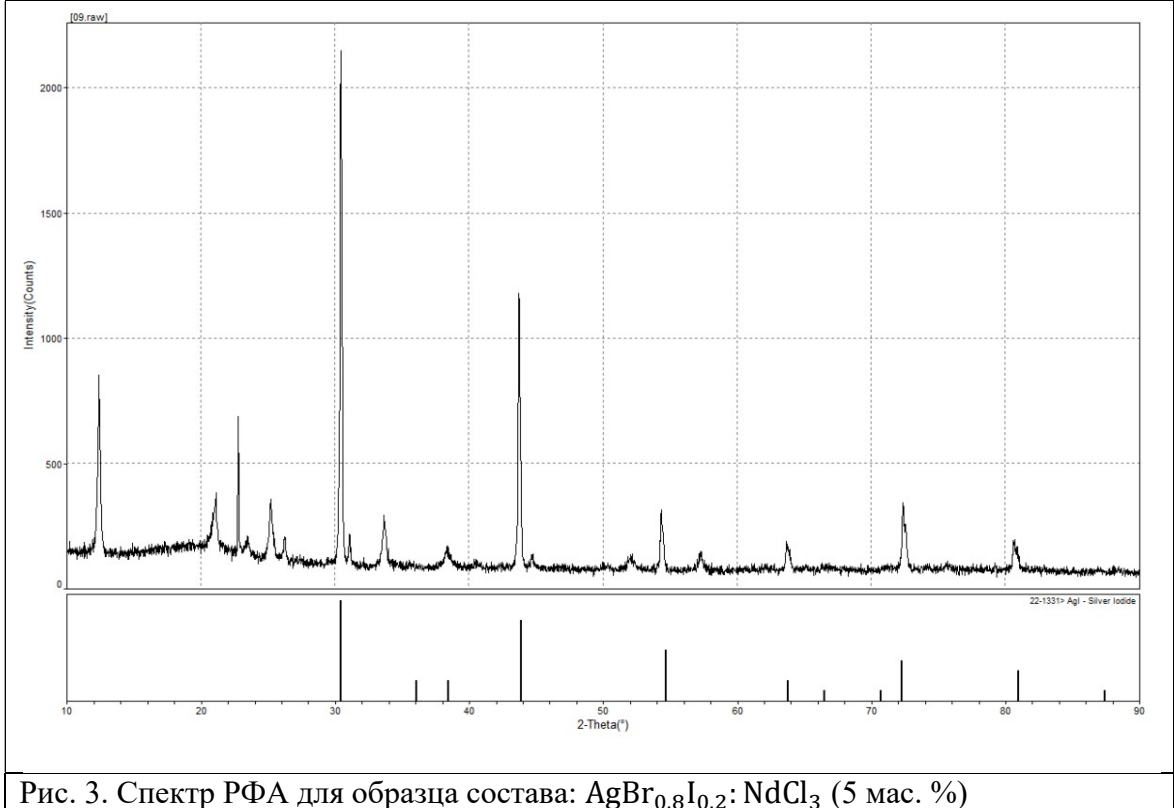
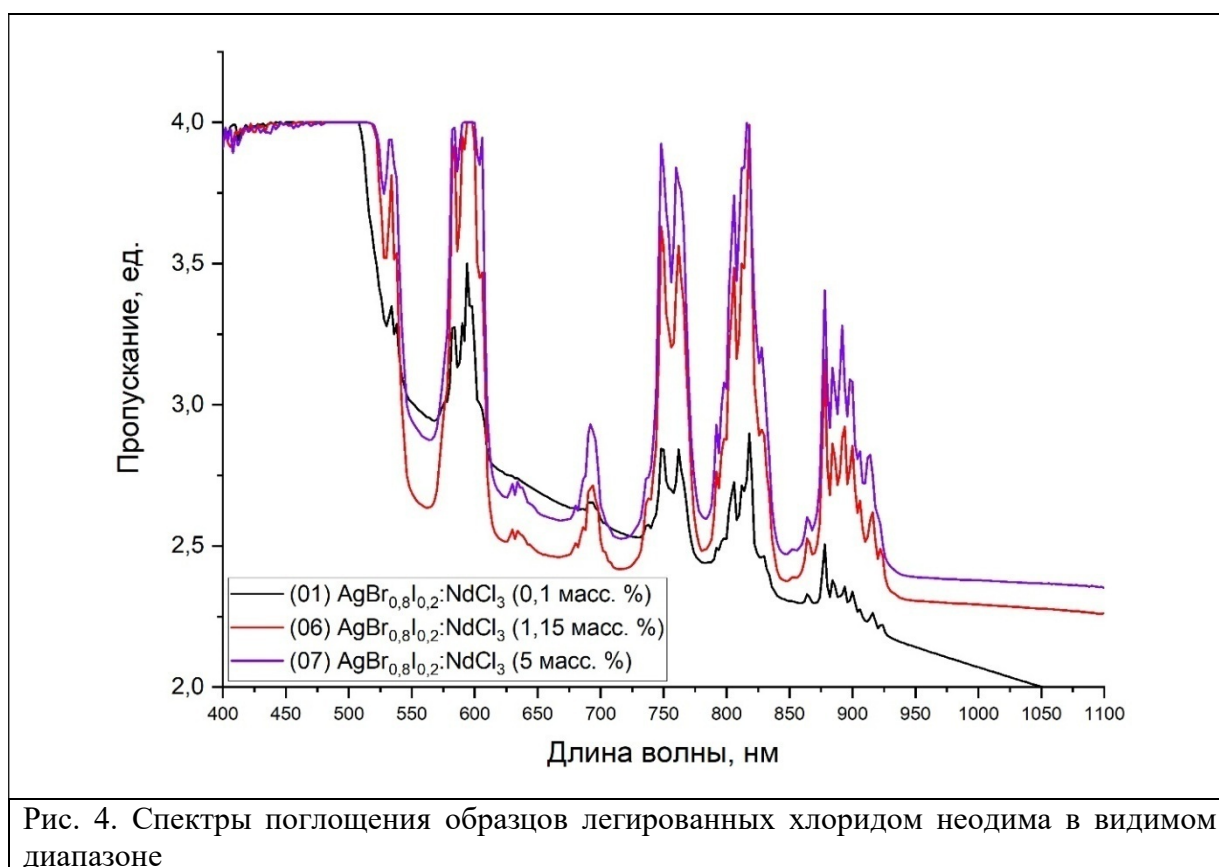


Рис. 3. Спектр РФА для образца состава:  $\text{AgBr}_{0.8}\text{I}_{0.2}:\text{NdCl}_3$  (5 мас. %)

В результате рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что в матрице присутствуют несколько фаз – преобладают кубические фазы  $\text{AgBr}$  ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) и  $\text{AgI}$  ( $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ), легирующая добавка редкоземельного элемента предположительно находится в ромбической фазе, подобно кристаллической решётки  $\text{NaNd}_2\text{Cl}_6$  структурного типа  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ .

### Третий раздел: спектры поглощения видимого и инфракрасного диапазонов

В видимом и ближнем инфракрасном диапазонах исследование особенностей пропускания образцов проводили на спектрофотометре Shimadzu UV – 1800 (в диапазоне от 190,0 до 1100,0 нм с шагом 0,1 нм). Полученные спектры поглощения в видимом диапазоне представлены на рисунке 4. В диапазоне длин волн от 400 до 1050 нм наблюдаются пики абсорбции, связанные с поглощением фотонов света электронами на 4f-орбитали атомами неодима, а также с поглощением фотонов света матрицей.



Сравнительный анализ полученных спектров абсорбции иллюстрируют изменение поглощения образцов в зависимости от концентрации легирующей добавки. Можно заметить, что повышение уровня поглощения относительно концентрации происходит неравномерно.

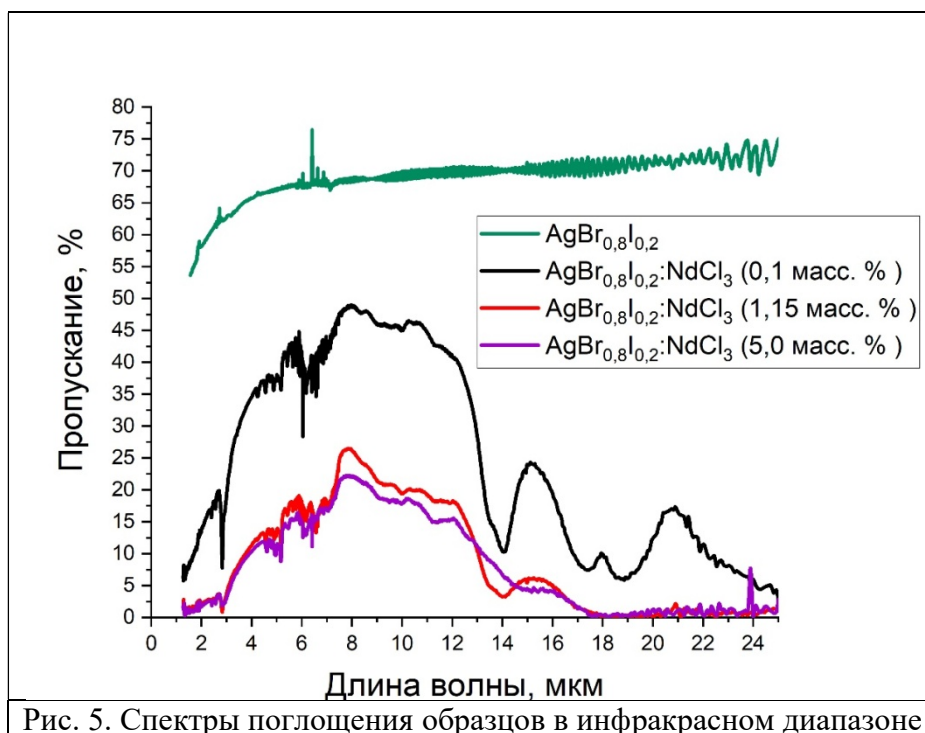
Если сравнить разницу между наименьшим уровнем концентрации (0,1 мас. %) и средним уровнем концентрации (1,15 мас. %), а также разницу между средним уровнем концентрации (1,15 мас. %) и наибольшим уровнем концентрации (5 мас. %), то можно сделать вывод о наличии уровня насыщения матрицы легирующей добавкой с увеличением концентрации, по достижению которого увеличение поглощения происходит незначительно.

В диапазоне от ближнего до дальнего ИК использовали ИК-Фурье-спектрометр IR – Prestige – 21, Shimadzu (в диапазоне 1,28 – 41,6 мкм). Регистрация спектров проводилась в двух режимах:

1) светоделитель – KBr, детектор – DLATGS, диапазон частот от 7800 до 350 см<sup>-1</sup>, разрешение – 4 см<sup>-1</sup>, количество сканов – 20;

2) светоделитель – CsI, детектор – DLATGS, диапазон частот от 6400 до 240  $\text{см}^{-1}$ , разрешение – 4  $\text{см}^{-1}$ , количество сканов – 20.

Полученные спектры поглощения в инфракрасном диапазоне представлены на рисунке 5.



Сравнительный анализ спектров поглощения в ИК диапазоне коррелирует с ранее обсуждаемыми результатами, а именно со спектрами поглощения образцов в видимом диапазоне, представленными на рисунке 4, а также с данными рентгенофазового анализа. В области больших концентраций видно значительное снижение пропускной способности поликристаллических пластин относительно пропускной способности поликристаллической пластины без легирующей добавки. Но стоит отметить что падение пропускной способности для концентрации 5 мас. %  $\text{NdCl}_3$  относительно концентрации 1,15 мас. %  $\text{NdCl}_3$  незначительно, что соответствует результатам, полученным для видимого диапазона.

### Заключение

В данной работе были получены и исследованы галогенидсеребряные матрицы, легированные хлоридом неодима. Методом рентгенофазового анализа была установлена структура исследуемых образцов, которая соответствует оптической керамике. Также были зарегистрированы спектры пропускания образцов в видимом и инфракрасном диапазонах, показавшие существенное падение пропускной способности образцов при увеличении концентрации легирующей добавки, при этом рост падения пропускания при увеличении концентрации легирующей добавки не линеен.

### Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № FEUZ-2023-021 (H687.42Б.325/23).

### Список литературы

1. Akinribide O. J., Mekgwe G. N., Akinwamide S. O., Gamaoun F., Abeykoon C., Johnson O. T., et al. A review on optical properties and application of transparent ceramics // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 21. P.712–738.
2. Orera V. M., Merino R. I. Ceramics with photonic and optical applications // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2015. Vol. 51. P. 1–10.
3. Dolhen M., Tanaka M., Couderc V., Chenu S., Delaizir G., Hayakawa T., et al. Nd<sup>3+</sup>-doped transparent tellurite ceramics bulk lasers // Scientific Reports. 2018. Vol. 8.
4. Dumerac M., Kleebe H., Mueller M., Reimanis I., Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions During Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinel // Journal of the American Ceramic Society. 2013. Vol. 96. P. 3341-3365.
5. Salimgareev D., Zhukova L., Yuzhakova A., Lvov A., Korsakov A. Synthesis of the AgBr – AgI system optical crystals // Optical Materials. 2021. Vol. 114.
6. Brodetzki G., Gayer O., Lyakhovsky I., Nagli L., Katzir A., Middle infrared luminescence of rare earth ions in silver halide crystals // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2006. Vol. 6216.
7. Zhukova L., Korsakov A., Salimgareev D. Infrared Crystals Theory and Practice: A Textbook. 2015.
8. Zhukova L., Lvov A., Salimgareev D., Yuzhakova A., Belousov D., Korsakov M., Manufacture of optical ceramics based on two solid solutions of the AgBr – (TlBr 0.46 I 0.54) system // Journal of Physics: Conference Series. 2020. Vol. 1695.

### Optical properties of single crystals of the AgBr-AgI system doped with Nd(III)

Kucherenko F. M., Korsakov A. S., \* Zhukova L. V.

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education  
 «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin»  
 620062, Yekaterinburg, Russia*

email: [fmkucherenko@urfu.ru](mailto:fmkucherenko@urfu.ru), [a.s.korsakov@urfu.ru](mailto:a.s.korsakov@urfu.ru), \* [l.v.zhukova@urfu.ru](mailto:l.v.zhukova@urfu.ru)

This work is devoted to the development and research of promising laser technology systems based on silver halide matrices doped with rare earth metal salts: neodymium chloride. The possibility of introducing an alloying additive by hydrochemical method was verified, evidence of the presence of a dopant in the structure of the material was proved by obtaining X-ray phase analysis spectra. Transmittances in the visible and infrared ranges were obtained, which make it possible to determine the range of finding the maximum possible concentration of the alloying additive. With increasing concentration, there was a significant drop in transmission in the infrared range, as well as in the visible range. In this case, the transmission drops in the range from 2 microns to 40 microns between concentrations of one tenth of a mass percentage and one

mass percentage, and one mass percentage and five percent are different: in the first case, it is about 60 % relative to the transmission of the matrix, and in the second more than 80 % of the transmission of the matrix.

*Keyword:* silver halides, chlorides of rare earth elements, single crystals infrared optics.

## **Funding**

Funding from Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project FEUZ-2023-0021.

## **References**

1. Akinribide O. J., Mekgwe G. N., Akinwamide S. O., Gamaoun F., Abeykoon C., Johnson O. T., et al. A review on optical properties and application of transparent ceramics // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 21. P.712–738.
2. Orera V. M., Merino R. I. Ceramics with photonic and optical applications // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2015. Vol. 51. P. 1–10.
3. Dolhen M., Tanaka M., Couderc V., Chenu S., Delaizir G., Hayakawa T., et al. Nd<sup>3+</sup>-doped transparent tellurite ceramics bulk lasers // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8.
4. Dumerac M., Kleebe H., Mueller M., Reimanis I., Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions During Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinel // *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96. P. 3341-3365.
5. Salimgareev D., Zhukova L., Yuzhakova A., Lvov A., Korsakov A. Synthesis of the AgBr – AgI system optical crystals // *Optical Materials*. 2021. Vol. 114.
6. Brodetzki G., Gayer O., Lyakhovsky I., Nagli L., Katzir A., Middle infrared luminescence of rare earth ions in silver halide crystals // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2006. Vol. 6216.
7. Zhukova L., Korsakov A., Salimgareev D. *Infrared Crystals Theory and Practice: A Textbook*. 2015.
8. Zhukova L., Lvov A., Salimgareev D., Yuzhakova A., Belousov D., Korsakov M., Manufacture of optical ceramics based on two solid solutions of the AgBr – (TlBr 0.46 I 0.54 ) system // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1695.

## ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

doi: 10.51639/2713-0568\_2024\_4\_2\_22

УДК 535.8:574.56:621.373

ГРНТИ 44.41.29 29.33.51

ВАК 01.04.21

### Лазерная диагностика водорода. Часть 2

<sup>1\*</sup> Привалов В. Е., <sup>2</sup> Шеманин В. Г.

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет,  
195257, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

<sup>2</sup> Филиал Белгородского государственного технологического университета  
имени В. Г. Шухова в Новороссийске, 353919, Новороссийск, ул. Мысхакское шоссе, 75

e-mail: \* [vaevpriv@yandex.ru](mailto:vaevpriv@yandex.ru), [shemanin-v-g@nb-bstu.ru](mailto:shemanin-v-g@nb-bstu.ru)

В работе рассмотрены перспективы использования водорода как нового вида экологически чистого топлива. Это требует создания систем для контроля его выбросов и утечек из емкостей хранения и трубопроводов. Однако дистанционный контроль и измерение концентраций молекул водорода представляет большую проблему. Выполнено компьютерное моделирование режимов работы современных лидаров комбинационного рассеяния света позволяет найти оптимальный вариант для дистанционного измерения концентрации молекул водорода в атмосфере.

*Ключевые слова:* энергетика, молекула водорода, лидар, комбинационное рассеяния света лазер, мониторинг, концентрация, время измерения, расстояние зондирования.

### Введение

В 2020 году правительство России утвердило энергетическую стратегию Российской Федерации на период до 2035 года и ключевые меры развития водородной энергетики [1]. Сегодня в РФ появляются отдельные пилотные проекты с использованием водородной энергетики, но до массового внедрения дело пока не дошло. Например, в конце 2019 года в Санкт-Петербурге был запущен трамвай на водородном топливе, а ОАО «Газпром» и ОАО «РЖД» в качестве пилотного проекта обсуждают возможность запуска поезда на Сахалине на топливных водородных элементах. Все это свидетельствует о том, что развитие водородной энергетики продолжится, а это потребует совершенной диагностики водорода. Работы в этом направлении ведутся [2] и они легли в основу нашего обзора.

### 1. Зондирование молекул водорода лидаром комбинационное рассеяния света

Разработка новых лазерных систем для измерения концентрации молекул водорода на уровне концентраций порядка  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> и выше в атмосфере на базе лидара КРС требует выбора оптической схемы и оптимального подбора параметров отдельных элементов такого лидара. Ранее было получено, что лидар КРС может использоваться для дистанционного измерения концентрации молекул на таком уровне на расстояниях до

сотен метров [1–3]. А в работах [4, 5] было предложено лидарное уравнение для КРС газовыми молекулами в атмосфере с учетом конечной ширины линии генерации. Оказалось, что учёт конечной ширины линии генерации реального лазера, соотношение ширин полос комбинационного рассеяния света и аппаратной функции лидара позволяет уточнить решение такого лидарного уравнения [4, 5].

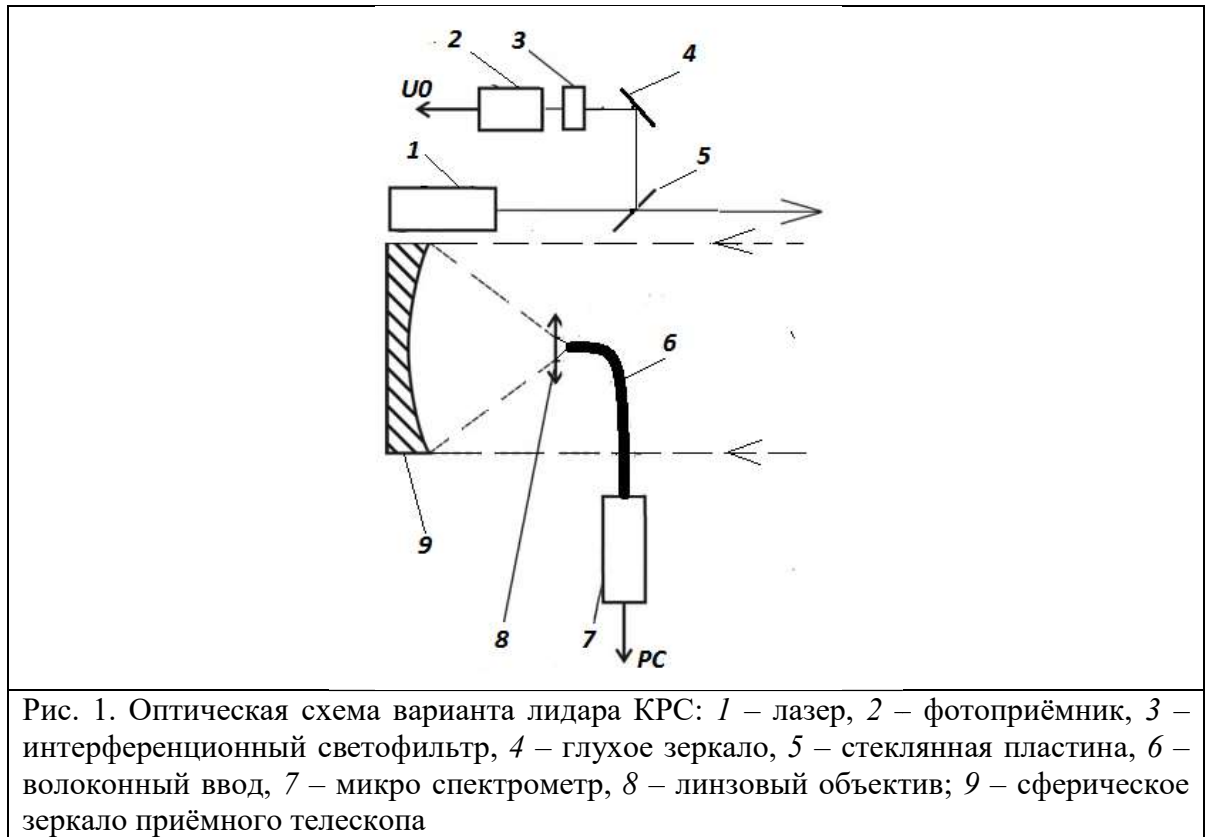
Поэтому оценка возможности измерений лидаром КРС концентрации молекул водорода на уровне  $10^{13}$  см<sup>-3</sup> и выше в атмосфере на расстояниях зондирования до 100 м в режиме синхронного счета фотонов [6] и выбор оптимальных параметров такого лидара.

Наряду с ДПП для обнаружения газовых молекул в атмосфере широкое распространение получил метод КРС молекулами в газовых потоках [1, 2, 5]. Поэтому наиболее вероятным представляется применение лидара КРС для дистанционного контроля источников выброса или утечки, концентрация молекул в которых может достигать  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>, что на два порядка выше типичных концентраций молекул водорода в атмосфере. Однако КРС является эффективным в аналитических целях из-за высокого пространственного разрешения, возможности калибровки и простоты аппаратной реализации. В работах [1, 5, 6] лидар КРС для дистанционного измерения концентрации молекул водорода был изготовлен на базе моностатического лидара, лазерный луч которого распространяется вдоль оси приемного телескопа (рис. 1) на некотором расстоянии. Это как раз биаксиальная схема и лазерный луч параллелен оси приемного телескопа [3, 5, 7, 8]. В качестве зондирующего излучения используется излучение третьей и второй гармоники YAG:Nd-лазера с накачкой полупроводниковым лазером с длинами волн 355 и 532 нм и полупроводникового лазера с длиной волны 405 нм с длительностью импульсов 10 нс и энергиями в импульсе до 1 мДж при частоте следования лазерных импульсов  $f$  до 100 кГц [1, 3, 9]. Излучение лазера  $l$  направлялось параллельно оси приемного телескопа на расстоянии 150 мм, как и в [1, 6], а излучение КРС молекулами водорода в атмосфере в направлении назад собиралось приемным телескопом типа Ньютона со сферическим зеркалом 9 диаметром 200 мм и фокусировалось линзовым объективом 8 в волоконный ввод 6 микро спектрометра 7, работающего на линии с ПК.

Часть лазерного излучения направлялась стеклянной пластиной 5 и глухим зеркалом 4 через интерференционный светофильтр 3 на фотоприёмник 2, напряжение  $U_0$  с которого записывалось платой сбора данных в ПК, для контроля энергии лазерного импульса и формирования начала отсчёта времени измерения. Эти данные и выбранная часть спектра КРС молекулами водорода записываются в ПК для дальнейшей обработки.

Уравнение лазерного зондирования, или лидарное уравнение, для рассеяния Ми аэрозольными частицами в направлении назад или  $180^\circ$  было подробно рассмотрено в работах [1, 4] в предположении, что линия генерации лазера является дельта-функцией и не влияет на результаты зондирования. Однако реальные лазеры имеют спектр излучения конечной ширины. В работе [4] было предложено лидарное уравнение для упругого рассеяния аэрозольными частицами в атмосфере в направлении назад с учётом конечной ширины линии излучения. А авторы [10] выполнили численные расчёты лидарного уравнения для дифференциального поглощения и рассеяния газовыми молекулами в атмосфере с использованием генетического алгоритма. Эти работы показали, что учёт конечной ширины линии генерации лазера позволит уточнить решение такого лидарного уравнения, особенно для случая очень малых концентраций исследуемых частиц или молекул.

В настоящей работе учтём ширину линии генерации лазера и аппаратной функции в моностатическом лидаре КРС молекулами водорода в атмосфере. Рассмотрим оптическую схему такого лидара, приведенную на рис. 1.



Обычно регистрируемая лидаром энергия или мощность импульса КРС исследуемыми молекулами мала и поэтому используется режим счёта фотонов [1, 6, 11]. В этом случае лазер лидара удобнее характеризовать числом фотонов  $n_0$  в импульсе посылаемого в атмосферу лазерного излучения длительностью  $\tau_0$ . Тогда для числа фотонов  $n(\nu, z)$  излучения КРС исследуемыми молекулами водорода с концентрацией  $N(z)$  на фотоприёмнике лидара можно переписать лидарное уравнение в направлении назад в режиме счёта фотонов в виде [4]:

$$n(\nu, z) = n_0 \frac{c\tau_0}{2z^2} G(z) f t S_0 N(z) (d\sigma/d\Omega) \int_{\nu_0 - \Gamma_0}^{\nu_R + \Gamma_R} T_0(\nu_0, z) \cdot T(\nu_R, z) \cdot \Phi(\nu) A(\nu) d\nu, \quad (1)$$

где  $n(\nu, z)$  – число фотонов, зарегистрированное фотоприёмником лидара на частоте  $\nu_R$  КРС с расстояния зондирования  $z$ ;  $n_0$  – число фотонов на частоте  $\nu_0$  лазерного излучения и  $t$  – время измерения или накопления сигнала. Все остальные обозначения те же, что и в [1]. Функцию распределения фотонов лазерного излучения в линии генерации [11, 12] в нашем случае будем считать Гауссовой, а аппаратную функцию или спектральный коэффициент пропускания приёмной системы лидара  $A(\nu)$  [1, 3, 5] будем считать Лоренцевой и настроена она точно на частоту  $\nu_R$  полосы КРС молекулами водорода с полушириной  $\Gamma_a$ , которая больше чем  $\Gamma_R$  и  $\Gamma_0$ . Лидарная константа  $K_1$  на частоте  $\nu_0$  лазерного излучения измерена экспериментально в [5], а  $\xi(\nu_R)$  – относительная спектральная чувствительность фотоприёмника на частоте  $\nu_R$  излучения КРС взята из [13]. Перепишем уравнение (2) в виде

$$t = \frac{n(\nu, z) z^2}{BY(\nu, z) N(z)}, \quad (2)$$

где постоянная  $B = \frac{c\tau_L}{2} S_0 \frac{P_0}{\sqrt{2\pi}\Gamma}$  и функция

$$Y(\nu, z) = 0,82 n_0 f G(z) \Gamma_0 K_1 \xi(\nu_R) \frac{d\sigma}{d\Omega} \exp[-\int_0^z \{\alpha(\nu_0, r) \cdot + \alpha(\nu_R, r)\} dr], \quad (3)$$



Также считаем, что дифференциальное сечение КРС можно считать постоянным внутри интервала интегрирования по частоте, как и коэффициенты ослабления на частотах лазерного излучения и КРС молекулами водорода [14]. В уравнении (3) время измерения  $t$  будет выступать мерой эффективности лидарной системы, а концентрационную зависимость решения этого уравнения и рассмотрим в виде

$$N(z) = \frac{n(v,z)z^2}{BY(v,z)t^2} \quad (4)$$

Также предположим, что полуширина аппаратной функции на порядок больше, чем полуширина линии генерации лазера, что вполне допустимо для промышленных лазеров и интерференционных светофильтров в качестве спектроанализатора лидара [1, 3, 5].

В работе [6] были выполнены лабораторные лидарные эксперименты для измерения дифференциального сечения КРС молекулами водорода. Решение лидарного уравнения для КРС типа (2) с параметрами нашего лидара позволило найти дифференциальное сечение КРС ( $d\sigma/d\Omega$ ) молекулами  $H_2$  при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Полученное значение  $(4,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-30} \text{ см}^2/\text{ср}$  хорошо согласуется с данными для длины волны 337 нм –  $8,7 \cdot 10^{-30} \text{ см}^2/\text{ср}$  в [15]. А это значение можно использовать для измерения концентрации молекул водорода  $N(z)$  в газовых потоках и чистой атмосфере на заданных расстояниях от излучателя с высокой точностью и пространственным разрешением 7,5 м.

### 3. Моделирование и результаты

Используя это значение дифференциального сечения КРС молекулами  $H_2$ , выполним компьютерное моделирование лидарного уравнения (3) для описанного выше варианта лидара КРС с биаксиальной [3, 5, 6] оптической схемой как на рис. 1. В качестве зондирующего излучения рассмотрим излучение третьей и второй гармоники YAG:Nd-лазера с накачкой полупроводниковым лазером с длинами волн 355 и 532 нм, газовых лазеров с длинами волн 377, 308, 510 и 578 нм и полупроводниковых лазеров с длинами волн 405, 650, 785 и 850 нм с длительностью импульсов 10 нс и энергиями в импульсе до 1 мДж при частоте следования лазерных импульсов  $f$  до 100 кГц [1, 9]. Излучение лазера  $I$  направлялось параллельно оси приёмного телескопа на расстоянии 150 мм, как и в [1, 3, 7], а излучение КРС молекулами водорода в атмосфере в направлении назад собиралось приемным телескопом типа Ньютона со сферическим зеркалом  $\varnothing$  диаметром 200 мм и фокусировалось линзовым объективом  $\delta$  в волоконный ввод микро спектрометра FSD-8 б, который работал на линии с ПК.

Будем рассматривать однократное КРС и однородную атмосферу [1, 14, 16]. Значения максимума полосы валентных Н-Н колебаний молекул водорода равно  $4161 \text{ см}^{-1}$  по данным [1, 5, 15] и для всех длин волн лазерного излучения были рассчитаны длины волн полос колебательного КРС молекулами водорода, приведённые в таблице.

Значения дифференциальных сечений КРС для всех молекул ( $d\sigma/d\Omega$ ) и всех выбранных длин волн лазерного излучения были определены по данным, экспериментально измеренным в [1, 15] при комнатной температуре и нормальном давлении на длине волны излучения 532 нм и для интересующих нас длин волн рассчитаны с учётом зависимости  $1/\lambda^4$  [1]. Все эти значения приведены в таблице. Значения коэффициентов ослабления для этих частот  $\alpha(v_0,z)$  и  $\alpha(v_R,z)$  из [1, 16] также собраны в табл. 1. Поперечное сечение зеркала приемного телескопа лидара было  $0,031 \text{ м}^2$ , а шаг по расстоянию – 7,5 м для времени одного измерения 50 нс.

Таблица

Длины волн и частоты лазерного излучения и полос КРС молекул водорода, дифференциальные сечения колебательного КРС для этих полос, коэффициенты ослабления в атмосфере на этих длинах волн и относительная спектральная чувствительность фотоприёмника

Длина волны, $\lambda$ , нм	Частота, $\nu$ , ГГц	Дифференциальное сечение КРС ( $d\sigma/d\Omega$ ) $10^{30}$ см <sup>2</sup> /ср	Коэффициент ослабления $\alpha(\nu_0, r)$ , км <sup>-1</sup>	Коэффициент ослабления $\alpha(\nu_R, r)$ , км <sup>-1</sup>	Относительная спектральная чувствительность фотоприёмника $\xi(\nu)$
H <sub>2</sub>		4161 см <sup>-1</sup>			
355	845,1	11,08	0,33		
416,5	720,3			0,24	0,61
532	563,9	4,3±0.9-21%	0,17		
683,2	439,1	2,2		0,14	0,92
405	740,7	6,54	0,24		
487,1	615,9			0,19	0,88
650	461,5	0,99	0,14		
891,0	336,7			0,12	0,24
785	382,2	0,46	0,13		
1165,8	257,3			0,11	0,05
850	352,9	0,34	0,12		
1315,1	228,1			0,11	0,03
377	795,8	8.7 [15]	0,29		
447,1	671,0			0,2	0,81
308	974,0	19.55	0,45		
353,3	849,1			0,31	0,1
510	588,2	2.60	0,18		
647,4	463,4			0,14	0,99
578	519,0	1.58	0,17		
761,0	394,2			0,12	0,64

С этими данными рассмотрим численное решение уравнения (2), полагая, что  $G(z)$  в нашем случае равно 1, и концентрация молекул водорода – в диапазоне  $N(z) = 10^{13} \dots 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Для нашей экспериментальной ситуации за время измерения  $t$  может быть зарегистрировано 200 фотонов [11, 12].

Для этого случая выполним решение уравнения (2) для всех значений длин волн лазерного излучения 355, 532, 405, 650, 785, 850, 377, 308, 510 и 578 нм с частотой следования лазерных импульсов 100 кГц, энергии в импульсе 1 мДж и диапазона расстояния зондирования от 10 до 1500 м. Результаты решения уравнения (3) для этого случая представлены на рис. 2 как зависимость времени измерения  $t$  от расстояния зондирования  $z$  для нашей экспериментальной ситуации.

На графиках рис. 2 видно увеличение времени измерения  $t$  в ряду длин волн лазерного излучения 377- 405- 532- 355- 510- 589- 308- 650- 785- 850 за счёт спектральной зависимости величин, входящих в уравнение (3), при этом величина времени измерения резко нарастает за первые 100 м примерно на порядок, а наименьшее значение  $t$  получаем для длины волны лазерного излучения 377 нм.

Для детального исследования этой зависимости рассмотрим отдельно результаты как наилучшие для первых пяти графиков и длин волн 532, 377, 405, 355 и 510 нм на рис. 3. В этом случае на рис. 3 все кривые удаётся различить и уточнить, что для больших расстояний порядка 1000 м наименьшее время измерения получается для длины волны 532 нм.

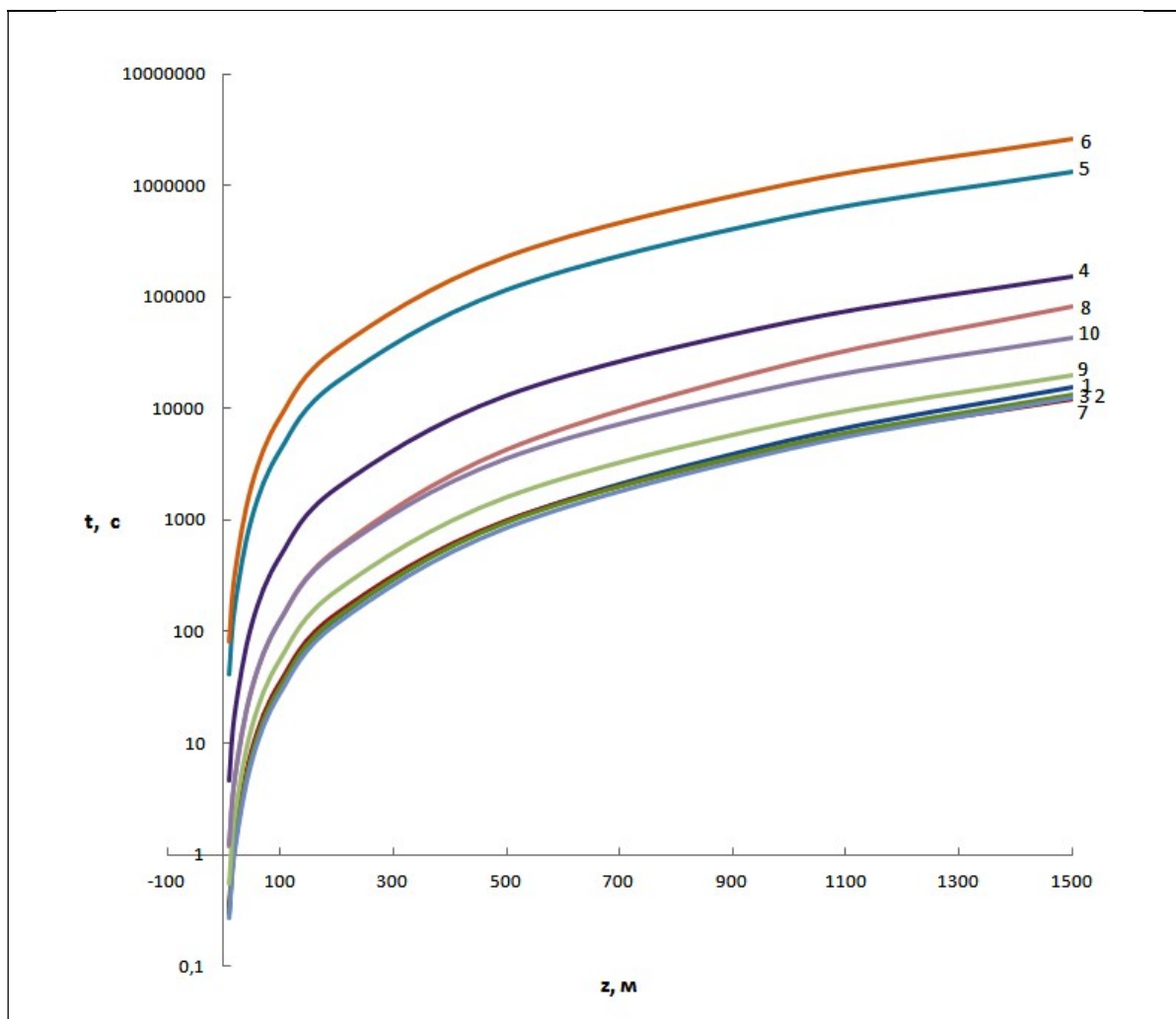
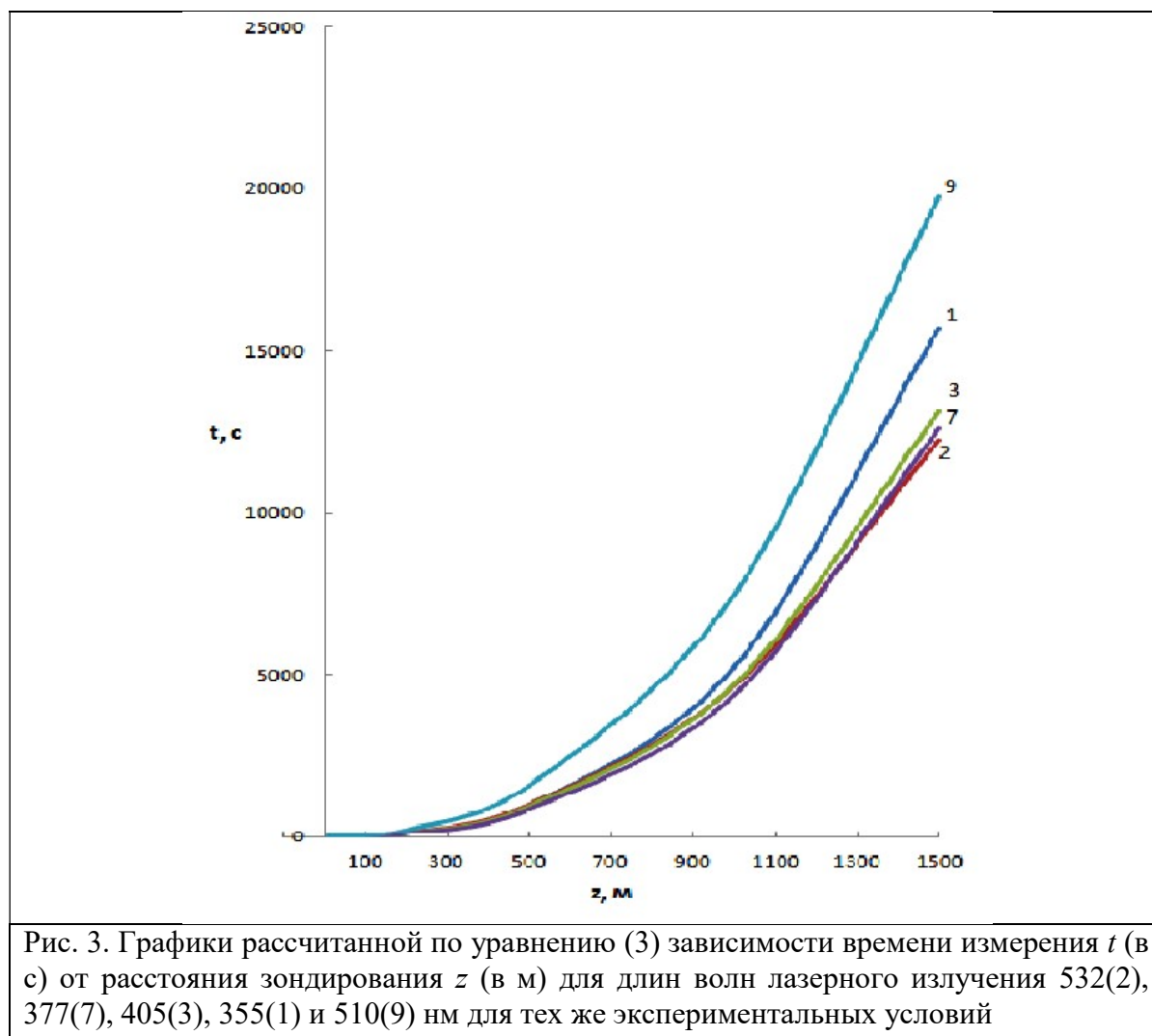


Рис.2. Графики рассчитанной по уравнению (3) логарифмической зависимости времени измерения  $t$  для молекул водорода с концентрацией  $N(z) = 10^{13} \text{ см}^{-3}$  (в с) от расстояния зондирования  $z$  (в м) для длин волн лазерного излучения 532(2), 377(7), 405(3), 355(1), 510(9) 589(10), 308(8), 650(4), 785 (5) и 850(6) нм при зондировании атмосферы лидаром КРС

Более наглядно зависимость концентрации молекул водорода  $N(z)$  от расстояния зондирования  $z$  для одного и того же времени измерения  $t = 100$  с для всех длин волн лазерного излучения можно представить из уравнения (4). Рассмотрим численное решение уравнения (4) для диапазона концентрации молекул водорода  $N(z)$  от  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Для этого выполним решение этого уравнения для длин волн лазерного излучения 377, 405 и 532 нм, как наилучшие варианты по данным рис. 3. Результаты решения уравнения (4) представлены на рис. 4.



Как видно из графиков рис. 4 кривые для выбранных длин волн лазерного излучения 377, 405 и 532 нм практически совпали, а увеличение концентрации на расстояниях зондирования более 1000 м на длине волны 377 нм отражает влияние спектральной зависимости пропускания атмосферы на результаты моделирования. Всё это означает, что в зависимости от ожидаемой реальной концентрации на заданном расстоянии зондирования можно будет по времени измерения выбрать параметры лазера, телескопа и фотоприемника для создания такой лидарной системы КРС молекулами водорода. Такой выбор определяется спектральной зависимостью дифференциальных сечений полосы колебательного КРС молекулами водорода, коэффициентов ослабления в атмосфере на этих длинах волн и относительной спектральной чувствительности фотоприемника. Очевидно, что дальнейшее уменьшение величины концентрации исследуемых молекул возможно за счёт увеличения частоты следования лазерных импульсов  $f$  или увеличения их энергии  $E_0$ .

Таким образом, полученные результаты позволяют выбрать оптимальные параметры лазера и лидара КРС для зондирования молекул водорода в атмосфере на расстояниях зондирования до 1500 м. Причем они хорошо согласуются с результатами наших прежних работ [1, 5]. Чтобы зондировать молекулы водорода с концентрациями  $N(z) = 10^{13} \text{ см}^{-3}$  на длине волны лазерного излучения 405 нм в диапазоне зондирования до 1500 м достаточно времени измерения от 0,3 с до 218,3 мин, что сложно реализовать в одном лидаре КРС в

конкретных экспериментальных условиях [1, 6]. Если ограничить диапазон зондирования 500 м, то достаточно будет времени измерения 15,8 мин. Поэтому, подбирая время измерения за счёт параметров того же лидара КРС, можно увеличить расстояние зондирования необходимых концентраций молекул водорода в атмосфере.

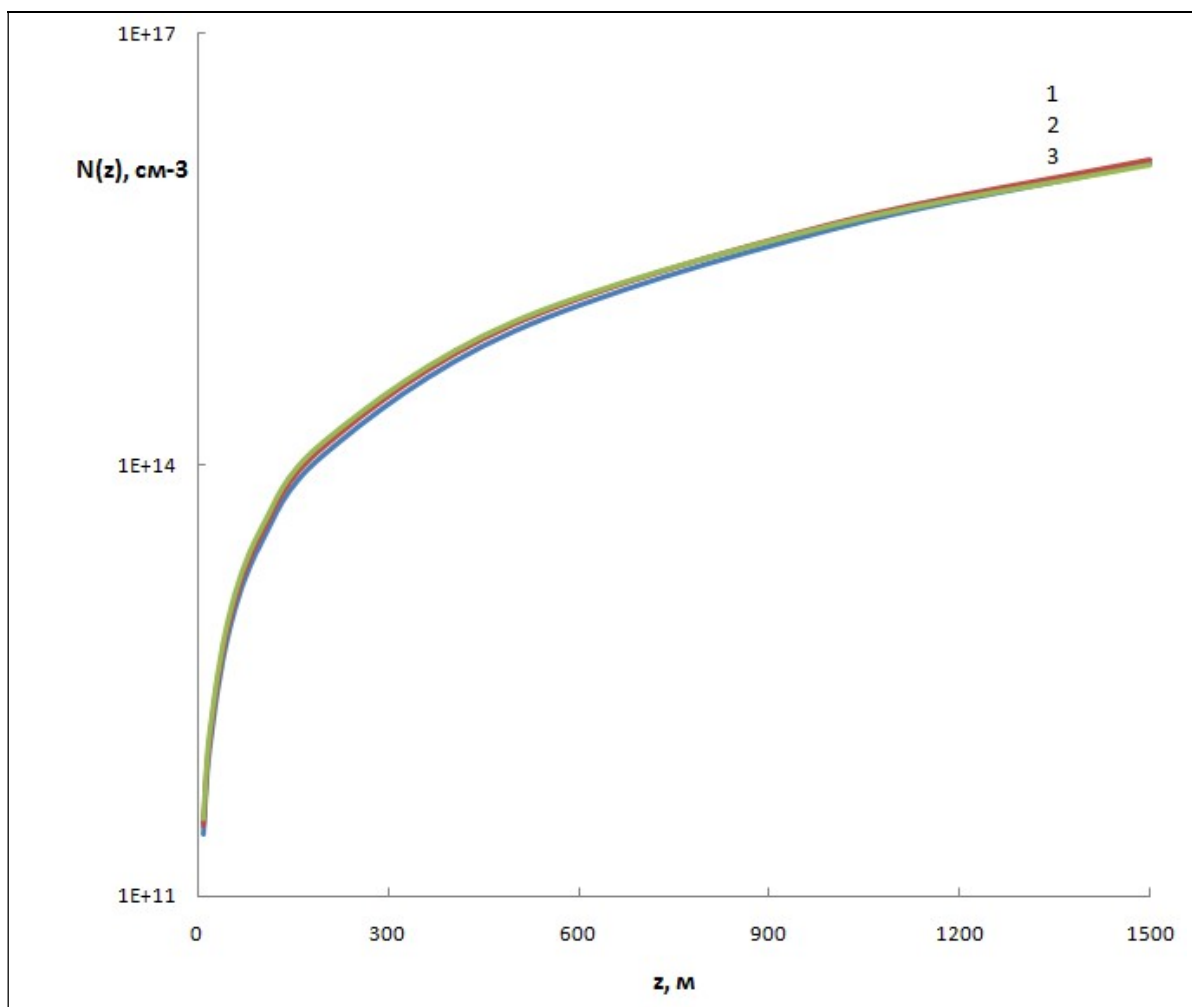


Рис. 4. Графики рассчитанной по уравнению (5) логарифмической зависимости концентрации молекул водорода  $N(z)$  (в  $\text{см}^{-3}$ ) от расстояния зондирования  $z$  (в м) для одного и того же времени измерения  $t=10$  с для длин волн лазерного излучения 377(1), 405(2) и 532 (3) нм для той же самой экспериментальной ситуации

## Заключение

Может создаться впечатление, что диагностика водорода нас интересует при утечках водорода во время эксплуатации потребляющих водород систем. Не только. Трудности с производством водорода вынуждают изучить вопрос с местами выхода водорода на поверхность Земли в результате дегазации. Известны, к сожалению, не очень редкие случаи взрывов на угольных шахтах. Говорят о взрывах метана в результате появления в шахте открытого огня, электрических искр и т. п. Скорее всего, это результат выхода водорода на поверхность в районе шахты и прохождения водорода через угольные пласты. Роль метана, скорее всего, вторична. По-видимому, мест выхода водорода на поверхность Земли много. Их надо разыскать и исследовать. Это можно сделать с помощью лидаров, размещённых на искусственных спутниках Земли. Уточнить детали

можно с помощью авиации, включая беспилотную. В этом случае часть вопросов по производству и транспортировке водорода отойдет на задний план. Возможно, что эффективнее будет не транспортировать водород к месту производства, а размещать производство, потребляющее водород, включая электростанции на водороде, в указанных местах. Там же располагать средства очистки водорода, что может привести к появлению новых химических производств. Таким образом, лидар станет не только средством диагностики работающих аппаратов и транспортной сети, но и одним из основных средств получения (производства) водорода. Возможно, это позволит обнаруживать и бороться с лесными пожарами.

В любом случае развитие водородной энергетики требует создания методов и систем совершенной дистанционной диагностики водорода. Работы в этом направлении ведутся и они легли в основу настоящего обзора.

Выполненная оценка возможностей дистанционных измерений лидаром КРС концентрации молекул водорода на уровне  $10^{13} \text{ см}^{-3}$  и выше в атмосфере на расстояниях зондирования до 1500 м в режиме синхронного счёта фотонов позволяет сделать выбор оптимальных параметров лазера и такого лидара.

В работах [1, 6] было экспериментально измерено дифференциальное сечение КРС ( $d\sigma/d\Omega$ ) исследуемой молекулы  $\text{H}_2$  на длине волны лазерного излучения 532 нм, которое равно  $(4,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-30} \text{ см}^2/\text{ср}$ , что хорошо согласуется с данными для длины волны 337 нм  $8,7 \cdot 10^{-30} \text{ см}^2/\text{ср}$ .

Используя это значение можно измерять концентрацию молекул водорода  $N(z)$  в газовых потоках и чистой атмосфере на заданных расстояниях от излучателя с высокой точностью и пространственным разрешением 7,5 м.

Компьютерное моделирование лидарного уравнения для ДПР также позволяет оценить параметры требуемого лидара для заданного диапазон концентраций исследуемых молекул водорода.

Таким образом, выполненное компьютерное моделирование режимов работы лидаров и варианты решения лидарного уравнения для КРС молекулами водорода и ДПР в атмосфере позволяет найти оптимальный вариант для дистанционного измерения концентрации молекул водорода в атмосфере, что подтверждается и данными [2, 6, 17].

### Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

### Список литературы

1. Привалов В. Е., Шеманин В. Г. Лазерная диагностика водорода. Часть 1 // Лазеры. Измерения. Информация, 4(1), 16-26. извлечено от <https://lasers-measurement-information.ru/ojs/index.php/laser/article/view/82>.
2. Бобровников С.М., Матвиенко Г.Г., Романовский О.А. и др. Лидарный спектроскопический газоанализ атмосферы. Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы, 2014. - 508 с.3. Weitkamp, C. (Ed.), 2005. Range-resolved optical remote sensing of the atmosphere. Springer, New York, NY, USA. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/b106786>
4. Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Уравнение лазерного зондирования для реального аэрозоль Привалов В. Е., Шеманин В. Г. Лазерная диагностика водорода. Часть 1 //

*Лазеры. Измерения. Информация. 2024. Том № 04. № 02 (14)*  
<https://lasers-measurement-information.ru>

Лазеры. Измерения. Информация, 4(1), 16-26. извлечено от <https://lasers-measurement-information.ru/ojs/index.php/laser/article/view/82>ного лидара . // Фотоника. 2013. №2(38), С. 72-78

5. Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Параметры лидаров для дистанционного зондирования газовых молекул и аэрозоля в атмосфере. - С-Пб.: Балт. ГТУ “ВОЕНМЕХ”. 2001. - 56 с.
6. Privalov V.E., Shemanin V.G. Lidar Measurement of the Raman Differential Cross Section by Hydrogen Molecules. // Optical Memory and Neural Networks, 2023, Vol. 32, No. 1, pp. 34–38. DOI: 10.3103/S1060992X23010034
7. Chaikovskiy A.P., Grudo Ya.O., KarolYa.A. et al. Regularizing algorithm and processing software for raman lidar-sensing data/ // J. Appl. Spectrosc., 2015, V. 82. No.5. P. 779–787.
8. Зуев В.Е., Зуев В.В. Дистанционное оптическое зондирование атмосферы - Гидрометеиздат, СПб., 1992. 231 с.
9. Лазеры: применения и приложения. / Под ред. А.С. Борейшо. С-Пб.: Лань. 2016. 520 с.
10. Креков Г.М., Крекова М.М., Суханов А.Я., Лысенко А.А. Лидарное уравнение для широкополосного оптического излучения // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. №15. С. 8–15.
11. Глазов Г.Н. Статистические вопросы лидарного зондирования атмосферы. - Новосибирск: Наука, 1987 -308 с.
12. Долгих Г.И., Привалов В.Е. Лазеры. Лазерные системы. Владивосток: Изд. Дальнаука, 2009. 202 с.
13. <http://optofiber.ru/ru/spectrometers/mini-spektrometr>. Мини Спектрометр с волоконным входом FSD9-FSD10 v6-2 на диапазон 180-1080 нм с высокочувствительной ФПЗС линейкой TCD1304DG(M / X)
14. Донченко В.А., Кабанов М.В., Кауль Б.В., Самохвалов И.В. Атмосферная электрооптика. Томск: Изд-во НТЛ. 2010. С. 178-181
15. Лазерный контроль атмосферы. Под. ред. Э.Д.Хинкли. -М.:Мир, 1979 - 416 с.
16. Самохвалов И.В., Копытин Ю.Д., Ипполитов И.И. и др. Лазерное зондирование тропосферы и подстилающей поверхности. Новосибирск: Наука. 1987. 262 с.
17. Veselovskii I. Profiling of CH<sub>4</sub> background mixing ratio in the lower troposphere with Raman lidar: a feasibility experiment // Atmos. Meas. Tech. 2019. V. 12. No.1. P. 119–128.

## **Laser diagnostics of hydrogen. Part 2**

<sup>1\*</sup> Privalov V.E., <sup>2</sup> Shemanin V.G.

<sup>1</sup> *St. Petersburg Polytechnic University,  
195257, St. Petersburg, 29 Politechnicheskaya str.,*

<sup>2</sup> *Branch of Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov in Novorossiysk,  
353919, Novorossiysk, 75 Myskhakskoe shausse str.*

e-mail: \* [vaevpriv@yandex.ru](mailto:vaevpriv@yandex.ru), [shemanin-v-g@nb-bstu.ru](mailto:shemanin-v-g@nb-bstu.ru)

The paper considers the prospects of using hydrogen as a new type of environmentally friendly fuel. This requires the creation of systems to control its emissions and leaks from storage tanks and pipelines. However, remote monitoring and measurement of concentrations of hydrogen molecules is a big problem. Computer simulation of the operating modes of modern Raman lidars has been performed, which makes it possible to find the optimal option for remote measurement of the concentration of hydrogen molecules in the atmosphere.

*Keywords:* energy, hydrogen molecule, lidar, raman laser, monitoring, concentration, measurement time, sensing distance.

## References

1. Privalov V. E., Shemanin V. G. Laser diagnostics of hydrogen. Part 1 // Lasers. Measurements. Information, 4(1), 16-26. retrieved from <https://lasers-measurement-information.ru/ojs/index.php/laser/article/view/82>.
2. Bobrovnikov S.M., Matvienko G.G., Romanovsky O.A. et al. Lidar spectroscopic gas analysis of the atmosphere. Tomsk: Publishing house of the Institute of Atmospheric Optics, 2014. - 508 p.3. Weitkamp, C. (Ed.), 2005. Range-resolved optical remote sensing of the atmosphere. Springer, New York, NY, USA. URL:<https://link.springer.com/book/10.1007/b106786>
4. Privalov V.E., Shemanin V.G. Laser sensing equation for a real aerosol lidar. // Photonics. 2013. No. 2 (38), pp. 72-78
5. Privalov V.E., Shemanin V.G. Parameters of lidars for remote sensing of gas molecules and aerosol in the atmosphere. - St. Petersburg: Balt. GTU "VOENMEKH". 2001. - 56 p.
6. Privalov V.E., Shemanin V.G. Lidar Measurement of the Raman Differential Cross Section by Hydrogen Molecules. // Optical Memory and Neural Networks, 2023, Vol. 32, No. 1, pp. 34–38. DOI: 10.3103/S1060992X23010034
7. Chaikovskiy A.P., Grudo Ya.O., Karol Ya.A. et al. Regularizing algorithm and processing software for raman lidar-sensing data/ // J. Appl. Spectrosc., 2015, Vol. 82. No.5. P. 779–787.
8. Zuev V.E., Zuev V.V. Remote optical sensing of the atmosphere - Gidrometeoizdat, St. Petersburg, 1992. 231 p.
9. Lasers: applications and supplements. / Ed. A.S. Boreysho. St. Petersburg: Lan. 2016. 520 p.
10. Krekov G.M., Krekova M.M., Sukhanov A.Ya., Lysenko A.A. Lidar equation for broadband optical radiation // Letters to the Journal of Technical Physics. 2009. Vol. 35. No. 15. P. 8–15.
11. Glazov G.N. Statistical issues of lidar sensing of the atmosphere. - Novosibirsk: Nauka, 1987 -308 p.
12. Dolgikh G.I., Privalov V.E. Lasers. Laser systems. Vladivostok: Dal'nauka Publishing House, 2009. 202 p.
13. <http://optofiber.ru/ru/spectrometers/mini-spektrometr>. Mini Spectrometer with fiber input FSD9-FSD10 v6-2 for the range of 180-1080 nm with a highly sensitive CCD line TCD1304DG(M/X)
14. Donchenko V.A., Kabanov M.V., Kaul B.V., Samokhvalov I.V. Atmospheric electro-optics. Tomsk: NTL Publishing House. 2010. P. 178-181
15. Laser monitoring of the atmosphere. Ed. E.D. Hinkley. -M.: Mir, 1979 - 416 p.
16. Samokhvalov I.V., Kopytin Yu.D., Ippolitov I.I., et al. Laser sounding of the troposphere and underlying surface. Novosibirsk: Nauka. 1987. 262 p.
17. Veselovskii I. Profiling of CH<sub>4</sub> background mixing ratio in the lower troposphere with Raman lidar: a feasibility experiment // Atmos. Meas. Tech. 2019. V. 12. No. 1. P. 119–128.



## ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

doi: 10.51639/2713-0568\_2024\_4\_2\_33

УДК 543.424

ГРНТИ 29.31.27

ВАК 01.04.05

### Оценка состава биоматериалов на основе бактериальной целлюлозы с добавлением клотримазола с помощью оптических методов

<sup>1,2\*</sup> Тимченко Е. В., <sup>1,2</sup> Тимченко П. Е., <sup>1</sup> Алехин М. С., <sup>1</sup> Кленова Н. А., <sup>1</sup> Писарева Е. В.,  
<sup>1</sup> Фролов О. О., <sup>1,2</sup> Власов М. Ю.

<sup>1</sup> Самарский университет, г. Самара

<sup>2</sup> Самарский государственный медицинский университет, г. Самара

e-mail: \* [laser-optics.timchenko@mail.ru](mailto:laser-optics.timchenko@mail.ru), [timpavel@mail.ru](mailto:timpavel@mail.ru), [alekhin.misha@inbox.ru](mailto:alekhin.misha@inbox.ru),  
[klenova.na@ssau.ru](mailto:klenova.na@ssau.ru), [pella1@rambler.ru](mailto:pella1@rambler.ru), [frolov679@mail.ru](mailto:frolov679@mail.ru), [mvasov1@rambler.ru](mailto:mvasov1@rambler.ru)

В данной работе представлены результаты исследования по оценке состава двух форм комбинированного материала на основе бактериальной целлюлозы с помощью Рамановской спектроскопии. В результате проведенных исследований было установлено, что спектральные отличия образцов биоцеллюлозы с клотримазолом и без наблюдаются во всем исследуемом спектральном диапазоне от 800-1800 см<sup>-1</sup>. При смешивании клотримазола и пектина спектры КР бактериальной целлюлозы становятся более сглаженными (1000 см<sup>-1</sup> – 1262 см<sup>-1</sup>, а также 1420-1747 см<sup>-1</sup>), что может свидетельствовать о том, что связь пектина и клотримазола могло повлиять на осаждение лекарственного средства в слое пленки бактериальной целлюлозы. С помощью микроскопического анализа были выявлены изменения структуры бактериальной целлюлозы при добавлении клотримазола, которые проявляются в хаотичном распределении гранул БЦ посредством накопления частиц клотримазола. Установлено, что полученные результаты позволят в дальнейшем проводить контроль состава образцов на основе биоцеллюлозы с добавлением клотримазола в разных концентрациях для последующего применения в тканевой инженерии при высвобождении лекарственных средств.

*Ключевые слова:* клотримазол, микроскопический анализ, Рамановская спектроскопия, спектры комбинационного рассеяния, бактериальная целлюлоза.

### Введение

В последнее время значительно возрос интерес к биodeградируемым материалам. Дальнейшее развитие получило использование биоразлагаемых полимерных материалов для фармакологических применений, таких как средства доставки для контролируемого/продолжительного высвобождения лекарств [1]. Одним из таких материалов является бактериальная целлюлоза. Бактериальная целлюлоза (БЦ) представляет собой биополимер, который производится разными типами бактерий. Она способствует стимуляции клеточной адгезии, что приводит к более быстрому заживлению ран в регенеративной медицине. Комбинированные материалы на основе бактериальной

биоцеллюлозы могут быть использованы в различных медицинских направлениях, таких как: заживление ран; тканевая инженерия; доставка лекарств; сращивание хрящевой ткани и т. д. Контроль состава биоматериалов является актуальной задачей, т. к. влияет на их приживляемость.

В качестве основных методов оценки биоматериалов могут быть использованы оптические методы, так как являются быстродейственными и не деструктивными методами анализа [2–4]. Так, в работе авторов [5] клотримазол и пектин рассматривались как компоненты для полиэлектролитных комплексов, которые представляют собой трехмерные структуры, созданные противоположно заряженными полиионами, объединёнными обратимыми электростатическими взаимодействиями и поддерживаемыми водородными и/или гидрофобными силами.

В работе [6] авторы синтезировали гели на основе противогрибковой системы ПЭГДА-ПЭМП с клотримазолом. С помощью Рамановской спектроскопии для подтверждения наличия тиольных групп были получены линии:  $1729\text{ см}^{-1}$  для  $\nu\text{C=O}$ ;  $1417\text{ см}^{-1}$  и  $1282\text{ см}^{-1}$  для  $\nu\text{CH}_2$ ;  $938\text{ см}^{-1}$  за счёт  $\nu\text{C-O-C}$ . А также с помощью ИК спектроскопии был изучен химический состав полученных гелей. Образцы показали сильную полосу поглощения при  $1721\text{--}1726\text{ см}^{-1}$ , обусловленную валентными колебаниями  $\text{C=O}$  ( $\nu\text{C=O}$ ).

Целью данной работы является оценка состава биоматериалов на основе бактериальной целлюлозы с добавлением клотримазола с помощью оптических методов.

## Материалы и методы

В данной работе были исследованы материалы на основе бактериальной целлюлозы (БЦ) с добавлением пектина и клотримазола. Образцы были поделены на две группы:

1. Гель бактериальной целлюлозы с добавлением клотримазола и пектина.
2. Гель бактериальной целлюлозы с добавлением клотримазола.

Для получения БЦ культивировали ацетобактерии, которые были получены из культуры *Medusomycesgisevii* путём клонирования с посевом из разведения 1:100000 на агаризованную среду HS (HestrinSchramm, 1954). Далее гели бактериальной целлюлозы промывались проточной водой и помещались в раствор 0,1N NaOH на сутки при комнатной температуре для удаления оставшихся клеток бактерий. Промывку водой повторяли и помещали в 0,5 %-ный раствор HCl на сутки при комнатной температуре, затем снова промывали проточной, а затем дистиллированной водой до нейтрального значения pH и хранили в 70 %-ном этиловом спирте в пластиковой посуде при температуре от 25 до 27 °C.

После получения геля бактериальной целлюлозы, она была замочена в растворе клотримазола концентрацией 250 мкг/мл.

Исследуемые образцы изучались с помощью двух оптических методов: метода спектроскопии комбинационного рассеяния и метода конфокальной флуоресцентной микроскопии.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния подробно описан в работе [7] и реализован с помощью экспериментального стенда, включающего в себя высокоразрешающий цифровой спектрометр AndorShamrock sr-303i со встроенной охлаждаемой камерой DV420A-OE, волоконно-оптический зонд для спектроскопии комбинационного рассеяния RPB785, совмещённый с лазерным модулем LuxxMaster LML-785.0RB-04 (с регулируемой мощностью до 500 мВт, длина волны 785 нм). Дальнейшая математическая обработка спектров КР проводилась с помощью программы RS-Tool [8].

Метод конфокальной микроскопии был реализован с помощью стенда на базе конфокального оптического микроскопа Olympus IX 71 («Olympus», Япония) и лазерного комбайна (фирма ANDOR). Стенд обеспечивал два режима работы: режим конфокальной микроскопии в видимом свете и режим лазерной флуоресценции. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа[9].

## Результаты

На рис.1. представлены усреднённые спектры КР по исследуемым группам. В таблице приведена расшифровка линий КР бактериальной целлюлозы.



Рис. 1. Усреднённые спектры комбинационного рассеяния двух исследуемых групп: 1 – Гель бактериальной целлюлозы с добавлением клотримазола и пектина (оранжевым цветом); 2 – Гель бактериальной целлюлозы с добавлением клотримазола (фиолетовый цвет).

Расшифровка линий КР бактериальной целлюлозы [10–11].

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Тип колебания
830	$\nu(\text{COH})$ ring пектин
1088	$\nu(\text{COC})$ glycosidic, assymetric целлюлоза
1120	$\nu(\text{COC})$ glycosidic, symmetric целлюлоза
1032	$\delta(\text{CCC})$ ring 1, ring 2 + $\delta(\text{CH})$ ring 1, ring 2 клотримазол
1262	$\nu \text{CH}_2$ клотримазол
1420	$\nu(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ целлюлоза
1555	HCH scissoring bending целлюлоза
1747	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ester целлюлоза

Проведённый анализ бактериальной целлюлозы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния показывает, что спектральные изменения между двумя исследуемыми группами наблюдаются во всем исследуемом спектральном диапазоне от 800 до 1800 см<sup>-1</sup>.

Наиболее значимые различия проявляются на линии КР ~800 см<sup>-1</sup> (вклад воды). Данная линия КР наблюдается в группе образцов биоцеллюлозы с добавлением клотримазола без пектина (группа 2). Это видимо связано с тем, что при добавлении пектина вода сгущается, поэтому в спектрах группы 1 данная линия отсутствует.

При смешивании клотримазола и пектина спектры КР бактериальной целлюлозы становятся более сглаженные ( $1000\text{ см}^{-1}$  –  $1262\text{ см}^{-1}$ , а также  $1420\text{--}1747\text{ см}^{-1}$ ), что может свидетельствовать о том, что связь пектина и клотримазола могло повлиять на осаждение лекарственного средства в слое плёнки бактериальной целлюлозы.

Далее на рисунке 2 представлены результаты микроскопического анализа исследуемых объектов.

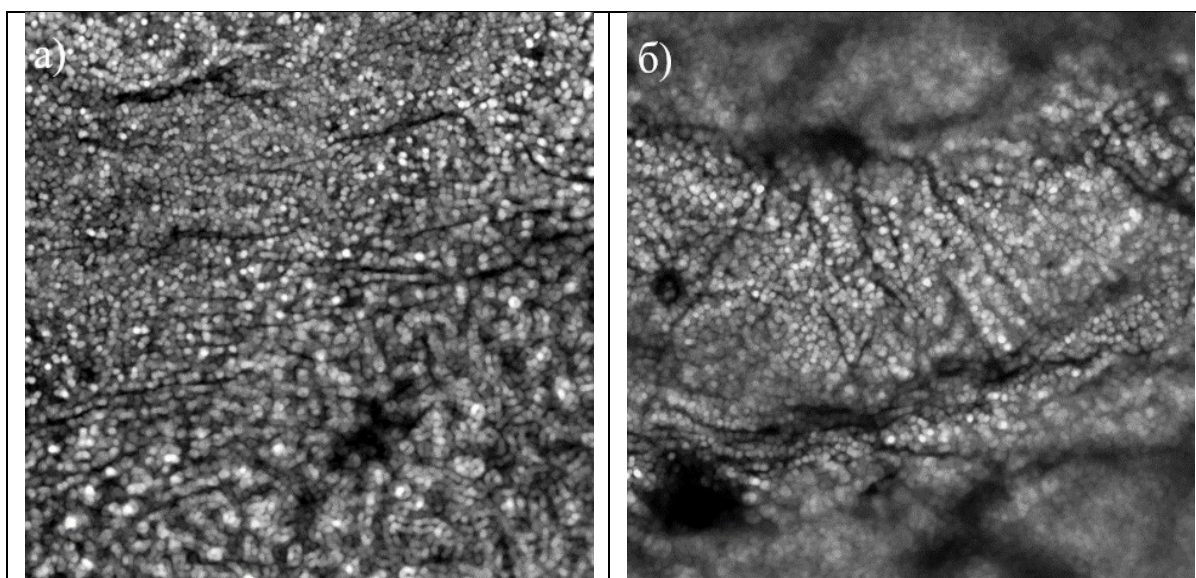


Рис. 2. Микроснимки бактериальной целлюлозы с добавлением клотримазола, полученные с помощью конфокальной микроскопии: а) Группа 1 – Гель бактериальной целлюлозы с клотримазолом и добавлением пектина; б) Группа 2 – Гель бактериальной целлюлозы с клотримазолом без пектина. Увеличение  $400 \times 400$  мкм.

На рис. 2 представлены микрофотографии образцов высушенных гелей бактериальной целлюлозы с добавлением клотримазола и пектина (рис. 2,а) и без добавления пектина(рис. 2,б). Добавление пектина привело к формированию крупных гранул БЦ (рис. 2,а). Сами образцы имеют частично зернистую структуру, при этом добавление клотримазола привело к хаотичному распределению гранул бактериальной целлюлозы, что может свидетельствовать о накоплении частиц клотримазола.

### **Заключение**

С помощью спектрального анализа были получены спектральные отличия образцов биоцеллюлозы с клотримазолом и без, которые наблюдались во всем исследуемом спектральном диапазоне от  $800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ . При смешивании клотримазола и пектина спектры КР бактериальной целлюлозы становятся более сглаженные ( $1000\text{--}1262\text{ см}^{-1}$ , а также  $1420\text{--}1747\text{ см}^{-1}$ ), что может свидетельствовать о том, что связь пектина и клотримазола могло повлиять на осаждение лекарственного средства в слое пленки бактериальной целлюлозы.

С помощью микроскопического анализа выявлены изменения структуры бактериальной целлюлозы при добавлении клотримазола, которые проявляются в хаотичном распределении гранул БЦ посредством накопления частиц клотримазола.

Полученные результаты позволят в дальнейшем проводить контроль состава образцов на основе биоцеллюлозы с добавлением клотримазола в разных концентрациях для последующего применения в тканевой инженерии при высвобождения лекарственных средств.

### **Конфликт интересов**

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами, на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

### **Список литературы**

1. Isabela Reiniati, Dr. Andrew N. Hrymak. Bacterial Cellulose Nanocrystals : Production and Application // Electronic Thesis and Dissertation Repository. [Электронный ресурс]. URL: [https://ir.lib.uwo.ca/etd/4826?utm\\_source=ir.lib.uwo.ca%2Fetd%2F4826&utm\\_medium=PDF&utm\\_campaign=PDFCoverPages](https://ir.lib.uwo.ca/etd/4826?utm_source=ir.lib.uwo.ca%2Fetd%2F4826&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages) (21.08.2017).
2. Мкртычев О.В., Привалов В.Е., Фотиади А.Э., Шеманин В.Г. Лазерная абляция нанокompозитов // Научно-Технические Ведомости СПбПУ. Физико-математические науки. 2015. № 1 (213). С. 128-135.
3. Долгих Г.И., Привалов В.Е. Лазерная физика. Фундаментальные и прикладные исследования // Издательство "Рея". Владивосток. 2016. 351 с.
4. Лактюшкин Г.В., Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Параметры зондирования молекул водорода // ЖТФ.1998.Т. 58, № 1, С. 20-22.
5. Joanna Potaś, Emilia Szymańska- Multilayer Films Based on Chitosan /Pectin Polyelectrolyte Complexes as Novel Platforms for Buccal Administration of Clotrimazole // Pharmaceutic.Vol. 13. Issue 10. [Электронный ресурс]. URL: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13101588> (30.09.2021).
6. Казыбаева Д.С. Создание новых биodeградируемых материалов для доставки лекарственных веществ // Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, 2022.
7. P. E. Timchenko, E. V. Timchenko, L. T. Volova, M. A. Zybin, O. O. Frolov, and G. G. Dolgushov. Optical Assessment of Dentin Materials // Optical Memory and Neural Networks, 2020, Vol. 29, No. 4, P. 354–357.
8. Timchenko P.E., Timchenko E.V., Volova L.T., Frolov O.O. Use of Raman spectroscopy for the assessment of dentin materials during their fabrication // Journal of Optical Technology. 2021. Vol. 88. Issue 9. P. 485-488.
9. Zaharov V.P., Timchenko E.V., Timchenko P.E., Zolotuhina A.D., Alembekov S.V. Alteration of hydrosphere optical properties by synthetic active compounds // Computer Optics. 2011 - 35 (2).P. 238-242.
10. Monika Chylińska, Monika Szymańska-Chargot & Artur Zdunek. Imaging of polysaccharides in the tomato cell wall with Raman microspectroscopy // PlantMethods. Vol. 10. № 14. [Электронный ресурс]. URL: <https://plantmethods.biomedcentral.com/articles/10.1186/1746-4811-10-14> (29.05.2014).
11. M. Todica, C. V. Pop, Luciana Udrescu, Traian Stefan. Spectroscopy of a Gamma Irradiated Poly (Acrylic Acid)-Clotrimazole System // Chinese Physics Letters. Vol. 28. № 12. [Электронный ресурс].URL: <https://cpl.iphy.ac.cn/10.1088/0256-307X/28/12/128201> (18.03.2011).

## Evaluation of the composition of biomaterials based on bacterial cellulose with the addition of clotrimazole using optical methods

<sup>1,2\*</sup> Timchemko E. V., <sup>1,2</sup> Timchenko P. E., <sup>1</sup> Alekhin M. S., <sup>1</sup> Klenova N. A., <sup>1</sup> Pisareva E. V.,  
<sup>1</sup> Frolov O. O., <sup>1,2</sup> Vlasov M. Y.

<sup>1</sup> Samara university, Samara

<sup>2</sup> Samara state medical university, Samara

e-mail: \* [laser-optics.timchenko@mail.ru](mailto:laser-optics.timchenko@mail.ru), [timpavel@mail.ru](mailto:timpavel@mail.ru), [alekhin.misha@inbox.ru](mailto:alekhin.misha@inbox.ru),  
[klenova.na@ssau.ru](mailto:klenova.na@ssau.ru), [pella1@rambler.ru](mailto:pella1@rambler.ru), [frolov679@mail.ru](mailto:frolov679@mail.ru), [mvasov1@rambler.ru](mailto:mvasov1@rambler.ru)

This paper presents the results of a study to evaluate the composition of two forms of a combined material based on bacterial cellulose using Raman spectroscopy. As a result of the conducted studies, it was found that spectral differences between samples of biocellulose with and without clotrimazole are observed throughout the studied spectral range from 800-1800  $\text{cm}^{-1}$ . When clotrimazole and pectin are mixed, the RAMAN spectra of bacterial cellulose become more smoothed (1000  $\text{cm}^{-1}$  – 1262  $\text{cm}^{-1}$ , as well as 1420-1747  $\text{cm}^{-1}$ ), which may indicate that the bond of pectin and clotrimazole could affect the deposition of the drug in the bacterial cellulose film layer. Microscopic analysis revealed changes in the structure of bacterial cellulose with the addition of clotrimazole, which manifest themselves in the chaotic distribution of BC granules through the accumulation of clotrimazole particles. It was found that the results obtained will allow further control of the composition of samples based on biocellulose with the addition of clotrimazole in different concentrations for subsequent use in tissue engineering during the release of drugs.

*Keywords:* clotrimazole, microscopic analysis, Raman spectroscopy, Raman spectra of clotrimazole, bacterial cellulose.

### References

1. Isabela Reiniati, Dr. Andrew N. Hrymak. Bacterial Cellulose Nanocrystals: Production and Application // Electronic Thesis and Dissertation Repository. [Электронный ресурс]. URL: [https://ir.lib.uwo.ca/etd/4826?utm\\_source=ir.lib.uwo.ca%2Fetd%2F4826&utm\\_medium=PDF&utm\\_campaign=PDFCoverPages](https://ir.lib.uwo.ca/etd/4826?utm_source=ir.lib.uwo.ca%2Fetd%2F4826&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages) (21.08.2017).
2. Mkrtychev O.V., Privalov V.E., Fotiadi A.E., Shemanin V.G. Nanocomposites laser ablation studies // Scientific and Technical Bulletin of St. Petersburg Polytechnic University. Physical and mathematical sciences. 2015. № 1 (213). P. 128-135.
3. Dolgikh G.I., Privalov V.E. Lazernaya fizika. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya // Izdatel'stvo "Reya". Vladivostok. 2016. 351 s.
4. Laktyushkin G.V., Privalov V.E., Shemanin V.G. Parametry zondirovaniya molekul vodoroda // ZHTF.1998. T. 58, № 1, S. 20-22.
5. Joanna Potaś, Emilia Szymańska- Multilayer Films Based on Chitosan /Pectin Polyelectrolyte Complexes as Novel Platforms for Buccal Administration of Clotrimazole // Pharmaceutic. Vol.

13. Issue 10. [Электронный ресурс]. URL: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13101588> (30.09.2021).
6. Kazybaeva D.S. Sozdanie novykh biodegradiruemykh materialov dlya dostavki lekarstvennykh veshchestv // Kazakhskii natsional'nyi universitet imeni al'-Farabi, Almaty, 2022.
7. P. E. Timchenko, E. V. Timchenko, L. T. Volova, M. A. Zybin, O. O. Frolov, and G. G. Dolgushov. Optical Assessment of Dentin Materials // Optical Memory and Neural Networks, 2020, Vol. 29, No. 4, P. 354–357.
8. Timchenko P.E., Timchenko E.V., Volova L.T., Frolov O.O. Use of Raman spectroscopy for the assessment of dentin materials during their fabrication // Journal of Optical Technology. 2021. Vol. 88. Issue 9. P. 485-488.
9. Zaharov V.P., Timchenko E.V., Timchenko P.E., Zolotuhina A.D., Alembekov S.V. Alteration of hydrosphere optical properties by synthetic active compounds // Computer Optics. 2011 - 35 (2).P. 238-242.
10. Monika Chylińska, Monika Szymańska-Chargot & Artur Zdunek. Imaging of polysaccharides in the tomato cell wall with Raman microspectroscopy // PlantMethods. Vol. 10. № 14. [Электронный ресурс]. URL: <https://plantmethods.biomedcentral.com/articles/10.1186/1746-4811-10-14> (29.05.2014).
11. M. Todica, C. V. Pop, Luciana Udrescu, Traian Stefan. Spectroscopy of a Gamma Irradiated Poly(Acrylic Acid)-Clotrimazole System//Chinese Physics Letters. Vol. 28. № 12. [Электронный ресурс].URL: <https://cpl.iphy.ac.cn/10.1088/0256-307X/28/12/128201> (18.03.2011).

## ЛАЗЕРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

doi: 10.51639/2713-0568\_2024\_4\_2\_40

УДК 535.34:537.632.5

ГРНТИ 29.31.19, 31.19.29

ВАК 1.3.6, 2.2.6

### Измерение содержания паров ртути и других газов в воздушной среде анализаторами, использующими эффект Зеемана в УФ-диапазоне

Татур В. В., \* Тихомиров А. А.

*Институт мониторинга климатических и экологических систем Сибирского отделения  
Российской академии наук*

email: [tatur@imces.ru](mailto:tatur@imces.ru), \* [tikhomirov@imces.ru](mailto:tikhomirov@imces.ru)

Представлены основные принципы построения анализаторов содержания атомарной ртути в воздушных средах, использующих ртутную капиллярную лампу на длине волны излучения  $\lambda_0 = 253,7$  нм при продольном и поперечном эффекте Зеемана (ЭЗ). Рассмотрены достоинства и недостатки таких приборов и их применение для измерения содержания ртути в составе природного газа. Представлены экспериментальные результаты оценки влияния примесных газов (бензол, толуол и ацетон), которые имеют электронно-колебательные полосы поглощения вблизи  $\lambda_0$  на измерение концентрации паров ртути с помощью анализатора, использующего капиллярную лампу с естественным изотопным составом ртути при поперечном ЭЗ. Показано преимущество таких анализаторов по сравнению с анализаторами на основе продольного ЭЗ. Объяснена одна из возможных причин наибольшего влияния бензола на результаты измерения содержания ртути в присутствии примесных газов, которая связана со строением молекул и их дипольным моментом.

*Ключевые слова:* анализаторы ртути, эффект Зеемана, УФ-диапазон, пары бензола, толуола, ацетона, регистрация.

### Введение

Металлическая ртуть Hg и другие химические соединения, ее содержащие, относятся к числу наиболее опасных веществ, загрязняющих окружающую среду [1, 2]. Повышенное содержание ртути в среде обитания человека, создает серьезную угрозу не только его здоровью, но и самой жизни. В связи с этим в России установлен низкий уровень предельно допустимых концентраций (ПДК) ртути: 300 нг/м<sup>3</sup> – в воздухе жилой зоны, 500 нг/л – в водах хозяйственно-питьевого назначения и 2,1 мг/кг – для почвы [1].

В природе ртуть содержится в земной коре. Примерно половина всех выбросов Hg в атмосферу создается природными источниками: вулканами и пожарами. Также одним из основных каналов поступления ртути в окружающую среду является производственная деятельность. Можно выделить две основные группы промышленных отраслей, в которых выделяется Hg и её соединения:



1) производства, добывающие и перерабатывающие руды различных металлов и углеводородное сырьё, а также предприятия нефтехимической и газоперерабатывающей промышленности, коксохимические заводы и теплоэлектростанции, работающие на органическом топливе;

2) предприятия химической, электронной и электротехнической промышленности, на которых ртуть непосредственно участвует в технологическом процессе.

Для определения содержания ртути в окружающей среде применяют ряд методов анализа: спектральные, спектрофотометрические, хроматографические. Наибольшее распространение получил метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [3].

Метод ААС основан на способности атомов селективно поглощать оптическое излучение. В усовершенствованном варианте ААС применяется дифференциальная методика газоанализа, когда используются две близко расположенные длины волны излучения: одна из них  $\lambda_{\text{on}}$  попадает в полосу поглощения измеряемого газа, другая –  $\lambda_{\text{off}}$  располагается на краю этой полосы. При прохождении этих излучений через исследуемую газовую среду можно измерить их интенсивности, а затем, используя закон Бугера–Ламберта–Бера, рассчитать концентрацию поглощающего газа [3].

В последние десятилетия для измерения концентрации ртути  $N_{\text{Hg}}$  в газовых средах активно развиваются анализаторы, использующие в качестве источника излучения ртутные капиллярные лампы (РКЛ), помещенные в постоянное магнитное поле. Используя эффект Зеемана (ЭЗ), УФ-компоненту излучения резонансной линии РКЛ ( $\lambda_0 = 253,7$  нм) расщепляют на триплет:  $\pi$ -,  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -компоненты [4, 5].

В настоящей статье дан краткий обзор анализаторов, измеряющих  $N_{\text{Hg}}$  в воздушной среде и использующих РКЛ при продольном [3, 6–9] и поперечном ЭЗ [10–14]. Рассмотрены достоинства и недостатки этих приборов, использующих ЭЗ, и их применение для измерения содержания ртути в составе природного газа. Представлены экспериментальные результаты оценки влияния примесных газов (бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ , толуол  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , ацетон  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), которые имеют электронно-колебательные полосы поглощения вблизи  $\lambda_0$  на измерение  $N_{\text{Hg}}$  с помощью анализатора, использующего РКЛ с естественным изотопным составом при поперечном ЭЗ.

### Анализаторы для измерения $N_{\text{Hg}}$ на основе эффекта Зеемана

Формирование компонент излучения РКЛ в продольном и поперечном ЭЗ показано на рис. 1 [22]. При помещении РКЛ между полюсами магнита, обладающего магнитной индукцией  $\mathbf{B}$  более 0,4 Тл происходит расщепление линии излучения  $\lambda_0$  на триплет:  $\pi$ -,  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -компоненты. При этом в направлении вектора  $\mathbf{B}$  (продольный ЭЗ) наблюдаются  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -компоненты, имеющие круговую поляризацию,  $\pi$ -компонента не видна [4]. С помощью поляризационного модулятора их поляризация преобразуется в линейную. Эти компоненты с длинами волн  $\lambda_{\text{on},l}$  и  $\lambda_{\text{off},l}$  попеременно направляются в измерительную кювету анализатора. В первых анализаторах, построенных по этому принципу, использовалась РКЛ, заполненная изотопом  $^{198}\text{Hg}$  [6]. В отечественных анализаторах типа РГА-11 [8], а также РА-915+ [3, 9] применялись РКЛ с изотопом  $^{204}\text{Hg}$ .

Более эффективным является применение поперечного ЭЗ, когда используются компоненты всего триплета:  $\pi(\lambda_{\text{on},l})$ ,  $\sigma^+(\lambda_{\text{off},l1})$  и  $\sigma^-(\lambda_{\text{off},l1})$  (см. нижнюю часть рис. 1). В этом случае, при вращении призмы Глана, в измерительную кювету анализатора попеременно излучаются  $\pi$ - или сумма  $\sigma^+$ - и  $\sigma^-$ -компонент излучения РКЛ, которые имеют линейную поляризацию. По такому принципу были построены отечественные анализаторы ДОГ-05 [10-11], использующие РКЛ на изотопе  $^{204}\text{Hg}$ . В последующем разработаны анализаторы,

в которых применены РКЛ с естественным изотопным составом ртути, как более дешёвые [12–14, 16].



Пары атомарной ртути естественного изотопного состава содержат 9 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) [7, 8]. В связи с этим суммарный контур поглощения атмосферной ртути имеет форму, изображённую кривой 1 на рис. 2. При этом за ноль на шкале абсцисс взято положение изотопа  $^{200}\text{Hg}$  [8].

Рис. 2 поясняет реализацию метода дифференциального поглощения при применении продольного (рис. 2,а) и поперечного (рис. 2,б) ЭЗ. Иногда этот метод называется зеемановской коррекцией фона [15], когда происходит компенсация фонового поглощения для близко расположенных компонент расщепления линии излучения  $\lambda_0 = 253,7$  нм. При этом одна из компонент излучения РКЛ остаётся вблизи центра контура поглощения атмосферной ртути (кривая 1), а другая выводится на края этого контура. Для продольного ЭЗ это компоненты  $\sigma^+(\lambda_{on.1})$  и  $\sigma^-(\lambda_{off.1})$  при  $B = 0,42$  Тл. Для поперечного ЭЗ это компонента  $\pi(\lambda_{on.1})$  и сумма компонент  $\sigma^+(\lambda_{off.1})$  и  $\sigma^-(\lambda_{off.2})$ . В этом случае, при величине индукции  $B = 0,87$  Тл компоненты  $\sigma^+(\lambda_{off.1})$  и  $\sigma^-(\lambda_{off.2})$  выводятся на края контура 1 (рис. 2,б), а излучение  $\pi(\lambda_{on.1})$  компоненты РКЛ остаётся вблизи центра контура 1.

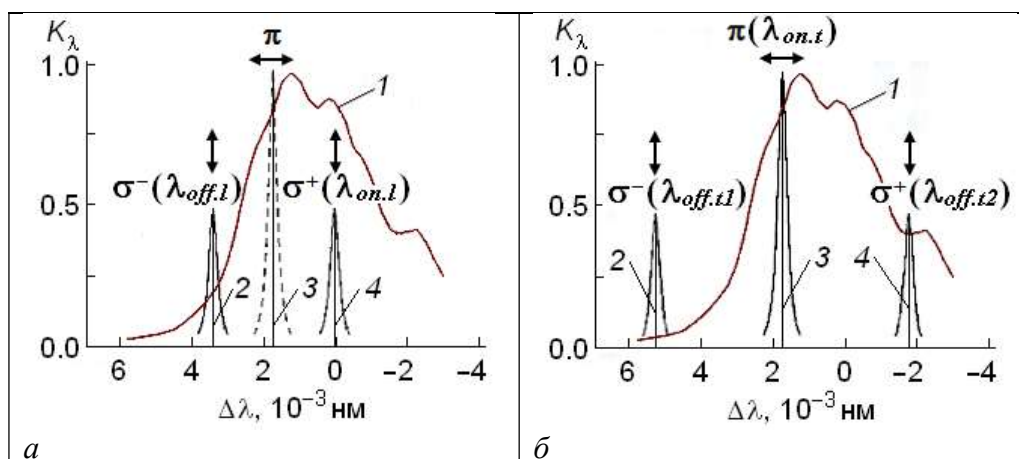


Рис. 2. Излучаемые компоненты резонансной линии  $\lambda_0 = 253,7$  нм изотопа  $^{204}\text{Hg}$  в продольном (а) и поперечном (б) ЭЗ: 1 – суммарный контур поглощения атмосферных изотопов ртути; 2, 3, 4 – положения

центров линий излучения  $\sigma^-$ ,  $\pi$ - и  $\sigma^+$ -компонент (стрелками показано направление поляризации излучаемых компонент)

Для продольного ЭЗ должна использоваться только РКЛ, заполненная одним из изотопов ртути, а для поперечного ЭЗ может использоваться РКЛ, заполненная как одним из изотопов ртути [10, 11], так и природной ртутью [12–14, 16].

Функциональная схема анализатора паров ртути ДОГ-07 представлена на рис. 3. В его состав входит РКЛ, заполненная природной ртутью. Детальное описание этого прибора приведено в [13, 16].

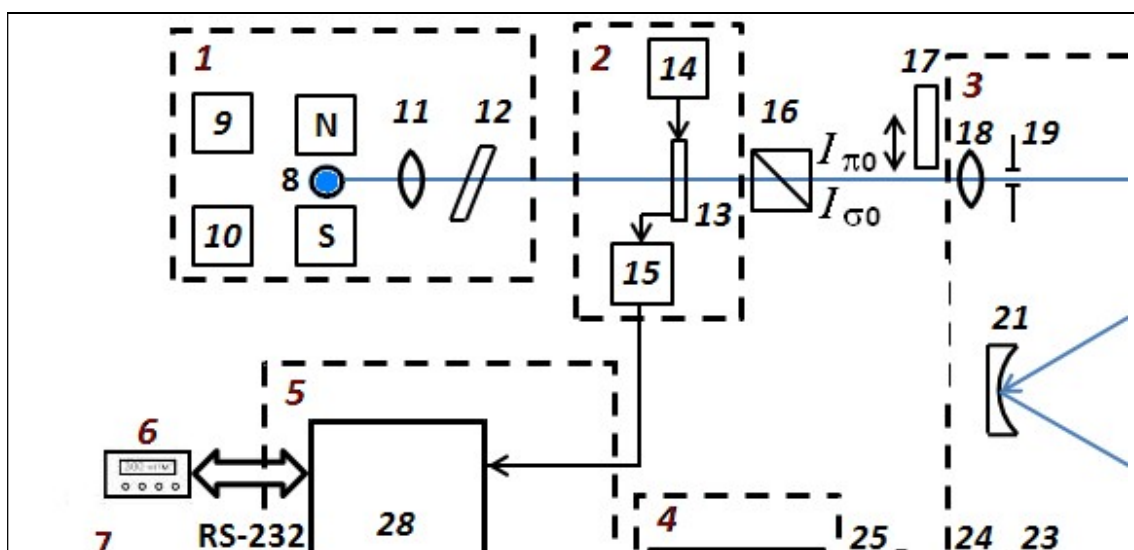


Рис. 3. Функциональная схема анализатора ДОГ-07: 1 – блок источника излучения; 2 – модулятор; 3 – измерительная кювета; 4 – фотоприемник; 5 – блок регистрации; 6 – внешний пульт управления; 7 – персональный компьютер; 8 – поперечное сечение РКЛ; 9 – источник высокочастотного возбуждения РКЛ; 10 – система термостабилизации; N, S – полюса 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 УНЧ; 27 – АЦП; 28 – микроконтроллер

При первоначальном выравнивании интенсивностей компонент  $I_{\sigma 0}$  и  $I_{\pi 0}$ , излучаемых РКЛ, с помощью поляризационного компенсатора 12, вычисление концентрации паров ртути  $N_{\text{Hg}}$ , находящихся в измерительной кювете проводится по соотношению

$$N_{\text{Hg}} = \ln(I_{\sigma} / I_{\pi}), \quad (1)$$

где  $K$  – аппаратная постоянная, равная  $n \cdot 10^4$ ;  $I_{\sigma}$  – интенсивность суммы  $\sigma^+(\lambda_{\text{off},1})$  и  $\sigma^-(\lambda_{\text{off},2})$  компонент,  $I_{\pi}$  – интенсивность  $\pi(\lambda_{\text{on},t})$ , прошедших через измерительную кювету (рис. 3).

ДОГ-07 обеспечивает попеременные замеры 200 значений каждой из интенсивностей  $I_{\sigma}$  и  $I_{\pi}$  за 1 с. Осреднение результатов проводится по 200 замерам, и усреднённые за 1 с значения фиксируются на компьютере. Погрешность измерения  $\Delta N_{\text{Hg}}$  составляет  $\pm 30 \text{ нг/м}^3$  [13].

На рис. 4 представлены результаты измерений анализатором ДОГ-07 различных веществ, вводимых в измерительный тракт прибора [16]. На интервале 1 в измерительный канал вставлялась пустая эталонная кювета. Анализатор регистрировал одновременное

уменьшение интенсивности сигналов  $I_{\sigma}$  и  $I_{\pi}$ . Вычисление в системе регистрации анализатора значения  $N_{\text{Hg}}$  по соотношению (1) показывает практически отсутствие паров ртути (на уровне  $\Delta N_{\text{Hg}} = \pm 30 \text{ нг/м}^3$ ).

На интервале 2 вводилась эталонная кювета с ртутью. При этом видно явное уменьшение интенсивности  $I_{\pi}$  по сравнению с  $I_{\sigma}$ . Затем на интервале 3 вдувались пары от разбитой люминесцентной ртутной лампы. На последнем интервале 4 в измерительную кювету ДОГ-07 вдувался дым от горелой бумаги. Из рис. 4 видно, что на интервалах 1 и 4 поглощение интенсивностей излучений  $I_{\sigma}$  и  $I_{\pi}$  практически не отличается, в этом проявляется зеемановская коррекция фона.

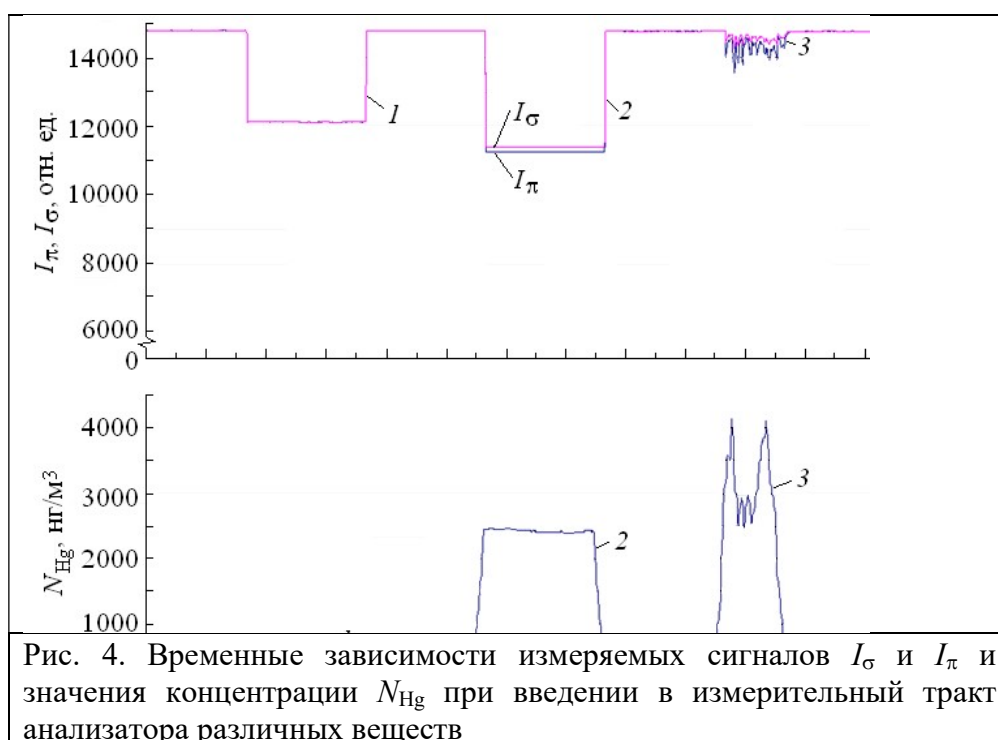


Рис. 4. Временные зависимости измеряемых сигналов  $I_{\sigma}$  и  $I_{\pi}$  и значения концентрации  $N_{\text{Hg}}$  при введении в измерительный тракт анализатора различных веществ

### Измерение концентрации ртути в природном газе

Как показано в [17–19], в составе природного газа (ПГ) и попутного нефтяного газа (ПНГ) концентрация  $N_{\text{Hg}}$  может достигать  $4 \text{ мг/м}^3$  (в зависимости от месторождения). Транспортировка такого газа приводит к коррозии газопроводов, а его сжигание – к загрязнению атмосферы. Поэтому необходимо контролировать содержание  $N_{\text{Hg}}$  в транспортируемом газе.

Для измерения  $N_{\text{Hg}}$  в составе ПГ и ПНГ фирма Люмекс разработала специальную модификацию анализатора ртути РА-915М с приставкой РП-91НГ [20]. Разработана методика измерения  $N_{\text{Hg}}$  [21]. Однако наличие в составе ПГ и ПНГ примесных газов [19], которые имеют полосы поглощения вблизи  $\lambda_0 = 253,7 \text{ нм}$ , существенным образом влияет на результаты измерения  $N_{\text{Hg}}$  в присутствии этих газов. Как указано в Методике МИ 242/6-2015 [21] при использовании РА-915М, чтобы не исказить результаты измерений  $N_{\text{Hg}}$  в диапазоне  $10 \dots 100 \text{ нг/м}^3$ , концентрация бензола в составе ПГ не должна превышать  $5 \text{ мг/м}^3$ , а для  $(100 \dots 1000) \text{ нг/м}^3$  – не более  $50 \text{ мг/м}^3$ . В соответствии с данными [18, 19] концентрация бензола в составе ПГ и ПНГ может составлять  $5 \dots 320 \text{ мг/м}^3$ , а толуола –  $3,5 \dots 100 \text{ мг/м}^3$ .

Ряд примесных газов, содержащихся в ПГ и ПНГ, имеет электронно-колебательные полосы поглощения вблизи  $\lambda_0 = 253,7$  нм [25–27, 29, 30]. В производственных помещениях, при измерении  $N_{\text{Hg}}$  возможно присутствие других газов или паров, имеющих линии поглощения вблизи  $\lambda_0$ , например, ацетона [28] или озона [31].

В [22–24] нами показано преимущество анализатора ртути ДОГ-07, использующего РКЛ при поперечном ЭЗ, при измерении  $N_{\text{Hg}}$  в присутствии примесных газов (бензола и толуола). Полученные результаты кратко обобщены в следующем разделе, кроме того, проведены исследования влияния ацетона на измерение  $N_{\text{Hg}}$ .

### Экспериментальные исследования влияния примесных газов на измерение концентрации ртути

Для оценки влияния ряда примесных газов на результаты измерения  $N_{\text{Hg}}$  была собрана экспериментальная установка (рис. 5) [23]. Она включала анализатор ДОГ-07 и систему формирования газовой смеси (пары Hg, отдельно примесные газы и композиция паров Hg совместно с одним из примесных газов).

Ёмкость закрытой измерительной кюветы анализатора 2, через которую прокачивался газ, составляла три литра. Контейнер 6 для формирования исследуемой газовой смеси вместе с подводящими шлангами 3 и 4 имел ёмкость  $\sim 7$  л. Таким образом, был создан замкнутый измерительный контур общей ёмкостью  $V_{\text{и.к.}} \approx 10$  л. В этот контур с помощью шприца вводились насыщенные пары ртути и других газов, и получалась разбавленная концентрация (далее концентрация) исследуемой газовой смеси. В контур вмонтирован насос 5 для прокачки газов через объём измерительной кюветы. В положении кранов, показанных на рис. 5, кран 7 открыт, краны 8, 10 закрыты. Во время проведения эксперимента с помощью насоса 5 осуществлялась непрерывная прокачка газовой смеси по контуру: контейнер 6, кран 7, тройник 9, шланг 4, измерительная кювета ДОГ-07 2, шланг 3, насос 5, что обеспечивало равномерное распределение исследуемой газовой смеси по объёму измерительной кюветы.

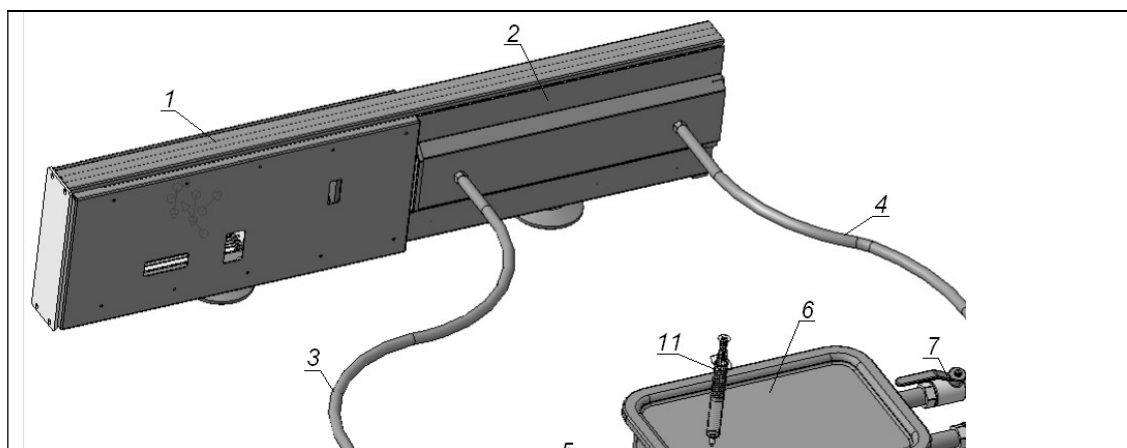


Рис. 5. Схема экспериментальной установки: 1 – опико-электронная часть ДОГ-07; 2 – измерительная кювета ДОГ-07; 3, 4 – соединительные шланги; 5 – насос; 6 – контейнер; 7, 8, 10, – краны; 9 – тройник; 11 – шприц; 12 – шланг для утилизации измеряемых газов (стрелки показывают направление газового потока при измерениях)

Первоначально было определено, что при концентрации паров бензола  $N_6$  или толуола  $N_7$  не более  $10 \text{ мг/м}^3$ , вводимых в измерительную кювету анализатора ложный сигнал  $N_{\text{Hg}}$

находился в пределах погрешности  $\Delta N_{\text{Hg}} = \pm 30 \text{ нг/м}^3$  [22]. Для паров ацетона эта величина также составляла  $N_a \approx 10 \text{ мг/м}^3$ .

На рис. 6 представлены результаты влияния паров бензола и толуола на измерение значения  $N_{\text{Hg}}$  при дополнительном введении в измерительную кювету ДОГ-07, предварительно заполненную парами Hg определённой концентрации (интервалы 1 и 2), паров бензола (рис. 6,а) и толуола (рис. 6,б) [23].

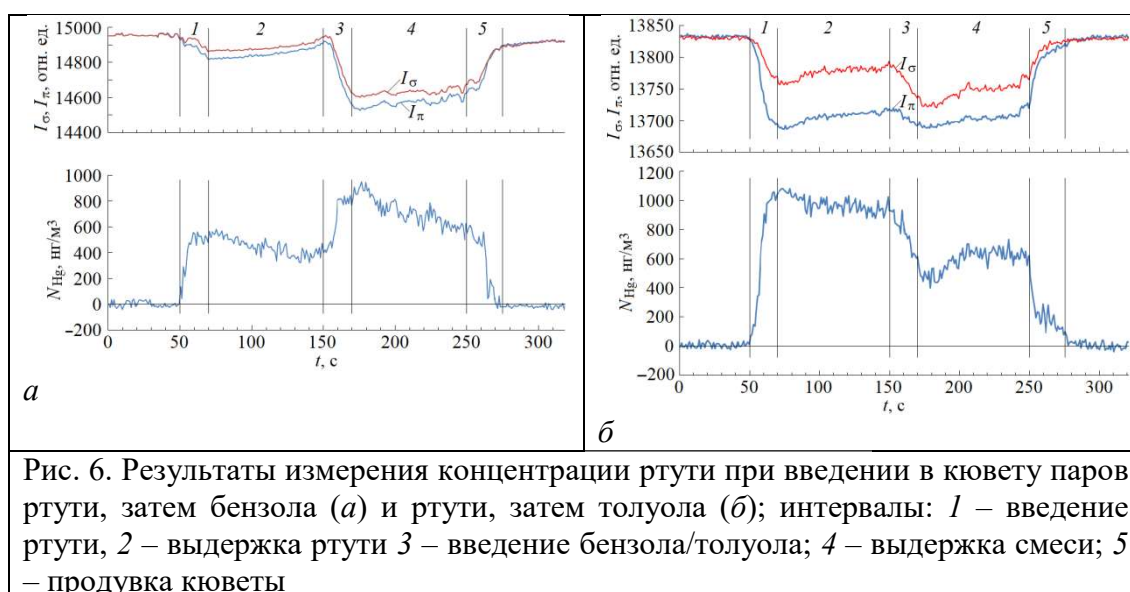


Рис. 6. Результаты измерения концентрации ртути при введении в кювету паров ртути, затем бензола (а) и ртути, затем толуола (б); интервалы: 1 – введение ртути, 2 – выдержка ртути 3 – введение бензола/толуола; 4 – выдержка смеси; 5 – продувка кюветы

Из рис. 6,а видно, что добавление на временном интервале 3 (150...250 с) паров  $\text{C}_6\text{H}_6$  с концентрацией  $N_6 \approx 96,5 \text{ мг/м}^3$  в кювету, содержащую ртуть ( $N_{\text{Hg}} \approx 565 \text{ нг/м}^3$ ), приводит к увеличению измеряемого значения  $N_{\text{Hg}}$  на  $\sim 450 \text{ нг/м}^3$ . Рис. 6,б показывает, что введение на временном интервале 3 (150...250 с) в кювету ДОГ-07, содержащую ртуть с  $N_{\text{Hg}} \approx 1050 \text{ нг/м}^3$ , паров  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  с концентрацией  $N_T \approx 111 \text{ мг/м}^3$ , приводит к уменьшению измеряемой концентрации  $N_{\text{Hg}}$  на  $\sim 400 \text{ нг/м}^3$ . Уменьшение регистрируемых значений  $N_{\text{Hg}}$  на интервалах 2 и 4 связано с неполной герметизацией кюветы анализатора и, соответственно, с утечкой газа из неё.

Чтобы детально оценить влияние бензола и толуола на работу анализатора были проведены дополнительные эксперименты при плавном введении этих газов в его измерительную кювету [24]. Результаты представлены на рис. 7.

Из рис. 7,а видно, что при плавном введении с помощью шприца в кювету анализатора паров бензола с  $N_6 \approx 402 \text{ мг/м}^3$  на временном интервале (50 ÷ 250 с) происходит постепенное уменьшение измеряемых значений  $I_\sigma$  и  $I_\pi$ , причём уменьшение величины  $I_\pi$  происходит в большей степени. Это приводит к увеличению измеряемого по соотношению (1) значения  $N_{\text{Hg}}$  до  $\sim 850 \text{ нг/м}^3$ . При плавном введении паров толуола (рис. 7,б) с  $N_T \approx 137,5 \text{ мг/м}^3$  наблюдались периодические изменения измеряемых значений  $I_\sigma$  и  $I_\pi$  относительно друг друга, что приводило к квазипериодическому изменению показаний  $N_{\text{Hg}}$  в пределах от  $-200$  до  $+150 \text{ нг/м}^3$ .

Одна из возможных причин наблюдаемого явления при регистрации толуола может быть объяснена следующим. При увеличении концентрации вводимых в измерительную кювету анализатора газов увеличивается их парциальное давление в газовой смеси. Молекула  $\text{C}_6\text{H}_6$  обладает кольцевой симметрией, поэтому не имеет дипольного момента, в то время как молекула  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  за счёт радикала  $\text{CH}_3$  обладает дипольным моментом.

Увеличение парциального давления примесных газов приводит к сдвигу спектральных линий собственным давлением. При этом величина этого сдвига определяется как электростатическими, так и поляризационными взаимодействиями между молекулами [32]. В случае бензола электростатическое взаимодействие определяется квадруполь-квадрупольным взаимодействием, а в случае толуола диполь-дипольным взаимодействием. Второе взаимодействие на несколько порядков более сильное. В поляризационных взаимодействиях важную роль играет наличие или отсутствие у молекулы постоянного дипольного момента. Поэтому межмолекулярные взаимодействия в этих газах очень сильно отличаются. Этим можно объяснить наблюдаемое явление – изменение соотношения между величинами интенсивностей  $I_{\pi}$  и  $I_{\sigma}$  при введении новых порций толуола в измерительную кювету (см. рис. 7,б).

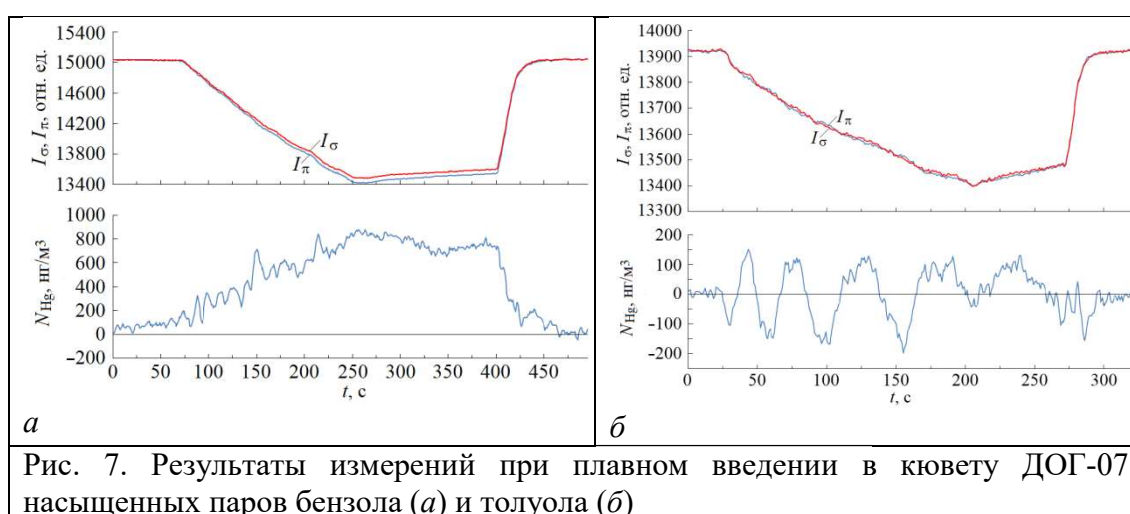
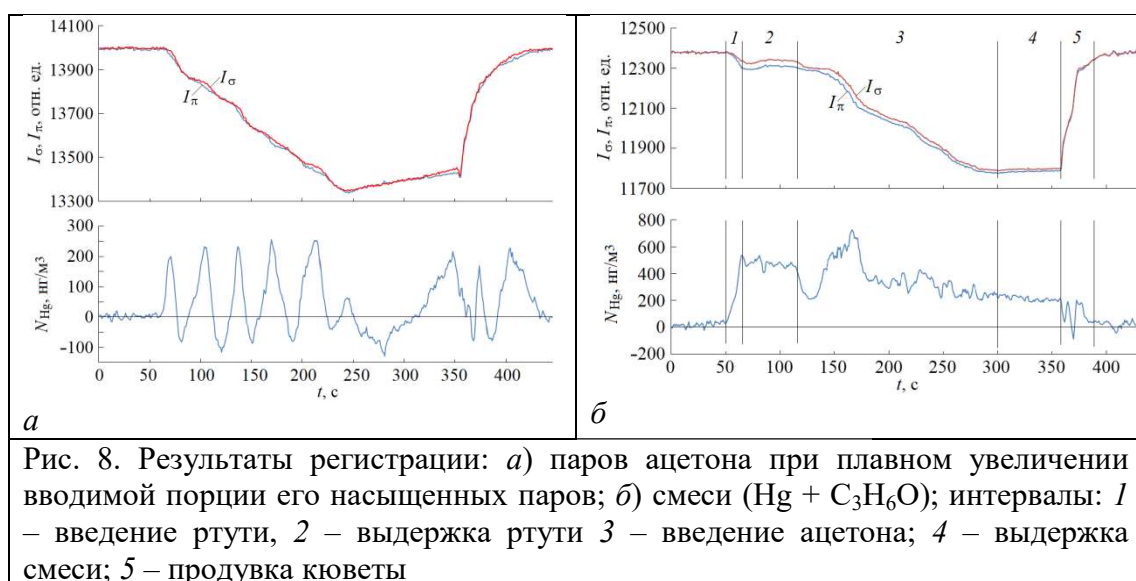


Рис. 7. Результаты измерений при плавном введении в кювету ДОГ-07 насыщенных паров бензола (а) и толуола (б)

Чтобы подтвердить эту гипотезу, были проведены дополнительные измерения с другим газом – ацетоном  $C_3H_6O$ , молекула которого имеет форму симметричного диполя. Результаты представлены на рис. 8. Рис. 8,а показывает регистрацию ацетона при плавном введении с помощью шприца его паров с  $N_a \approx 1740 \text{ мг/м}^3$  в измерительный контур с 50 по  $\sim 235$  с. С 235 по 350 с проводилась выдержка паров в кювете, затем её продувка. Как и при введении толуола (рис. 7,б) наблюдались периодические изменения значений  $I_{\sigma}$  и  $I_{\pi}$  относительно друг друга, что приводило к квазипериодическому изменению показаний  $N_{Hg}$  в пределах от  $-130$  до  $260 \text{ мг/м}^3$ .

Затем был проведён эксперимент при добавлении в кювету анализатора, содержащего порцию паров ртути, паров ацетона. Результаты показаны на рис. 8,б. Первоначально на временном интервале  $I$  вводилась порция ртути с  $N_{Hg} \approx 550 \text{ нг/м}^3$ , затем проводилась выдержка до  $\sim 120$  с, потом в кювету плавно добавлялись пары ацетона с концентрацией  $1740 \text{ мг/м}^3$  (до 300с). После этого до  $\sim 320$  с проводилась выдержка смеси, затем продувка кюветы.

Таким образом, эксперименты, проведённые с ацетоном, подтверждают вышеприведённую гипотезу о разном влиянии примесных газов, которые имеют полосы поглощения вблизи  $\lambda_0 = 253,7 \text{ нм}$  на результаты измерения концентрации ртути. Молекулы примесного газа, обладающие дипольным моментом, в меньшей степени влияют на результаты измерения  $N_{Hg}$ , чем молекулы, не имеющие дипольного момента (бензол).



Полученные нами данные поясняют допустимые концентрации различных примесных газов в составе ПГ, приведённые в методике [21] (при использовании анализатора РА-915М), которые влияют на результаты измерения  $N_{\text{Hg}}$ . В [21] указано, что наибольшее влияние на измерение концентрации ртути в ПГ оказывает бензол. Допустимая концентрация других примесных газов, молекулы которых обладают дипольным моментом, на 1-2 порядка превышает допустимую концентрацию бензола в составе ПГ.

## Заключение

Представлено краткое описание принципов работы анализаторов содержания  $N_{\text{Hg}}$  в газовых средах, работа которых основана на использовании эффекта Зеемана. Показаны преимущества приборов, использующих РКЛ с естественным изотопным составом при поперечном ЭЗ при излучении триплета  $\sigma^+$ ,  $\pi$ - и  $\sigma^-$ -компонент в УФ-диапазоне. Влияние селективного поглощения примесных газов, содержащихся в ПГ, в меньшей степени влияет на работу таких анализаторов. Экспериментально показано, что применение этого прибора позволяет уменьшить влияние примесного газа – бензола при концентрациях до  $10 \text{ мг/м}^3$ , что на порядок лучше, чем у анализатора с РКЛ в продольном ЭЗ ( $1 \text{ мг/м}^3$ ). При добавлении паров бензола, толуола или ацетона в концентрациях до  $10 \text{ мг/м}^3$  в измерительную кювету ДОГ-07, где уже находятся пары ртути в концентрациях более  $30 \text{ нг/м}^3$ , ошибки в измерении концентрации  $N_{\text{Hg}}$  не наблюдается. Проведённые эксперименты показывают, что примесные газы, имеющие полосы поглощения области излучения РКЛ, могут по-разному влиять на измерение содержания ртути в составе ПГ. Отмечены особенности регистрации молекул бензола, не обладающих дипольным моментом, и молекул толуола и ацетона, обладающих дипольным моментом, при плавном увеличении их концентрации в измерительной кювете анализатора. При увеличении парциального давления бензола в кювете анализатора происходит однозначное увеличение его регистрируемой концентрации.

## Благодарности

Авторы выражают признательность г.н.с. ИОА СО РАН д.ф.-м.н. В. И. Перевалову за полезные советы при обсуждении результатов работы.



## Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМКЭС СО РАН (проект FWRG-2021-0006).

## Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами, на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

## Список литературы

1. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Исаева Л.К. СПб.: Изд-во "Крисмас+", 1998. 896 с.
2. Расуна Е. G., Расуна J. M., Steenhuisen F., Wilson S. J. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000 // *Atmospheric Environment*, 2006. V. 40. P. 4048-4063. doi: [10.1016/j.atmosenv.2006.03.041](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.041).
3. Шолупов С.Е., Пупышев А.А., Большаков А.А., Погарев С.Е. Атомно-абсорбционный анализ: учебное пособие. СПб: Изд-во Лань, 2011. 304 с.
4. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.: ГИФМЛ, 1963. 640 с.
5. Альтман Э.Л., Свешников Г.Б., Туркин Ю.И., Шолупов С.Е. Зеемановская атомно-абсорбционная спектроскопия (обзор) // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1982. Т. 37. № 5. С. 709-721.
6. Hadeishi T., Church D.A., McLaughlin R.D., Zak B.D., Makamura M., Chang B. Mercury monitor for ambient air // *Science*. 1975. V. 187. No 4174. P. 348-349. doi: [10.1126/science.187.4174.348](https://doi.org/10.1126/science.187.4174.348).
7. Альтман Э.Л., Ганеев А.А., Туркин Ю.И., Шолупов С.Е. Некоторые применения эффекта Зеемана к атомно-абсорбционному анализу // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1979. Т. 30. № 6. С. 987-990.
8. Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Кашкан Г.В., Мельников Н.Г. Ртутный мониторинг // *Оптика атмосферы и океана*. 1994. Т. 7. № 11-12. С. 1630-1635.
9. Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е. Возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915+ с зеемановской коррекцией для определения ртути в различных средах // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 4. С. 375–378.
10. 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.
11. 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.
12. 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. of SPIE*. 2015. V. 9680. P. 96803D. doi: [10.1117/12.2075378](https://doi.org/10.1117/12.2075378).
13. Татур В.В., Тихомиров А.А., Абрамочкин А.И., Королев Б.В., Мутницкий Н.Г., Анализатор паров ртути в атмосферном воздухе на основе ртутной капиллярной лампы с естественным изотопным составом // *Оптика атмосферы и океана*. 2019. Т. 32. № 7. С. 576-580. doi: [10/15372/AOO20190709](https://doi.org/10.15372/AOO20190709).

14. Li Chuan Xin, Si Fu-Qi, Liu Wen-Qing, Zhou Hai-Jin, Jiang Yu, Hu Ren-Zhi. Transverse Zeeman background correction method for air mercury measurement // *Chin. Phys. B*. 2014. V. 23. No 10. P. 107104-1–107104-6. doi: 10.1088/1674-1056/23/10/107104.
15. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
16. Tatur V.V., Tikhomirov A.A. Mercury vapor analyzer based on capillary lamp with natural mercury isotope composition in the transverse Zeeman effect. Capabilities and prospects // *ENVIROMIS2018 IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018. V. 211. P. 012067. doi: 10.1088/1755-1315/211/1/012067.
17. Волынский А.Б., Арыстанбекова С.А., Горшкова Т.А., Гладков С.Ю. Определение примесей ртути в природном газе методом атомно-абсорбционной спектроскопии // *Газовая промышленность*. 2012. № 11. С. 94-97.
18. Мачулин Л.В., Латышев А.А. Методическое обеспечение мониторинга показателей качества газа, транспортируемого по магистральным трубопроводам // *Газовая промышленность*. 2020. № 7. С. 40–50.
19. Филиппов А. Компонентный состав попутного нефтяного газа. *Neftegaz.RU*. 2013. No 10. URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/aktualno/621996-komponentnyy-sostav-poputnogo-neftyanogo-gaza/> (Дата обращения: 15.09.2023).
20. Определение ртути в природном газе. [Сайт компании]. <http://granat-e.ru/ra-915m+rp-91pg.html>. (Дата обращения: 24.12.2023).
21. Прямое определение содержания ртути в природном газе. Методика МИ 242/6-2015. URL: [https://www.lumex.ru/metodics/22ARU08.01.02-1\\_nat-gas.pdf](https://www.lumex.ru/metodics/22ARU08.01.02-1_nat-gas.pdf). (Дата обращения: 24.04.2023).
22. Татур В.В., Тихомиров А.А. Влияние селективного поглощения примесными газами на результаты измерений в атомно-абсорбционных анализаторах ртути на основе эффекта Зеемана // *Оптика атмосферы и океана*. 2022. Т. 35. № 7. С. 594-598. doi: 10.15372/AOO20220710.
23. Татур В.В., Тихомиров А.А. Экспериментальная оценка влияния бензола и толуола на измерение концентрации паров ртути в анализаторе на основе поперечного эффекта Зеемана // *Оптика атмосферы и океана*. 2023. Т. 66. № 12. С. 154-158. doi: 10.15372/AOO20230211.
24. Татур В.В., Тихомиров А.А. Регистрация паров бензола и толуола анализатором ртути на основе поперечного эффекта Зеемана // *Известия ВУЗов. Физика*. 2023. Т. 66 № 12. С. 137-142. doi: 10.17223/00213411/66/12/16.
25. Etzkorn T., Klotz B., Sørensen S., Patroescu I.V., Barnes I., Becker K.H., Platt U. Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges // *Atmospheric Environment*. 1999. V. 33. P. 525-540.
26. Dawes A., Pascual N., Hoffmann S.V., Jones N.C., Mason N.J. Vacuum ultraviolet photoabsorption spectroscopy of crystalline and amorphous benzene // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. V. 19. No 40. P. 27544-27555. DOI: 10.1039/c7cp05319c.
27. Koban W., Koch J.D. Hanson R.K., Schulz C. Absorption and fluorescence of toluene vapor at elevated temperatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. No 11. P. 2940-2945. DOI: 10.1039/b400997e.
28. Koch J.D. Gronky J. Hanson K.R. Measurements of near-UV absorption spectra of acetone and 3-pentanone at high temperatures // *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2008. V. 109. P. 2037-2044. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2008.02.010.
29. Jenouvrier A., Coquart B., Merienne M.F. The NO<sub>2</sub> absorption spectrum. III: The 200-300 nm region at ambient temperature // *J. Atmosph. Chem*. 1996. V. 25. No 1. P. 21–32.

30. Wu C.Y.R., Yang B.W., Chen F.Z, Judge D L, Caldwell J., Trafton L.M. Measurements of High-, Room-, and Low-Temperature Photoabsorption Cross Sections of SO<sub>2</sub> in the 2080- to 2950-Å Region, with Application to Io // *Icarus*. 2000. V. 145. No 1. P. 289–296. <https://doi.org/10.1006/icar.1999.6322>.
31. Brian J., Chakir A., Daumont D., Malicet J. Parisse C. High resolution Laboratory Absorption Cross-section of O<sub>3</sub> – Temperature Effect // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 213. No 5-6. P. 610–618.
32. Стариков В.И., Лаврентьева Н.Н. Столкновительное уширение спектральных линий поглощения молекулярных газов. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006. 308 с.

### **Measurement of mercury vapor and other gases in the air by analyzers using the Zeeman Effect in the UV range**

Tatur V. V., \* Tikhomirov A. A.

*Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 10/3, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia*

email: [tatur@imces.ru](mailto:tatur@imces.ru), \* [tikhomirov@imces.ru](mailto:tikhomirov@imces.ru)

The basic principles of construction of analyzers of atomic mercury in air media using a mercury capillary lamp at a wavelength  $\lambda_0 = 253.7$  nm with longitudinal and transverse Zeeman effects (EZ) are presented. The advantages and disadvantages of such devices and their application for measuring the mercury content in natural gas are considered. Experimental results are presented for evaluating the effect of impurity gases (benzene, toluene and acetone), which have electron-vibrational absorption bands near  $\lambda_0$ , on measuring the concentration of mercury vapor using an analyzer with a capillary lamp with a natural isotopic composition of mercury at the transverse EZ. The advantage of such analyzers in comparison with analyzers based on the longitudinal EZ is shown. One of the possible reasons for the greatest influence of benzene on the results of measuring mercury content in the presence of impurity gases, which is related to the structure of molecules and their dipole moment, is explained.

**Keywords:** mercury analyzers, Zeeman Effect, UV range, benzene, toluene, acetone vapors, registration.

### **Funding**

The work was carried out within the framework of the state task of IMCES SB RAS (project FWRG-2021-0006).

### **References**

1. Kontrol khimicheskikh i biologicheskikh parametrov okruzhayushchei sredy / Red. Isaeva L.K. (Izd. "Krismas+", Sankt Peterburg, 1998), 896 p.
2. Pacyna E. G., Pacyna J. M., Steenhuisen F., Wilson S. J. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000 // *Atmospheric Environment*, 2006. V. 40. P. 4048-4063. doi: [10.1016/j.atmosenv.2006.03.041](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.03.041)

3. Sholupov S.E., Pupyshev A.A., Bol'shakov A.A., Pogarev S.E. Atomno-absorbtsionnyi analiz: uchebnoe posobie (Izd. "Lan", Sankt Peterburg, 2011), 304 p.
4. Frish S.E. Opticheskii spektr atomov (Izd. GIFML, Moskva, 1963), 640 p.
5. Al'tman E.L., Sveshnikov G.B., Zeemanovskaya atomno-absorbtsionnaya spektroskopiya (obzor) // Zhurnal prikladnoy spektroskopii. 1982. V. 37. No 5. P. 709-721.
6. Hadeishi T., Church D.A., McLaughlin R.D., Zak B.D., Makamura M., Chang B. Mercury monitor for ambient air // Science. 1975. V. 187. No 4174. P. 348-349. doi: 10.1126/science.187.4174.348.
7. Al'tman E.L., Ganeev A.A., Turkin Yu.I., Sholupov S.E. Nekotorye primeneniya effekta Zeemana k atomno-absorbtsionnomu analizu // Zhurnal prikladnoy spektroskopii. 1979. V. 30. No 6. 987-990.
8. Antipov A.B., Genina E. Yu., Kashkan G.V., Mel'nikov N.G. Rtutnyi monitoring // Optika atmosfery i okeana. 1994. T. 7. No 11-12. P. 1630-1635.
9. Mash'yanov N.P., Pogarev S.E., Ryzhov V.V., Sholupov S.E. Vozmozhnosti atomno-absorbtsionnogo spektrometra RA-915+ s zeemanovskoi korrektsiei dlya opredeleniya rtuti v razlichnykh sredakh // Analitika i kontrol'. 2001. V. 5. P. 375-378/
10. Azbukin A.A., Buldakov M.A., Korolkov V.A., Matrosov I.I., Tikhomirov A.A. Portativnyi opticheskii analizator kontsentratsii parov rtuti DOG-05 // Pribory i tekhnika eksperimenta. 2006. No 6. P. 142-143.
11. Buldakov M.A., Matrosov I.I., Tikhomirov A.A., Korolev B.V. Portativnyi opticheskii analizator parov rtuti v atmosfernom vozdukh DOG-05 // Bezopasnost' v tekhnosfere. 2011. No 1. P. 11-15.
12. 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. of SPIE. 2015. V. 9680. P. 96803D. doi: 10.1117/12.2075378.
13. Tatur V.V., Tikhomirov A.A., Abramochkin A.I., Korolev B.V., Mutnitsky N.G. Analyzer of Mercury Vapors in Atmospheric Air Based on a Mercury Capillary Lamp with Natural Isotope Composition // Atmospheric and Oceanic Optics. 2019. V. 32. No 7. P. 701-705. doi: 10.1134/S1024856019060174.
14. Li Chuan Xin, Si Fu-Qi, Liu Wen-Qing, Zhou Hai-Jin, Jiang Yu, Hu Ren-Zhi. Transverse Zeeman background correction method for air mercury measurement // Chin. Phys. B. 2014. V. 23. No 10. P. 107104-1-107104-6. doi: 10.1088/1674-1056/23/10/107104.
15. Pupyshev A.A. Atomno-absorbtsionnyi spektralnyi analiz. (Izd. "Tekhosfera", Moskva, 2009), 784 p.
16. Tatur V.V., Tikhomirov A.A. Mercury vapor analyzer based on capillary lamp with natural mercury isotope composition in the transverse Zeeman Effect. Capabilities and prospects // ENVIROMIS2018 IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. V. 211. P. 012067. doi: 10.1088/1755-1315/211/1/012067.
17. Volynskii A.B., Arystanbekova C.A., Gorshkova T.A., Gladkov S.Yu. Opredelenie primesei rtuti v prirodnom gaze metodom atomno-absorbtsionnoi spektrometrii // Gazovaya promyshlennost'. 2012. No 11. P. 94-97.
18. Machulin L.V., Latyshev A.A. Metodicheskoe obespechenie monitoringa pokazatelei kachestva gaza, transportiruемого po magistralnym gazoprovodam // Gazovaya promyshlennost'. No 7. P. 40-50.
19. Filippov A. Komponentnyi sostav poputnogo neftyanogo gaza. Neftegaz.RU. 2013. No 10. URL: <https://magazine.neftegaz.ru/articles/aktualno/621996-komponentnyy-sostav-poputnogo-nefyanogo-gaza/> (Data obrashcheniya: 15.09.2023).
20. Opredelenie soderzhaniya rtuti v prirodnom gaze [sait kompanii]. <http://granat-e.ru/ra-915m+rp-91pg.html>. (Data obrashcheniya: 24.12.2023).

21. Pryamoe opredelenie sodержaniya rtuti v prirodnom gaze. Metodika MI 242/6-2015. URL: [https://www.lumex.ru/metodics/22ARU08.01.02-1\\_nat-gas.pdf](https://www.lumex.ru/metodics/22ARU08.01.02-1_nat-gas.pdf). (Data obrashcheniya: 24.04.2023).
22. Tatur V.V., Tikhomirov A.A. Selective Absorption Effect of Impurity Gases on Measurements in Atomic Absorption Mercury Analyzers Based on the Zeeman Effect // Atmospheric and Oceanic Optics. 2022. V. 35. Suppl. 1. P. S153- S157. doi: 10.1134/S1024856023010190.
23. Tatur V.V., Tikhomirov A.A. Eksperimentalnaya otsenka vliyaniya benzola i toluola na izmerenie kontsentratsii parov rtuti v analizatore na osnove poperechnogo effekta Zeemana // Optika atmosfery i okeana. 2023. V. 36. No 2. P. 154-158. doi: 10.15372/AOO20230211.
24. Tatur V.V., Tikhomirov A.A. Registratsiya parvo benzola i toluola analizatorom rtuti na osnove poperechnogo effekta Zeemana // Izvestiya vuzov. Fizika. V. 66. No 12. P. 137-142/ doi: 10.15372/AOO20230211.
25. Etzkorn T., Klotz B., Sørensen S., Patroescu I.V., Barnes I., Becker K.H., Platt U. Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges // Atmospheric Environment. 1999. V. 33. P. 525-540.
26. Dawes A., Pascual N., Hoffmann S.V., Jones N.C., Mason N.J. Vacuum ultraviolet photoabsorption spectroscopy of crystalline and amorphous benzene // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. V. 19. No 40. P. 27544-27555. DOI: 10.1039/c7cp05319c.
27. Koban W., Koch J.D. Hanson R.K., Schulz C. Absorption and fluorescence of toluene vapor at elevated temperatures // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. No 11. P. 2940-2945. DOI: 10.1039/b400997e.
28. Koch J.D. Gronky J. Hanson K.R. Measurements of near-UV absorption spectra of acetone and 3-pentanone at high temperatures // J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2008. V. 109. P. 2037-2044. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2008.02.010.
29. Jenouvrier A., Coquart B., Merienne M.F. The NO<sub>2</sub> absorption spectrum. III: The 200-300 nm region at ambient temperature // J. Atmosph. Chem. 1996. V. 25. No 1. P. 21–32.
31. Brian J., Chakir A., Daumont D., Malicet J. Parisse C. High resolution Laboratory Absorption Cross-section of O<sub>3</sub> – Temperature Effect // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 213. No 5-6. P. 610–618.
32. Starikov V.I., Lavrent'eva N.N. Stolknovitel'noe ushirenie spektral'nykh liniy pogloshcheniya molekulyarnykh gazov (Izd. Instituta Optiki atmosfery. Tomsk, 2006), 308 p.

Научное издание

**Лазеры. Измерения. Информация**  
**(ЛИИ-2024. Т. 4, № 1)**

Периодическое сетевое научное издание

Гл. редактор Привалов В. Е.  
Отв. редактор Шеманин В. Г.  
Науч. редактирование и корректура Мкртычев О. В.  
Тех. поддержка Сарычев П. И.

Подписано к публикации 29.08.24.

Опубликовано в режиме доступа для зарегистрированных пользователей.

URL: <https://lasers-measurement-information.ru/ojs/index.php/laser/index>

Издательство филиала федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова» в г. Новороссийске.  
353919, г. Новороссийск, Мысхакское шоссе, 75.