

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, * 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 λ_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/м³ – 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 λ_{on} попадает в полосу поглощения измеряемого газа, другая – λ_{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_{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: π -, σ^+ - и σ^- -компоненты [4, 5].

В настоящей статье дан краткий обзор анализаторов, измеряющих N_{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 C_6H_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 λ_0 на измерение N_{Hg} с помощью анализатора, использующего РКЛ с естественным изотопным составом при поперечном ЭЗ.

Анализаторы для измерения N_{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 λ_0 на триплет: π -, σ^+ - и σ^- -компоненты. При этом в направлении вектора \mathbf{B} (продольный ЭЗ) наблюдаются σ^+ - и σ^- -компоненты, имеющие круговую поляризацию, π -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}Hg [6]. В отечественных анализаторах типа РГА-11 [8], а также РА-915+ [3, 9] применялись РКЛ с изотопом ^{204}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 π - или сумма σ^+ - и σ^- -компонент излучения РКЛ, которые имеют линейную поляризацию. По такому принципу были построены отечественные анализаторы ДОГ-05 [10-11], использующие РКЛ на изотопе ^{204}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}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.

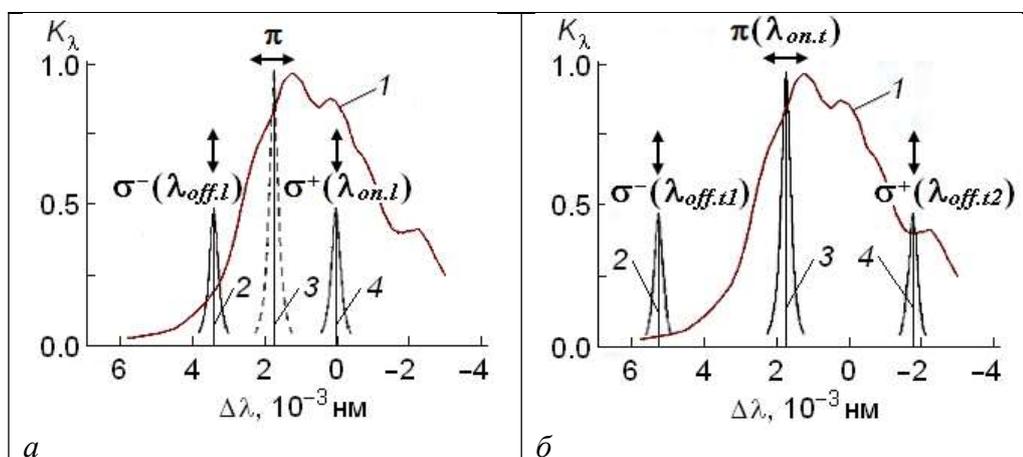
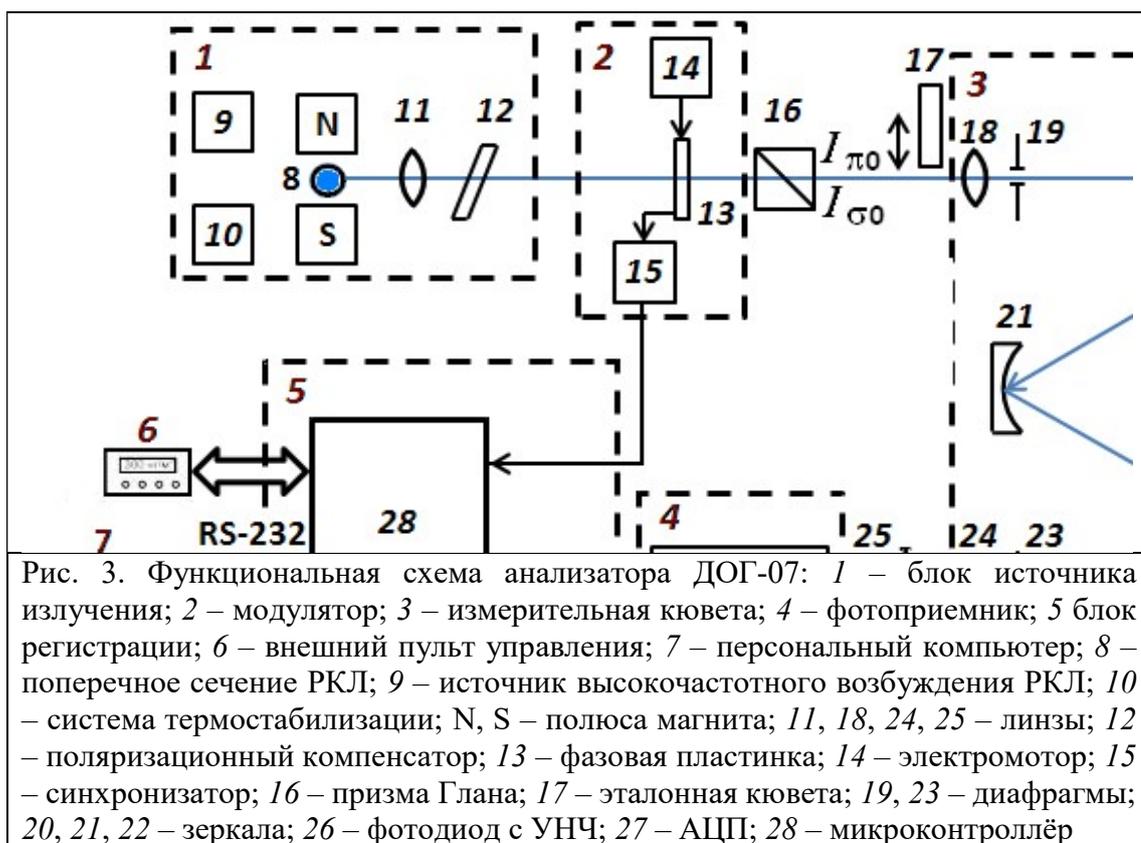


Рис. 2. Излучаемые компоненты резонансной линии $\lambda_0 = 253,7$ нм изотопа ^{204}Hg в продольном (а) и поперечном (б) ЭЗ: 1 – суммарный контур поглощения атмосферных изотопов ртути; 2, 3, 4 – положения

центров линий излучения σ^- , π - и σ^+ -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].



При первоначальном выравнивании интенсивностей компонент $I_{\sigma 0}$ и $I_{\pi 0}$, излучаемых РКЛ, с помощью поляризационного компенсатора 12, вычисление концентрации паров ртути N_{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_{σ} – интенсивность суммы $\sigma^+(\lambda_{\text{off},1})$ и $\sigma^-(\lambda_{\text{off},2})$ компонент, I_{π} – интенсивность $\pi(\lambda_{\text{on},t})$, прошедших через измерительную кювету (рис. 3).

ДОГ-07 обеспечивает попеременные замеры 200 значений каждой из интенсивностей I_{σ} и I_{π} за 1 с. Осреднение результатов проводится по 200 замерам, и усреднённые за 1 с значения фиксируются на компьютере. Погрешность измерения ΔN_{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_{σ} и I_{π} . Вычисление в системе регистрации анализатора значения N_{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_{π} по сравнению с I_{σ} . 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_{σ} и I_{π} практически не отличается, в этом проявляется зеемановская коррекция фона.

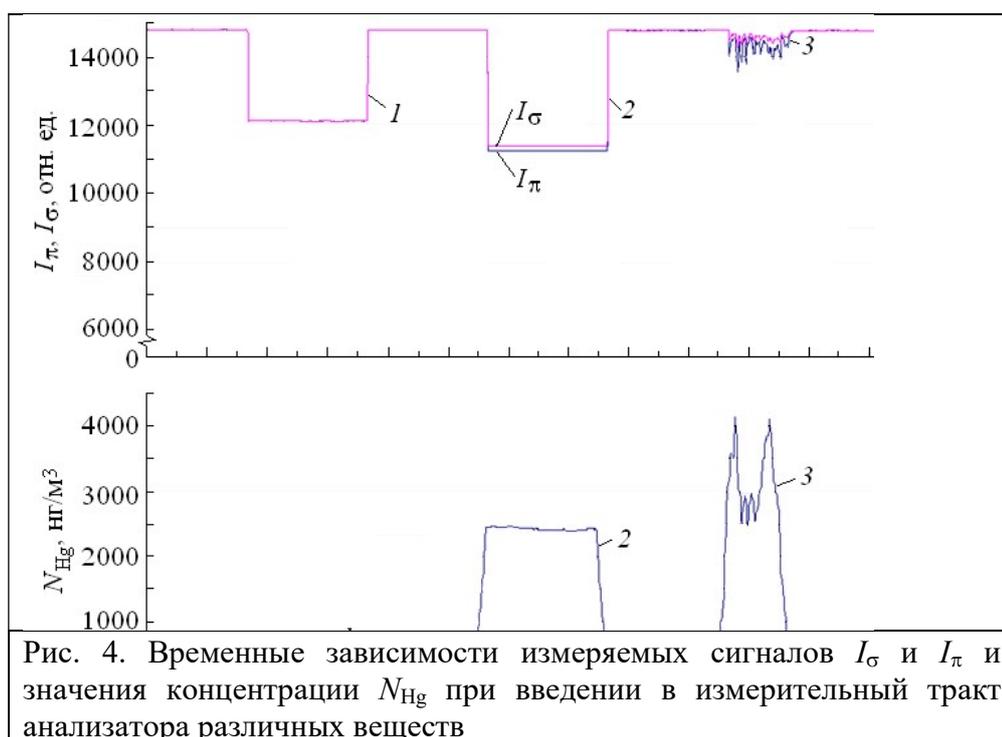


Рис. 4. Временные зависимости измеряемых сигналов I_{σ} и I_{π} и значения концентрации N_{Hg} при введении в измерительный тракт анализатора различных веществ

Измерение концентрации ртути в природном газе

Как показано в [17–19], в составе природного газа (ПГ) и попутного нефтяного газа (ПНГ) концентрация N_{Hg} может достигать 4 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_{Hg} в транспортируемом газе.

Для измерения N_{Hg} в составе ПГ и ПНГ фирма Люмекс разработала специальную модификацию анализатора ртути РА-915М с приставкой РП-91НГ [20]. Разработана методика измерения N_{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_{Hg} в присутствии этих газов. Как указано в Методике МИ 242/6-2015 [21] при использовании РА-915М, чтобы не исказить результаты измерений N_{Hg} в диапазоне $10 \dots 100 \text{ нг/м}^3$, концентрация бензола в составе ПГ не должна превышать 5 мг/м^3 , а для $(100 \dots 1000) \text{ нг/м}^3$ – не более 50 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_{Hg} возможно присутствие других газов или паров, имеющих линии поглощения вблизи λ_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_{Hg} в присутствии примесных газов (бензола и толуола). Полученные результаты кратко обобщены в следующем разделе, кроме того, проведены исследования влияния ацетона на измерение N_{Hg} .

Экспериментальные исследования влияния примесных газов на измерение концентрации ртути

Для оценки влияния ряда примесных газов на результаты измерения N_{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 ~ 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.

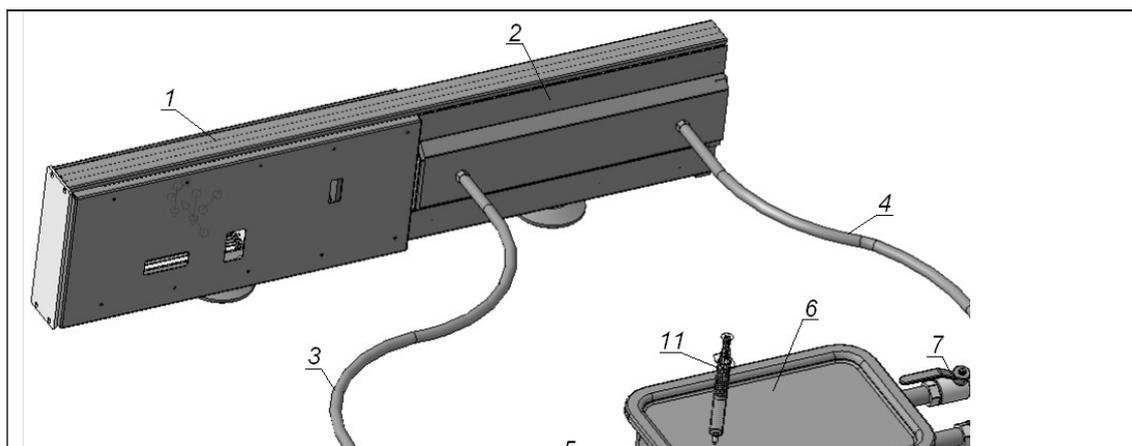


Рис. 5. Схема экспериментальной установки: 1 – опико-электронная часть ДОГ-07; 2 – измерительная кювета ДОГ-07; 3, 4 – соединительные шланги; 5 – насос; 6 – контейнер; 7, 8, 10, – краны; 9 – тройник; 11 – шприц; 12 – шланг для утилизации измеряемых газов (стрелки показывают направление газового потока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

Первоначально было определено, что при концентрации паров бензола N_6 или толуола N_7 не более 10 мг/м^3 , вводимых в измерительную кювету анализатора ложный сигнал N_{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_{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].

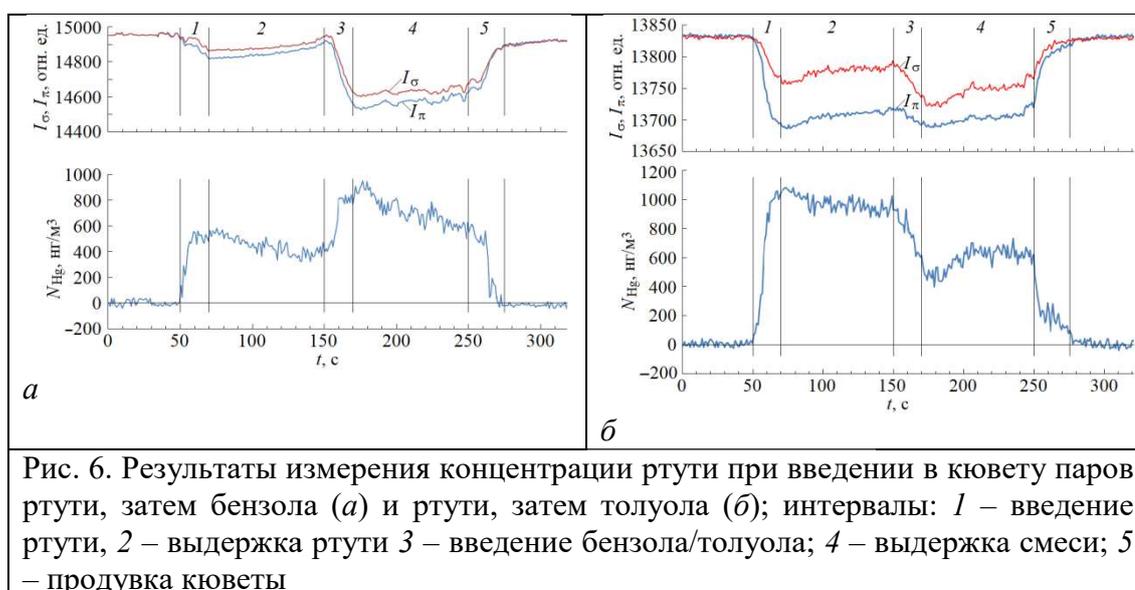


Рис. 6. Результаты измерения концентрации ртути при введении в кювету паров ртути, затем бензола (а) и ртути, затем толуола (б); интервалы: 1 – введение ртути, 2 – выдержка ртути 3 – введение бензола/толуола; 4 – выдержка смеси; 5 – продувка кюветы

Из рис. 6,а видно, что добавление на временном интервале 3 (150...250 с) паров C_6H_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_{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_{Hg} на $\sim 400 \text{ нг/м}^3$. Уменьшение регистрируемых значений N_{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_{σ} и I_{π} , причём уменьшение величины I_{π} происходит в большей степени. Это приводит к увеличению измеряемого по соотношению (1) значения N_{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_{σ} и I_{π} относительно друг друга, что приводило к квазипериодическому изменению показаний N_{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 C_6H_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 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_π и I_σ при введении новых порций толуола в измерительную кювету (см. рис. 7,б).

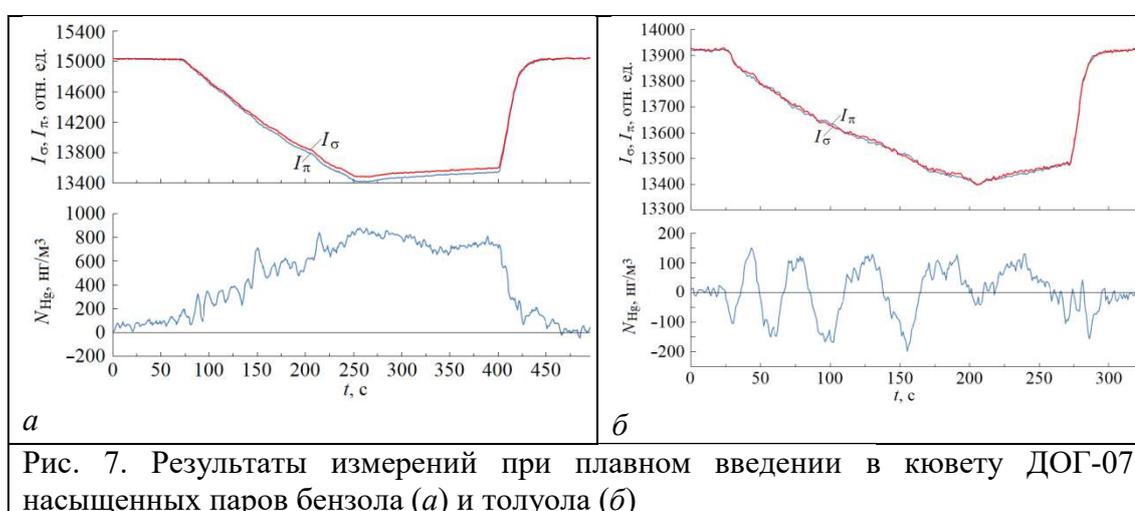


Рис. 7. Результаты измерений при плавном введении в кювету ДОГ-07 насыщенных паров бензола (а) и толуола (б)

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 $N_a \approx 1740$ мг/м³ в измерительный контур с 50 по ~ 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_σ и I_π относительно друг друга, что приводило к квазипериодическому изменению показаний N_{Hg} в пределах от -130 до 260 мг/м³.

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 $N_{Hg} \approx 550$ мг/м³, затем проводилась выдержка до ~ 120 с, потом в кювету плавно добавлялись пары ацетона с концентрацией 1740 мг/м³ (до 300с). После этого до ~ 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 $\lambda_0 = 253,7$ 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).

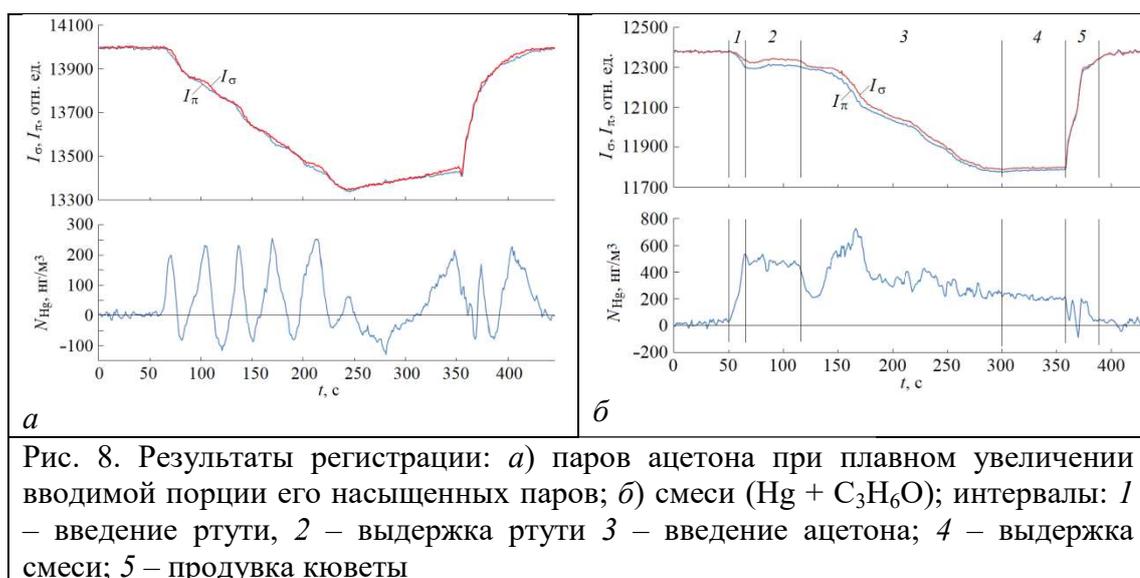


Рис. 8. Результаты регистрации: а) паров ацетона при плавном увеличении вводимой порции его насыщенных паров; б) смеси ($\text{Hg} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$); интервалы: 1 – введение ртути, 2 – выдержка ртути 3 – введение ацетона; 4 – выдержка смеси; 5 – продувка кюветы

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_{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_{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 σ^+ , π - и σ^- -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 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$, что на порядок лучше, чем у анализатора с РКЛ в продольном ЭЗ ($1 \text{ mg}/\text{m}^3$). При добавлении паров бензола, толуола или ацетона в концентрациях до $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ в измерительную кювету ДОГ-07, где уже находятся пары ртути в концентрациях более $30 \text{ ng}/\text{m}^3$, ошибки в измерении концентрации N_{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. (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 NO₂ 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 SO₂ 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 O₃ – 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, * 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 λ_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. Optichiskie spektry 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. (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 NO₂ 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 O₃ – 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.