

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

УДК 535.55 53.083.6

А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина

ФОРМИРОВАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО СИГНАЛА ЗЕЕМАНОВСКОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗАТОРА

Атомно-абсорбционные анализаторы с зеемановской коррекцией фона широко применяются в аналитике, геохимии и экологическом мониторинге. Их преимущества перед другими типами анализаторов состоят в более высоких селективности и чувствительности. В статье проведен детальный анализ процесса формирования оптического сигнала, представляющий интерес для исследователей и разработчиков. Подробно описана работа атомно-абсорбционного анализатора ртути с зеемановской коррекцией фона РГА-11. Продемонстрирована возможность существенного расширения линейного участка концентрационной характеристики анализатора при использовании автоматической регулировки усиления.

Принцип действия зеемановского атомно-абсорбционного анализатора основан на регистрации дифференциального поглощения определяемым веществом спектральных компонент зеемановского расщепления атомной линии излучения. Как правило, в качестве линии излучения используют резонансную линию анализируемого вещества. Отличающиеся по длине волны зеемановские компоненты поочередно (обычно с помощью поляризационного модулятора) пропускают через анализируемую среду на фотоприемник (ФЭУ). Последний в случае дифференциального поглощения компонент генерирует переменный сигнал, соответствующий модуляции и концентрации анализируемого вещества.

Рассмотрим последовательно процесс формирования дифференциального сигнала на примере анализатора ртути РГА-11, построенного по схеме, приведенной на рис. 1 [1, 2].

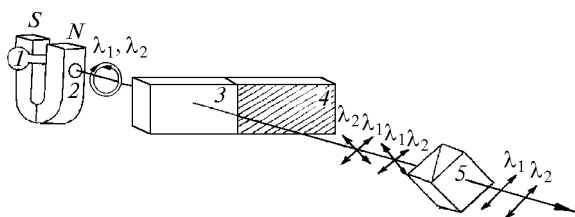


Рис. 1. Схема разделения во времени зеемановских компонент моноизотопной линии излучения ртути 254 нм: 1 – лампа ВСБ-1; 2 – постоянный магнит; 3, 4 – фотоупругий модулятор поляризации; 5 – линейный поляризатор (призма Глана); λ_1 и λ_2 – длины волн излучения σ^+ - и σ^- -компонент

1. Источник излучения – ртутная моноизотопная высокочастотная безэлектродная спектральная лампа, помещенная в постоянное магнитное поле, излучает вдоль его силовых линий две поляризованные по кругу спектральные компоненты σ^+ и σ^- , с различными направлениями вращения электрического вектора. Оптическая ось всего анализатора также расположена вдоль силовых линий.

2. Линейный поляризатор, установленный на пути луча, пропускает проекции электрического вектора компонент σ^+ и σ^- на свою главную плоскость. Временная зависимость этих проекций определяется выражениями (1) и (2):

$$E_{\sigma^+}(t) = 2^{-1/2} [\sin\omega t + \sin(\omega t + \pi/2)]; \tag{1}$$

$$E_{\sigma^-}(t) = 2^{-1/2} [\sin\omega t + \sin(\omega t - \pi/2)], \tag{2}$$

где t – время; ω – частота оптических колебаний.

За единицу амплитуды проекции принята амплитуда линейно поляризованного излучения одной компоненты. Такую поляризацию можно получить, установив на пути луча четвертьволновую пластинку, одна из осей которой составляет угол 45° с направлением колебаний, пропускаемых поляризатором. Здесь и далее мы полагаем, что интенсивности σ -компонент одинаковы, и пренебрегаем потерями излучения на оптических деталях.

3. Поместим между источником и поляризатором модулятор поляризации, представляющий собой фазовую пластинку, после прохождения которой разность фаз φ между двумя ортогональными направлениями поляризации меняется со временем. В нашем приборе мы используем резонансный фотоупругий модулятор поляризации, работа которого хорошо описана в [3–5]. Модулятор создает переменную разность фаз φ между колебаниями, направление одного из которых совпадает с направлением сжатия и растяжения модулятора, а другого – перпендикулярно этому направлению и направлению распространения излучения. Частота модуляции f – резонансная частота механических колебаний модулятора, обычно лежит в пределах 30 – 200 кГц, т.е. много меньше частоты оптических колебаний; ψ – амплитуда модуляции, рад. Временную зависимость φ описывает выражение

$$\varphi = \psi \sin ft. \tag{3}$$

Введя дополнительную разность фаз φ в выражение (1), запишем

$$E_{\sigma^+}(t) = 2^{-1/2} [\sin(\omega t + \psi \sin ft) + \sin(\omega t + \pi/2)]. \quad (4)$$

Выражение (4) можно представить как сумму двух синусоидальных колебаний с частотой ω и сдвигами фазы φ и $\pi/2$. Такая сумма представляет собой синусоиду с той же частотой ω и с амплитудой E , которая в нашем случае зависит от времени:

$$E_{\sigma^+}(t) = \{1 + \cos[\psi \sin(ft) - \pi/2]\}^{1/2}. \quad (5)$$

Аналогично получим выражение для σ^- -компоненты:

$$E_{\sigma^-}(t) = \{1 + \cos[\psi \sin(ft) + \pi/2]\}^{1/2}. \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) позволяют получить вид временной зависимости интенсивностей излучения I для каждой из σ -компонент как квадратов амплитуды. Аналогичные зависимости можно записать и для тока ФЭУ, являющегося квадратичным приемником:

$$I_{\sigma^+}(t) = \{1 + \cos[\psi \sin(ft) - \pi/2]\} I_0/2; \quad (7)$$

$$I_{\sigma^-}(t) = \{1 + \cos[\psi \sin(ft) + \pi/2]\} I_0/2, \quad (8)$$

где I_0 – интенсивность одной из σ -компонент до ее модуляции.

Поскольку величины тока и интенсивности пропорциональны друг другу, то, считая интенсивности σ -компонент до модуляции постоянными и одинаковыми, будем далее называть сигналом ФЭУ пропускание оптического тракта $T = I/I_0$. Величина пропускания модулируется фотоупругим модулятором и уменьшается при наличии на пути луча поглощающей среды.

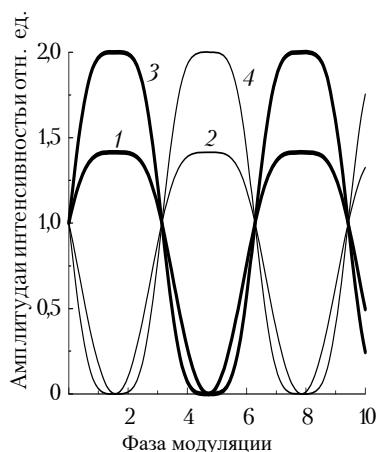


Рис. 2. Зависимость амплитуды и интенсивности σ^+ - и σ^- -компонент зеемановского расщепления, прошедших фотоупругий модулятор поляризации при амплитуде модуляции $\pi/2$: 1 и 2 – амплитуды σ^+ - и σ^- -компонент, 3 и 4 – квадраты этих амплитуд

Временные зависимости (точнее, зависимости от величины фазы модуляции ft) E и T для σ^+ - и σ^- -

компонент при величине амплитуды модуляции фазы ψ , равной $\pi/2$, соответствующей максимуму сигнала на резонансной частоте фотоупругого модулятора поляризации, приведены на рис. 2.

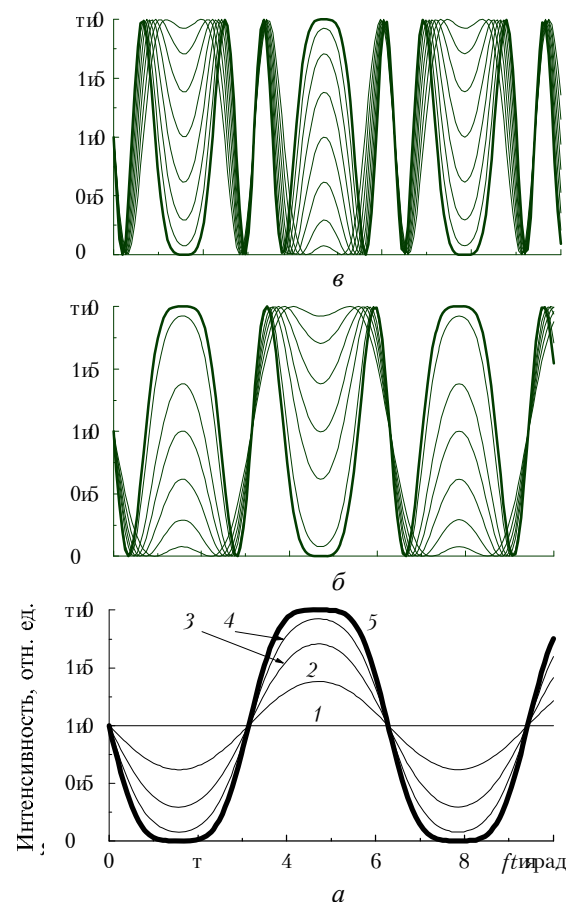


Рис. 3. Зависимость формы переменной составляющей интенсивности от амплитуды ψ модуляции разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами в фотоупругом модуляторе поляризации (а); 1 – $\psi = 0$; 2 – $\psi = \pi/8$; 3 – $\psi = \pi/4$; 4 – $\psi = 3\pi/8$; 5 – $\psi = \pi/2$; б и в – продолжение а; каждая последующая кривая соответствует увеличению ψ на $\pi/8$

На рис. 3 показаны аналогичные зависимости интенсивности одной из σ -компонент при изменении ψ в диапазоне от 0 до 2π через $\pi/8$. Из рис. 3 видно, что при увеличении амплитуды модуляции разности фаз ψ максимальный переменный сигнал генерируется на частоте f и ее нечетных гармониках. Форма сигнала сильно отличается от синусоидальной формы резонансных колебаний фотоупругого модулятора поляризации.

Легко показать, что дифференциальный сигнал будет иметь точно такую же форму, а его амплитуда будет пропорциональна концентрации дифференциально поглощающей среды в случае слабого поглощения. Регистрируемые в нашем эксперименте сигналы повторяют форму расчетных сигналов. Сравнительно легко удавалось получать сигнал на 5-й гармонике при подаче на фотоупругий модулятор напряжения около 15 В на его резонансной частоте (рис. 4).

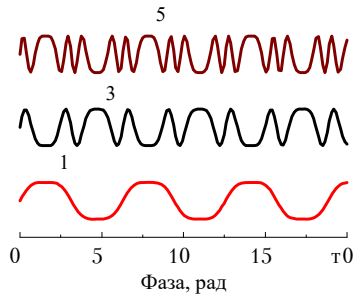


Рис. 4. Осциллограммы формы сигнала на 1, 3-й и 5-й гармониках

Из формул (5) и (6), а также из рис. 2, 3 видно, что в случае отсутствия поглощения или при одинаковом поглощении σ^+ - и σ^- -компонент средой, находящейся между источником и приемником, переменная составляющая суммарного сигнала равна нулю:

$$T = T_{\sigma^+}(t) + T_{\sigma^-}(t) = \text{const.} \quad (9)$$

Этот случай в дальнейшем будем называть неселективным ослаблением и относить к нему рассеяние, поглощение молекулами, изменение пропускания оптических деталей и т.п.

Перейдем теперь к дифференциальному поглощению, т.е. к наиболее интересному случаю, когда σ^+ - и σ^- -компоненты по-разному поглощаются средой. В нашем примере это дифференциальное поглощение зеемановских компонент парамагнетика. Считая, что поглощение происходит по закону Бугера, запишем

$$T = T_{\sigma^+}(t) \exp(-\tau_{\sigma^+}) + T_{\sigma^-}(t) \exp(-\tau_{\sigma^-}), \quad (10)$$

где τ_{σ^+} и τ_{σ^-} – соответствующие оптические толщи. Оптическая толщина τ представляет собой произведение сечения поглощения Q на концентрацию поглощающих частиц n и на длину пути луча в поглощающей среде l .

Поскольку σ^+ - и σ^- -компоненты по-разному поглощаются средой, перепишем для определенности выражение (10) в виде (11), в котором индекс 1 относится к σ^- -компоненте, поглощаемому сильнее:

$$T = T_1 \exp(-\tau_1) + T_2 \exp(-\tau_2); \quad (11)$$

$$\tau = Qnl, \quad \tau_1 = Q_1nl, \quad \tau_2 = Q_2nl.$$

Введя величину отношения меньшего сечения поглощения поглощающей среды к большему N :

$$\tau_1 = \tau \quad \text{и} \quad \tau_2 = N\tau_1 = N\tau, \quad (12)$$

получим

$$T = T_1 \exp(-\tau) + T_2 \exp(-N\tau). \quad (13)$$

Запишем выражение для амплитуды A переменной составляющей суммарного сигнала ФЭУ. Эта амплитуда равна половине разности максимального

и минимального значений T . Для $\psi = \pi/2$ (максимальный сигнал ФЭУ на резонансной частоте фотоупругого модулятора поляризации) максимум T будет при $ft = \pi/2$, а минимум при $ft = 3\pi/2$. Подставив эти значения в (11) с учетом (7) и (8), получим выражение для амплитуды

$$A = (e^{-N\tau} - e^{-\tau})/2. \quad (14)$$

В случае слабого поглощения ($N\tau; \tau \ll 1$) амплитуда A пропорциональна оптической толщине одной из компонент, т.е., фактически, концентрации n дифференциально поглощающей среды:

$$A = (1 - N) Qnl. \quad (15)$$

С увеличением концентрации эта характеристика принимает более сложный вид (рис. 5, кривые 6–10). В нашем приборе для устранения влияния неселективного поглощения используется устройство автоматической регулировки усиления (АРУ), стабилизирующее постоянную составляющую сигнала ФЭУ. Кроме того, АРУ обладает еще одним ценным качеством, которое мы предлагаем использовать для расширения линейного участка концентрационной характеристики спектрофотометров, работающих по методу дифференциального поглощения. Покажем, как это происходит. Для этого поделим амплитуду A на среднее значение сигнала T_{cp} (эту функцию в нашем анализаторе выполняет АРУ):

$$I_{cp} = I(e^{-N\tau} + e^{-\tau})/2; \quad (16)$$

$$A' = A/I_{cp} = (e^{-N\tau} - e^{-\tau})/(e^{-N\tau} + e^{-\tau}) \quad (17)$$

или, переходя к концентрации,

$$A' = (e^{-Nnl\sigma} - e^{-nl\sigma})/(e^{-Nnl\sigma} + e^{-nl\sigma}). \quad (18)$$

Зависимость A' от концентрации (точнее, от оптической толщи для компоненты, поглощаемой сильнее) приведена на рис. 5, кривые 1–5.

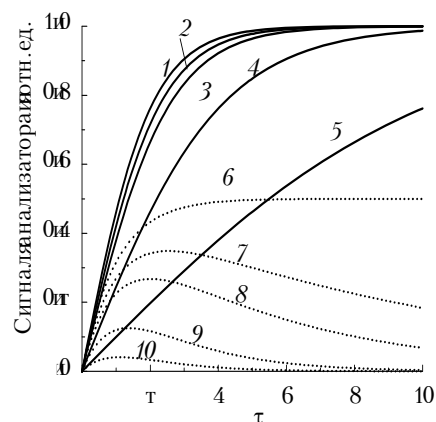


Рис. 5. Сигнал с АРУ (сплошная линия) и без АРУ (пунктир) для различных отношений N сечений поглощения зеемановских компонент: 1, 6 – $N=0$; 2, 7 – 0,2; 3, 8 – 0,5; 4, 9 – 0,5; 5, 10 – 0,8; τ – оптическая толщина для компоненты, поглощающей сильнее

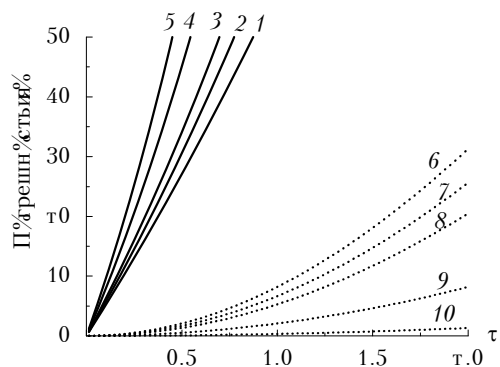


Рис. 6. Погрешность, возникающая при пользовании линейной аппроксимацией. Отношения N сечений поглощения спектральных компонент обозначены так же, как и на рис. 5

Степень расширения линейного участка демонстрирует рис. 6, на котором представлены погрешности, возникающие для различных отношений сечений поглощения N с АРУ и без него. Для применяемого в нашем анализаторе изотопа ^{204}Hg линейный участок (отклонение от линейной зависимости до 5%) расширяется в 12 раз при максимальном дифференциальном поглощении.

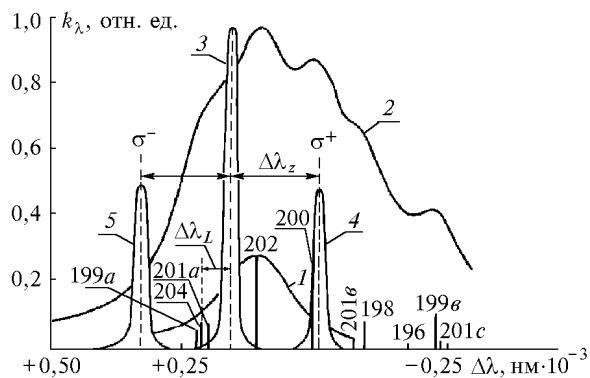


Рис. 7. Спектральные характеристики атомов ртути в области 254 нм: 1 – контур линии поглощения изотопа ^{202}Hg , уширенный столкновениями при атмосферном давлении; 2 – суммарный контур линии поглощения изотопов, содержащихся в атмосферной ртути, 196–204 – массы ядер изотопов, высота вертикальных линий под цифрами соответствует относительной интенсивности спектральных линий изотопов; 3 – доплеровский контур линии, излучаемой ртутной лампой, заполненной изотопом ^{204}Hg ; 4, 5 – компоненты зеемановского расщепления линии 3 при помещении лампы в продольное магнитное поле (соответствует максимуму дифференциального поглощения); $\Delta\lambda_L$ – сдвиг линии поглощения столкновениями при атмосферном давлении

Дифференциальный сигнал для атмосферных паров ртути

Линия ртути 254 нм имеет сложную изотопическую структуру (рис. 7), которую нужно учитывать при оценке величины дифференциального сигнала. Спектральное распределение сечения поглощения этой линии мы построили, воспользовавшись сведениями об изотопном составе естественной ртути и о расстояниях между компонентами изотопической структуры [6–8], а также сведениями об уширении и

сдвиге интересующей нас линии давлением [8, 9]. Зависимость спектрального пропускания атмосферного воздуха при нормальных условиях от концентрации содержащейся в нем ртути естественного изотопного состава приведена на рис. 8. В случае, когда источник излучает две монохроматические компоненты, дифференциальный сигнал описывается выражением (15). В реальном случае, когда зеемановские компоненты не монохроматичны, пропускание для каждой из компонент, прошедшей сквозь поглощающую среду, представляется интегралом, который является сверткой функции спектрального распределения интенсивности компоненты $I(\nu)$ со спектральным распределением пропускания суммарного профиля естественной смеси изотопов:

$$T_{\sigma^{\pm}} = \int I_{\sigma^{\pm}}(\nu) \exp[-Q(\nu - \nu_0)nl] d\nu. \quad (19)$$

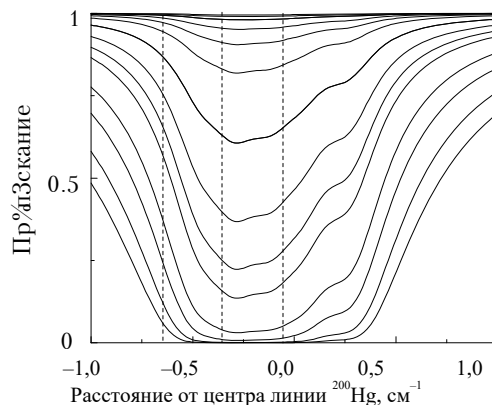


Рис. 8. Спектральное пропускание содержащего пары ртути атмосферного воздуха в области изотопической структуры линии 254 нм в зависимости от концентрации паров ртути. Кривые пропускания (сверху вниз) соответствуют оптическим толщам в максимуме поглощения естественной смеси изотопов ртути: 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3,5; 5; 7,5; 10. Пунктиром показаны положения σ -компонент при магнитной индукции $B = 0,42$ Тл и нерасщепленной линии ^{204}Hg , излучаемых высокочастотной моноизотопной лампой

В нашем случае в результате проведенных интерферометрических измерений было показано, что спектральное распределение излучения моноизотопной лампы можно представить доплеровским контуром с полушириной $\gamma_D = 0,063 \text{ см}^{-1}$ (hwhm). Сравнение величины дифференциального сигнала для монохроматических компонент и для компонент, имеющих спектральное распределение как в нашем случае, показывает, что при анализе ртути нашим анализатором вполне можно пользоваться приближением монохроматического источника (рис. 9).

Дифференциальный сигнал зеемановского анализатора зависит как от заполнения ртутной лампы, так и от величины магнитной индукции (зеемановского расщепления). Мы рассчитали эту зависимость для моноизотопных ламп с четными изотопами ртути и для лампы с парами ртути естественного изотопного состава. Максимальный дифференциальный

сигнал получается при заполнении лампы изотопом ^{196}Hg . Дифференциальное сечение поглощения для такой лампы в 2 раза меньше сечения поглощения моноизотопной линии четного изотопа (рис. 10).

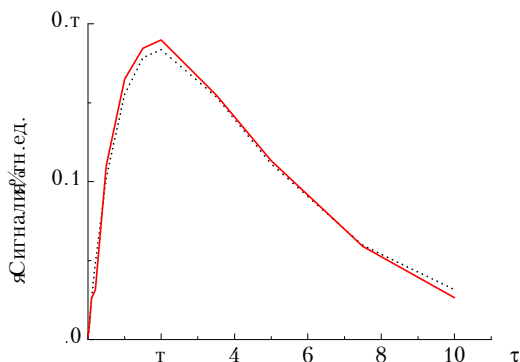


Рис. 9. Зависимость величины дифференциального сигнала от оптической толщины центра изотопической структуры естественной смеси изотопов ртути. Уширение атмосферным воздухом при нормальных условиях. Сплошная линия – монохроматическое излучение, пунктир – зеемановские компоненты имеют доплеровский профиль с полушириной $0,063 \text{ см}^{-1}$, как в нашем эксперименте. Максимальное отличие дифференциальных сигналов не превышает 3,5%. За единицу дифференциального сигнала принята суммарная интенсивность σ -компонент при полном отсутствии поглощения

Отметим, что для оценки величины дифференциального сигнала, связанного с концентрацией ртути, в настоящей работе использованы сечения поглощения Q , выраженные в относительных единицах. При проведении количественного анализа ртути в пробах необходимо либо знать абсолютные значения Q , либо пользоваться стандартными образцами (СО).

Отличия значений Q , опубликованных в справочниках, не обеспечивают даже 100% погрешности, а содержание ртути в СО для низких концентраций может отличаться в несколько раз для разных наборов СО. Мы разработали и испытали в течение ряда лет методику калибровки анализатора тонкими кюветами с насыщенными парами ртути при работе с

жидкими, твердыми и газообразными пробами [2]. Об абсолютных измерениях сечений поглощения паров ртути на длине волны 254 нм мы расскажем в следующем сообщении.

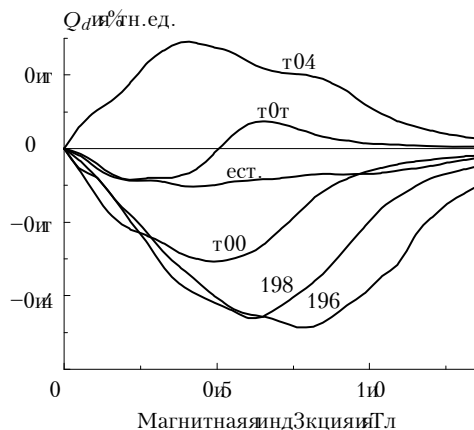


Рис. 10. Зависимость от величины магнитной индукции дифференциальных коэффициентов поглощения Q_d для излучения лампы ВСБ, заполненных четными изотопами ртути и ртутью естественного изотопного состава. За Q_d поглощения принят спектральный коэффициент поглощения моноизотопной линии при нормальных условиях. Знак Q_d указывает, какая из σ -компонент поглощается сильнее

1. Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Кацкан Г.В., Мельников Н.Г. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 11–12. С. 1630–1635.
2. Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Мельников Н.Г. // Региональный мониторинг атмосферы. Ч. 2. Новые приборы и методики измерений / Под ред. М.В. Кабанова. Томск: Изд-во «Спектр» ИОА СО РАН, 1997. С. 178–196.
3. Canit J.C., Badoz J. // Appl. Optics. 1983. V. 22. № 4. P. 592–594.
4. Billardon M. and Badoz J. // C. R. Acad. Sci. Ser. B. 1966. V. 262. P. 1672.
5. Jaspersen S.N. and Schnatterly S.E. // Rev. Sci. Instrum. 1969. V. 40. P. 761.
6. J. Chem. Phys. 1952. V. 21. P. 1762.
7. Bradley L. // Proc. Roy. Soc. 1961. V. 262. P. 1308.
8. Фруш С.Э. Оптические спектры атомов. М: Физматгиз, 1963.
9. Schuller F., Behmenburg W. // Physics Reports (Section of Physics Letters). 1974. V. 12. № 4. P. 273–334.

A.B. Antipov, E.Yu. Genina. Differential Signal Formation in Zeeman Atomic Absorption Analyzer.

Atomic absorption analyzers with Zeeman background correction are widely used in analytics, geochemistry, and ecological monitoring. These analyzers' advantages over other types of analyzers are high selectivity and sensitivity. In this paper we extensively analyze a process of optical signal formation that may be of researchers and designers interest. Operation of atomic absorption analyzer with Zeeman background correction RGA-11 has been detailed. A possibility of significant increase of linear part of analyzer's concentration characteristic using automatic amplification adjustment is demonstrated.