

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 543.42

А.Б. Антипов, Е.Ю. Генина, Д.О. Кучмезов

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИНИИ РТУТИ 253,7 нм

Излучение и поглощение линии ртути 253,652 нм широко используется при решении многих задач спектроскопии, фотохимии, аналитики, магнитометрии, а также в других областях науки и техники. Свообразные физико-химические свойства ртути и потребность в определении ее микроконцентраций (вплоть до фоновых значений) привели к выделению ртутных анализаторов в самостоятельный класс аналитических приборов. В работе систематизированы характеристики линии, которые необходимо учитывать в прикладных исследованиях (ширина контура, столкновительное уширение и сдвиг, зеемановское расщепление, изотопическая и сверхтонкая структура). Сведения, имеющиеся в литературе, дополнены результатами оригинальных исследований авторов.

1. Общая характеристика

Резонансная линия ртути $\lambda = 253,652$ нм представляет собой интеркомбинацию $6^1S_0 - 6^3P_1$. Термин «резонансная линия» означает прежде всего то, что атом возвращается в основное состояние, излучая фотон $h\nu$ той же частоты ν , что и поглощенный фотон. Структура термов атома ртути приводится в ряде работ, например в [1].

Обычно термин «резонансная линия» применяется к одной или нескольким линиям, наиболее интенсивным при резонансном испускании. Таким линиям соответствуют переходы на основной уровень с наиболее глубоких возбужденных уровней. Для атома ртути это линия 254 нм при переходе с одной из составляющих 3P_1 первого возбужденного уровня, являющегося тройным (переходы с составляющих 3P_2 и 3P_0 запрещены).

Интеркомбинационными переходами называют переходы между термами разной мультиплетности. Правило отбора, запрещающее такие переходы, выполняется тем лучше, чем легче атом. Для тяжелых атомов, к которым относится атом ртути, интеркомбинационные переходы происходят и притом со значительными вероятностями.

Очень большая интенсивность линии 254 нм связана с тем, что хотя вероятность перехода для нее несколько меньше, чем при переходах без нарушения правил отбора $\Delta S = 0$, и составляет $0,93 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ (время жизни $\tau = 1,08 \cdot 10^{-7} \text{ с}$), но условия возбуждения весьма благоприятны. Они получаются не только за счет непосредственного возбуждения уровня 6^3P_1 с энергией возбуждения 4,89 эВ, но и за счет других процессов возбуждения. Наряду с 6^3P_1 в разряде непосредственно возбуждаются метастабильные уровни 6^3P_0 и 6^3P_2 того же терма с близкими энергиями возбуждения 4,67 и 5,46 эВ. Вероятность безызлучательного перехода с этих уровней на основной уровень 6^1S_0 мала в силу того, что при этом должна перейти в кинетическую энергию большая энергия, порядка 5 эВ, поэтому при столкновениях со значительной вероятностью возбуж-

дается уровень 6^3P_1 , переход на который с уровня 6^3P_2 связан с отдачей энергии 0,57 эВ, а с уровня 6^3P_0 – с получением энергии 0,20 эВ (которая берется за счет тепловой энергии при столкновениях). С более высоких возбужденных уровней атома ртути происходят переходы как на 6^3P_1 , так и на 6^3P_0 и 6^3P_2 , и в конечном счете число процессов, заканчивающихся высвечиванием линии 254 нм, оказывается весьма большим [1, 2].

2. Изотопическая и сверхтонкая структура

Естественная ртуть состоит из семи стабильных изотопов с атомными массами 196, 198, 199, 200, 201, 202 и 204. Спектральные компоненты изотопической структуры, соответствующие более легким изотопам, обычно сдвинуты в сторону возрастающих частот (в том числе и для линии 254 нм), но бывает и наоборот, например линия той же ртути 607 нм [1]. Направление сдвига зависит от относительного сдвига термов. Линии нечетных изотопов имеют сверхтонкую структуру (СТС), ширина которой сравнима с величиной изотопического расщепления. Изотопический сдвиг линии весьма подробно изучен в [1, 3–6]. Наиболее детальные количественные характеристики с учетом сверхтонкой структуры приведены в [3], рис. 1, табл. 1.

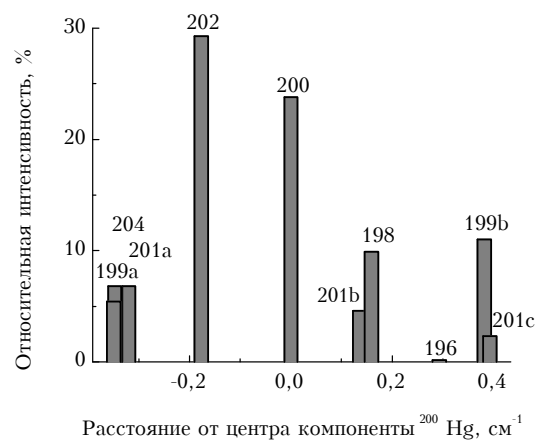


Рис. 1. Распределение интенсивности между компонентами изотопической и сверхтонкой структур резонансной линии ртути 254 нм

Таблица 1

Распределение интенсивности между компонентами изотопической и сверхтонкой структуры линии ртути 254 нм

Компонента	Интенсивность излучения, %	Относительный сдвиг, см ⁻¹
200	23,8	0
202	29,3	-0,177
201a	6,8	-0,320
204	6,8	-0,348
199a	5,4	-0,350
201b	4,6	0,136
198	9,9	0,159
196	0,146	0,293
199b	11,0	0,382
201c	2,3	0,393

Результаты регистрации изотопической структуры, полученные разными авторами, приведены на рис. 2. Десять линий изотопической и сверхтонкой структуры образуют 5 групп с расстоянием между группами примерно в 3 раза больше доплеровской ширины при нормальных условиях.

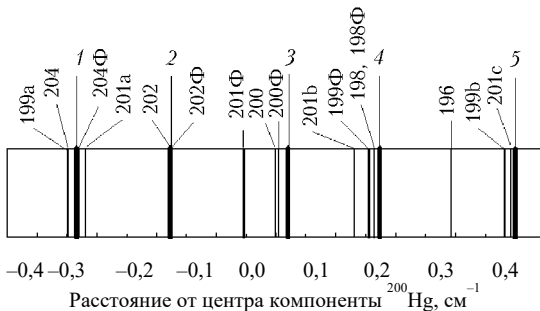


Рис. 2. Изотопическая и сверхтонкая структуры линии 254 нм ртути по данным разных авторов

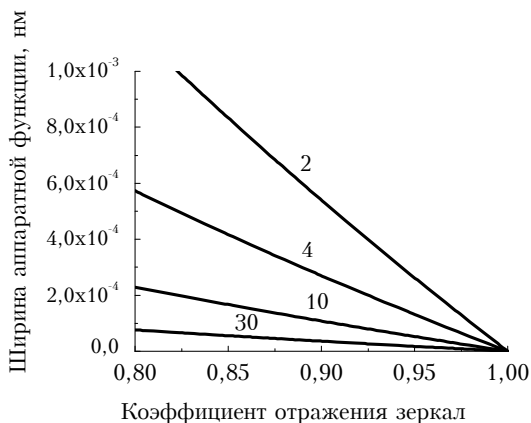


Рис. 3. Зависимость ширины аппаратной функции (fwhm) интерферометра Фабри-Перо от его базы и коэффициента отражения зеркал

На рис. 2 цифрами 1 – 5 отмечены положения центров групп линий излучения, полученные в нашем эксперименте, буквами Ф – данные [1], остальные – данные [3]. В нашей работе регистрация спектров осуществлялась на фотопластинку УФШ-3, устанавливаемую в кассету дифракционного

спектрографа ДФС-452 (разрешающая способность 120000 в области 200 нм [7]), скрещенного с интерферометром Фабри-Перо ИТ-28-30. Характеристики интерферометра определялись по известным формулам [8, 9]. Для удобства выбора базы и коэффициентов отражения зеркал основные зависимости спектральных характеристик интерферометра представлены в виде графиков на рис. 3–5. Предварительные работы с алюминиевым покрытием зеркал, входящих в комплект интерферометра, показали, что их коэффициенты отражения ($R = 0,8$ для новых покрытий и со временем падает до 0,65 в области 250 нм) не обеспечивают достаточного спектрального разрешения, поэтому мы заменили покрытия на диэлектрические с коэффициентами отражения 0,95 для $\lambda = 254$ нм. Реально мы получили спектральное разрешение 550000 при отношении полной ширины на половине максимума (fwhm) отдельной фотометрируемой линии к области дисперсии 1:10. Отношение расчетной доплеровской ширины γ_D (fwhm) линии к области дисперсии $\Delta\nu$ равно 0,027, а отношение расчетной ширины аппаратной функции $\Delta\nu$ (fwhm) для $R = 0,95$ и базы 4 мм к области дисперсии составляет 0,016. Существует ряд причин, объясняющих то, что реальное разрешение меньше расчетного.

1. Отклонение от параллельности рабочих поверхностей зеркал. В использованных пластинах эта величина по паспорту не превышала величины 0,004 полосы для области 0,25 мкм, что может привести к размытию линии до величины 0,08 от области дисперсии.

2. Зернистость фотоэмульсии, ширина щели регистрирующего микрофотометра.

3. Самоуширение излучаемой лампой линии.

4. Температура газа в разряде.

6. Неоднородность магнитного поля при исследовании эффекта Зеемана.

7. Прочие процессы в разряде.

Изотопический состав естественной ртути можно считать постоянным с высокой степенью точности. Результаты исследований природных процессов изотопического фракционирования ртути [10–12] позволяют оценить изменение относительной концентрации изотопов (обычно относительно изотопа ¹⁹⁸Hg) как величину, не превышающую промилле. В процессе человеческой деятельности (не считая работ, связанных с обогащением изотопов) возможно изменение относительной концентрации в пределах единиц процентов [10–12]. Изотопный состав ртути, находящейся в метеоритах, исследовался рядом авторов. В отдельных работах получены отличия от стандартного земного отношения до 20 %. Более вероятными следует считать полученные для тех же образцов (таких результатов больше) вариации, не превышающие 1 %.

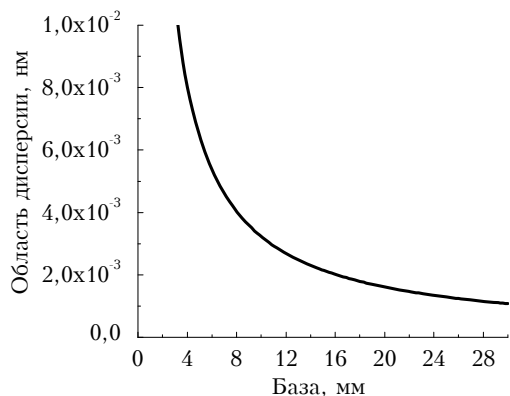


Рис. 4. Зависимость области дисперсии интерферометра Фабри-Перо от его базы для 254 нм

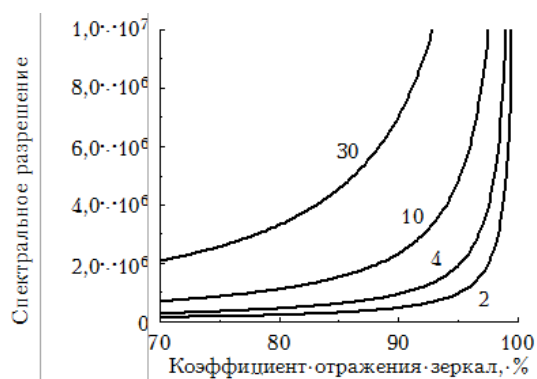


Рис. 5. Зависимость спектрального разрешения интерферометра Фабри-Перо от коэффициента отражения зеркал. Коэффициенты отражения зеркал считаются одинаковыми, коэффициент пропускания промежутка между зеркалами равен 100 %. Расстояние между зеркалами 2, 4, 10 и 30 мм

3. Доплеровская полуширина линии Hg 254 нм

Экспериментальные измерения контуров изолированных линий поглощения с доплеровским уширением в настоящее время проведены для многих газов. Во всех случаях измеренные и рассчитанные по известной формуле (1) полуширины совпадают с высокой точностью [13]. Здесь γ_D – полуширина контура, см^{-1} ; ν_0 – частота центра линии, см^{-1} ; T – абсолютная температура газа, К; m – атомная масса, г,

$$\gamma_D = 3,58 \cdot 10^{-7} \nu_0 (T/m)^{1/2}. \quad (1)$$

Для наших условий: $T = 293$ К, $\nu_0 = 39417 \text{ см}^{-1}$, $m = 200,5$ г, $\gamma_D = 0,0171 \text{ см}^{-1}$ (hwhm).

Линия излучения имеет доплеровский профиль, ширина которого может меняться от 0,07 до 0,137 см^{-1} и более. Это уширение значительно больше расчетного доплеровского, что авторы [14, 15] связывают с процессами в разряде. На рис. 6 приведена полученная в нашем эксперименте интерферограмма изотопической структуры линии, излучаемой капилляром лампы ВСБ-1 с естественной смесью изотопов.

На рис. 7 – интерферограмма линии излучения капилляра высокочастотной безэлектродной лампы ВСБ-1 (естественный изотопный состав ртути, уширяющий газ Ag при давлении 2,5 мм рт. ст., температура 40°C). Излучение капилляра толщиной 1 мм использовалось для исключения самообращения линии, так как линия, излучаемая баллоном лампы диаметром 10 мм, настолько сильно самообращена, что ее изотопическая структура совершенно не разрешается. Отсутствие эффекта самообращения проверено нами экспериментально. В наших экспериментах ширина линии излучения также значительно больше расчетной доплеровской ширины линии поглощения (для регистрации мы использовали интерферометр Фабри-Перо с шириной аппаратной функции $0,002 \text{ см}^{-1}$). Близкие значения ширин получены Н.Р. Станковым в измерениях методом магнитного сканирования [16] (рис. 8), в которых аппаратной функцией является контур линии излучения моноизотопной лампы при записи доплеровской линии поглощения.

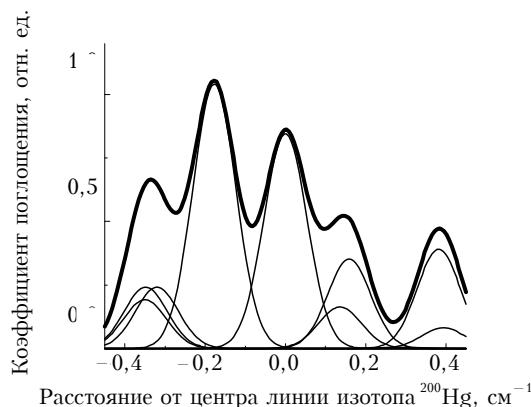


Рис. 6. Изотопическая структура естественной смеси изотопов. Доплеровские контуры линий излучения с ширинами, полученными из наших интерферограмм. Жирная линия – интегральный спектр. Ширина аппаратной функции интерферометра $0,02 \text{ см}^{-1}$

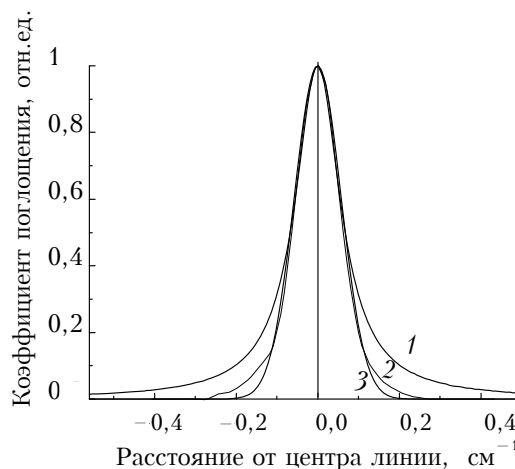


Рис. 7. Контурсы линий, совмещенных по ширине и высоте: 1 – лоренцевский профиль; 2 – интерферограмма моноизотопной линии излучения, зарегистрированной в нашей работе; 3 – доплеровский профиль

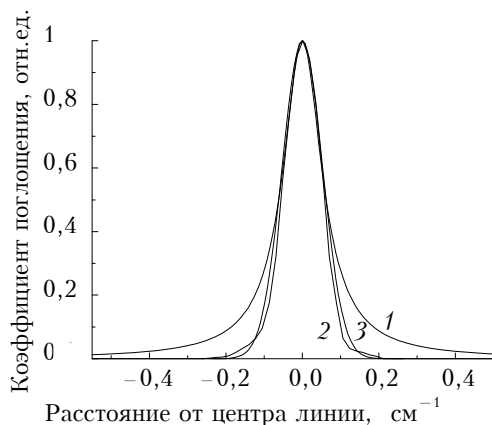


Рис. 8. Контуры линий, совмещенных по ширине и высоте: 1 – лоренцевский профиль; 2 – контур линии моноизотопной лампы, полученный методом магнитного сканирования; 3 – доплеровский профиль

При магнитном сканировании в качестве источника используют моноизотопную лампу (в работе со ртутью лампу заполняют четным изотопом для устранения влияния сверхтонкой структуры), помещаемую в продольное магнитное поле. При этом по направлению вдоль магнитных силовых линий лампа излучает две спектральные компоненты, расстояние которых от центра несмещенной линии пропорционально магнитной индукции. Для выделения одной из σ -компонент используются четвертьволновая пластинка и линейный поляризатор. Далее располагаются кювета с анализируемыми парами ртути и фотоприемник. Применяется также вариант, в котором в магнитное поле помещается не излучатель, а кювета. Спектральное разрешение определяется шириной линии излучения (поглощения) зеемановской компоненты. Эта ширина, в свою очередь, зависит от давления и температуры в ячейке или лампе. Кроме того, ширина линии излучения зависит от наличия эффекта самообращения линии, уширяющего ее. Смещение зеемановской компоненты в магнитном поле пропорционально величине магнитной индукции. Положение компонент СТС определяется обычно относительно одной из компонент этой структуры, чаще всего это линия изотопа ^{200}Hg .

Следует отметить, что положения компонент сверхтонкой и изотопической структуры линии 254 нм хорошо известны (см., например, [1, 3, 4]), поэтому магнитное сканирование используется в основном для контроля изотопного состава ртути [16]. Метод магнитного сканирования проще и дешевле, чем обычно применяемые методы нейтронно-активационного анализа и масс-спектрометрии. В соавторстве с коллегами из Санкт-Петербургского университета предложен способ определения вариаций изотопного состава, являющийся развитием метода магнитного сканирования [17].

4. Столкновительное уширение и сдвиг линии 254 нм

Ширина лоренцевского контура линии и сдвиг ее центра в довольно широком диапазоне давлений пропорциональны давлению уширяющего газа [1]. Экспериментальное подтверждение этого для уширения линии ртути 254 нм азотом, углекислым газом, аргоном и водородом в диапазоне 0 – 50 атм приведено в [1]. В [18] опубликованы коэффициенты уширения и сдвига линии ртути 254 нм инертными газами.

В табл. 2 приведена сводка данных [1] и [18], приведенных к сравнимым между собой единицам. С учетом этих данных, а также результатов определения изотопической структуры, полученных авторами настоящей работы и другими исследователями, построен суммарный контур линии 254 нм при атмосферном давлении (рис. 9).

Таблица 2

Коэффициенты уширения и сдвига линии 254 нм различными газами

Уширяющий газ	Коэффициент уширения, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	Коэффициент сдвига, $\text{см}^{-1}/\text{атм}$	Источник
He	0,236	+0,0129	[18]
Ne	0,151	-0,0225	—
Ar	0,312	-0,0699	—
Kr	0,209	-0,0538	—
Xe	0,301	-0,0673	—
N_2	0,149	-0,118	[1]
CO_2	0,232	-0,103	—
Ar	0,164	-	—
H_2	0,204	-0,0653	—

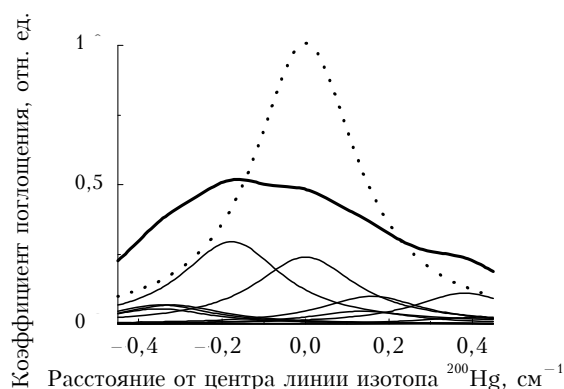


Рис. 9. Контуры спектральной линии поглощения 254 нм при $P = 1$ атм (уширяющий газ – воздух) для моноизотопной ртути (пунктир) и для естественной смеси изотопов (жирная линия). Тонкие линии – контуры линий поглощения изотопических компонент с учетом их относительной концентрации в естественной смеси. За единицу принят коэффициент поглощения в центре моноизотопной линии при нормальных условиях

5. Измерение сечения поглощения паров ртути на длине волны 254 нм

Несмотря на то, что эта линия очень хорошо изучена, значения сечений поглощения, приводимые в разных публикациях, отличаются в несколько раз [19, 20]. Это обусловлено, видимо, различием спектральных характеристик как источника, так и анализируемой пробы. На спектральные характеристики источника и пробы оказывают влияние изотопическая структура, уширение и сдвиг линий давлением, температура источника и пробы и т.д.

При разработке анализатора ртути РГА-11, предназначенного для количественных измерений содержания ртути в средах [21], нам необходимо было узнать точное значение сечений поглощения для тех условий, при которых выполняются измерения содержания ртути. Эта работа может показаться излишней, поскольку для построения концентрационных характеристик анализаторов существуют стандартные образцы. Наш опыт работы со стандартными образцами показал, что содержание ртути в них может отличаться в несколько раз и, кроме того, изменяться со временем [22], поэтому мы и провели прямые измерения сечений поглощения спектрофотометрическим методом, используя в качестве источника два типа ртутных ламп.

В качестве образцов мы использовали набор кварцевых кювет различной толщины, заполненных насыщенными парами ртути естественного изотопного состава и добавкой воздуха до атмосферного давления при комнатной температуре. Толщина кювет 0,6; 1,2 и 2,4 мм. В качестве источников использованы лампа ДБ4 с естественной смесью изотопов и моноизотопная (^{204}Hg) высокочастотная спектральная безэлектродная лампа ВСБ-1, применяемая в двух вариантах: без магнитного поля и в продольном магнитном поле с индукцией 0,42 Тл.

Интересно было сравнить экспериментальное значение отношения пропускания для расщепленных и нерасщепленных линий с расчетным значением этого отношения. Оценка пропускания излучения источника с парами ртути естественного изотопного состава также интересовала нас, поскольку в простых атомно-абсорбционных анализаторах ртути (например, в «Юлии» и АПП-01) используются именно такие источники.

В качестве основы экспериментальной установки мы применяли анализатор ртути «Юлия-2М», в котором используются источник – лампа ДБ4, и приемник – солнечно-слепой фотоэлемент Ф28. Кюветы с парами ртути и другие ослабители устанавливались вместо аналитической кюветы «Юлия». Излучение лампы ВСБ-1 с помощью длиннофокусной линзы через те же ослабители направлялось на фотоэлемент «Юлии», не нарушая конструкцию анализатора.

Интенсивность излучения источников, падающего на фотоэлемент, определялась по показаниям

цифрового индикатора «Юлии». Перед измерениями интенсивности излучения источников выравнивались путем изменения расстояния между лампой ВСБ-1 и фотоэлементом. Пропускание кювет определялось как отношение показаний индикатора с установленной кюветой и без нее. Ослабление излучения источников окнами кювет мы учитывали, измеряя пропускание кюветы, не содержащей ртути, с точно такими же окнами, как и у ртутных кювет. Линейность приемно-усилительного тракта контролировалась по устанавливаемым на пути луча сетчатым ослабителям с известным пропусканием 30 и 90 %.

Величина сечения поглощения определялась по следующей формуле:

$$Q = -\ln T/nl, \quad (2)$$

где T – измеренная величина пропускания; l – толщина кюветы с насыщенными парами ртути; n – концентрация атомов насыщенных паров ртути при температуре 23,4 °С.

6. Погрешность фотометрирования

Однолучевая схема «Юлии» вполне обеспечивает погрешность измерения пропускания 1 %, поскольку измерение с кюветой занимает 1 мин, а все остальное время регистрируется 100 %-е пропускание (интенсивность излучателя). Этот сигнал является постоянным с точностью до последнего знака индикатора «Юлии». Кюветы не термостатировались, их температура считалась равной температуре воздуха в комнате. Для исключения теплового контакта кювет с корпусом анализатора, имеющим более высокую температуру, между корпусом и кюветой ставилась теплоизолирующая прокладка. Действие этой прокладки демонстрирует рис. 10.

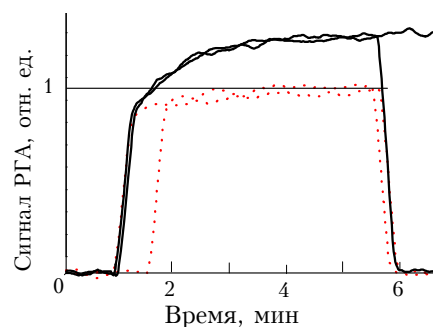


Рис. 10. Влияние на сигнал РГА нагрева калибровочной кюветы корпусом анализатора, имеющим температуру выше комнатной. Нижние кривые – между корпусом и кюветой установлена теплоизолирующая прокладка; верхние – без прокладки. Температура воздуха в комнате + 19,3 °С. Температура корпуса анализатора 23,4 °С. Толщина кюветы 200,5 мкм

Для каждой кюветы проведено 5 измерений, СКО = 6 %. В основном эта величина определяется тем, что толщина имеющихся в нашем распоряжении

кювет отличалась от оптимальной (минимальное пропускание наших кювет 80 %). Более детальные измерения не проводились, поскольку нашей задачей было оценить диапазон концентраций паров ртути, в котором при анализе можно пользоваться линейным приближением закона поглощения Бугера.

Корректный расчет спектральных сечений поглощения на базе мировых констант с использованием какой-либо модели для атомов ртути невозможен. Прямые измерения вполне обеспечивают точность порядка 1 %. Кроме того, мы оценили величину погрешности, которую дает немонохроматичность источника при методе магнитного сканирования (немонохроматичность + ширина аппаратной функции интерферометра при интерферометрировании). Расчет показал, что даже при максимальной немонохроматичности, реализуемой в эксперименте, дополнительная ошибка не превышает 3,5 % (рис. 11).

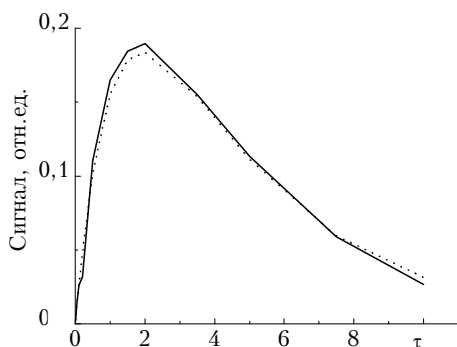


Рис. 11. Зависимость величины дифференциального сигнала от оптической толщины центра изотопической структуры естественной смеси изотопов ртути. Уширение атмосферным воздухом при нормальных условиях. Сплошная линия – монохроматическое излучение, пунктир – зеемановские компоненты имеют доплеровский профиль 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

В реальной ситуации при аналитических измерениях имеют дело с оптическими толщами $\tau < 0,1$, и влиянием аппаратной функции на результат можно пренебречь.

7. Количественные характеристики линии поглощения ртути 254 нм

1. Ширина изотопической и сверхтонкой структуры $\Delta\nu = 0,743 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\lambda = 0,005 \text{ нм}$.

2. Расстояния между спектральными компонентами изотопической и сверхтонкой структуры линии приведены на рис. 1.

3. Сечения поглощения:

$^{204}Q = 2,52 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ – сечение поглощения излучения моноизотопной лампы ^{204}Hg парами естественной смеси изотопов при нормальных условиях (уширяющий газ – воздух), что соответствует

$Q = 5,25 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ – сечению поглощения центров линий четных изотопов, не имеющих сверхтонкой структуры (по данным [18] $Q = 5,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$).

$Q_{\text{ест}} = 2,73 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ – сечение поглощения в максимуме суммарного контура естественной смеси изотопов в 2 раза меньше (уширяющий газ – воздух, см. рис. 9).

$(^{204}Q_{\sigma^-} + ^{204}Q_{\sigma^+})/2 = 1,56 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ – среднее сечение поглощения для σ -компонент моноизотопной линии ^{204}Hg при $B = 0,42 \text{ Тл}$.

$Q_{\text{диф}} = 1,51 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ – дифференциальное сечение поглощения для тех же условий.

4. Интенсивность линии поглощения 254 нм (считая, что изменение изотопического состава не влияет на интенсивность), $I = 7 \cdot 10^{-15} \text{ см}$.

5. Доплеровская ширина моноизотопной линии поглощения при нормальных условиях $\gamma_{Dfwhm} = 0,034 \text{ см}^{-1}$.

6. Ширина моноизотопной линии излучения, полученной в экспериментах (интерферограмма, магнитное сканирование при давлении уширяющего газа 1–2,5 мм рт.ст.) от $0,088$ до $0,125 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 7, 8).

7. Коэффициенты столкновительного уширения и сдвига приведены в табл. 1.

8. Зеемановское расщепление, полученное в нашей работе с помощью постоянного магнита и интерферометра, описанного выше: расстояние между σ -компонентами $\Delta\nu_z = 1,40 \text{ см}^{-1}/\text{Тл}$, экспериментальное значение множителя Ланде $g = 1,49$, расчетное – 1,5.

8. Метрологические приложения

Результаты настоящей работы мы использовали для уточнения методов безэталонного определения концентрации паров ртути атомно-абсорбционным методом. Проблема калибровки анализаторов ртути состоит в том, что сорбционные свойства ртути не позволяют создать ее стабильную во времени микроконцентрацию в замкнутом объеме.

В настоящее время для калибровки анализаторов аттестованы и применяются следующие методы:

1. Непрерывная диффузия паров ртути в поток газа-носителя, пропускаемого через аналитическую кювету (динамический дозатор). Диффузия происходит через капилляр или пористую мембрану из термостатированного сосуда, содержащего металлическую ртуть.

2. Импульсное впрыскивание в поток газаносителя микроколичеств паров ртути. Порция паров ртути отбирается шприцем из сосуда, содержащего насыщенные пары ртути (импульсный дозатор).

3. Термическая возгонка ртути из навески порошка стандартного образца массовой доли ртути.

Эти методы имеют ряд недостатков, к которым в первую очередь следует отнести нестабильность параметров сорбента, ручную процедуру при использовании насыщенных паров, что приводит к росту влияния субъективных факторов на результаты измерений, неоднородность по объему и неконтролируемые изменения концентрации ртути в стандартных образцах при хранении, большую трудоемкость и т.д.

Анализ методов поверки анализаторов ртути (этому вопросу будет посвящена специальная публикация) показал, что применение физических эквивалентов, основанных на поглощении парами ртути резонансной линии ртути 254 нм, позволяет избежать этих недостатков. Физическим эквивалентом в нашей работе служат тонкие кюветы с насыщенными парами ртути. Концентрация насыщенных паров в них поддерживается за счет испарения с поверхности капли ртути, помещенной между двумя кварцевыми окнами, разделенными фторопластовой прокладкой известной толщины. Толщины таких кювет – от десятков до сотен микрон. Погрешность измерения длины (толщины) кювет составляет десятые доли микрона, а непараллельность окон – единицы секунд. Давление насыщенных паров в кювете в первую очередь определяется ее температурой. На рис. 12 приведены зависимость давления насыщенных паров ртути от температуры, а также величина сигнала анализатора РГА-11 при изменении температуры установленной на пути аналитического луча кюветы. Влияния на результат степени очистки ртути и диаметра капли нами не замечено. Результаты аттестации толщины кювет, для одного набора, проводимой во ВНИИМ в течение ряда лет сравнением сигнала от кювет с сигналом от длинной кюветы, через которую пропускались пары ртути от образцового генератора паров ртути, приведены в табл. 3.

Отличия результатов измерения толщины кювет, полученных при их изготовлении и год спустя, не превышают 5 %.

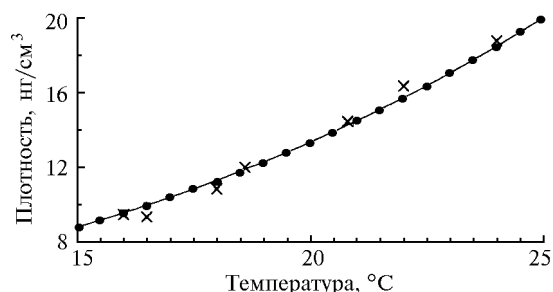


Рис. 12. Зависимость плотности насыщенных паров ртути от температуры в диапазоне температур, предусмотренном методикой поверки. Крестики – показания РГА-11, точки – табличные данные, сплошная линия – расчет по эмпирической формуле

Сравнение результатов аттестации Томским ЦСМ толщины рабочих кювет РГА-11 (комплект N 23 Томского обл. центра Госсанэпиднадзора, интенсивно эксплуатируемый в течение 5 лет), полученных на образцовом анализаторе с помощью образцовых кювет, аттестованных ВНИИМ в те же годы. В 1993 г. аттестация не проводилась

Кювета	Аттестованная толщина, мкм					Среднее значение, мкм	Средне-квадратическое отклонение	
	1992	1994	1995	1996	1997		мкм	%
1	38	43	38	45	43	41	2,9	7,0
2	106	111	95	108	106	105	5,4	5,1
3	191	194	195	188	191	192	2,5	1,3
4	574	536	585	577	566	568	16,9	2,3

9. Оценки возможностей лазерного зондирования ртути

Такие оценки в свое время делались в НИИ земной коры ЛГУ. Сравнительно недавно мобильный ртутный лидар был использован для картирования геотермальных территорий [23, 24]. Работы показали, что эта техника может быть очень полезной, так как она не только охватывает большие территории, но и измеряет выбросы от отдельных источников [25]. Применение уточненных количественных спектральных характеристик линии ртути 254 нм позволит существенно повысить практическую ценность результатов лазерного зондирования атмосферной ртути.

Авторы благодарят Л.А Конопелько и Ю.Н. Пономарева за полезные дискуссии, стимулировавшие появление настоящей работы.

1. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.: Физматгиз, 1963.
2. Ельшиевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Л.: Физматгиз, 1962.
3. J. Chem. Phys. 1952. Т. 21. С. 1762.
4. Bradley L. // Proc. Roy. Soc. 1961. V. 262. P. 1308.
5. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 324 с.
6. Васильев О., Коткин А., Столяров Д. и др. // Труды Латвийского университета. 1992. Т. 573. С. 105–110.
7. Спектрограф дифракционный ДФС-452. Паспорт Г 34.19.051 ПС. 1976.
8. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. М.: Изд. Моск. ун-та, 1977. 384 с.
9. Мальшев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию. М.: Наука, 1979. 479 с.
10. Оболенский А.А., Доильницын Е.Ф. // ДАН СССР. 1976. Т. 230. N 3. С. 701–704.
11. Кузнецов В.В., Оболенский А.А. // ДАН СССР. 1980. Т. 252. N 2. С. 459–460.
12. Оболенский А.А. Генезис месторождений ртутной рудной формации // Труды ИГГ. Вып. 627. Новосибирск: Наука, 1985.
13. Антшилов А.Б., Капитанов В.А., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 1984.
14. Скудра А., Хуторщиков В. // Труды Латвийского университета. 1992. Т. 573. С. 4–28.
15. Семенов С.В., Якобсон Н.Н. // Вопросы радиоэлектроники. Сер. ОТ. 1968. Вып.6. С. 138–143.

16. *Станков Н.Р.* Получение высокообогащенных изотопов ртути фотохимическим методом: Дис...канд. физ.-мат. наук. М., 1993.
17. *А.с. N 1805356 СССР.* Способ дифференциального абсорбционного изотопного анализа / Ганеев А.А., Шолупов С.Е., Антипов А.Б., Майдунов А.Д, дата регистрации 09.10.92.
18. *Schuller F., Behmenburg W.* Perturbation of spectral lines by atomic interactions // North-Holland Publishing Company – Amsterdam, Physics Reports (Section of Physics Letters). 1974. V. 12. N 4. P. 273–334.
19. *Byer R.L.* // Optical and Quantum Electronics. 1975. V. 7. P. 147–177.
20. *Исследование* аналитических характеристик авиационного атомно-абсорбционного зеемановского анализатора для аэрогеохимической съемки по газовым ореолам ртути. Отчет по х/д N 366/85, N Госрегистрации 01.85.0 043350. Ленинград, НИИ ЗК при ЛГУ.
21. *Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Кашкин Г.В., Мельников Н.Г.* // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 11–12. С. 1630–1635.
22. *Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Мельников Н.Г., Кашкин Г.В., Озерова Н.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. (в печати).
23. *Edner H., Faris G.W., Sunesson A., and Svanberg S.* // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 921–930.
24. *Edner H., Ragnarson P., Svanberg S., Wallinder E., De Liso A., Ferrara A., and Maserti B.E.* // J. Geophys. Res. 1992. V. 97. P. 3779–3786.
25. *Horvat M.* // NATO ASI Series 2: Environment. Global and Regional Mercury Cycles: Sources, and Mass Balances / Ed. by Baeyens W., Ebinghaus R., and Vasiliev O. Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London. 1996.

Институт оптического мониторинга СО РАН, Томск
ГП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
12 февраля 1998 г.

A.B. Antipov, E.Yu. Genina, D.O. Kutsmesov. Spectral Characteristics of 253.7 nm Mercury Line.

Emission and absorption of the 253.652 nm mercury line are widely used in solving many problems of spectroscopy, photochemistry, analytics, magnetometry, as well as in other scientific and engineering fields. Specific physical and chemical mercury features as well as the requirements to measure its microconcentrations (up to background values) resulted in classification of the mercury gas analyzers as separate group of analytical devices. In this paper the line parameters which should be taken into account in applied researches are systematized (these parameters are: line width, collisional broadening and shift, Zeeman splitting, isotopic and superfine structure). The reference data are complemented by results of researches performed by the authors.