



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**

**Promocijas darba
kopsavilkums**

Anda Ābola

**DZĪVSUDRABU UN ARSĒNU
SATUROŠI STAROJUMA AVOTI
UN TO IZMANTOŠANA ATOMU
ABSORBCIJAS SPEKTROSKOPIJAI**

Rīga 2024



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

FIZIKAS, MATEMĀTIKAS UN OPTOMETRIJAS FAKULTĀTE

Anda Ābola

DZĪVSUDRABU UN ARSĒNU SATUROŠI STAROJUMA AVOTI UN TO IZMANTOŠANA ATOMU ABSORBCIJAS SPEKTROSKOPIJAI

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai fizikas un astronomijas zinātnes nozarē
Apakšnozare: lāzeru fizika un spektroskopija

Rīga, 2024

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūtā laika posmā no 2011. gada līdz 2023. gadam.

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds



FLPP
FUNDAMENTĀLO UN
LIETIŠKĀS PĒTĪJUMU
PROJEKTI

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Darbs izstrādāts ar šādu projektu finansiālu atbalstu:

- “LU doktorantūras kapacitātes stiprināšana jaunā doktorantūras modeļa ietvarā” (ESF, Nr. 8.2.2.0/20/1/006, ESF)
- “Dzīvsudraba piesārņojums savvaļas putnos Latvijā: pašreizējais stāvoklis un līdzšinējo pārmaiņu rekonstrukcija” (Nr. lzp-2020/1-0005, LZP)
- “Smago metālu piesārņojuma noteikšana ar spektroskopiskām metodēm” (ESF)
- Global Mercury Observation System (GMOS) (ES 7. ietvarprogramma)
- Atomfizika un medicīniskā fizika; Atomfizika, optiskās tehnoloģijas un medicīniskā fizika (LU ASI)

Darbs sastāv no ievada, 6 nodaļām, secinājumiem, literatūras saraksta un 4 pielikumiem.

Darba raksturs: Disertācija

Darba zinātniskie vadītāji:

Dr. Phys. Atis Skudra, vadošais pētnieks (LU Atomfizikas un spektroskopijas institūts)

Dr. Phys. Gita Rēvalde, profesore (RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte), vadošā pētniece (LU Atomfizikas un spektroskopijas institūts)

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. phys. Andris Jakovičs*, Latvijas Universitāte
- 2) *Dr. habil. phys. Andris Ozols*, Rīgas Tehniskā universitāte
- 3) *Dr. phys. Georges Zissis*, Tulūzas Paula Sabatjē universitāte, Francija

Darba aizstāvēšana notiks LU Fizikas, astronomijas un mehānikas promocijas padomes atklātajā sēdē 2024. gada 26. janvārī, plkst. 15:00, LU Zinātņu mājā, Jelgavas ielā 3.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Raiņa bulvārī 19.

LU Fizikas un astronomijas zinātņu nozares
promocijas padomes priekšsēdētāja:

Dr. phys. Gunta Krūmiņa

promocijas padomes sekretāre:

Sintiņa Siliņa

© Anda Ābola, 2024

© Latvijas Universitāte, 2024

ISBN 978-9934-36-134-0

ISBN 978-9934-36-135-7 (PDF)

Anotācija

Arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta vides piesārņojumam un tā ietekmei uz vides un dzīvo organismu veselību. Atomu absorbcijas spektroskopija ir labi zināma analītiska metode vides piesārņojuma mērīšanai, bet, pieaugot prasībām pēc iespējas noteikt aizvīn zemākas toksisku elementu koncentrācijas, paātrināt mērījumu veikšanu un padarīt iekārtas mobilākas, tiek meklētas iespējas to attīstīt vēl vairāk. Viens no virzieniem, kā to iespējams panākt, ir izgatavojot uzlabotus gaismas avotus. Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūta Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorija nodarbojas ar augstfrekvences bezelektrodu gaismas avotu izgatavošanu un pētīšanu. Lai uzlabotu gaismas avotus un optimizētu to darbību, ir nepieciešams veikt spektroskopiskus pētījumus.

Promocijas darbā pētītas laboratorijā izgatavotās lampas ar arsēna un dzīvsudraba pildījumu. Tika pētīta As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm un Hg 253,7 nm rezonanses spektrālīniju intensitātes atkarība no ierosmes ģenerators jaudas, frekvences un darbināšanas režīma, novērtēta lampu stabilitāte, pašabsorbcija un temperatūra. Arsēna lampās novērota periodiska intensitātes izmaiņa – pašmodulācija, aprēķināts tās periods. Papildus augstfrekvences bezelektrodu lampu starojuma pētījumiem veikts arī to salīdzinājums ar komerciāli pieejamām dobāj katoda lampām.

Rezultātā iegūti šādi galvenie secinājumi: getera pievienošana uzlabo lampu darbību, lampu starojuma fluktuācijas nepārsniedz 2 % robežu, As lampu temperatūra ir apmēram 950 – 1250 K, pašabsorbcijas dēļ optimāla darbināšanas jauda ir apmēram 14 W, pašmodulācija atkarīga no lampu sprieguma, tās periods pie augstākām sprieguma vērtībām samazinās. Tāpat secināts, ka Hg kapilāra lampām vislabākie rezultāti sasniedzami, kad kapilārs novietots horizontāli, sfēriskās Hg lampas ieteicams darbināt E -izlādē, bet As lampas – H -izlādē.

Līdztekus spektroskopiskiem mērījumiem, veikta dzīvsudraba koncentrācijas noteikšana melno stārķu olu čaumalās un fēcēs, kā arī ezeru ūdens paraugos, izmantojot atomu absorbcijas spektrometru ar Zēmana fona korekciju. Kopējais analizēto paraugu skaits pārsniedza 1000 paraugu no vairāk nekā 130 ligzdviētām visā Latvijas teritorijā. Darbā salīdzinātas Hg koncentrācijas olu čaumalās un membrānās, nosakot, ka vidējā koncentrācija čaumalās ir 16 ng/g un membrānās – 202 ng/g, bet koncentrāciju attiecība čaumalām pret membrānām ir apmēram 11 reizes. Analizētas Hg koncentrāciju pieaugušo stārķu un jauno putnu fēcēs atšķirības, kā arī koncentrāciju izmaiņa 2019.–2022. gadu griezumā. Ūdens paraugu mērījumi veikti starplaboratoriju pētījuma ietvaros. Iegūtās Hg koncentrācijas labi saskan ar citu dalībnieku iegūtajiem rezultātiem.

Apzīmējumu saraksts

Darbā biežāk lietotie saīsinājumi:

- AAS – atomu absorbcijas spektrometrija
- ABL – augstfrekvences bezelektrodu lampa
- DKL – dobajā katoda lampa
- UV – ultraviolets

Formulās biežāk sastopamie apzīmējumi un fizikas konstantes:

- A – absorbcijas spēja
- A_{ik} – pārejas varbūtība
- C – koncentrācija
- E_{rot} – enerģija
- I_0 – sākotnējā gaismas intensitāte, arī intensitāte spektrālīnijas centrā
- I_ν – cauri izgājušās gaismas intensitāte
- I_{max} – spektrālīnijas maksimālā intensitāte
- I_{ik} – spektrālīnija, kas veidojas pārejā starp i un k līmeņiem
- i – ierosināts stāvoklis
- K_ν – absorbcijas koeficients
- k – pamatstāvoklis
- N_i, N_k – atomu koncentrācija
- T^{rot} – rotācijas temperatūra
- ν, ν_{ik} – frekvence
- λ, λ_{ik} – viļņa garums
- $h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$ – Planka konstante

Saturs

Anotācija	3
Apzīmējumu saraksts	4
Ievads	6
1. Teorētiskais pārskats	13
1.1. Atomu absorbcijas spektroskopija	13
1.2. Starojums un tā raksturojums	14
1.3. Augstfrekvences bezelektrodu izlādes veidi un ierosme	17
2. Eksperimentālās iekārtas un gaismas avoti	19
2.1. Darbā izmantotie gaismas avoti	19
2.2. Spektrometri	20
2.3. Iekārtas dzīvsudraba koncentrācijas mērīšanai	21
2.4. Ūdens testa paraugi un to sagatavošana mērījumiem	21
2.5. Melno stārķu paraugu apraksts un konteksts	21
3. Arsēnu saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālie mērījumi	23
3.1. Getera ietekmes uz lampu spektriem noteikšana	23
3.2. Arsēna augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālīniju intensitāšu pētījumi	24
3.3. Pašabsorbcija	28
3.4. Starojuma stabilitāte	30
3.5. Pašmodulācija	32
3.6. Temperatūras noteikšana, izmantojot OH radikāļa rotācijas spektra intensitāšu sadalījumu	36
4. Dzīvsudrabu saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālie mērījumi	39
4.1. Hg kapilāra augstfrekvences bezelektrodu lampa	39
4.2. Hg sfēriskā augstfrekvences bezelektrodu lampa	41
5. Augstfrekvences bezelektrodu lampu un dobajā katoda lampu salīdzinājums	44
6. Atomu absorbcijas spektroskopijas izmantošana dzīvsudraba koncentrācijas noteikšanai	46
6.1. Hg koncentrācijas mērījumi melno stārķu olu čaumalās	46
6.2. Hg koncentrācijas mērījumi melno stārķu fēcēs	48
6.3. Hg mērīšana cietās vielās ar ZAAS – apkopojums	50
6.4. Hg koncentrācijas mērījumi ūdenī	52
7. Secinājumi	54
Izmantotā literatūra	56
Pateicības	61

Ievads

Mūsdienās arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta vides piesārņojumam, kā arī arvien labāk tiek izziņāta dažādu toksisku un kaitīgu vielu ietekme gan uz vidi, gan uz dzīvjiem organismiem [1]. Tā rezultātā pieaug nepieciešamība pēc iespējām noteikt toksiskus elementus ļoti zemās koncentrācijās, kas bieži ir tuvas šo elementu fona koncentrācijām vidē [2]. Tādēļ tiek radītas jaunas metodes un iekārtas piesārņojuma mērīšanai, kas ļautu sasniegt vēlamos mērķus.

Atomu absorbcijas spektroskopija ir salīdzinoši sen zināma, bet joprojām populāra analītiskā metode dažādu elementu kvantitatīvai noteikšanai [3, 4]. Tās pirmsākumi meklējami 1950–tajos gados, kad Alans Valšs publicēja rakstu, kurā aprakstīja atomu absorbcijas spektra izmantošanu ķīmisku analīžu veikšanai [5]. Savas augstās jutības dēļ atomu absorbcijas spektroskopija tiek izmantota daudzu standarta metožu pamatā [4], piemēram, EPA 245.1 metodē dzīvsudraba noteikšanai [6].

Darba aktualitāte

Darba aktualitāte saistīta ar arvien pieaugošo vajadzību noteikt ļoti mazas dažādu toksisku elementu koncentrācijas: no dažiem mikrogramiem līdz dažiem nanogramiem uz litru, gramu vai kubikmetru). Pieaugot prasībām attiecībā uz sasniedzamajiem rezultātiem, pieaug arī izaicinājumi, kas jāpārvar izvēlētajām analītiskajām metodēm. To starpā ir tādi uzdevumi, kā koncentrācijas noteikšanas robežas uzlabošana, mērījumu laika saīsināšana, kas ļauj veikt analīzes reālā laikā, un neliels iekārtas izmērs, kas nodrošina portabilitāti [7, 8].

Viens no galvenajiem elementiem, kas nosaka atomu absorbcijas spektrometra jutību un darbības spējas, ir gaismas avots. Parasti kā līnījspektra gaismas avotus atomu absorbcijas spektroskopijā izmanto augstfrekvences bezelektrodu lampas vai dobajā katoda lampas.

Latvijas Universitātes Atomfizikas un spektroskopijas institūta Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorija ir uzkrājusi ievērojamu pieredzi augstfrekvences bezelektrodu gaismas avotu izgatavošanā (piemēram, [9–11]), un aktīvi turpina tās pētīt. Attīstoties tehnoloģijām, ir iespējams izgatavot lampas, kas rada intensīvāku starojumu un ir ilgdzīvojošākas, kā arī uzlabot to formu un spektroskopisko sastāvu un samazināt izmēru [12]. Lai to īstenotu, nepieciešams veikt spektroskopiskus pētījumus, kuros iegūtā informācija tālāk ļautu uzlabot un pielāgot izgatavošanas tehnoloģijas, kā arī optimizēt izgatavoto gaismas avotu darbināšanas nosacījumus. Tā kā gaismas avota izstarotajām spektrālīnijām ir jābūt intensīvām, šaurām, un tās nevar būt pašabsorbētas, tad labākā darbināšanas režīma atrašana ir komplikēts uzdevums, jo mērķis ir atrast labāko parametru kombināciju.

Darbā uzmanība pievērsta dzīvsudraba un arsēnu saturošām augstfrekvences bezelektrodu lampām, jo no šiem elementiem ir problemātiski izgatavot dobajā

katoda lampas [13].

Arsēns (As) un dzīvsudrabs (Hg) ir labi pazīstami kā toksiski elementi. Arsēns atrodas Toksisko vielu un slimību reģistru aģentūras (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) veidotā 2022. gada bīstamo Vielu prioritārā saraksta pirmajā vietā [14]. Šis saraksts apkopo vielas, kas tiek uzskatītas par bīstamām cilvēku veselībai, ņemot vērā to zināmo vai paredzamo toksiskumu un izplatību. Arsēns daudzviet sastopams Zemes garozā un gruntsūdeņos [15], kā arī tas nonāk vidē cilvēku saimnieciskās darbības rezultātā [16]. Toksisku elementu ilgstoša uzņemšana nelielās devās ar pārtiku un ūdeni var radīt hroniskas veselības problēmas, tādēļ ir svarīgi spēt noteikt arī neliela piesārņojuma klātbūtni.

Dzīvsudrabs bīstamo Vielu prioritārajā sarakstā atrodas trešajā vietā [14]. Dzīvsudraba gadījumā vajadzība spēt noteikt fona līmenim (gaisā $0,0015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [17], augsnē $60 \mu\text{g}/\text{kg}$ [18], ūdenī līdz $2 \mu\text{g}/\text{l}$ [19]) tuvas koncentrācijas saistīta ar, pirmkārt, dzīvsudraba metilācijas procesiem, kas galvenokārt notiek ūdens vidēs [20], otrkārt, ar dzīvsudraba bioakumulācijas un biomagnifikācijas procesiem barības ķēdē [21], jo nelielas dzīvsudraba koncentrācijas minēto procesu rezultātā var uzkrāties līdz veselībai bīstamam līmenim [22].

Papildus praktiskam pielietojumam atomu absorbcijas spektroskopijā, kvantu standartos, goniometros un pēdējos gados īpaši aktuālajā dezinfekcijā [23,24], augstfrekvences bezelektrodu gaismas avoti kā zemtemperatūras plazmas avoti izmantojami arī fundamentālu plazmas procesu pētīšanai un plazmas–virsmas mijiedarbības pētījumiem [P9].

Dzīvsudraba kā īpaši kaitīga elementa izplatības novērtēšana Latvijā nav veikta. Vienlaikus atklāts, ka Latvijā aizsargājamo putnu – melno stārķu (*Ciconia nigra*) – asiņš ir daudz dzīvsudraba [25]. Tāpēc darbā veikti arī dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi dabas paraugos – ūdenī un melno stārķu olu čaumalās un fēcēs, izmantojot atomu absorbcijas spektrometru, kurā kā gaismas avots izmantota Hg saturoša kapilāra augstfrekvences bezelektrodu lampa.

Pēdējo trīsdesmit gadu laikā Latvijā ligzdojošo melno stārķu pāru skaits ir ievērojami sarucis [26], tādēļ viens no jautājumiem saistībā ar dzīvsudraba mērījumiem melnajos stārķos ir, vai dzīvsudraba koncentrācija stārķos varētu ietekmēt to reproduktīvo sekmību. Dzīvsudrabs ir labi zināms neirotoksīns. Ja putni uzņem lielus daudzumus dzīvsudraba, tiem var sākties dažādas veselības problēmas, kā arī rasties reproduktīvas problēmas un, pie īpaši augstām dzīvsudraba koncentrācijām, var iestāties nāve [27]. Melno stārķu ēdienkarte galvenokārt sastāv no zivīm [28], tādēļ tie ir pakļauti lielākam dzīvsudraba uzņemšanas riskam [29]. Olu čaumalas un fēces mērījumiem izvēlētas to pieejamības dēļ – to ievākšana ir neinvazīva, kā arī ar minimālu ietekmi uz putniem, jo putni netiek traucēti [P1]. Šie ir svarīgi nosacījumi analizējamo bioloģisko paraugu izvēlē, jo īpaši, ja pētāmā suga ir aizsargājama, kā melnie stārķi Latvijā [26].

Vienlaikus dzīvsudraba koncentrācijas mērījumos iegūtie dati, sasaistot tos ar ģeogrāfiskajiem un ģeoloģiskajiem datiem, nākotnē ļaus kartēt dzīvsudraba

piesārņojumu Latvijas teritorijā.

Promocijas darbs sastāv no ievada, 6 nodaļām un secinājumiem, 4 pielikumiem un literatūras saraksta. Tajā ir 68 attēli un 9 tabulas.

Ar promocijas darba tēmu saistītas 11 publikācijas zinātniskos žurnālos un starptautisko konferenču rakstu krājumos un 18 starptautisko konferenču tēzes.

Darba novitāte

- Pētītas As tālā UV reģiona spektrālīnijas (189 nm, 194 nm, 197 nm) un to profili augstfrekvences izlādē.
- Pētīta As un Hg augstfrekvences bezelektrodu lampu stabilitāte laikā, iegūti dati par fluktuācijām lampas stabilās darbības laikā.
- Pirmo reizi pētīts pašmodulācijas režīms arsēna lampās, novērtēta lampu izgatavošanas tehnoloģijas ietekme uz pašmodulācijas režīma rašanos, aprēķināts pašmodulācijas periods, parādīta pašmodulācijas un līniju kontūru izmaiņu saistība.
- Pirmo reizi noteikta gāzes temperatūra As saturošās ABL, izmantojot OH rotācijas joslas spektrus.
- Darba ietvaros pirmo reizi noteikta Hg koncentrācija aizsargājamo Latvijā ligzdojošu melno stārķu olu čaumalās un membrānās, salīdzināts Hg līmenis čaumalās un membrānās, novērtēta Hg koncentrācijas korelācija čaumalās un membrānās. Pētījumā izmantoti paraugi, kas 20 gadu garumā ievākti no stārķu ligzdvietām visā Latvijas teritorijā.
- Darba ietvaros pirmo reizi noteikta Hg koncentrācija Latvijā ligzdojošu un izšķīlušos melno stārķu fēcēs, kā arī veikts Hg koncentrāciju salīdzinājums pieaugošo putnu un cāļu fēcēs laika periodam no 2019. līdz 2022. gadam.

Darba mērķi

1. Veikt arsēnu un dzīvsudrabu saturošo gaismas avotu pētījumus ar mērķi optimizēt to darbību izmantošanai atomu absorbcijas spektrometros. Pētāmie gaismas avoti izgatavoti LU ASI Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorijā.
2. Izstrādāt metodoloģiju Hg koncentrācijas mērījumu veikšanai bioloģiskos paraugos, izmantojot Zēmana atomu absorbcijas spektrometru ar kapilāru Hg gaismas avotu. Aprobēt izstrādāto metodoloģiju, veicot mērījumus melno stārķu olu čaumalās un fēcēs un ūdens paraugos.

Darba uzdevumi

1. Veikt LU ASI Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorijā izgatavoto arsēnu un dzīvsudrabu saturošu augstfrekvences bezelektrodu gaismas avotu UV spektrālīniju intensitātes mērījumus atkarībā no darbināšanas un izgatavošanas apstākļiem.
2. Izpētīt As un Hg augstfrekvences bezelektrodu lampu stabilitāti laikā, iegūt datus par fluktuācijām lampu stabilās darbības laikā.

3. Salīdzināt ierosmes ģeneratoru ietekmi uz As augstfrekvences bezelektro-
du lampu starojumu.
4. Noteikt gāzes temperatūru vairākās As saturošās augstfrekvences bezelek-
trodu lampās, izmantojot OH rotācijas joslu.
5. Pētīt Hg kapilārās lampas kapilāra darbināšanas pozīcijas ietekmi uz lam-
pas starojumu.
6. Pētīt Hg augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālīnijas $E-$ un $H-$
izlādēs.
7. Salīdzināt As un Hg saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu un dobajā
katoda lampu spektrus.
8. Izstrādāt metodiku un veikt dzīvsudraba koncentrācijas testa mērījumus
aizsargājamo melno stārķu olu čaumalās, membrānās un fēcēs.
9. Izstrādāt metodiku un veikt dzīvsudraba koncentrācijas testa mērījumus
ūdens paraugos.

Tēzes

1. No arsēna tālā UV spektra trim rezonanses spektrālīnijām 189,0 nm,
193,8 nm un 197,3 nm piemērotākā izmantošanai atomu absorbcijas spek-
troskopijā ir 197,3 nm spektrālīnija.
2. Getera pievienošana uzlabo arsēna augstfrekvences bezelektrodu lampu
darbības parametrus, paaugstinot spektrālīniju intensitāti un uzlabojot sta-
bilitāti, kā arī novēršot pašmodulāciju.
3. Dzīvsudraba kapilārās lampas ieteicams darbināt ar kapilāra novietojumu
horizontāli, savukārt sfērisko Hg lampu darbināšanai izvēlama $E-$ izlāde,
lai novērstu spektrālīniju pašabsorbciju.
4. Zēmana atomu absorbcijas spektrometrs ar Hg kapilāro gaismas avotu ir
piemērota metode dzīvsudraba koncentrācijas noteikšanai dabas paraugos.
Izmantojot pirolītisko atomizāciju iespējams mērīt paraugus, kuros svarī-
gi noteikt fona līmenim tuvas Hg koncentrācijas, piemēram, aizsargājamu
putnu olu čaumalas.

Galvenās metodes

1. Spektroskopiska datu reģistrācija – gaismas avotu spektru iegūšana, izman-
tojot dažādas izšķirtspējas spektrometrus.
2. Spektroskopisko datu apstrāde un analīze – tādu darbību veikšana, kā integ-
rēšana, aproksimēšana, fitēšana, vidējošana utml.
3. Atomu absorbcijas spektroskopija ar Zēmana fona korekciju – analītiska
metode Hg koncentrācijas noteikšanai.
4. Aukstā tvaika metode – Hg savienojumu atomizācija, izmantojot noteiktu
ķīmisku vielu kopumu.
5. Pirolītiskā atomizācija – Hg savienojumu atomizācija, izmantojot pirolītis-
ko krāsni.

Publikāciju un konferenču tēžu saraksts

Ar darba tēmu saistītās publikācijas:

- [P1] A. Abola, A. Rimsa, R. Veilande, M. Strazds, G. Revalde. Data correlation of mercury in eggshells and eggshell membranes of wild birds. *Engineering for Rural Development* (2023), Article N° TF071. DOI: 10.22616/ER-Dev.2023.22.TF071
- [P2] N. Zorina, A. Abola, A. Skudra, G. Revalde. Study of arsenic resonance spectral lines in far UV region from a HFEDL for usage in Zeeman absorption spectroscopy. *IOP conference series: Journal of Physics* Vol. 2439 (2023) Article N°012013. DOI:10.1088/1742-6596/2439/1/012013
- [P3] A. Abola, Z. Brike, G. Revalde, R. Veilande, K. Rancane, A. Skudra, M. Strazds. Determination of Hg in Biological Samples of Black Storks by Zeeman Atomic Absorption Spectrometry. *Imaging and Applied Optics Congress 2022, Technical Digest Series* (Optica Publishing Group, 2022), paper JW2A.20. DOI:10.1364/3D.2022.JW2A.20
- [P4] A. Abola, M. Strazds, Z. Gavare, R. Veilande. Assessing mercury pollution using black stork eggshells. *Proceedings of the 13th International Scientific and Practical Conference Environment. Technology. Resources*, Vol. 1 (2021), p. 12 – 16. DOI:10.17770/etr2021vol1.6528
- [P5] N. Zorina, A. Skudra, G. Revalde, A. Abola. Study of As and Tl high-frequency electrodeless lamps for Zeeman absorption spectroscopy, *Proceedings of SPIE*, Vol. 11585, *Biophotonics–Riga 2020*, Article N°115850B (2020); DOI:10.1117/12.2580856
- [P6] N. Zorina, A. Skudra, G. Revalde, A. Abola. Studies of Thallium Line Spectra in Thallium - Mercury Discharge. *IOP Conference Series: Journal of Physics* Vol.1289, N° 1 (2019). Article N° 012044. DOI:10.1088/1742-6596/1289/1/012044
- [P7] E. Bogans, J. Skudra, A. Svagere, Z. Gavare. Analysis of Mercury Pollution in Air in Urban Area of Riga Using Atomic Absorption Spectrometry. W. Leal Filho, A. Ūbelis, D. Bērziņa (eds), *Sustainable Development, Knowledge Society and Smart Future Manufacturing Technologies*. *World Sustainability Series*. Springer, Cham. (2015), p. 219 – 228. DOI:10.1007/978-3-319-14883-0_15
- [P8] Z. Gavare, A. Svagere, R. Zvejnieks, A. Skudra. The investigation of different discharge modes in high frequency argon-zinc discharge. *Romanian Journal of Physics*, Vol. 59, N° 5 – 6 (2014), p. 561 – 569
- [P9] E. Gavars, A. Svagere, A. Skudra, N. Zorina, R. Poplausks. Measurements of SiO₂ glass surface parameters by methods of microscopy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol.38, N° 1 (2012), Article N° 012043. DOI:10.1088/1757-899X/38/1/012043
- [P10] E. Bogans, Z. Gavare, A. Svagere, R. Poikane, J. Skudra. Mercury Pollution Exploration in Latvia with High-Sensitivity Zeeman Atomic Absorption

- Spectrometry. Environmental and Climate Technologies, Vol. 7 (2012), p. 39 – 45. DOI:10.2478/v10145-011-0026-y
- [P11] Z. Gavare, A. Svagere, M. Zinge, G. Revalde, V. Fyodorov. Determination of gas temperature of high-frequency low-temperature electrodeless plasma using molecular spectra of hydrogen and hydroxyl-radical. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 113, N° 13 (2012), p. 1676 – 1682. DOI:10.1016/j.jqsrt.2012.04.022

Darbā iekļautie rezultāti prezentēti konferencēs:

- [K1] A. Abola, A. Rimša, Z. Briķe, R. Veilande, G. Revalde. Zeeman AAS – a means to assess mercury pollution in the environment through artefacts of wild birds. XXXVth International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Egmond aan Zee, Netherlands, July 9 – 14 (2023), p. 259
- [K2] A. Abola, G. Revalde. Self-modulation in arsenic high-frequency electrodeless lamps. XXXVth International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Egmond aan Zee, Netherlands, July 9 – 14 (2023), p. 295
- [K3] G. Revalde, A. Abola, N.Zorina, A.Skudra. Investigation of radiation of Hg 198 isotope lamp. XXXVth International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Egmond aan Zee, Netherlands, July 9 – 14 (2023), p. 246
- [K4] A. Abola, Z. Briķe, G. Revalde, R. Veilande, A. Rimša, M. Strazds. Use of Zeeman AAS for mercury determination in black storks. European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Ljubljana, Slovenia, January 29th – February 3rd (2023), p. 203
- [K5] A. Abola, G. Revalde, A. Skudra, N. Zorina. Stability of low temperature plasma radiation in high frequency electrodeless light sources. European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Ljubljana, Slovenia, January 29th – February 3rd (2023), p. 137
- [K6] A. Ābola, M. Strazds, Z. Briķe, R. Veilande, K. Rancāne. Analysis of mercury concentration measurements in the faeces of black storks. 15th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, virtual, July 24 – 29 (2022), ID59
- [K7] G. Rēvalde, A. Ābola, N. Denisova, R. Veilande. The Role of the Operating Position of Mercury Capillary Light Sources. 14th European Conference on Atoms Molecules and Photons, Vilnius, Lithuania, June 27th – July 1st (2022), p. 280
- [K8] K. Rancāne, A. Ābola, G. Rēvalde. Spectral measurements of mercury containing high frequency electrodeless lamps. 18th International Young Scientist Conference Developments in Optics and Communications 2022, virtual (Riga, Latvia) April 21–22 (2022), p.51
- [K9] K. Rancāne, A. Ābola. A Comparison of the spectral properties in the UV region of arsenic high frequency electrodeless lamps and hollow cathode lamps. 65th International Conference for Students of Physics and Natural

Sciences Open Readings 2022, virtual (Vilnius, Lithuania), March 15 – 18 (2022), p. 194

- [K10] Z. Brike, R. Veilande, M. Strazds, K. Rancane, A. Abola, A. Skudra. Mercury concentration in the faeces of black storks. 22nd International Scientific Conference EcoBalt2021, Riga, Latvia, October 21–23(2021), p.35
- [K11] A. Abola, E. Bogans, A. Skudra, Z. Gavare, M. Strazds. Survey of total mercury concentration levels in eggshells of black storks. 14th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Krakow, Poland, September 8 – 13 (2019), p. 232
- [K12] A. Skudra, N. Zorina, A. Abola, G. Revalde. Study of As spectrallines for discharge diagnostic purpose. 46th EPS Conference on Plasma Physics, Milan, Italy, July 8 – 12 (2019), P5.3002.
- [K13] A. Ābola, Z. Gavare, E. Bogans, M. Strazds. Determination of total Mercury concentration in eggshells of Black Storks. International Conference Ecobalt 2018, Vilnius, Lithuania, October 25 – 27 (2018) p. 36
- [K14] A. Ābola. Spectral comparison of As and Hg containing high frequency electrodeless lamps and hollow cathode lamps. 14th International Young Scientist conference Developments in Optics and Communications 2018, Riga, Latvia, April 12–13 (2018), p.46.
- [K15] A. Ābola, Z. Gavare, E. Bogans, M. Strazds. Studies of mercury levels in black storks and their habitat. 19th International Scientific Conference Ecobalt 2014, Riga, Latvia, October 8 – 10 (2014) p. 10
- [K16] A. Svagere, Z. Gavare, J. Skudra, M. Zinge. Intensity changes in time of high–frequency electrodeless discharge lamps containing heavy metals. 5th International Workshop on Plasma Spectroscopy, Giens, France, May 13 – 16 (2012), p. 42
- [K17] Z. Gavare, A. Svagere, J. Skudra, V. Fyodorov. Studies of self–modulation phenomena in high–frequency electrodeless lamps. In abstracts of 5th International Workshop on Plasma Spectroscopy, Giens, France, May 13 – 16 (2012), p. 31
- [K18] A. Švāgere, J. Skudra. Intensity stability measurements of high–frequency electrodeless discharge lamps. 55th scientific conference for young students of physics and natural sciences Open Readings 2012, Vilnius, Lithuania, March 28 – 31 (2012), p. 49

1. Teorētiskais pārskats

1.1. Atomu absorbcijas spektroskopija

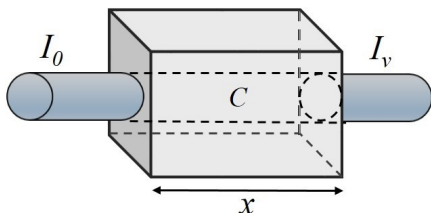
Atomu absorbcijas spektroskopija (AAS) ir viena no pirmajām komerciāli attīstītajām analītiskajām metodēm ķīmisko elementu koncentrāciju mērīšanai. Atomu absorbcijas spektrometra darbības pamatā ir Bēra–Lamberta likums par gaismas absorbciju.

1.1.1. Metodes pamatprincipi

Kad paralēli orientēta starojuma plūsma ar intensitāti I_0 iziet cauri ķīvetei ar garumu x (1.1. attēlā), kas satur nosakāmā elementa atomus, cauri izgājušā starojuma intensitāti I_ν apraksta izteiksme [30]:

$$I_\nu = I_0 e^{-K_\nu x}, \quad (1.1)$$

kur I_0 – sākotnējā gaismas intensitāte, I_ν – gaismas intensitāte pēc starojuma iziešanas cauri videi ar lineāro izmēru x , K_ν – vides absorbcijas koeficients.



1.1. att. Atomu absorbcijas ķīvete ar garumu x . I_0 ir krītošā starojuma intensitāte, I_ν ir cauri izgājušā starojuma intensitāte. Ķīvetē atrodas elements ar koncentrāciju C .

Izmantojot starojuma intensitātes I izmaiņas, ar Lamberta–Bēra likuma palīdzību iespējams aprēķināt ķīvetē esošā elementa koncentrāciju [30]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = K_\nu x C, \quad (1.2)$$

kur A ir absorbcijas spēja, K_ν ir absorbcijas koeficients, kas konkrētajā sistēmā ir konstants, x ir ķīvetes garums, C ir elementa koncentrācija ķīvetē.

1.2. izteiksme paredz, ka absorbcijas spēja un koncentrācija ir lineāri saistītas ar noteikumu, ja K_ν un x paliek konstanti. Tāpēc svarīgi ņemt vērā, ka mērījumiem izmantotās spektrālīnijas pusplatūmam ir jābūt šaurākam par absorbcijas profila pusplatūmu. Pretējā gadījumā starp koncentrāciju un absorbcijas spēju vairs nebūs lineāra sakarība, jo absorbcijas koeficienta K_ν vērtība būs atkarīga no frekvences [30].

Veicot praktiskus mērījumus, sistēma vienmēr tiek kalibrēta, izmantojot izvēlētajam elementam un mēramajam paraugam atbilstošu sertificētu references materiālu ar zināmu koncentrāciju. Ar tā palīdzību tiek noteikta koncentrācijas un intensitātes izmaiņu saistība konkrētajos apstākļos.

1.1.2. Gaismas avoti atomu absorbcijas spektroskopijā

Atomu absorbcijas spektroskopijā galvenokārt izmanto līnījspektra gaismas avotus. Lai līnījspektra gaismas avots atbilstu prasībām, kas nepieciešamas AAS, tam ir nepieciešamas noteiktas īpašības [13, 31]:

- 1) šauras un intensīvas spektrālīnijas;
- 2) rezonanses līnijām ir maza reabsorbija un tās nav pašapgrieztas;
- 3) nepieciešamās līnijas nepārklājas ar citām spektrālīnijām, kā arī to tuvumā nav citas, traucējošas, līnijas;
- 4) starojumam jābūt laikā stabilam;
- 5) vēlams, lai gaismas avots būtu mehāniski izturīgs, ātri iedarbināms optimālajam režīmam un ar ilgu dzīves laiku.

Papildus šiem nosacījumiem ir noderīgi, ja gaismas avots un tā darbināšanai nepieciešamie elementi ir neliela izmēra un viegli, jo tas ļauj izgatavot nelielas un portablas iekārtas [13, 32].

Šobrīd šim aprakstam vislabāk atbilst trīs veidu gaismas avoti – dobajā katoda lampas (DKL), augstfrekvences bezelektrodu lampas (ABL) un lāzeri. Gaismas avota izvēli ietekmē pētāmais elements un darba mērķi.

1.2. Starojums un tā raksturojums

Emisijas spektrālīnijas intensitāti nosaka atomu koncentrācija ierosinātā stāvoklī i un pārejas varbūtība uz zemāku enerģijas līmeni k , un to apraksta ar Einšteina formulu [9]:

$$I_{ik} = A_{ik}N_{ik}h\nu_{ik} = A_{ik}N_kN_ih\nu_{ik} \int_0^\infty v(\nu)\sigma_{ki}(\nu)\nu^2 d\nu, \quad (1.3)$$

kur N_i – atomu koncentrācija ierosinātā stāvoklī i , A_{ik} – pārejas varbūtība no stāvokļa i uz k , N_k – atomu koncentrācija pamatstāvoklī k , h – Planka konstante, ν_{ik} – pārejas frekvence, σ_{ki} – atomu ierosmes šķērsgriezums, $v(\nu)$ – elektronu ātrumu sadalījuma funkcija.

1.2.1. Spektrālīniju profili

Spektrālīniju kontūri ir nozīmīgs informācijas avots plazmas diagnostikā, jo to formu nosaka dažādi plazmā notiekošie procesi [33]. Šo procesu rezultātā notiek arī spektrālīniju paplašināšanās. Augstfrekvences bezelektrodu lampās dominē Doplera un Lorenca paplašinājumi [34].

Aparatūras funkcija

Līņu profilu formu ietekmē arī spektru reģistrēšanai izmantotā aparatūra (spektrometrs), kuras ietekmi apraksta ar aparatūras funkciju.

Augstas temperatūras un blīvās plazmās aparatūras funkcijas platums ir daudz mazāks nekā spektrālīniju platums, tādēļ to var neņemt vērā. Savukārt, zemas temperatūras plazmā, kāda sastopama ABL, aparatūras funkcijas platums ir sa-

līdzināms ar līnijas eksperimentālā profila platumu. Tādēļ, lai novērtētu līnijas patieso formu un platumu, nepieciešams atdalīt aparātūras funkciju [35].

Izmērītais spektrālīnijas profils $f(x)$ ir aparāta funkcijas kontūra $f'(x)$ un reālā līnijas kontūra $f''(x)$ kompozīcija, un to var aprakstīt ar šādu izteiksmi [33]:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f''(x-y)f'(y)dy + \zeta(x), \quad (1.4)$$

kur $\zeta(x)$ – funkcija, kas apraksta gadījuma kļūdas.

Lai noteiktu spektrālīnijas reālo profilu $f''(x)$, nepieciešams risināt apgriezto uzdevumu. Apgrieztā uzdevuma risināšana ar Tihonova metodi aprakstīta, piemēram, [35] un [36]. Izmantojot Tihonova regularizācijas algoritmu, sākotnējā izteiksme 1.4. pārveidojas par funkcionālu minimizācijas uzdevumu. Un tādā gadījumā spektrālīnijas reālā profila aprēķināšanai meklē minimumu šādam funkcionālim [35]:

$$M_\alpha[y, \tilde{f}] = \left\| \tilde{A}y - \tilde{f} \right\|_F^2 + \alpha\Omega[y], \quad (1.5)$$

kur $\alpha > 0$ regularizācijas parametrs, $\left\| \tilde{A}y - \tilde{f} \right\|_F^2$ – skaitlis, kas raksturo nesakritību, Ω – stabilizējošais funkcionālis.

1.2.2. Reabsorbcija un pašapgriešanās

Spektrālīniju formai ir liela nozīme, jo, palielinoties līniju platumam, mainās absorbcijas šķērsriezums un attiecīgi atomu absorbcijas metodes jutība.

Zema spiediena plazmā viens no galvenajiem līnijas formu ietekmējošiem faktoriem ir pašabsorbcija, jo tās rezultātā līnijas kļūst platākas [34].

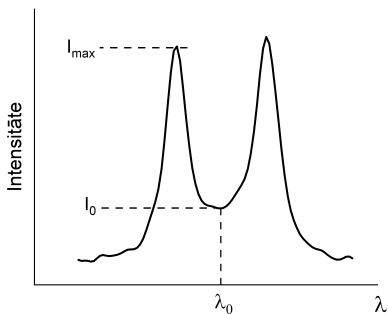
Pirms rezonanses starojums var izkļūt no gaismas avota, tam noteiktu ceļa daļu jāpārvietojas avota iekšienē. Šī ceļa veikšanas laikā pastāv varbūtība, ka pamatstāvoklī esošie atomi var absorbēt starojumu, tādējādi, emitētais starojums var tikt vairāk vai mazāk vājināts. Pašabsorbcijas process ir ļoti atkarīgs no metāla atomu sadalījuma pamata un ierosinātos stāvokļos [9]. Pašabsorbcija ietekmē līnijas formu, paplašinājumu un intensitāti.

Pašabsorbciju var raksturot ar pašabsorbcijas koeficientu I_{max}/I_0 , kas izteikts kā spektrālīnijas maksimālās intensitātes I_{max} attiecība pret intensitāti spektrālīnijas centrā I_0 . Schematiski spektrālīnijas kontūrā atzīmētas attiecīgās intensitātes redzamas 1.2. attēlā.

1.2.3. Plazmas temperatūras noteikšana, izmantojot Bolcmaņa sadalījumu pa rotācijas līmeņiem

Svarīgs parametrs plazmas diagnostikā un praktiskā izmantošanā ir tās temperatūra [37]. Plazmā notiekošo procesu aprakstam izšķir vairākas temperatūras – kinētisko (elektronu, jonu un atomu), ierosmes, jonizācijas un rotācijas tempe-

1.2. att. Pašabsorbētas spektrālīnijas piemērs ar atzīmētām pašabsorbācijas koeficienta I_{max}/I_0 noteikšanai izmantotajām intensitāšu I_{max} un I_0 vērtībām.



ratūru [38]. Atomu kinētisko temperatūru bieži sauc par gāzes temperatūru, un pieņem, ka tā ir vienāda ar rotācijas temperatūru [37].

Populāra metode temperatūras noteikšanai plazmās ir viena elementa rotācijas vai svārtību līmeņu sērijas, kas pakļaujas Bolcmaņa sadalījumam, izmantotšana [37, 39]. Šādā gadījumā nepieciešams, lai izpildās vairāki nosacījumi – plazmai jābūt lokālā termodinamiskā līdzsvarā, izmantotajām spektrālīnijām jābūt optiski šaurām, un tās nedrīkst būt pašabsorbētas [40].

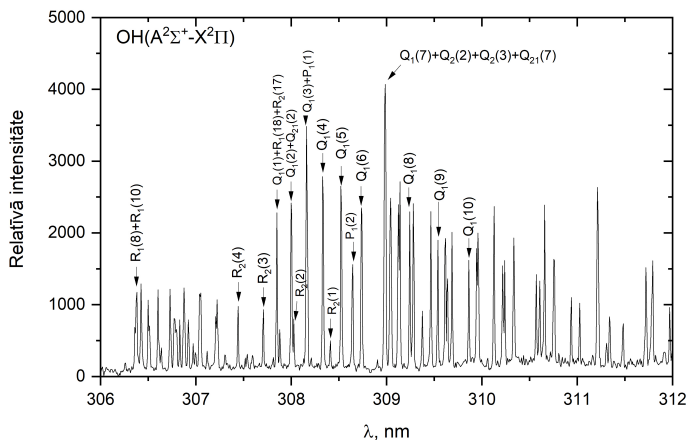
Ar šo metodi var noteikt temperatūru, piemēram, no OH radikāļa t.s. Meineļa pārejas ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi; \nu' = \nu'' = 0$) – rotācijas joslas pie 306,4 nm. Ir izpētīts, ka OH radikālis plazmā veidojas jau pie ļoti nelielām ūdeņraža koncentrācijām [39]. Tādos gaismas avotos kā augstfrekvences bezelektrodu lampas OH radikāļa klātbūtne saistīta ar lampu sienu veidojošā kvarca sastāvā esošo skābekli un ūdeņradi, kas lampā nonāk izgatavošanas procesā [41].

OH radikāļa gadījumā rotācijas temperatūru var noteikt, izmantojot šādu izteiksmi [38, 42]:

$$\lg\left(\frac{I_{ik}\lambda_{ik}}{A_{ik}}\right) = \lg(C) - \frac{0,625E_{rot}}{T^{rot}}, \quad (1.6)$$

kur λ_{ik} – spektrālīnijas viļņa garums, I_{ik} – spektrālīnijas intensitāte, A_{ik} – pārejas varbūtība, E_{rot} – augšējā līmeņa enerģija [cm^{-1}], T^{rot} – temperatūra, C – konstante. $\frac{I_{ik}\lambda_{ik}}{A_{ik}}$ sauc par reducēto intensitāti. Tās logaritmu var grafiski attēlot atkarībā no enerģijas E_{rot} , iegūstot punktus, kurus, Bolcmaņa sadalījuma gadījumā, var aproksimēt ar taisni. No šīs taisnes slīpuma koeficienta iespējams izrēķināt temperatūru T .

OH radikāļa ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) molekulārās rotācijas joslas spektrs pie 306,4 nm ar daļēji atšifrētām P, Q un R zaru spektrālīnijām redzams 1.3. attēlā.



1.3. att. OH radikāļa ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) spektrālā josla pie 306,4 nm (adaptēts no P11).

Temperatūras aprēķinam no OH radikāļa (A–X) rotācijas joslas (0–0) Q_1 zara nepieciešamie dati uzskaitīti 1.1. tabulā.

1.1. tabula.

OH radikāļa (A–X) rotācijas joslas (0–0) temperatūras noteikšanai izmantojamo spektrālīniju pārejas parametri [43, 44].

Spektrālīnija	λ , nm	E , cm^{-1}	A , 10^8 s^{-1}
$Q_1(4)$	308,328	32779	33,7
$Q_1(5)$	308,517	32948	42,2
$Q_1(6)$	308,734	33150	50,6
$Q_1(8)$	309,239	33652	67,5
$Q_1(9)$	309,534	33952	75,8
$Q_1(10)$	309,859	34283	84,1

1.3. Augstfrekvences bezelektrodu izlādes veidi un ierosme

1.3.1. Bezelektrodu izlādes ierosme

Bezelektrodu izlādes ierosme notiek ar ārējo elektrodu palīdzību. Atkarībā no ierosmes shēmas var iegūt induktīvi vai kapacitatīvi saistītu izlādi [34]. Augstfrekvences bezelektrodu izlādi iegūst, ierosinot ar 24 – 2450 MHz frekvenci [13]. Lai uzsāktu ierosmi, avots tiek ievietots augstfrekvences ģeneratora spolē, kas rada mainīgu elektromagnētisko lauku. Elektriskajam laukam gāzē pārsniedzot noteiktu vērtību, elektroni ir ieguvuši pietiekami lielu enerģiju, kas ir pietiekama atomu jonizācijai un ierosmei. Tā rezultātā lampā sākas izlāde. Sākumā ierosme notiek un izlāde novērojama inertajā gāzē.

Augstfrekvences bezelektrodu lampās esošā plazma ir zemas temperatūras, daļēji jonizēta un atrodas lokālā termodinamiskā līdzsvarā.

1.3.2. Bezelektrodu izlādes veidi

Ir zināmi vismaz divi bezelektrodu izlādes veidi: E -izlāde, saukta arī par priekšizlādi un H -izlāde jeb riņķveida izlāde.

E -izlāde ierosinās elektriskajā laukā, un to nodrošina potenciāls lauks ar intensitāti $\vec{E}_p = -grad\varphi$. Savukārt H -izlāde ierosinās magnētiskajā laukā, un to uztur virpuļveida elektriskais lauks, kura intensitāte $\vec{E}_v = -\frac{\delta\vec{A}}{\delta t}$ [31,45]. Reālā izlādē abi elektriskie lauki pastāv vienlaicīgi un rezultējošo elektrisko lauku apraksta vienādojums

$$\vec{E} = -grad\varphi - \frac{\delta\vec{A}}{\delta t}, \quad (1.7)$$

kur \vec{A} – lauka vektorpotenciāls, φ – skalārs potenciāls. Parasti $|grad\varphi| > \left|\frac{\delta\vec{A}}{\delta t}\right|$, tādēļ sākumā iedegas E -izlāde, bet, palielinoties elektronu koncentrācijai (līdz pat $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$), novēro H -izlādes aizdegšanos [45].

1.3.3. Pašmodulācija

Daļā gaismas avotu, tajos notiekošo procesu dēļ, pieaugot pieliktajai ierosmes ģenerators jaudai, starojums pāriet pašmodulācijas režīmā – tā intensitāte laikā periodiski mainās – pieaug un samazinās. Pašmodulācijas procesu var iedalīt divās fāzēs: minimuma fāzē un maksimuma fāzē.

Maksimuma fāzē gaismas avots ir spožs, tās laikā notiek augstas intensitātes riņķveida izlāde. Fāzes beigās iezīmē straujš intensitātes kritums, ko var skaidrot ar brīvo elektronu enerģijas izmaiņām. Pieaugot gāzes temperatūrai, palielinās lampā esošo elementu tvaiku spiedienu. Tā rezultātā arvien biežāk notiek elektronu sadursmes ar šo elementu atomiem, tos ierosinot un jonizējot, līdz kādā brīdī elektroni vairs nespēj uzkrāt pietiekami daudz enerģijas, lai šos procesus turpinātu. Tā rezultātā notiek starojuma emisijas intensitātes krišanās, un sākas minimuma fāze [45,46].

Minimuma fāzi raksturo zemas intensitātes darba elementa un bufergāzes starojums. Viena no teorijām ir tāda, ka tās laikā starojums pāriet E -izlādē [45]. Plazmai atdziestot, daļiņu koncentrācija lampas tilpumā samazinās. Tādēļ elektroni ar tām mazāk mijiedarbojas un spēj iegūt pietiekamu pātrinājumu, lai ierosmes process atsāktos. Novērojama pakāpeniska pāreja maksimuma fāzē.

Pašmodulācijas laikā intensitātes svārstības ir periodiskas, tādēļ iespējams aprēķināt pašmodulācijas periodu T :

$$T = \frac{t}{n}, \quad (1.8)$$

kur n ir pilno pašmodulācijas ciklu skaits mērījumu laikā un t ir pilno ciklu mērījumu laiks.

Darbā apskatīta pašmodulācija As ABL, bet to var novērot arī ABL ar tādiem pildījumiem kā TlI_2 [41], BiI_3 [46] un $[\text{K17}]$, SnCl_2 [K17], Se [K18].

2. Eksperimentālās iekārtas un gaismas avoti

2.1. Darbā izmantotie gaismas avoti

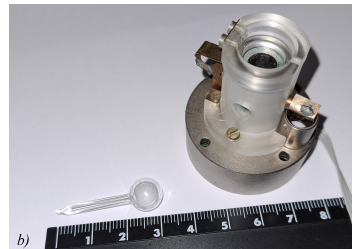
Darbā tika pētītas sfēriskas formas arsēnu saturošas augstfrekvences bez-elektrodu lampas. Lampas izgatavotas no kvarca stikla, to sfēriskās daļas diametrs ir 10 mm (2.1. a) attēlā). Lampām ir neliels, pāris milimetrus garš kapilārs. Darba elements ir arsēns, kā bufergāze izmantots argons ar spiedienu aptuveni 3 tori. Starojuma ierosināšanai lampu ievieto spolē, ierosme notiek lampas balonā.

As lampas var izgatavot ar papildus ievietotu geteru vai bez tā. Geters ir materiāls, kuru ievieto lampā ar mērķi piesaistīt dažādus tajā esošos nevēlamus piemaisījumus, kas rodas lampu izgatavošanas procesā. Viens no tā ievietošanas mērķiem ir lampu starojuma stabilitātes uzlabošana [47].

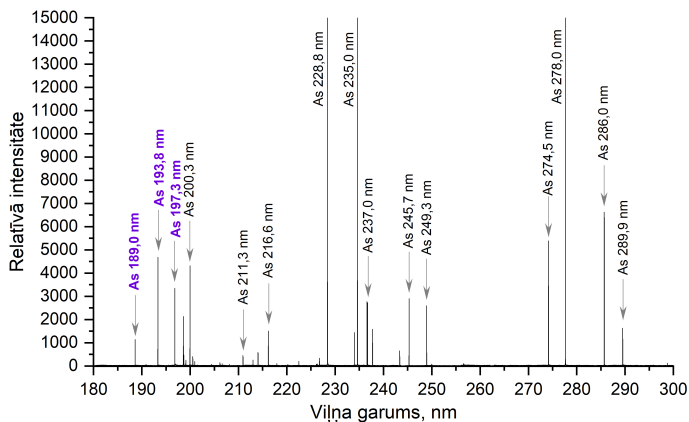
Arsēna lampas spektrs relatīvās vienībās UV rajonā no 180 nm līdz 300 nm redzams 2.2. attēlā. Spektrā izceltas trīs As rezonanses līnijas, kas ir interesantas absorbcijas pētījumiem – 189,0 nm (pāreja $^4P_{5/2} \rightarrow ^4S_{3/2}^o$), 193,8 nm (pāreja $^4P_{3/2} \rightarrow ^4S_{3/2}^o$) un 197,3 nm (pāreja $^4P_{1/2} \rightarrow ^4S_{3/2}^o$) [48].

Darbā apskatītas divu formu dzīvsudraba ABL. Sfēriskā Hg lampa ir līdzīga iepriekš aprakstītajai As ABL. Kapilārā Hg lampa (2.1. b) attēlā) veidota no aptuveni 20 mm gara cilindra ar iekšējo diametru 1 mm, kuram vienā galā ir sfērisks balons ar diametru 10 mm. Kā bufergāze tika izmantots argons vai ksenons, to spiediens aptuveni 2 – 3 tori. Šajā gadījumā lampu darbina, izmantojot kapacitīvīti saistītus ārējos elektrodus. Pieliktā augstfrekvences elektromagnētiskā lauka frekvence aptuveni ir 300 MHz, darbināšanas jauda ir apmēram 3 – 9 V. Ierosme notiek lampas kapilārā.

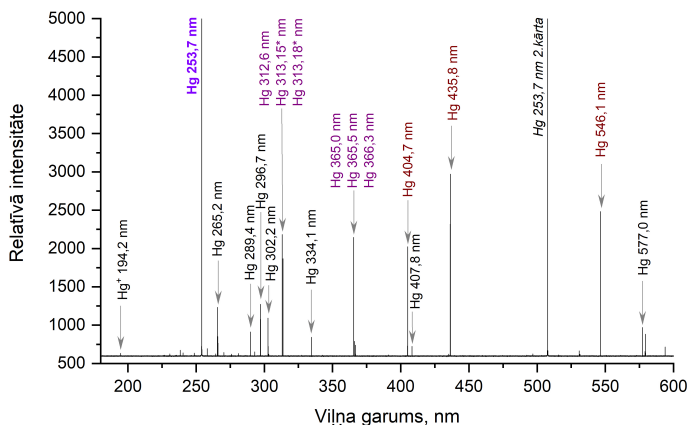
Dzīvsudraba ABL spektrs relatīvajās vienībās 180 – 600 nm rajonā redzams 2.3. attēlā. Atomu absorbcijas spektrometrijā izmanto 253,7 nm rezonanses spektrālīniju (pāreja $^3P_1^o \rightarrow ^1S_0$).



2.1. att. Darbā izmantotie gaismas avoti kopā ar to ierosmes ģeneratoriem: a) arsēna lampa; b) dzīvsudraba kapilārā lampa.



2.2. att. As ABL spektrs UV rajonā no 180 līdz 300 nm.



2.3. att. Hg augstfrekvences bezelektrodu lampas spektrs viļņu garumu 180 – 600 nm rajonā.

2.2. Spektrometri

Spektrālās informācijas iegūšanai darba gaitā tika izmantoti trīs dažādas izšķirtspējas spektrometri:

- 1) *Avantes AVS-PC2000 „plug-in” tipa spektrometrs.* Spektrometra izšķirtspēja 0,36 nm, tas spēj vienlaicīgi reģistrēt spektru rajonā no 190 līdz 850 nm.
- 2) *Spektrometrs Jobin Yvon SPEX 1000M.* Aprīkots ar 1200 līn/mm difrakcijas režģi, tā fokālais attālums ir 1 m, spektra reģistrācija notiek ar termoelektriski dzesētu CCD kameru. Spektru reģistrēšanas diapazons – no 180 līdz 850 nm, izšķirtspēja – 0,008 nm.
- 3) *Furjē transformāciju spektrometrs Bruker IFS-125HR.* Spektrometra izšķirtspēja – 0,0015 cm^{-1} jeb $5,4 \cdot 10^{-5}$ nm.

2.3. Iekārtas dzīvsudraba koncentrācijas mērīšanai

Dzīvsudraba koncentrācijas mērīšanai tika izmantots atomu absorbcijas analizators RA-915M, kas fona korekcijai izmanto Zēmana efektu. Viena no iekārtas galvenajām sastāvdaļām ir augstfrekvences bezelektrodu izlādes Hg kapilārā lampa, kas pildīta ar dzīvsudraba izotopa tvaikiem (pāra izotops ^{198}Hg vai ^{204}Hg) un ievietota pastāvīgā magnētiskajā laukā.

Dzīvsudraba koncentrācijas mērīšanai ūdenī tika izmantots analizators kopā ar palīgierīci RP-92, kas paredzēta aukstā tvaika atomizācijas metodes pielietošanai. Šādā gadījumā iekārtai Hg koncentrācijas noteikšanas robeža ūdenī ir 0,5 ng/l [49].

Izmantojot RA-915M komplektācijā ar pirolītisko krāsni PIRO-915+, iespējams veikt dzīvsudraba koncentrācijas mērījumus dažādos bioloģiskos, dabas un pārtikas produktus paraugos. Šīs metodes priekšrocība ir paraugu sagatavošanas vienkāršība – cietus paraugus nav nepieciešams šķīdināt un citādi ķīmiski sagatavot mērījumiem. Minimāla paraugu priekšapstrāde samazina analizējamā elementa zudumu un paraugu piesārņošanas risku. Šajā iekārtā ar pirolīzes palīdzību visu paraugā esošo dzīvsudrabu pārvērš atomārajā dzīvsudrabā. Mērījumiem cietās vielās iespējams sasniegt noteikšanas robežu 0,5 – 5 ng/g (augsnē — zemākā robeža, organiskiem materiāliem — augstākā) [49].

2.4. Ūdens testa paraugi un to sagatavošana mērījumiem

Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi ūdens paraugos notika Brook Rand Labs organizētā starplaboratoriju pētījuma ietvaros. Paraugu ievākšanu no trim ūdenstilpnēm, kas atrodas Amerikas Savienoto Valstu Vašingtonas štātā (Heron Pond, Sunset Pond, Everett North), nodrošināja pētījuma organizatori. Pēc paraugu ievākšanas tie tika konservēti ar sālsskābes šķīduma palīdzību, lai nodrošinātu ūdenī esošā dzīvsudraba neiztvaikošanu. Lai paraugi būtu pēc iespējas vienādāki un lai nepieļautu piesārņojuma rašanos sagatavošanas laikā, tika veikta to homogenizācija un rūpīga pārbaude [50]. Pēc paraugu saņemšanas četrus nedēļus laikā bija jāveic to analīzes.

Lai sagatavotu paraugus mērījumiem, tiek veikta to mineralizācija, kuras laikā viss paraugā esošais dzīvsudrabs tiek pārvērsts Hg^{2+} jonus. Lai sagatavotu iekārtu darbam, tiek veikta tās kalibrācija, izmantojot NIST SRM 3133 standartu dzīvsudraba mērīšanai šķīdumos. Mērījumu veikšanai, mineralizētais paraugs tiek sajaukts ar atjaunošanas šķīdumu jeb SnCl_2 šķīdumu, un Hg joni tiek pārvērsti atomārajā dzīvsudrabā, kas ar gaisa plūsmu nonāk analītiskajā ķīvetē un tiek reģistrēts ar analizatora palīdzību.

2.5. Melno stārķu paraugu apraksts un konteksts

Dažādu dabas paraugu izmantošana vides monitoringam ir plaši izmantots paņēmiens piesārņojuma novērtēšanai vidē [27]. Piemēram, putnu gadījumā var analizēt izvēlētā toksiskā elementa klātbūtni asinīs [51], spalvās [51, 52], olās [53, 54] un to čaumalās [54–56], [P1, P3, P4], kā arī fēcēs [P3, K10].

Ir svarīgi pēc iespējas izmantot neinvazīvas metodes, jo tādu paraugu iegūšana ir vienkāršāka un mazāk traucē putniem [54, 56], [P1, P4]. Kā arī, olu gadījumā – pētot olu čaumalas (šķīlušos olu vai tādu, kas kaut kādu iemeslu dēļ nav veiksmīgi izperētas), netiek ietekmēts dzīvotspējīgo jauno putnu skaits, kas ir īpaši svarīgi aizsargājamu sugu gadījumā [P1]. Tādi Latvijā ir arī melnie stārķi (*Ciconia nigra*), jo dažādu apstākļu ietekmē (mežizstrāde, problēmas ar barības atrašanu, vides piesārņojums) samazinās Latvijā sekmīgi ligzdojošo putnu pāru skaits [26].

Melnie stārķi ir zivjēdājputni, nelielas saldūdens zivis sastāda lielāko daļu to ēdienkartes. Šī iemesla dēļ tie ir pakļauti lielākam dzīvsudraba uzņemšanas riskam, jo Hg akumulējas barības ķēdē [29, 57].

Šajā darbā tika veikti dzīvsudraba koncentrācijas mērījumi melno stārķu olu čaumalās un fēcēs. Mērījumi tika veikti sadarbībā ar ornitologu Dr. Biol. Māri Strazdu, kurš ievāca un marķēja paraugus. Paraugi tika ievākti no ligzdvietām visā Latvijas teritorijā.

Pēc savākšanas olu čaumalu paraugi tika notīrīti un izžāvēti istabas apstākļos. Pirms mērījumiem membrānas tika atdalītas no čaumalām, un gan vienas, gan otras tika sasmalcinātas ar piestas un piestālas palīdzību. Gadījumos, kad nebija iespējams atdalīt membrānas no čaumalām, mērījumiem tika izmantoti jaukti paraugi.

Fēču paraugi tika ievākti kopā ar veģetāciju, uz kuras tie atradās (zari, lapas, mizas), un marķēti ar ievākšanas laiku un ligzdas numuru. Pirms mērījumu veikšanas fēces tika pēc iespējas atdalītas no veģetācijas, kā arī tika novērtēts to vizuālais izskats (krāsa).

Lai iekārtu sagatavotu darbam, tā tika kalibrēta ar atbilstošu references materiālu. Čaumalu mērīšanā tika izmantots gliemenes audu standarts ERM–278k (*European Commission Joint Research Centre*), bet fēču mērīšanai – standarts BCR–060 (*Lagarosiphon major, European Commission Joint Research Centre*).

3. Arsēnu saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālie mērījumi

Darba ietvaros tika apskatītas 20 arsēnu saturošas augstfrekvences bezelektrodu lampas, kuras var iedalīt 2 grupās – 16 lampas bez getera un 4 lampas ar tajās ievietotu geteru. Lampas izgatavotas Atomfizikas un spektroskopijas institūta Augstas izšķirspējas spektroskopijas un gaismas avotu tehnoloģijas laboratorijā.

Lai katru lampu varētu identificēt, izgatavojot tām tiek piešķirts kārtas numurs. Attēlojot rezultātus, izmantots šis, lampām piešķirtais, numurs. Lampas ar geteru apzīmētas ar „G” (G1, G2, G3, G4), lampas bez getera apzīmētas ar „L” (L1, L2, L3, L4, L5, L8, L11, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L21, LK).

Visas darbā pētītās As spektrālīnijas un to raksturlielumi doti 3.1. tabulā. Īpaša uzmanība tika pievērsta tieši rezonanses spektrālīnijām ar viļņu garumiem 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm.

3.1. tabula.

Darbā izmantoto arsēna spektrālīniju viļņu garumi, līmeņi un pārejas varbūtības [48].

Viļņa gar. λ , nm	Apakšējais līmenis	Augšējais līmenis	Pārejas varb. A_{ik} , 10^8 s^{-1}
189,0	$4s^2 4p^3 [^4S^o_{3/2}]$	$4s^2 4p^2 (^3P) 5s [^4P_{5/2}]$	2,7
193,8	$4s^2 4p^3 [^4S^o_{3/2}]$	$4s^2 4p^2 (^3P) 5s [^4P_{3/2}]$	2,2
197,3	$4s^2 4p^3 [^4S^o_{3/2}]$	$4s^2 4p^2 (^3P) 5s [^4P_{1/2}]$	2,0
235,0	$4s^2 4p^3 [^2D^o_{3/2}]$	$4s^2 4p^2 (^3P) 5s [^2P_{1/2}]$	3,1
245,7	$4s^2 4p^3 [^2D^o_{5/2}]$	$4s^2 4p^2 (^3P) 5s [^4P_{3/2}]$	0,072
278,0	$4s^2 4p^3 [^2P^o_{3/2}]$	$4s^2 4p^2 (^3P) 5s [^2P_{3/2}]$	0,78

Arsēna lampu spektri tika pētīti atkarībā no

- 1) to izgatavošanas veida (ar geteru un bez getera);
- 2) ierosmes ģeneratora sprieguma vai jaudas;
- 3) izmantotā ģeneratora veida.

Darba ietvaros tika novērtēta As spektrālīniju pašabsorbciija, intensitāte un starojuma stabilitāte, pētīts As lampu pašmodulācijas režīms, novērtēta lampās esošās gāzes temperatūra.

3.1. Getera ietekmes uz lampu spektriem noteikšana

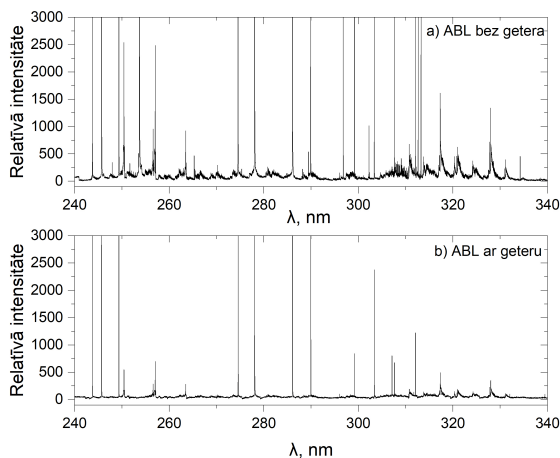
Getera galvenais mērķis ir „savākt” izgatavošanas procesā lampā nonākušos piemaisījumus, kas var ietekmēt lampu darbību, un panākt, ka spektrā galvenokārt novērojamas tikai arsēna un argona spektrālīnijas.

Lampu izgatavošanas procesā tajās nonāk dažādi ūdeņradi, skābekli, slāpekli un oglekli saturoši savienojumi, piemēram OH^- , N_2 , CO_2 , CO u.c.

Spektra piemērs, kurā novērojamas molekulu joslas, redzams 3.1. a) attēlā, kurā parādīts lampas bez getera spektra diapazons no 240 nm līdz 340 nm ar

labi redzamām molekulu joslām 250–300 nm rajonā, pie 306 nm un 310–335 nm rajonā.

Lampai ar geteru reģistrētais spektrs šajā diapazonā, tādus pašos apstākļos, parādīts 3.1. b) attēlā. Salīdzinot abus attēlus, redzams, ka piemaisījumu molekulu intensitātes ir vairākas reizes mazākas. Šīs izmaiņas parāda, ka geters darbojas, jo tā klātbūtnē ievērojami samazinās nevēlamo piemaisījumu daudzums.



3.1. att. As ABL spektra diapazons no 240 nm līdz 340 nm a) lampai bez getera; b) lampai ar geteru.

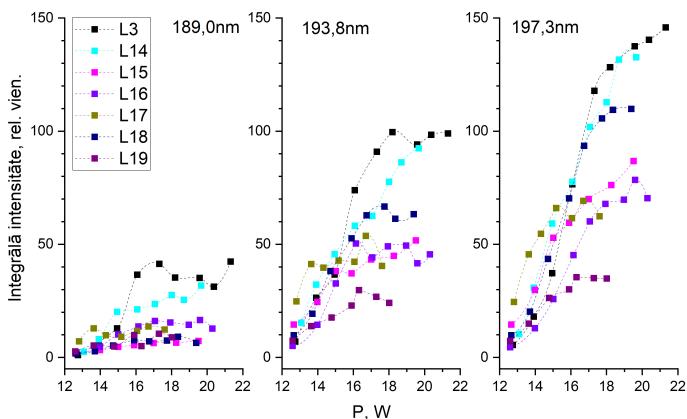
3.2. Arsēna augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālīniju intensitāšu pētījumi

Spektrālīniju relatīvās intensitātes tika reģistrētas ar Jobin Yvon spektrometru. Savukārt integrālo intensitāšu iegūšanai tika izmantota programmas OriginPro 2019b funkcija *Integrate*.

Katra spektrālīnija pie katras jaudas vērtības tika reģistrēta 5 reizes, no kurām izrēķināta vidējā vērtība. Spektrālīniju intensitātes atšķirību raksturošanai izmantota standartnovirze. Iegūtās kļūdas vērtības bija atkarīgas no spektrālīniju intensitātes – mazākām intensitātēm standartnovirzes vērtības bija lielākas, tomēr kopumā relatīvās kļūdas nepārsniedza 5 %.

3.2.1. Arsēna rezonanses spektrālīniju relatīvās intensitātes

Viens no svarīgiem lampu darbības novērtēšanas soļiem ir spektrālīniju intensitātes izmaiņu noteikšana atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas (vai sprieguma, strāvas). 3.2. attēlā parādīta intensitātes izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas 12 – 22 W diapazonā trim arsēna rezonanses līnijām 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm septiņās As ABL, kuras nesatur geteru. Pārējās 9 no apskatītajām 16 lampām pie salīdzinoši zemas ģenerators jaudas pārgāja pašmodulācijas režīmā (skat. 3.5. nodaļu), tādēļ šajos grafikos netika iekļautas.



3.2. att. Relatīvās intensitātes izmaiņas atkarībā no ierosmes ģeneratora jaudas 12 – 22 W diapazonā arsēna rezonanses spektrālīnijām ar viļņu garumiem 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm augstfrekvences bezelektrodu lampās bez ģetera. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

Teorētiski ir sagaidāms (skat. 3.1. tabulu), ka visintensīvākā būs 189,0 nm spektrālīnija, bet 197,3 nm spektrālīnijas intensitāte būs vismazākā. No 3.2. attēla redzams, ka izmērītās 189,0 nm spektrālīnijas intensitātes ir vairākas reizes mazākas par 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju intensitātēm. Līdzīgi novērojams, ka 197,3 nm spektrālīnijas intensitātes ir augstākas par 193,7 nm spektrālīnijas intensitātēm.

Šīs atšķirības ir saistītas ar diviem faktoriem – pirmkārt, spektrometra jutība 180 nm – 200 nm rajonā strauji mainās, un pie 189 nm tā ir zemāka, un, otrkārt, rajonā no 180 nm – 200 nm strauji pieaug gaisā esošā skābekļa absorbcijas spēja. No gaismas avota līdz spektrometra matricai starojumam jāveic relatīvi liels attālumš gaisā (2 m), un tādēļ gaisā esošais skābeklis var daļu šī starojuma absorbēt. Abu šo iemeslu dēļ novērotā 189,0 nm spektrālīnijas intensitāte ir mazāka nekā abām pārējām rezonanses līnijām.

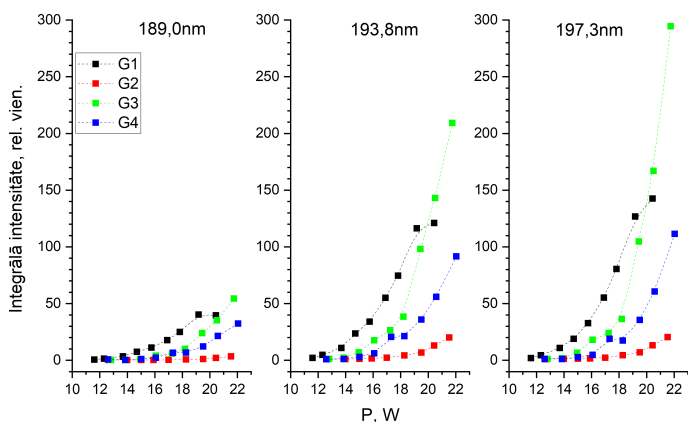
Izmantojot ABL atomu absorbcijas spektrometros, starojumam veicamais attālumš ir mazāks, tomēr gaisā esošais skābeklis var to daļēji absorbēt. Tas jāņem vērā, izvēloties absorbcijas mērījumiem piemērotāko spektrālīniju.

Salīdzinot datus par vairākām ABL, redzams, ka starojuma intensitāte lampās nedaudz atšķiras. Lampu L3 un L14 spektrālīnijām novērojama lielāka relatīvā intensitāte nekā pārējās lampās. Atšķirības starp lampām skaidrojamas ar tādēmiem faktoriem kā lampu izgatavošanas process un darbināšanas apstākļi. Lai gan lampas parasti tiek izgatavotas nelielās grupās, katra no tām uzskatāma par atsevišķu indivīdu, jo daļa izgatavošanas soļu, kā piemēram, nokausēšana un apstrāde pēc nokausēšanas, tiek veikti katrai lampai atsevišķi. Savukārt darbināšanas apstākļus ietekmē apkārtējā vide, piemēram, temperatūra, un lampas novietojums ierosmes ģenerators spolē. Lai labāk varētu salīdzināt lampas savā starpā, tiek

maksimāli izvēlēti vienādi mērīšanas apstākļi, tomēr iespējamās novirzes.

Vienlaikus, redzams, ka lampu grupā novērojamas kopīgas tendences – visās lampās saglabājas iepriekš aprakstītā spektrālīniju attiecība, spektrālīniju intensitātes ir ar pietiekami līdzīgām vērtībām. Visām lampām novērojams sagaidāmais spektrālīniju intensitātes pieaugums, palielinot ierosmes ģenerators jaudu. Pie augstākām jaudas vērtībām redzams, ka starojums sāk sasniegt piesātinājumu un intensitāte tālāk nepieaug. Viens no iespējamiem skaidrojumiem tam ir šo spektrālīniju pašabsorbēcija.

Četras no pētītajām 20 As ABL bija ar geteru. Tām As rezonanses līniju 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm intensitāšu izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas 11 – 22 W diapazonā parādīta 3.3. attēlā.



3.3. att. Relatīvās intensitātes izmaiņas atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas 11 – 22 W diapazonā ar šēna rezonanses spektrālīnijām ar viļņu garumiem 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm augstfrekvences bezelektrodu lampās ar geteru. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

Arī lampām ar geteru novērojams, ka 189,0 nm spektrālīnijai reģistrēta viszemākā intensitāte, bet 197,3 nm spektrālīnijai – visaugstākā intensitāte. Spektrālīniju intensitāte pie mazākām ierosmes ģenerators jaudām ir līdzīga visās četrās lampās, bet, jaudai palielinoties, intensitātes lampās pieaug atšķirīgi strauji. Vismazākās relatīvās intensitātes vērtības novērotas G2 lampai, savukārt visaugstākās – G3 lampai.

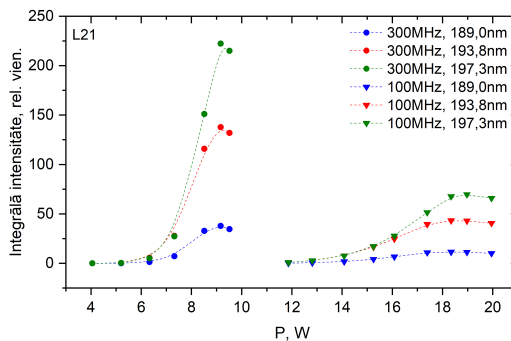
Salīdzinot lampas bez getera un ar geteru, redzams, ka relatīvā intensitāte G1 un G4 lampām ir līdzīga tai, kāda reģistrēta lampām bez getera. Lampai G3 spektrālīniju intensitāte ir augstāka, bet G2 lampai nedaudz zemāka nekā lampām bez getera. Atšķirībā no lampām bez getera, lampām ar geteru novērots straujš intensitāšu pieaugums, palielinot ierosmes ģenerators jaudu. Dotajā jaudas diapazonā netiek novērota starojuma piesātināšanās. To varētu skaidrot ar getera spēju piesaistīt tos atomus un molekulas, kas potenciāli varētu samazināt emisijas starojuma intensitāti. Var secināt, ka getera pievienošana uzlabo lampu

spektrālās īpašības.

3.2.2. Ierosmes ģenerators ietekme uz spektrālīniju intensitāti

Dažas As lampas tika pētītas izmantojot 2 ģeneratorus – ar ierosmes frekvenci 300 MHz (darba režīma spriegums 9 – 15 V) un 100 MHz (darba režīma spriegums 20 – 29 V). 100 MHz frekvences ierosmes ģenerators tika darbināts pie 20 – 29 V sprieguma, kas atkarībā no lampām pievadītās strāvas, atbilda apmēram 11,5 – 20,5 W jaudai. 300 MHz frekvences ierosmes ģenerators tika darbināts pie 9 – 15 V sprieguma, kas attiecīgi atbilda apmēram 4,0 – 12,0 W jaudai. Izvēlētais darbināšanas spriegums saistīts ar lampās notiekošajiem procesiem – izvēlētais diapazons, kurā reģistrētais As spektrālīniju starojums ir pietiekami intensīvs un stabils.

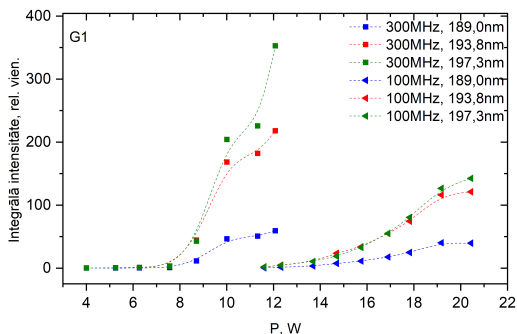
Iegūtās relatīvo intensitāšu vērtības As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīnijām atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas lampai bez getera parādītas 3.4. attēlā, bet lampai ar geteru – 3.5. attēlā.



3.4. att. Rezonanses spektrālīniju 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm intensitāšu salīdzinājums atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas, izmantojot ģeneratorus ar 300 MHz (pa kreisi) un 100 MHz (pa labi) ierosmes frekvenci, lampai bez getera. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

Abām lampām, izmantojot 300 MHz frekvences ierosmes ģeneratoru, As rezonanses līniju emisija ir ar lielāku intensitāti nekā izmantojot 100 MHz frekvences ierosmes ģeneratoru. Lampas bez getera gadījumā visām 3 spektrālīnijām ar 300 MHz frekvences ierosmes ģeneratoru iegūtā maksimālā relatīvā intensitāte ir apmēram 3 reizes augstāka nekā ar 100 MHz frekvences ierosmes ģeneratoru. Lampas ar geteru gadījumā intensitāšu attiecība ir mazāka – 189,0 nm spektrālīnijai relatīvās intensitātes ir savā starpā līdzīgas, bet 193,8 nm un 197,3 nm līnijām maksimālā intensitāte atšķiras apmēram 2 – 2,5 reizes.

Jebkurā gadījumā redzams, ka augstfrekvences bezelektrodu lampās ar geteru spektrālīniju intensitātes ir lielākas. Kā arī, izmantojot 300 MHz frekvences ģeneratoru, nepieciešama mazāka darbināšanas jauda, lai sasniegtu augstas intensitātes – tās iespējams sasniegt pie 10 – 12 W jaudas lampā ar geteru un 8 – 10 W



3.5. att. Rezonanses spektrālīniju 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm intensitāšu salīdzinājums atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas, izmantojot ģenerators ar 300 MHz (pa kreisi) un 100 MHz (pa labi) ierosmes frekvenci, lampai ar ģeteru. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

jaudas lampā bez ģetera. Ierosinot ar 100 MHz frekvences ģenerators, augstākās spektrālīniju intensitātes sasniedzamas pie 18 – 20 W jaudas.

Darbināšana pie mazākas jaudas pagarina lampas dzīves laiku [9], tādēļ ģenerators ar augstāku darbināšanas frekvenci ir potenciāli piemērotāks AAS lampu ierosmei.

3.3. Pašabsorbcija

Viena no galvenajām prasībām ABL tās izmantošanai AAS ir minimāla izmantoto spektrālīniju pašabsorbcija, jo tās ietekmē samazinās līniju intensitāte un tās kļūst platākas.

Lai noteiktu pašabsorbcijas ietekmi, As spektrālīnijas tika mērītas ar Furjē spektrometru [P2, P5]. Tomēr arī šajā gadījumā, lai iegūtu reālos līniju profilus un varētu novērtēt pašabsorbcijas klātbūtni, no eksperimentāli iegūtā spektra nepieciešams noņemt spektrometra aparatūras funkciju.

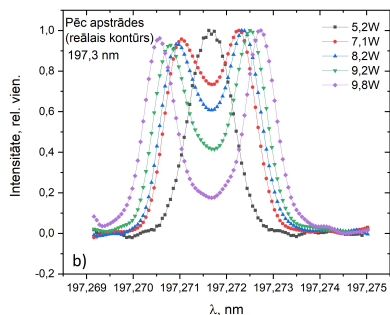
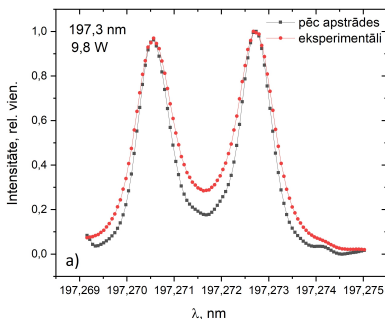
Tālāk aplūkota As rezonanses spektrālīniju pašabsorbcija divās As lampās.

Pirmajā lampā uzmanība vairāk pievērsta 197,3 nm spektrālīnijai [P5].

3.6. a) attēlā parādīts As 197,3 nm spektrālīnijas kontūrs pie 9,8 W ģenerators jaudas pirms un pēc spektrometra aparatūras funkcijas noņemšanas. Redzams, ka, lai gan aparatūras funkcija tikai nedaudz ietekmē līnijas platumu, tomēr tā „slēpj” līnijas pašapgriešanās dziļumu.

3.6. b) attēlā apkopoti 197,3 nm spektrālīnijas kontūri pie vairākām ierosmes ģenerators jaudas vērtībām robežās no 5,2 W līdz 9,8 W. Pie 5,2 W līnija nav pašapgriezta, bet, palielinot jaudu, tā pašapgriežas un iekritums līnijas centrā padziļinās, vienlaikus pieaug arī līnijas platumu.

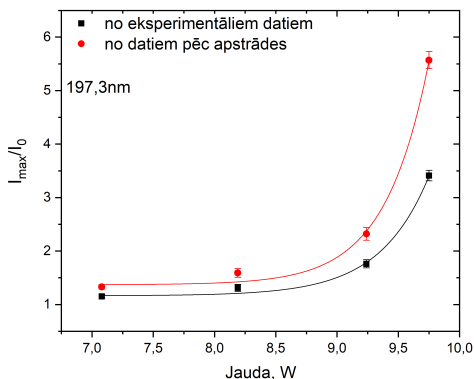
3.7. attēlā, parādīta pašabsorbcijas koeficienta I_{max}/I_0 (skat. 1.2.2. nodaļu) izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas. Pašabsorbcijas koeficients noteikts gan eksperimentāli reģistrētajam spektrālīnijas kontūram, gan kontūram pēc spektrometra aparatūras funkcijas noņemšanas.



3.6. att. As 197,3 nm spektrālīnijas kontūrs un tā izmaiņas: a) eksperimentāli uzņemtais kontūrs un kontūrs pēc aparatūras funkcijas noņemšanas, b) kontūra izmaiņas atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas 5,2 – 9,8 W diapazonā, pēc aparatūras funkcijas noņemšanas [P5]. Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

Var secināt, ka pašabsorbijas koeficienta vērtība, pieaugot ierosmes ģenerators jaudai, pieaug eksponenciāli. Ņemot vērā datus par pašabsorbciju, šīs lampas optimālā darbības jauda ir aptuveni 9 W.

Savukārt, salīdzinot pašabsorbijas koeficienta vērtības spektrālīnijai pirms un pēc aparatūras funkcijas noņemšanas, redzams, ka pie lielākas ierosmes ģenerators jaudas koeficienti atšķiras vairāk – aparatūras funkcija vairāk ietekmē reālo līnijas kontūru un slēpj pašabsorbciju.

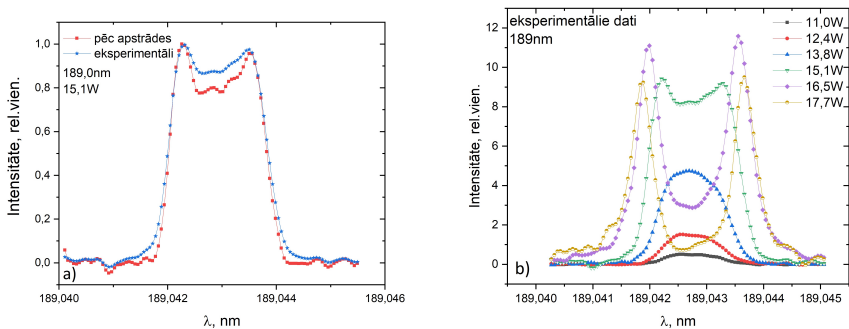


3.7. att. Pašabsorbijas koeficienta I_{max}/I_0 pirms un pēc aparatūras funkcijas noņemšanas izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas As 197,3 nm spektrālīnijai [P5]. Iegūtās vērtības aproksimētas ar eksponentes vienādojumu $y = Ae^{-x/t} + y_0$.

Līdzīgi procesi tika novēroti arī otrā pētītajā ABL. 3.8. a) attēlā parādīts As 189,0 nm spektrālīnijas kontūrs pie 15,1 W ģenerators jaudas pirms un pēc aparatūras funkcijas noņemšanas. Arī šai līnijai redzams, ka aparatūras funkcija maskē pašabsorbijas iekritienu.

3.8. b) attēlā salīdzināti As 189,0 nm spektrālīnijas kontūri pie ģenerators jaudām no 11,0 līdz 17,7 W pirms aparatūras funkcijas noņemšanas. Spektrālīnijas intensitāte pieaug pie jaudas vērtībām līdz 13,8 W, pie 15,1 W intensitāte ir vēl augstāka, bet jau redzams pašabsorbijas iekritiens, kas pie 16,5W un 17,7 W

kļūst izteiktāks.



3.8. att. As 189,0 nm spektrālīnijas kontūrs un tā izmaiņas: a) eksperimentāli reģistrētais kontūrs un kontūrs pēc aparātūras funkcijas noņemšanas, b) kontūra izmaiņas atkarībā no ģenerators jaudas 11,0 līdz 17,7 W diapazonā, eksperimentālie dati [P2] Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju.

Visām trim arsēna rezonanses līnijām tika kvantitatīvi novērtēta pašabsorbēcija ar koeficienta I_{max}/I_0 palīdzību. Koeficienta vērtības pie sešām ģenerators jaudas vērtībām apkopotas 3.2. tabulā.

3.2. tabula.

Pašabsorbēcijas koeficients As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīnijām pēc aparātūras funkcijas noņemšanas un pie dažādām ģenerators jaudas vērtībām [P2].

	I_{max}/I_0					
Jauda, W	11,0	12,4	13,8	15,1	16,5	17,7
189,0 nm	1,0	1,0	1,0	1,2	5,4	31,0
193,8 nm	1,0	1,0	1,0	1,5	7,2	38,6
197,3 nm	1,0	1,0	1,0	1,1	2,8	8,9

Vismazākā pašabsorbēcija novērojama 197,3 nm spektrālīnijai, kas arī bija sagaidāms, jo šai līnijai ir mazākā pārejas varbūtība no apskatītajām As rezonanses līnijām (3.1. tabula).

Ņemot vērā pārejas varbūtību vērtībām, 189,0 nm spektrālīnijai būtu jābūt visvairāk pašabsorbētai, tomēr šajā pētījumā tas netika apstiprināts. Tā kā, ka 189,0 nm spektrālīnijas intensitāti visvairāk ietekmē gaisā esošā skābekļa absorbēcijas spēja, iespējams intensitātes zudums ietekmēja arī novērojamo pašabsorbēciju. Darbam ar viļņu garumiem, kas īsāki par 190 nm, būtu noderīgi starojuma spektru reģistrāciju veikt arī bezskābekļa vidē.

Tā kā, palielinot jaudu, tiek sagaidīts spektrālīniju intensitātes pieaugums, savukārt pie lielākām jaudām novērojama pašabsorbēcija, var secināt, ka šīs lampas optimālā darbināšanas jauda pēc šiem parametriem ir aptuveni 14 – 15 W.

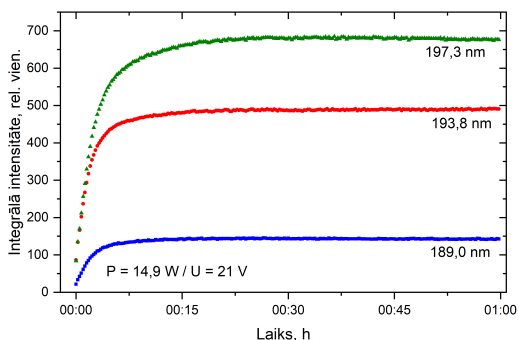
3.4. Starojuma stabilitāte

Starojuma stabilitāte ir viens no galvenajiem parametriem, kas raksturo gaismas avotu piemērotību izmantošanai AAS. Lampu stabilitāti raksturo vairāki pa-

rametri – starojuma stabilizēšanās pēc ieslēgšanas, stabilitāte mērījumu laikā (īs-termiņa stabilitāte – dažas minūtes, dažas stundas), ilgtermiņa stabilitāte (lampas dzīveslaiks), nestabils darbības režīms (pašmodulācija).

Lampas starojuma stabilitātes raksturošanai ilgākā laika periodā, kas salīdzināms ar lampas darbību mērījumu laikā AAS, tika uzņemts stabilitātes grafiks As rezonanses līnijām, izmantojot Jobin Yvon spektrometru. Kopējais spektra reģistrēšanas laiks bija viena stunda, spektrs reģistrēts ik pēc 15 s.

Iegūtie rezultāti 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju integrālo intensitāšu izmaiņai stundas laikā attēloti 3.9. attēlā.



3.9. att. As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju stabilitāte 1h laikā [P2, K5].

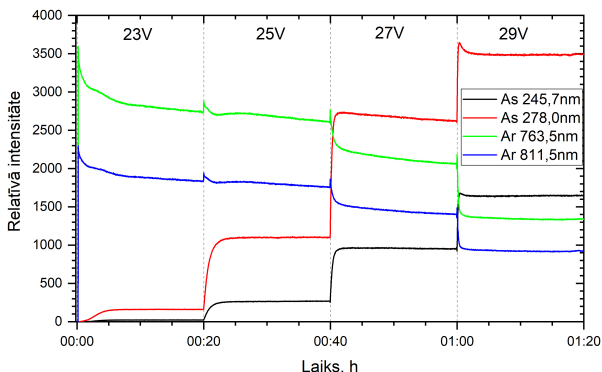
Pēc ieslēgšanas lampa apmēram 15 minūtes iesilst. Šajā laikā starojuma intensitāte strauji pieaug un tad sāk piesātināties.

Kad starojums nostabilizējies, 189,0 nm spektrālīnijas integrālā intensitāte svārstījās ap vidējo vērtību 148 ± 1 relatīvās vienības. 193,8 nm spektrālīnijas integrālā intensitāte svārstījās ap vidējo vērtību 491 ± 2 relatīvās vienības. 197,3 nm spektrālīnijas integrālā intensitāte svārstījās ap vidējo vērtību 684 ± 2 relatīvās vienības. Procentuāli starojuma fluktuācijas attiecīgi bija 0,7 % 189,0 nm līnijai, 0,4 % 193,8 nm līnijai un 0,3 % 197,3 nm līnijai. Literatūrā minēts, ka stabilām ABL starojuma fluktuācijas nepārsniedz 2% [13], tādēļ var secināt, ka apskatītā As lampa darbojas stabili.

Lai varētu salīdzināt gan As, gan Ar spektrālīniju izmaiņas laikā, tās nepieciešams uzņemt vienlaicīgi. Spektra diapazonam no 180 nm – 850 nm šādu iespēju nodrošina Avantes spektrometrs. Spektrometra ierobežotās jutības dēļ spektra apgabalā pie viļņu garumiem, kas īsāki par 200 nm spektrālīnijām ir ļoti zema intensitāte, tādēļ lampā notiekošo procesu attēlošanai tika izvēlētas citas As spektrālīnijas – 245,7 nm un 278,0 nm.

245,7 nm un 278,0 nm As līniju un 763,5 nm un 811,5 nm Ar līniju stabilizācija 20 min laikā pēc ierosmes ģenerators sprieguma iestatīšanas pie ierosmes ģenerators spriegumiem 23 V, 25 V, 27 V un 29 V parādīta 3.10. attēlā [K18].

Uzreiz pēc ģenerators sprieguma iestatīšanas novērojama strauja intensitātes izmaiņa, pēc tam notiek starojuma stabilizēšanās laikā. Sākotnējā stabilizācija



3.10. att. As 245,7 nm, As 278,0 nm, Ar 763,5 nm un Ar 811,5 nm spektrālīniju intensitātes izmaiņas 20 min laikā pēc ierosmes ģenerators sprieguma vērtību 23 V, 25 V, 27 V un 29 V iestatišanas. Spektri uzņemti lampai, kas darbojas stabili [K18].

jeb gaismas avota iesilšana notiek apmēram 5 – 15 minūtes, pēc kurām tas ir gatavs darbam. Izlādes sākumā lampā ir tikai bufergāzes atomi, tādēļ intensīvākas ir Ar spektrālīnijas, bet, lampai iesilstot, pieaug As tvaiku spiediens, un attiecīgi As izlādes intensitāte. Palielinot ierosmes ģenerators spriegumu, sākas Ar izlādes samazināšanās – As līniju intensitāte pieaug, bet Ar līniju intensitāte krītas [K18].

3.5. Pašmodulācija

As ABL stabilitāte tika vērtēta pie dažādām sprieguma vērtībām ierosmes ģenerators spriegumu diapazonā no 20 – 29 V. Daļa no darbā apskatītajām As saturošajām ABL kādā brīdī pārgāja pašmodulācijas režīmā. Pašmodulācijas spektru reģistrācijai tika izmantots Jobin Yvon spektrometrs.

3.5.1. Pašmodulācija atkarībā no lampas veida

Lampas ar geteru apskatītajā spriegumu diapazonā darbojās stabili. Tas ļauj secināt, ka getera klātbūtne palīdz stabilizēt lampas darbību. Lampas bez getera bija sadalāmas divās grupās: 1) daļa lampu darbojās stabili līdz 27 – 28 V spriegumam; 2) daļai lampu pašmodulācija sākās jau pie 23 – 25 V sprieguma.

Atomu absorbcijas mērījumiem gaismas avotu, kas darbojas pašmodulācijas režīmā, izmantot nevar mainīgās gaismas intensitātes dēļ. Šī iemesla dēļ elementiem, kurus saturošās lampās šis efekts novērojams (tai skaitā arsēnam), lai izvēlētos optimālu lampas darbības režīmu, a) jāņem vērā jaudas reģions, kurā lampa darbojas stabili; b) jāievieš izmaiņas lampas izgatavošanas tehnoloģijā.

Tomēr, lai gan pašmodulācijai nav tieša pielietojuma atomu absorbcijas spektroskopijā, ar tās palīdzību iespējams pētīt zemtemperatūras plazmā notiekošos procesus un atomu, jonu un molekulu savstarpējo mijiedarbību.

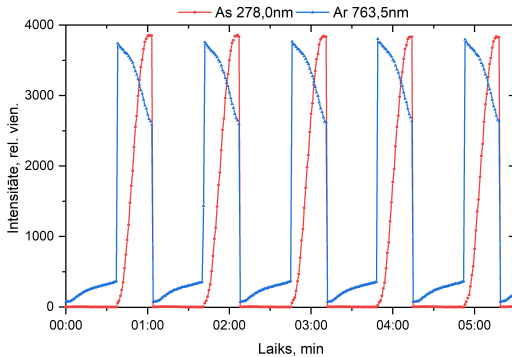
Tā kā pašmodulācijas procesa laikā spriegums paliek nemainīgs, bet mainās strāva, mainās arī jauda. Šī iemesla dēļ pašmodulācijas procesu norises aprakstam

izmantotas ierosmes ģenerators sprieguma nevis jaudas vērtības.

3.5.2. Pašmodulācija As un Ar līnijām

Ir zināms, ka ierosmes un izlādes procesi darba elementa un bufergāzes tvaikos ir savstarpēji saistīti. Tā kā sākotnēji lampā ir pieejami bufergāzes atomi, tad izlāde vispirms sākas bufergāzes tvaikos, bet, lampai uzsilstot un metālam lampā iztvaikojot, aktīvāk notiek darba elementa atomu ierosme [34]. Šo pakāpenisko izlādes maiņu var novērot arī pašmodulācijas laikā.

As 278,0 nm un Ar 763,5 nm spektrālīniju intensitāšu izmaiņa pašmodulācijas laikā pie 29 V sprieguma lampā bez getera parādīta 3.11. attēlā. Redzams, ka katrā ciklā vispirms sākas izlāde argonā, kam seko pakāpeniska izlādes sākšanās As tvaikos un vienlaikus Ar emisijas spektrālīniju intensitātes samazināšanās. Tad notiek lampas pārkaršana un intensitātes strauji kritās.



3.11. att. Pašmodulācijas režīms As 278,0 nm un Ar 763,5 nm spektrālīnijām As lampā bez getera. Ierosmes ģenerators spriegums ir 29 V [K2].

3.5.3. Pašmodulācijas norise pie dažādām sprieguma vērtībām

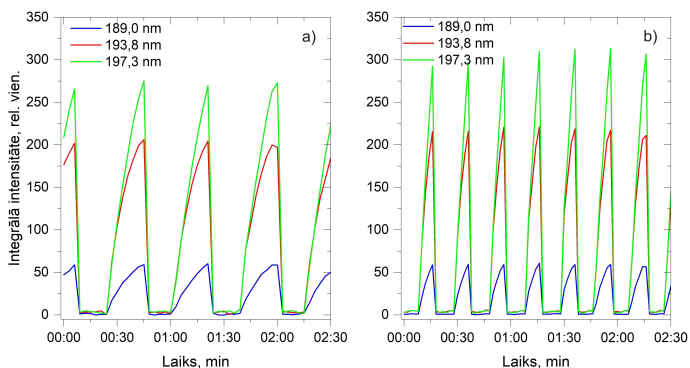
Lampu grupai bez getera, kurās pašmodulācijas režīms sākās pie sprieguma vērtībām 23 V – 26 V, tika pētīta ierosmes ģenerators sprieguma ietekme uz pašmodulācijas režīmu.

Tā, piemēram, 3.12. a) un b) attēlos redzama pašmodulācija trim As rezonanses spektrālīnijām vienai un tai pašai As lampai pie diviem dažādiem ierosmes ģenerators spriegumiem – attiecīgi 24 V un 28 V. No grafikiem redzams, ka As tvaiku veidošanās pie 28 V sprieguma vērtības lampā notiek straujāk, jo As spektrālīnijas intensitāte pieaug ātrāk nekā 24 V sprieguma gadījumā. Tā kā ātrāk tiek sasniegta atomu un molekulu tvaiku koncentrācija, pie kuras vairs nenotiek pietiekama starojuma ierosināšana, arī intensitātes krišanās notiek drīzāk.

Šī iemesla dēļ novērojams, ka, paaugstinot spriegumu, pašmodulācijas periods saīsina.

3.5.4. Pašmodulācijas perioda noteikšana

Perioda aprēķinam tika pašmodulācijas svārstības tika reģistrētas pie ierosmes ģenerators spriegumiem no 24 V līdz 29 V. Pie katras no šīm ģenerators

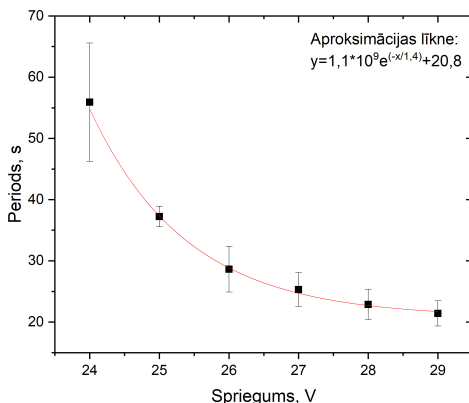


3.12. att. Pašmodulācijas piemērs As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīnijām pie a) 24 V ierosmes ģenerators sprieguma, b) 28 V ierosmes ģenerators sprieguma [K5].

sprieguma vērtībām pašmodulācijas process tika uzņemts 2 – 3 minūtes, kuru laikā atkārtojās 3 – 7 pašmodulācijas cikli. Šādi mērījumu cikli tika atkārtoti piecas reizes. Mērījumi tika atkārtoti vienādos apstākļos un starp tiem lampa tika izslēgta un atdzesēta, lai novērstu temperatūras ietekmi.

Pēc tam, izmantojot 1.8. izteiksmi tika izrēķināti pašmodulācijas periodi katrā mērījumu ciklā un aprēķinātas periodu vidējās vērtības attiecīgi pie katras sprieguma vērtības.

Iegūtās perioda vidējās vērtības atkarībā no ģenerators sprieguma parādītas 3.13. attēlā.



3.13. att. Pašmodulācijas perioda izmaiņa atkarībā no ierosmes ģenerators sprieguma. Iegūtie punkti aproksimēti ar eksponentes vienādojumu $1,1 \cdot 10^9 e^{(-x/1,4)} + 20,8$ [K2].

Palielinot ģenerators spriegumu, pašmodulācijas periods saīsinās, jo procesi lampā norit straujāk. Pie 24 V sprieguma vidējais pašmodulācijas periods bija 56 s un tālāk tas eksponenciāli saīsinājās. Pie 29 V sprieguma ABL pašmodulācijas periods bija 21 s. Starp mērījumu cikliem vislielākā atšķirība bija pie 24 nVnJ Km= sprieguma – relatīvā kļūda bija apmēram 17 %. Šo atšķirību va-

rētu skaidrot ar to, ka 23 V – 24 V spriegums apskatītajā lampā ir pārejas posms starp stabilu darbības režīmu un pašmodulāciju. Tā kā pašmodulācija ir saistīta ar tādiem fizikāliem lielumiem, kā plazmas temperatūra un lampas tilpumā esošo jonu, atomu un molekulu koncentrācija, kā arī šo daļiņu savstarpējo mijiedarbību, pastāv varbūtība, ka uzsākot katru atsevišķo mērījumu ciklu, lampā bija nedaudz citi „sākuma nosacījumi”, kas noteica pašmodulācijas veidošanos.

Spriegumiem no 25 V līdz 29 V mērījumi uzrāda labu atkārtojamību. Pie 25 V sprieguma relatīvā kļūda bija 5 %. Pie pārējām sprieguma vērtībām relatīvā kļūda bija apmēram 10 %. Šīs kļūdas veidošanos ietekmēja sprieguma iestādīšanas precizitāte $\pm 0,1$ V, un attiecīgi iespējamās strāvas izmaiņas par $\pm 0,01$ A, kas ietekmēja rezultājošo jaudu pie kādas lampa katru reizi darbojās.

3.5.5. Līnijas kontūra izmaiņas pašmodulācijas laikā

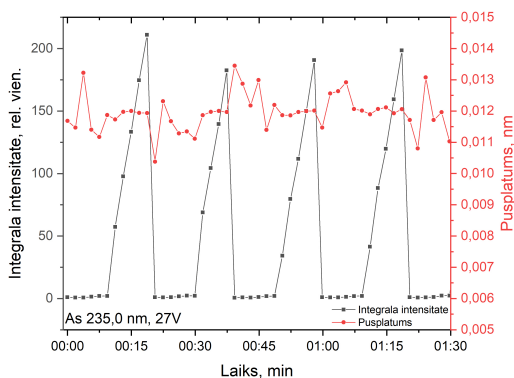
Lai pētītu, kā pašmodulācijas režīma laikā mainās spektrālīnijas, tika pētītas to kontūru izmaiņas vairāku pašmodulācijas periodu garumā.

Darba elementa spektrālīniju aprakstam tika izvēlēta As 235,0 nm spektrālīnija, jo tā ir intensīva, un nav rezonanses spektrālīnija, tādējādi ir mazāka varbūtība, ka tā varētu būt pašabsorbēta.

Bufergāzes spektrālīniju aprakstam izvēlēta Ar 763,5 nm spektrālīnija, jo tā ir intensīva un darbā jau iepriekš tikusi apskatīta.

Gausa pusplatumu aprēķinam tika izmantota programmas OriginPro 2019b funkcija *FitPeak*, fitēšanu izdarot ar *Gaussian* funkciju.

As 234,9 nm spektrālīnijas integrālās intensitātes salīdzinājums ar tās Gausa pusplatumu pašmodulācijas procesam 1,5 minūšu laikā pie 27 V ierosmes ģeneratora sprieguma parādīts 3.14. attēlā.

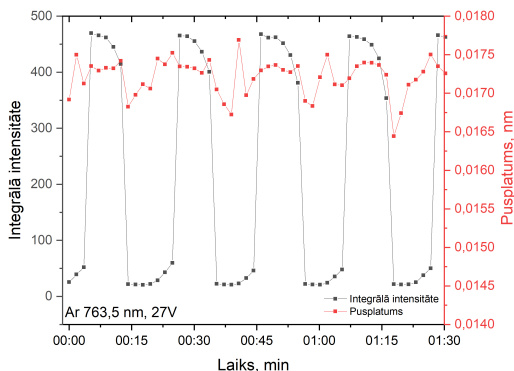


3.14. att. As 235,0 nm spektrālīnijas integrālās intensitātes un Gausa pusplatuma salīdzinājums pašmodulācijas laikā pie 27V ierosmes ģeneratora sprieguma.

Salīdzinot spektrālīnijas intensitātes izmaiņas cikla laikā ar Gausa pusplatuma izmaiņām attiecīgajā laikā, redzams, ka spektrālīnijas intensitātes pieauguma laikā Gausa pusplatums nemainās, bet uzreiz pēc intensitātes krišanās, tas

izmainās. Šīs izmaiņas kopumā parāda, ka vispirms pusplatums samazinās, tad palielinās un pēc tam atgriežas pie vidējās vērtības.

3.15. attēlā parādīts tās Ar 763,5 nm spektrālīnijas intensitātes izmaiņu salīdzinājums ar Gausa pusplatuma izmaiņām pašmodulācijas procesā 1,5 minūšu laikā pie 27 V ierosmes ģenerators sprieguma.



3.15. att. Ar 763,5 nm spektrālīnijas integrētās intensitātes un Gausa pusplatuma salīdzinājums pašmodulācijas laikā pie 27V ierosmes ģenerators sprieguma.

Argona gadījumā redzams, ka spektrālīnijas pusplatums pulsa maksimālajā fāzē nemainās, bet argona intensitātei strauji samazinoties, samazinās arī spektrālīnijas pusplatums.

Caur Doplera paplašinājumu spektrālīniju Gausa pusplatumus saista ar temperatūras noteikšanu. Šajā gadījumā temperatūras noteikšana no Gausa pusplatuma ne arsēna, ne argona gadījumā nebija iespējama, jo uzņemtajām spektrālīnijām nebija pietiekami laba izšķirtspēja. Tomēr pusplatuma izmaiņas var saistīt ar temperatūras izmaiņām lampā. Novērotās pusplatumu izmaiņas – samazināšanās minimuma fāzē – sakrīt ar teorijā apskatītajām paredzamajām temperatūras izmaiņām pašmodulācijas procesa laikā.

Temperatūras saistība ar pašmodulācijas procesu BiI₃ saturošās augstfrekvences bezelektrodu lampās aprakstīta [46] darbā, kur aprēķināts, ka elektronu temperatūra mainās no apmēram 0,4 eV maksimuma fāzē līdz apmēram 0,65 eV minimuma fāzē [46]. Savukārt darbā [41] apskatīta rotācijas temperatūras izmaiņa pašmodulācijas laikā tallija ABL. Temperatūras noteikšanai izmantotas molekulas – OH radikālis un C₂ molekula. Šie rezultāti parāda, ka arī rotācijas temperatūra periodiski mainās. No OH radikāļa noteiktā temperatūras izmaiņa pašmodulācijas laikā bija apmēram 250 K [41].

3.6. Temperatūras noteikšana, izmantojot OH radikāļa rotācijas spektra intensitāšu sadalījumu

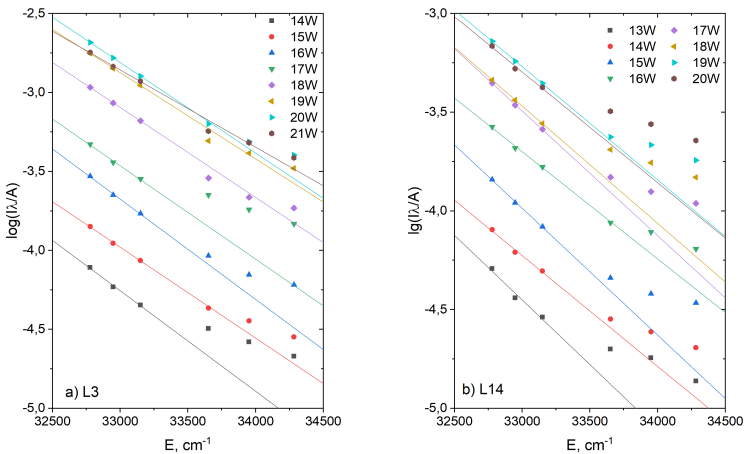
Vairākās As ABL bija iespējams novērot OH radikāļa rotācijas spektrālo joslu 306 nm rajonā $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ pārejai, kuru iespējams izmantot rotācijas

temperatūras noteikšanai [P11]. OH rotācijas molekulu spektru reģistrācijai tika izmantots Jobin Yvon spektrometrs.

Divās no As ABL OH rotācijas molekulas spektrālīnijas bija derīgas temperatūras noteikšanai (spektrālīnijas bija pietiekami intensīvas, un nebija pārklājušās ar citu molekulu spektrālajām joslām). Spektra atsīrīšanai tika izmantots 1.3. attēls.

Lai noteiktu plazmas temperatūru, vispirms no reģistrētajiem spektriem tika nolasītas 1.3. attēlā spektrā atzīmēto OH radikāļa rotācijas spektra Q_1 zara spektrālīniju $Q_1(4) - Q_1(6)$ un $Q_1(8) - Q_1(10)$ intensitātes.

Tad, izmantojot 1.6. izteiksmi un 1.1. tabulā dotās vērtības, tika aprēķinātas un attēlotas Bolcmaņa puslogaritmisko grafiku punktu vērtības temperatūras noteikšanai pie 8 dažādām jaudas vērtībām attiecīgi L3 lampai 14 – 21 W (3.16. a) attēlā) un L14 lampai 13 – 20 W (3.16. b) attēlā) robežās. No grafikiem (3.16. attēlā) redzams, ka As ABL apdzīvotību sadalījums pa rotācijas līmeņiem Bolcmaņa sadalījumam lielākajā daļā gadījumu pakļaujas tikai $J=4$, $J=5$ un $J=6$ līmeņos (pirmie trīs punkti katrā jaudas grupā). Tādēļ temperatūras aprēķināšanai vērā tika ņemtas tikai $Q_1(4)$, $Q_1(5)$ un $Q_1(6)$ līniju intensitātes.

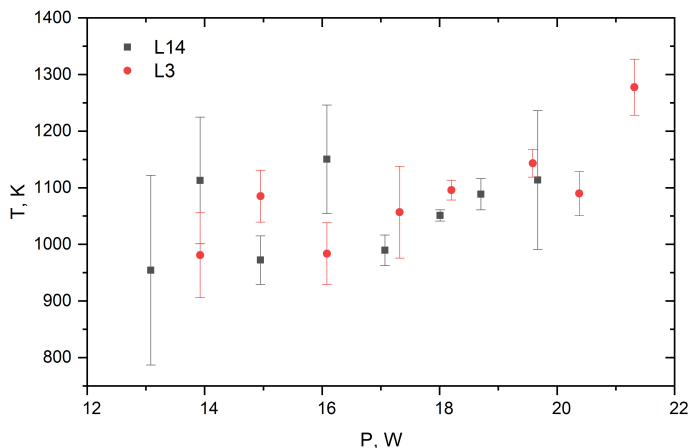


3.16. att. OH (A-X (0-0)) Q_1 zara līniju Bolcmaņa puslogaritmiskie grafiki a) arsēna ABL nr. L3 b) arsēna ABL nr. L14 pie dažādām ierosmes ģenerators jaudām.

Attiecīgi caur $Q_1(4) - Q_1(6)$ spektrālīnijām atbilstošajiem aprēķinātajiem reducēto intensitāšu logaritmu vērtību punktiem tika izvilktas aproksimācijas taisnes un noteikti to virziena koeficienti. Tā kā atbilstoši vienādojumam 1.6. virziena koeficients ir vienāds ar $\frac{-0,625}{T_{rot}}$, tad no šīs vienādības var izteikt un izrēķināt temperatūru.

Iegūtās temperatūras vērtības atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas parādītas 3.17. attēlā. Temperatūru kļūdas novērtējumam tika izmantotas noteikto taisnes virziena koeficientu standartnovirzes, ar kuru palīdzību tika aprēķinātas

temperatūru kļūdas.



3.17. att. No OH radikāļa rotācijas joslas ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ pāreja) Q-zara spektrālīnijām noteiktā rotācijas temperatūra divās As saturošās ABL (L3 un L14).

Redzams, ka temperatūra abās lampās pieaug, palielinot ģenerators jaudu.

L3 lampā temperatūra pieaug no 950 K pie 14,0 W līdz 1250 K pie 21,0 W. Temperatūras noteikšanas kļūdas šai lampai nepārsniedz 8 % un lielākās ir pie 14,0 W un 17,3 W jaudām.

L14 lampā temperatūra pieaug no 950 K pie 13,0 W līdz 1100 K pie 19,7 W. Temperatūras noteikšanas kļūdas šai lampai ir 10 % un mazāk, izņemot pie 13,1 W, kur tā ir 18 % un pie 19,7 W, kad kļūda ir 11 %. Liela kļūda pie mazas jaudas varētu būt skaidrojama ar spektrālīniju zemo intensitāti, .

Šī temperatūra sakrīt ar to, kas līdzīgos apstākļos novērota citu elementu augstfrekvences bezelektrodu lampās. Piemēram, argona–ūdeņraža ABL tā pieauga no 650 K līdz 1100 K [P11], tallija ABL – no 820 K līdz 1060 K [41], dzīvsudraba ABL temperatūra noteikta 600 K – 1700 K robežās [58].

4. Dzīvsudrabu saturošu augstfrekvences bezelektrodu lampu spektrālie mērījumi

Darba ietvaros tika apskatītas dzīvsudrabu saturošas sfēriskā un kapilārā augstfrekvences bezelektrodu lampas. Spektrālīniju intensitātes un stabilitātes mērījumiem izmantots Jobin Yvon spektrometrs. Spektrālīniju profili reģistrēti ar Furjē spektrometru.

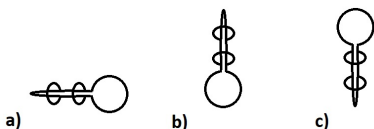
Galvenokārt uzmanība tika pievērsta dzīvsudraba rezonanses spektrālīnijai ar viļņa garumu 253,7 nm (pāreja $5d^{10}6s6p [^3P_1^o] \rightarrow 5d^{10}6s^2 [^1S_0]$; pārejas varbūtība $A_{ik}=8,4 \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$).

4.1. Hg kapilāra augstfrekvences bezelektrodu lampa

4.1.1. Kapilāra virziena ietekme uz lampas starojumu

Dzīvsudraba kapilāra ABL gadījumā zināmu ietekmi uz starojuma spektru rada kapilāra novietojums attiecībā pret rezervuāru [K7, K3]. Līdz šim galvenokārt pētītas Hg spektra redzamās daļas spektrālīnijas [59].

Hg kapilāra lampu iespējams novietot trīs dažādās pozīcijās – ar kapilāru horizontāli (4.1. a) attēlā), ar kapilāru vertikāli un rezervuāru lejā (4.1. b) attēlā), ar kapilāru vertikāli un rezervuāru augšā (4.1. c) attēlā).



4.1. att. Kapilāra novietojums attiecībā pret sfērisko rezervuāru: a) horizontāli, b) vertikāli ar rezervuāru lejā, c) vertikāli ar rezervuāru augšā

Hg 253,7 nm spektrālīnijas profili atkarībā no kapilāra novietojuma virziena parādīti 4.2. attēlā. Kapacitatīvās ierosmes ģenerators ir papildināts ar magnētu, tādēļ iespējams novērot spektrālīnijas Zēmana sīkstrukturā šķelšanos magnētiskā lauka ietekmē.

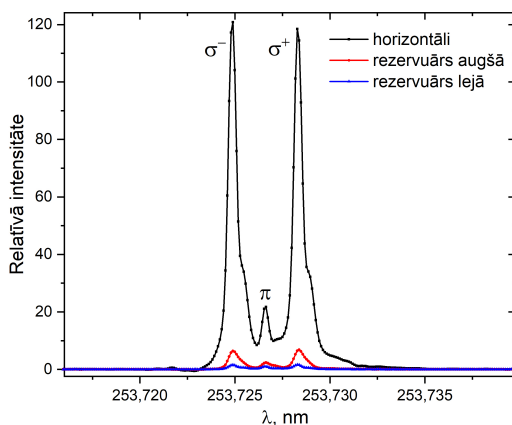
Redzams, ka vislielākā starojuma intensitāte sasniedzama, kad lampas kapilārs novietots horizontāli. Starojums no vertikāli novietota kapilāra ir vairākas reizes mazāks, turklāt, lielāka intensitāte novērojama, ja lampas rezervuārs atrodas augšā, bet, ja rezervuārs atrodas lejā, starojuma intensitāte ir viszemākā.

4.1.2. Starojuma stabilitāte

Lai novērtētu kapilāra ABL stabilitāti laikā, tika uzņemtas Hg 253,7 nm spektrālīnijas intensitātes izmaiņas pusstundas laikā, kapilāru novietojot ikvienā no trim pozīcijām – ar kapilāru horizontāli, un vertikāli ar rezervuāru augšā un lejā. Tādējādi iespējams vienlaikus analizēt gan starojuma stabilitāti, gan kapilāra ietekmi uz starojumu. Iegūtie spektrālīnijas stabilitātes grafiki parādīti 4.3. attēlā.

Tāpat kā iepriekšējā salīdzinājumā, vislielākā starojuma intensitāte novērojama, kad kapilārs novietots horizontāli. Šajā gadījumā starojuma intensitāte

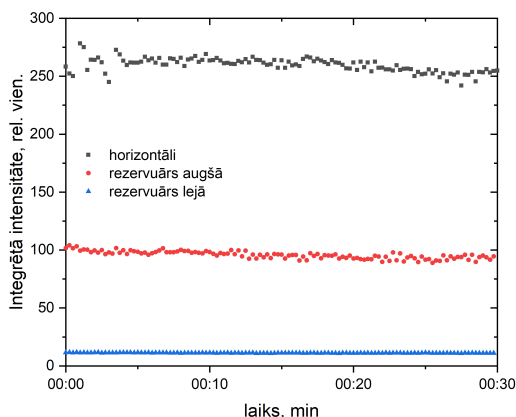
4.2. att. Hg 253,7 nm spektrālīnijas relatīvā intensitāte un profils atkarībā no kapilāra novietojuma virziena. Redzama Zēmana sīkstrukturās šķelšanās magnētiskajā laukā [K3].



svārstījās ap vidējo vērtību 259 ± 5 relatīvās vienības.

Savukārt, vertikāli novietotam kapilāram tā ir vairākas reizes mazāka. Kad rezervuārs novietots uz augšu, starojuma intensitāte bija apmēram 2,5 reizes mazāka nekā horizontāli novietota kapilāra gadījumā un svārstījās ap vidējo vērtību 96 ± 3 relatīvās vienības. Rezervuāram atrodoties lejā starojuma intensitāte bija apmēram 24 reizes mazāka nekā, kad kapilārs novietots horizontāli, un svārstījās ap vidējo vērtību $11,2 \pm 0,2$ relatīvās vienības.

4.3. att. Hg kapilāra lampas 253,7 nm spektrālīnijas intensitātes izmaiņas 30 min laikā. Mērījumi veikti, novietojot kapilāru trīs pozīcijās – horizontāli, un vertikāli ar rezervuāru attiecīgi augšā vai lejā.



Starojums ir stabils visos novietojuma virzienos. Intensitātes fluktuācijas horizontāli novietota kapilāra gadījumā bija 2,1%. Ja lampas rezervuārs atradās augšā, starojuma fluktuācijas sasniedza 3,1%, bet, ja rezervuārs bija lejā – 1,8%. Lampa ar horizontāli novietotu kapilāru atbilst stabilas lampas nosacījumam [13].

Var secināt, ka piemērotākais Hg kapilārās lampas novietojuma virziens ir horizontāli, jo šajā gadījumā starojums ir visintensīvākais, bet vispiemērotāk-

kais virziens ir ar kapilāru vertikāli un sfērisko rezervuāru lejā, jo šajā gadījumā signāla-trokšņa attiecība, kas ir svarīgs lielums AAS jutības nodrošināšanā, ir vismazākā.

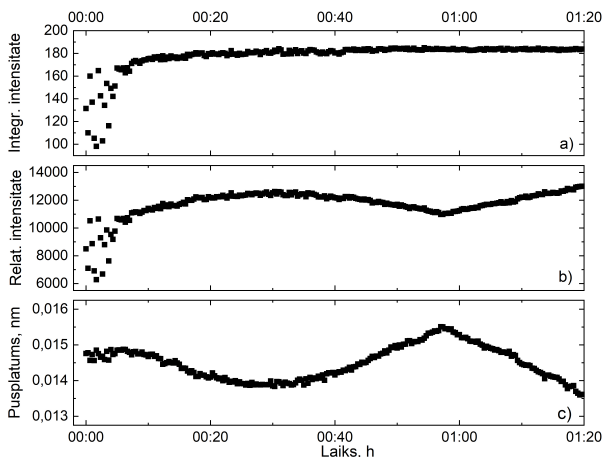
4.2. Hg sfēriskā augstfrekvences bezelektrodu lampa

4.2.1. Starojuma stabilitāte

Izmantojot Jobin Yvon spektrometru, dzīvsudraba sfēriskajai ABL tika uzņemts 253,7 nm rezonanses spektrālīnijas intensitātes izmaiņas grafiks laika periodā 1 h 20 min.

Integrējot spektrālīnijas intensitāti pa tās kontūru, bija redzams, ka integrālās intensitātes vērtība laikā, kad lampa pēc ieslēgšanas ir iesilusi, ir stabila (4.4. a) attēlā).

Pateicoties pietiekami augstai spektrometra izšķirtspējai, varēja novērot, ka līnijas profils laikā nedaudz mainās – līnijas maksimālā intensitāte samazinās, bet platums palielinās. Maksimālās intensitātes izmaiņa redzama 4.4. b) attēlā, savukārt spektrālīnijas pusplatuma vērtību izmaiņa laikā parādīta 4.4. c) attēlā. Salīdzinot abus grafikus, redzams, ka maksimālās intensitātes un pusplatuma maiņa ir savstarpēji saistīta – pusplatumam palielinoties, novērojama maksimālās intensitātes samazināšanās. Šis efekts saistāms ar temperatūras izmaiņām lampā, jo lampai gan tiek izmantota termoizolācija, bet tā netiek termostatēta.



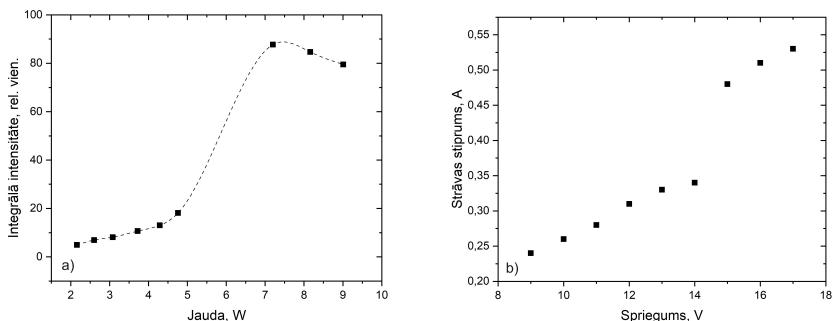
4.4. att. Hg 253,7 nm spektrālīnijas izmaiņas 1 h 20 min laikā: a) integrētai intensitātei, b) līnijas maksimuma vērtībai, c) spektrālīnijas pusplatumam

Spektrālīnijas integrālā intensitāte stabilajā darbības režīmā svārstījās ap vidējo vērtību 182 relatīvās vienības ar standartnovirzi 2 vienības. Attiecīgi tās intensitātes fluktuācijas bija 1,1% robežās.

4.2.2. Starojums E- un H-izlādēs

Hg 253,7 nm spektrālīnija ir ļoti intensīva, un šī iemesla dēļ to ir iespējams pētīt gan E-izlādē, gan H-izlādē.

Darba ietvaros tika apskatīta Hg 253,7 nm spektrālīnijas relatīvās intensitātes izmaiņa no 2,2 līdz 9,0 W spriegumam, un reģistrētās spektrālīnijas integrālās intensitātes parādītas 4.5. a) attēlā. Redzams, ka no jaudas vērtībām 2,2 līdz 4,8 W, kas atbilst 9 – 14 V spriegumam, 253,7 nm spektrālīnijas intensitāte pieaug gandrīz lineāri, kam seko straujš lēciens.



4.5. att. a) Hg 253,7 nm spektrālīnijas integrālās intensitātes izmaiņas atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas (2,2 – 9,0 W robežās). Piezīme: uzskatāmībai eksperimentāli iegūtie punkti savienoti ar līniju. b) Strāvas stiprums atkarībā no sprieguma.

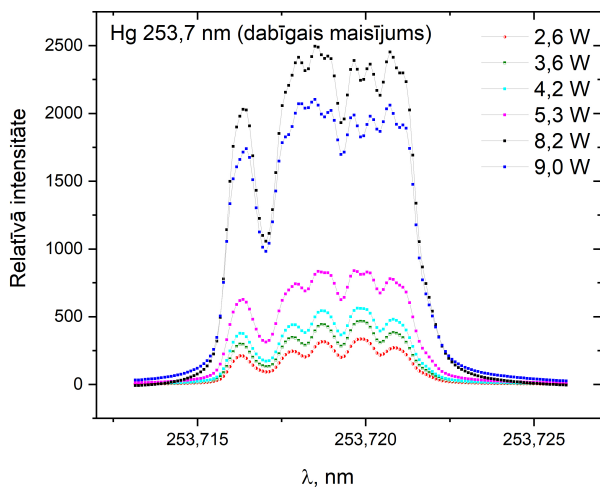
Pētījumu gaitā tika novērots, ka šajā vietā pie aptuveni 15 V sprieguma novērojama pāreja no E -izlādes uz H -izlādi. Šī iemesla dēļ grafikā redzams gan straujš intensitātes pieaugums (uz y ass), gan jaudas vērtības izmaiņa (uz x ass) no 4,8 W pie 14 V sprieguma uz 7,2 W pie 15 V sprieguma – pārejot uz H -izlādi, lēcienvēidīgi pieaug arī lampai pievadītās strāvas stipruma vērtība (4.5. b) attēlā), kas attiecīgi izraisa jaudas pieaugumu. Lēcienam seko pakāpeniska intensitātes samazināšanās pie 7,2 – 9,0 W jaudas, kas šeit atbilst 15 – 17 V spriegumam.

Līdzīgas intensitātes izmaiņas redzamas 4.6. attēlā, kurā parādīts kā mainās Hg 253,7 nm spektrālīnijas profils atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas no 2,6 līdz 9,0 W. Redzama arī spektrālīnijas struktūra, kas lampā ar dabīgo dzīvsudraba maisījumu veidojas izotopiskās šķelšanās dēļ.

No 2,6 līdz 8,2 W Hg spektrālīnijas intensitāte pieaug un jaudas reģionā no 5,3 līdz 8,2 W (atbilst 15 – 16 V) notiek intensitātes lēciens – pāreja no E -izlādes H -izlādē. Pēc tam no 8,2 līdz 9,0 W novērojama intensitātes samazināšanās.

Novērtējot spektrālīnijas formu, var secināt, ka jau pie 5,3 W jaudas redzama tās pašabsorbcija – spektrālīnijas komponentu centrālajās daļās redzama intensitātes samazināšanās. H -izlādē pašabsorbcija palielinās.

No tā var secināt, ka atšķirībā, piemēram, no As ABL, vai Zn ABL [P8], kuras darbināmas H -izlādē, lai sasniegtu optimālu spektrālīniju intensitāti, Hg ABL ieteicams darbināt E -izlādē. Lai Hg 253,7 nm spektrālīnija nebūtu pašabsorbēta, kā optimāla izvēlama apmēram 3,6 – 4,2 W jauda, kas atbilst 12 – 13 V spriegumam.



4.6. att. Dzīvsudraba 253,7 nm spektrālīnijas relatīvās intensitātes atkarībā no ierosmes ģenerators jaudas 2,6 W līdz 9,0 W robežās. Redzama spektrālīnijas sašķelšanās izotopiskā sastāva un supersīkstruktūras dēļ.

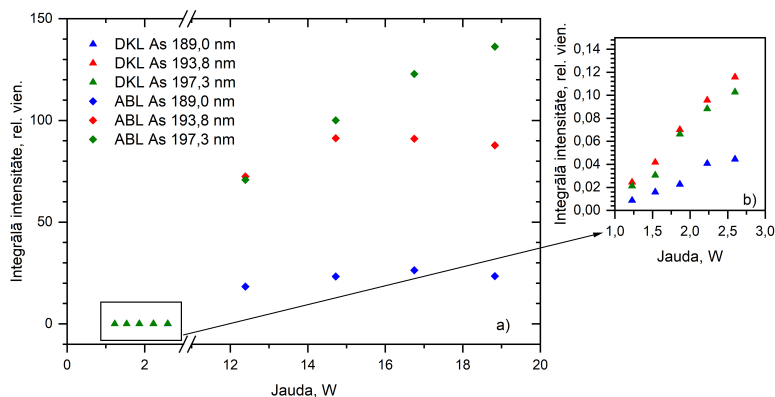
5. Augstfrekvences bezelektrodu lampu un dobajā katoda lampu salīdzinājums

Darba ietvaros tika salīdzinātas arsēnu un dzīvsudrabu saturošas augstfrekvences bezelektrodu lampas un dobajā katoda lampas. Lai salīdzinātu abu veidu lampu starojumu, spektrs tika uzņemts vienādos apstākļos (lampas novietojums, apkārtējās vides apstākļi, reģistrētā starojuma integrācijas laiks) un katrai lampai atbilstošajā optimālā režīma rajonā. DKL optimālais jaudas rajons norādīts ražotāja izsniegtajās lampu pasēs.

Arsēnu saturošu ABL un DKL salīdzinājums

Arsēna ABL spektrs tika reģistrēts jaudas diapazonā no 12,4 līdz 18,8 W, kas atbilst 21 – 27 V spriegumam (strāva mainījās robežās no 0,59 – 0,70 A). Savukārt, As DKL spektrs tika reģistrēts jaudas diapazonā no 1,2 līdz 2,6 W, kas atbilst 5 – 9 mA strāvai (spriegums mainījās 246 – 289 V robežās), ražotāja norādītā optimālā strāvas vērtība bija 7 mA, maksimāli pieļaujamā – 10 mA.

As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju integrālās intensitātes atkarībā no jaudas abām lampām parādītas 5.1. a) attēlā. Izvērstis grafiks As rezonanses spektrālīniju integrālajām intensitātēm tieši DKL parādīts 5.1. b) attēlā.



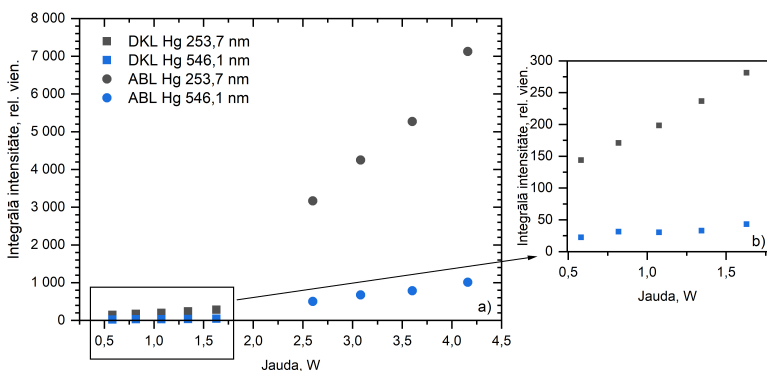
5.1. att. Arsēnu saturošu ABL un DKL salīdzinājums: a) As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju integrālās intensitātes ABL un DKL; b) pietuvināta grafika daļa, kas attēlo As 189,0 nm, 193,8 nm un 197,3 nm spektrālīniju integrālās intensitātes DKL [K14].

Salīdzinot visu trīs As spektrālīniju intensitātes abās apskatītajās lampās, redzams, ka augstfrekvences bezelektrodu lampā spektrālīnijas ir daudz intensīvākas. Pieņemot, ka ABL optimālā darbināšanas jauda ir apmēram 15 W, un, ņemot vērā, ka DKL optimālā darbināšanas jauda ir apmēram 2 W, As spektrālīnijas ABL ir aptuveni 1000 – 1500 reizes intensīvākas, atkarībā no izvēlētajām spektrālīnijas.

Dzīvsudrabu saturošu ABL un DKL salīdzinājums

Dzīvsudraba ABL spektrs tika reģistrēts jaudas diapazonā no 2,5 līdz 5,0 W, kas atbilst 10 – 13 V spriegumam (strāva mainījās robežās no 0,25 – 0,32 A). Savukārt, As DKL spektrs tika reģistrēts jaudas diapazonā no 0,6 līdz 1,6 W, kas atbilst 3 – 7 mA strāvai (spriegums mainījās 194 – 233 V robežās), ražotāja norādītā optimālā strāvas vērtība bija 5 mA, maksimāli pieļaujamā – 8 mA.

Hg spektrālīniju intensitāšu salīdzinājumam tika izmantota 253,7 nm rezonanses spektrālīnija un 546,1 nm spektrālīnija no redzamās spektra daļas. Abu izvēlēto spektrālīniju integrālās intensitātes atkarībā no jaudas abām lampām parādītas 5.2. a) attēlā. Izvērsts grafiks Hg spektrālīniju integrālajām intensitātēm tieši DKL parādīts 5.2. b) attēlā.



5.2. att. Dzīvsudrabu saturošu ABL un DKL salīdzinājums: a) Hg 253,7 nm un 546,1 nm spektrālīniju integrālās intensitātes ABL un DKL; b) pietuvināta grafika daļa, kas attēlo Hg 253,7 nm un 546,1 nm spektrālīniju integrālās intensitātes DKL [K14].

Salīdzinot abu Hg spektrālīniju intensitātes abās apskatītajās lampās, redzams, ka ABL spektrālīnijas ir ievērojami intensīvākas. Dotās Hg ABL optimālā darbināšanas jauda ir apmēram 3,6 W, bet DKL optimālā darbināšanas jauda ir apmēram 1,1 W. Salīdzinot Hg spektrālīniju intensitātes pie optimālajām jaudas vērtībām, var secināt, ka Hg spektrālīniju intensitāte ABL ir apmēram 25 reizes lielāka nekā DKL. Papildus tam, jāņem vērā, ka pie ierosmes ģenerators jaudas 3,6 W dzīvsudraba ABL darbojas E -izlādes režīmā, bet pārejot H -izlādē, Hg 253,7 nm spektrālīnijas intensitāte pieaug vēl apmēram 7 – 10 reizes (skat. 4.2.2. nodaļu).

Dzīvsudrabu saturošā DKL eksperimentu laikā beidza darboties. Tas norāda uz lampas īso dzīveslaiku.

6. Atomu absorbcijas spektroskopijas izmantošana dzīvsudraba koncentrācijas noteikšanai

Šī nodaļa sniedz ieskatu praktiskā atomu absorbcijas spektrometra pielietojumā. Dzīvsudraba koncentrācijas mērījumu veikšanai vides paraugos tika izmantots atomu absorbcijas spektrometrs ar Zēmana korekciju RA-915M.

Papildinot spektrometru ar palīgierīci PIRO-915+, iespējams mērīt cietus un šķīdros paraugus, izmantojot pirolīzes metodi [P1, P3, P4, K1, K4, K6, K10, K11, K13, K15].

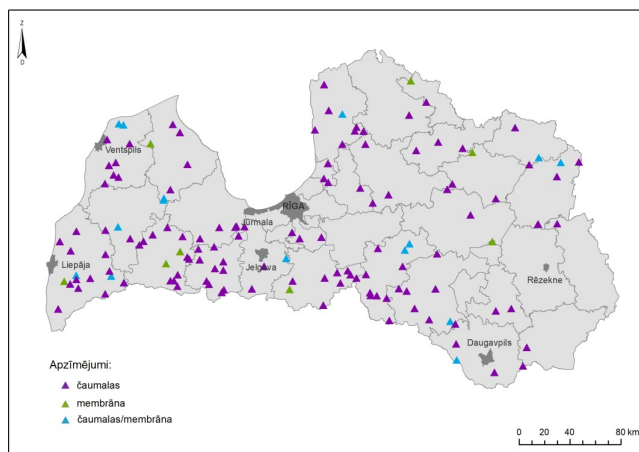
Šķīdrumu mērīšanai spektrometram var pievienot papildierīci RP-92. Šī papildierīce paredzēta Hg koncentrācijas mērījumiem šķīdros paraugos (galvenokārt ūdenī) ar auksto tvaiku metodi [P10, K15].

6.1. Hg koncentrācijas mērījumi melno stārķu olu čaumalās

Pētījumā tika izmantotas olu čaumalas, kas sadarbībā ar ornitologu Dr. Biol. Māri Strazdu ievāktas laikā no 2003. līdz 2022. gadam.

6.1.1. Hg koncentrācija čaumalās un membrānās

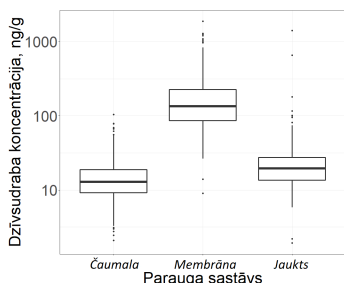
Kopumā mērījumi tika veikti vairāk nekā 350 melno stārķu čaumalu paraugos no 139 ligzdošanas vietām visā Latvijā. Pēc čaumalu un membrānu atdalīšanas tika iegūtas 358 čaumalas, 361 membrāna un 179 jaukti paraugi. Paraugu ievākšanas vietas parādītas kartē 6.1. attēlā.



6.1. att. Melno stārķu čaumalu un membrānu paraugu ievākšanas vietas [60]. Ja vienā ligzdvieta iegūti vairāka veida paraugi, kā primārais parauga veids norādīta čaumala

Izmērītā Hg koncentrācija čaumalās bija robežās no 3 – 52 ng/g, ar vidējo vērtību 16 ng/g. Membrānās vidējā Hg koncentrācija bija ievērojami augstāka – 202 ng/g, bet lielākā daļa vērtību robežās no 43 – 815 ng/g. Atsevišķos membrānu

paraugos Hg koncentrācija pārsniedza 1000 ng/g [P3]. Šīs īpaši augstās vērtības visdrīzāk skaidrojamas ar to, ka analizētajām membrānām klāt bija olbaltuma atliekas, kurā, kā rāda pētījumi [53, 54, 56] ir ievērojami lielākas Hg vērtības. Mērījumu rezultāti un to izkliede parādīti 6.2. attēlā. Visos analizētajos paraugos tika noteikta Hg koncentrācija, kas bija vienāda vai lielāka par izmantotās metodes noteikšanas robežu 0,5 ng/g.



6.2. att. Vidējā Hg koncentrācija olu čaumalu paraugos – čaumalās, membrānās un jauktos paraugos [P1].

Hg koncentrācija tiek saistīta ar vidē esošā dzīvsudraba pieejamību putnu barošanās areālā, un augstākas koncentrācijas varētu norādīt uz lokālu dzīvsudraba avotu vai vides piesārņojumu. Tomēr jāņem vērā, ka melnie stārķi barības meklējumos var nolidot pat 40 km no ligzdvietas [60].

Ievērojamas atšķirības novērojamas starp čaumalas daļām – membrānu un pašu čaumalu. Salīdzinot datus no vairāk kā 300 čaumalu–membrānu pāriem, to savstarpējā Hg koncentrāciju attiecība bija vidēji 1:11, variējot starp 1:4 un 1:30. Vidējā vērtība ir tuva tai, kādu publikācijā par olu čaumalu izmantošanu Hg noteikšanai Amerikas avozetas čaumalās ir noteikuši S. Petersone ar kolēģiem – 1:13,2 [55].

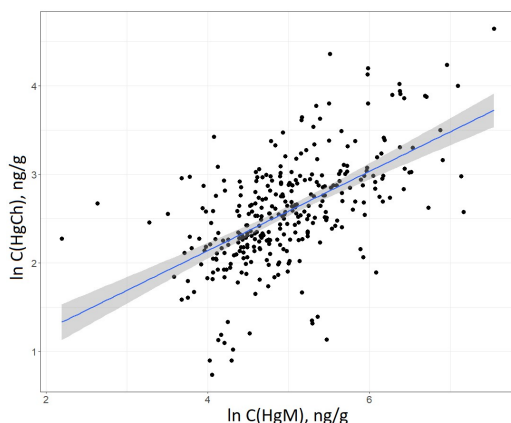
Hg koncentrācijas atšķirībai čaumalās un membrānās ir vairāki iespējamie skaidrojumi. Viens no tiem ir ķīmiskā sastāva atšķirības – čaumalas ir vairāk neorganiskas, bet membrānas – organiskas [61], un metildzīvsudrabs, kas ir galvenā zivīs atrodamā Hg forma, vairāk uzkrājas tieši membrānās. Vēl viena hipotēze ietver olu fizioloģisko veidošanos – olu saturs mātītes ķermenī veidojas vispirms, un tikai pēc tam notiek čaumalu mineralizācija [61], kā arī nav zināms, kur mātītes ķermenī atrodas dzīvsudrabs, no kura tā atbrīvojas caur olām [P4].

6.1.2. Korelācijas novērtējums

Tā kā melnie stārķi Latvijā ir aizsargājami putni, tiek ievāktas tikai to šķīlušos olu čaumalas un neveiksmīgo olu atliekas. Pieejamās čaumalas atšķiras savā starpā ar izmēriem – sākot ar nelielām drumslām līdz gandrīz veselām čaumalām, reizēm membrānu gabaliem.

Ierobežotās paraugu pieejamības dēļ, lai varētu iegūt pilnīgāku informāciju, tika salīdzināti 320 čaumalu un membrānu paraugu pāri, meklējot korelāciju (6.3. attēlā). Tā kā paraugu izmēri ir nelieli un tie neveido normālsadalījumu,

pirms statistiskās analīzes veikšanas Hg koncentrācijas tika naturāllogaritmētas.



6.3. att. Logaritmēto Hg koncentrāciju olu čaumalās (C(HgCh)) un to membrānās (C(HgM)) savstarpējā saistība. Likne parāda lineāru korelāciju, un pelēkā zona – 95% ticamības apgabalu [P1]

Datu statistiskā analīze tika veikta ar programmas R (4.2.1. versija) palīdzību. Datu sadalījuma raksturojumam tika izvēlēta Spīrmana korelācijas analīze, kuru izmantojot, tika iegūta statistiski nozīmīga pozitīva korelācija starp čaumalu (C(HgCh)) un membrānu (C(HgM)) koncentrācijām ($\rho=0,59$; p -vērtība $< 2,2e^{-16}$), uz ko norāda korelācijas koeficients ρ , kas ir lielāks par 0,5. Tas nozīmē, ka pie lielākām Hg koncentrācijām membrānās sagaidāma augstāka Hg koncentrācija arī čaumalās, un, kā redzams, 6.3. attēlā, pieaugums ir lineārs.

6.2. Hg koncentrācijas mērījumi melno stārķu fēcēs

Fēces ir vēl viens veids, kā dzīvnieki no organisma izvada piesārņojumu.

Novērojot melno stārķu uzvedību ligzdā un tās tuvumā, ir atklāts, ka pieaugušie putni pārstāj pastāvīgi pieskatīt caļus, kad tie ir sasnieguši aptuveni 2 – 3 nedēļu vecumu. Pēc šī laika (kas ir aptuveni jūnija sākumā), pieaugušie putni ligzdā vairs neuzturās un atgriežas tikai, lai pabarotu mazuļus. Tādējādi ir iespējams izšķirt pieaugušo putnu fēces (atrodamas ligzdas tuvumā pavasarī) un caļu fēces (savāktas vasarā, pēc tam, kad pieaugušie ligzdas tuvumā vairs neizkārnās) [K10].

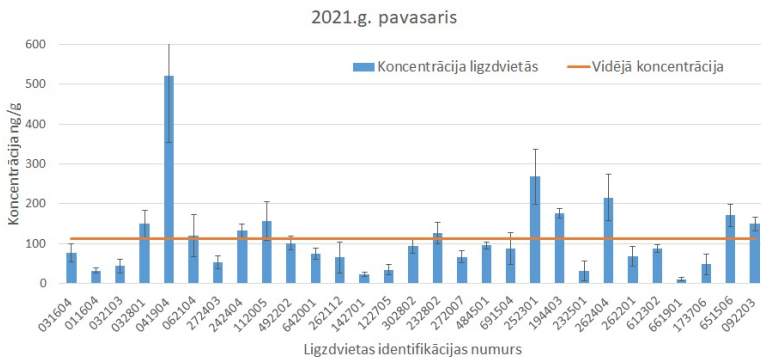
Šī darba ietvaros Hg koncentrācijas dati tika iegūti par fēcū paraugiem, kas ievākti no 2019. līdz 2022. gadam. Kopumā tika iegūti paraugi no 99 ligzdvietaiem. Paraugu sadalījums pa gadiem un atkarībā no putnu vecuma – pieauguši putni vai caļi – parādīts 6.1. tabulā.

6.4. un 6.5. attēlos redzami grafiki, kuros apkopoti Hg koncentrācijas fēcēs rezultāti, kas iegūti no 2021. gada pavasarī un vasarā ievāktajiem paraugiem. Rezultātu attēlošanā izmantoti ligzdu identifikācijas numuri, kas sastāv no sešiem

Stārķu fēču paraugu skaits sadalījumā pa gadiem un atkarībā no putnu vecuma.

Ievākšanas gads	Līdzdviņas	Paraugu kopskaits	Fēces, picaugušo	Fēces, cāļu
2019	28	36	13	23
2020	31	41	22	19
2021	51	68	42	26
2022	42	56	30	26

cipariem. Katrai līdzdai ir savs unikāls šāds numurs, kuru kopā ar vietas nosaukumu, datumu un t.s. arhīva numuru izmanto paraugu identificēšanai.



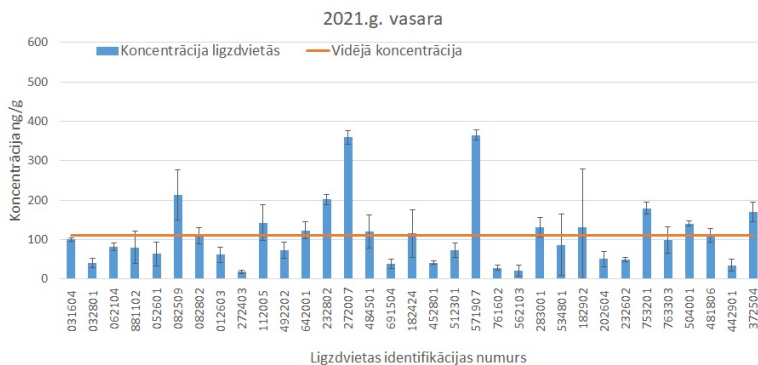
6.4. att. Hg koncentrācija 2021. gada pavasarī ievāktajos fēču paraugos[K6]. Uz x ass parādīti līdzdviņas identifikācijas numuri.

Redzams, ka lielākajā daļā paraugu Hg koncentrācija ir robežās no 20 – 180 ng/g ar vidējo vērtību 110 ng/g. Atsevišķos paraugos koncentrācija pārsniedz 350 ng/g. Hg koncentrāciju izklieide katrā līdzdviņā ir robežās no 3 līdz 50 % ar trīs izņēmumiem, kad tā ir lielāka par 50%. Vidēji relatīvā mērījumu kļūda sasniedz 29%, kas skaidrojama ar paraugu veidu, daudzumu un to, ka daļai paraugu klāt bija veģetācijas piemaisījumi, kas var ietekmēt gala rezultātu. Iespēju robežās fēces tika homogenizētas, tomēr pastāv iespēja, ka Hg paraugā nav sadalīties vienmērīgi. Hg koncentrācijas atšķirības starp līdzdviņām var norādīt uz atšķirīgiem Hg līmeņiem apkārtējā vidē, tomēr, lai izdarītu šādus secinājumus, nepieciešami dati par līdzdviņas atrašanās vietām attiecībā gan pret iespējamiem dzīvudraba avotiem, gan upju baseiniem un citu barotņu atrašanās vietām.

Līdzīgs Hg koncentrāciju sadalījums pa dažādām līdzdviņām tika novērots arī 2019., 2020. un 2022. gada paraugos.

Lai aplūkotu Hg koncentrācijas fēcēs vidējās vērtības izmaiņu tendences vairāku gadu laikā, katra gada vasaras un pavasara sezonu paraugiem tika izrēķinātas vidējās vērtības.

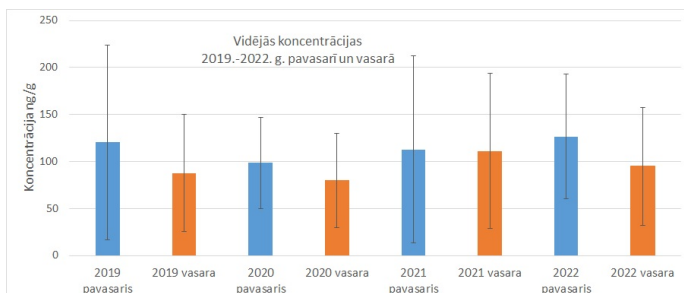
Attiecīgi 2019. līdz 2022. gada pavasara un vasaras paraugu vidējās kon-



6.5. att. Hg koncentrācija 2021. gada vasarā ievāktajos fēcū paraugos [K6]. Uz x ass parādīti ligzdvieta identifikācijas numuri.

centrācijas parādītas 6.6. attēlā. Novērojama liela koncentrāciju izkliede (relatīvā kļūda ir 50% – 80%), kas saistīta ar iepriekš aprakstīto koncentrāciju atšķirību starp ligzdvietām, vienlaikus redzams, ka vidējā Hg koncentrācija četrus gadus laikā svārstās ap 100 ng/g.

Vasaras jeb caļu fēcēs šī vērtība ir zemāka nekā pavasaras jeb pieaugušo putnu fēcēs. To varētu skaidrot ar pārtikas ieguves atrašanās vietām, kā arī putnu vecumu, proti, jaunie putni parasti saņem barību no ligzdai tuvējā areāla, kurā veicāki to iegūst. Savukārt par pieaugušo putnu barošanās vietām ir mazāk informācijas, daļa no fēcēs nonākušā dzīvsudraba var būt nākusi no kādas piesārņotākas vietas, kā arī, iespējams, to ietekmē līdzšinējās Hg rezerves organismā.



6.6. att. Vidējā Hg koncentrācija fēcēs vasaras un pavasaras paraugos 2019. – 2022. gadā [K6].

6.3. Hg mērīšana cietās vielās ar ZAAS – apkopojums

Analizējot Hg mērīšanas metodiku un iegūtos rezultātus, var secināt, ka atomu absorbcijas metode papildināta ar Zēmana korekciju un paraugu atomizācijai izmantojot pirolīzi ir ērta un salīdzinoši vienkārša metode Hg koncentrācijas noteikšanai cietos paraugos. Metodes plusi ietver salīdzinoši vienkāršo paraugu sagatavošanu, kas samazina iespēju piesārņot paraugus tās laikā, tāpat sausus

paraugus ir vieglāk uzglabāt nekā, piemēram, šķīdumus vai sasaldētus paraugus.

Starp izaicinājumiem, kas saistīti ar šīs metodes pielietojumu, minams nepieciešamā parauga daudzums. Atkarībā no mērāmo paraugu tipa un pieejamības, tā var būt pietiekami, bet reizēm pārāk maz, lai iegūtu labus rezultātus. Tāpat problēmas var rasties, ja organisks paraugs sadegot veido dūmus, kas var apgrūtināt koncentrācijas noteikšanu mērījumu laikā, jo to dēļ samazinās analizatora gaismas daudzums, kā arī, ja paraugs sadegot veido nosēdumus, kas nonāk uz analizatora optiskajām sastāvdaļām, kā piemēram, kivetes lodziņiem, tādējādi to piesārņojot un samazinot gaismas caurlaidību, kas savukārt samazina iekārtas jutību. Šādā gadījumā nepieciešama biežāka iekārtas tīršana.

Darbā iekļauto mērījumu rezultātu īss apkopojums, ietverot paraugu veidu, skaitu un minimālo, vidējo un maksimālo koncentrāciju, sniegts 6.2. tabulā. Apskatītas divas no melnajiem stārķiem iegūtu paraugu grupas – čaumalas, kas iedalītas trīs apakšgrupās (čaumalas, membrānas un jaukti paraugi) un fēces, kas iedalītas divās apakšgrupās (pieaugušo putnu un cāļu). Kopējais analizēto paraugu skaits pārsniedza 1000 vienības.

6.2. tabula.

Hg koncentrācijas melno stārķu paraugos īss rezultātu apkopojums.

Paraugu veids	Paraugu skaits	Koncentrācija, ng/g		
		Vidējā	Maksimālā	Minimālā
Čaumalas	358	16	105	3
Membrānas	361	202	1880	9
Jaukti paraugi	179	38	1411	7
Fēces, pieaugušo	107	112	521	10
Fēces, cāļu	94	110	366	8

Tuvākā likuma norma Latvijā, ar kuru var salīdzināt iegūtos rezultātus, ir no Ministru Kabineta noteikumiem Nr. 118 [62], kur norādīts, ka pieļaujamā koncentrācija biotā ir 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Šī norma galvenokārt domāta Hg koncentrācijas regulēšanai zivīs un dota uz slapjsvara masu. Pielīdzinot iegūtās Hg koncentrācijas jāņem vērā, ka tās iegūtas saussvaram, tātad slapjsvarā tās būtu mazākas. Literatūrā atrodams [63], ka pārejas koeficients ir apmēram 4–5, tātad saussvara koncentrācijas pieļaujamā norma ir apmēram 80 – 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Novērtējot rezultātus var secināt, ka vidējā Hg koncentrācija čaumalās ir zemāka nekā pieļaujamā norma, bet fēcēs un membrānās tā ir uz robežas vai pārsniedz pieļaujamo normu.

Salīdzinot iegūtos Hg koncentrācijas rezultātus ar literatūrā [27] atrodamo informāciju par Hg koncentrācijas līmeņiem, kas var ietekmēt putnu veselību un dzīvotspēju, var secināt, ka lielākajā daļā paraugu noteiktās koncentrācijas ir nelielas, un tās nerada risku melno stārķu veselībai, tomēr atsevišķos paraugos mērījumu rezultāti sasniedz līmeņus (500 ng/g un vairāk, atkarībā no pētījuma, putnu sugas, un apskatītā paraugu veida), kas varētu ietekmēt stārķu veselību un vairošanās spēju.

6.4. Hg koncentrācijas mērījumi ūdenī

Hg analizatora ar Zēmana korekciju izmantošana reālu dabas ūdeņu paraugu mērīšanai ar aukstā tvaika metodi tika pārbaudīta starptautiskā BrookRand Labs organizētā starplaboratoriju pētījumā.

Pētījumā par dzīvsudraba koncentrāciju mērīšanas metodēm piedalījās kopumā 53 laboratorijas no 15 valstīm, no kurām 49 iesniedza datus par kopējā Hg koncentrācijas mērīšanu, bet 36 – par metildzīvsudraba koncentrācijas mērīšanu [50]. Katra laboratorija saņēma deviņus ūdens paraugus ar nezināmām Hg koncentrācijām. Pēc mērījumu veikšanas dati tika anonīmi iesniegti pētījuma organizatoriem, norādot izmantotās paraugu sagatavošanas un mērīšanas metodes. Tā kā reālās koncentrācijas paraugos nebija zināmas, no iesūtītajiem datiem tika izrēķinātas vidējās vērtības, kā arī tika veikta datu statistiskā apstrāde un analīze, kas detalizēti aprakstīta pētījuma ziņojumā [50].

Mani un kolēģu iegūtie Hg koncentrāciju rezultāti katram atsevišķajam paraugam atbilstoši paraugu ņemšanas vietai, kā arī vidējās vērtības un pētījumā iegūtās vidējās vērtības parādītas 6.3. tabulā.

6.3. tabula.

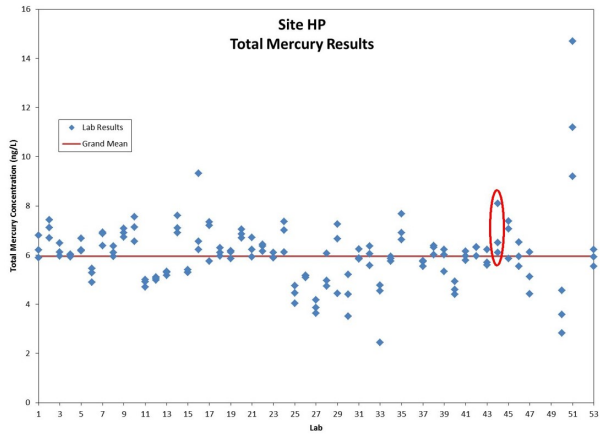
Laboratorijā iegūtās Hg koncentrācijas vērtības deviņos analizētajos paraugos atbilstoši to ņemšanas vietai un salīdzinājumā ar vidējām vērtībām, kas iegūtas no visiem pētījumā iesūtītajiem datiem.

Parauga ņemšanas vieta	Heron Pond C_{Hg} , ng/l	Sunset Pond C_{Hg} , ng/l	Everett North C_{Hg} , ng/l
Mērījumu rezultāti	6,5 6,1 8,1	6,6 7,6 6,4	1,9 2,4 0,8
Laboratorijas vidējais	6,9	6,9	1,7
Kopējais vidējais	6,0	5,8	1,4

Redzams, ka visām trīs paraugu ņemšanas vietām iegūtie rezultāti attiecībā pret kopējām vidējām koncentrācijām ir nedaudz paaugstināti. Vienlaikus tie ir tuvi kopējam pētījumā iegūtajam rezultātam, ko apliecina arī pētījumā izmantotie statistiskie rādītāji, kas rezultātus no Heron Pond un Sunset Pond raksturo kā labus.

Mūsu laboratorijā iegūtās Hg koncentrācijas vērtības paraugu ņemšanas vietai Heron Pond salīdzinājumā ar visu pārējo laboratoriju, kas piedalījās kopējā dzīvsudraba koncentrāciju noteikšanā, iesniegtajiem datiem redzamas 6.7. attēlā. Grafikā atzīmēta arī izrēķinātā vidējā Hg koncentrācija 6,0 ng/l.

Salīdzinot laboratorijas iegūtos rezultātus ar citu laboratoriju rezultātiem, var secināt, ka izvēlēta metode un dzīvsudraba analizators ir piemēroti nelielu Hg koncentrāciju mērīšanai ūdenī. Tā kā, izmantojot aukstā tvaika metodi, paraugu sagatavošanā un mērīšanā nepieciešams izmantot ķīmiskas vielas un to šķīdumus, tad uzmanība jāpievērš šo vielu un mērījumos izmantoto trauku tīrībai attiecībā uz dzīvsudrabu.



6.7. att. Visu pētījumā piedalījušos laboratoriju Hg koncentrācijas mērījumu rezultāti, kas iegūti par paraugu ņemšanas vietu Heron Pond ar norādītu vidējo Hg koncentrācijas vērtību vērtību. Sarkanā elipse aptver mūsu laboratorijas rezultātu. Attēls no pētījuma ziņojuma [50].

7. Secinājumi

1. Optimāla jaudas vērtība As ABL darbināšanai ir aptuveni 14 W (≈ 20 V), jo pie šīs jaudas spektrālīnijām nav vai ir minimāla pašabsorbēcija. Pie lielākām jaudas vērtībām pašabsorbēcija pieaug. Vismazākā pašabsorbēcija ir 197,3 nm rezonanses spektrālīnijai, bet vislielākā pašabsorbēcija un mazākā intensitāte ir 189,0 nm spektrālīnijai.
2. Izmantojot ierosmei ģeneratoru ar frekvenci 300 MHz, iegūst lielākas intensitātes spektrālīnijas, turklāt pie zemākas jaudas, nekā izmantojot ģeneratoru ar 100 MHz frekvenci.
3. Arsēnu saturošas ABL noteiktos apstākļos no stabila režīma pāriet pašmodulācijas režīmā. Šī pāreja vidēji notiek pie 26 – 28 V ierosmes ģeneratora sprieguma, bet var sākties jau pie 24 V, vai nesākties līdz pat 30 V spriegumam. Novērots, ka apskatītajā 21 – 29 V sprieguma diapazonā getera pievienošana novērš pašmodulācijas režīma veidošanos. Pašmodulācijas periods As ABL ir atkarīgs no ierosmes ģeneratora jaudas.
4. As ABL spektrālīniju ilgtermiņa fluktuācijas ir nelielas – atkarībā no lampas un darbināšanas režīma tās ir 0,3 – 0,7% robežās.
5. As ABL gāzes temperatūra ir aptuveni 1000 – 1100 K. Iegūtie rezultāti saskan ar tiem, kas iegūti citu elementu ABL.
6. Hg kapilāra lampu iespējams darbināt, novietojot kapilāru trīs atšķirīgās pozīcijās – ar kapilāru horizontāli, ar kapilāru vertikāli un attiecīgi rezervuāru augšā vai lejā. Pētījuma rezultāti parādīja, ka kapilāra lampai piemērotākais darbināšanas režīms ir ar kapilāra novietojumu horizontāli. Novērtējot starojuma stabilitāti visām trim kapilāra pozīcijām, var secināt, ka kapilāra novietojums horizontāli un vertikāli ar rezervuāru lejā sniedz stabilāko starojumu – fluktuācijas ir apmēram 2% apmērā.
7. Hg sfēriskā lampa darbojas gan E -izlādē, gan H -izlādē, pāreja no vienas izlādes otrā notiek apmēram pie 15 V sprieguma. Izmantošanai AAS optimāls darbināšanas spriegums ir apmēram 12 – 13 V, jo pie lielākām sprieguma vērtībām spektrālīnijai novērojama pašabsorbēcija. Pēc nestabilizēšanās Hg 253,7 nm spektrālīnijas starojuma fluktuācijas sfēriskajā lampā sasniedza 1,1%.
8. As un Hg gadījumā augstfrekvences bezelektrodu lampa nodrošina ievērojami intensīvāku starojumu nekā dobajā katoda lampa – arsēna ABL spektrālīniju intensitāte bija pat 1000 reizes lielāka, bet Hg ABL – vismaz 25 reizes lielāka nekā attiecīgo spektrālīniju intensitāte DKL.

9. Zēmana AAS ir piemērota metode Hg koncentrāciju noteikšanai putnu olu čaumalu, membrānu un fēcū paraugos, atļaujot mērīt Hg koncentrācijas ap 5 ng/g. Izmantojot pirolīzes metodi, paraugu sagatavošana ir minimāla, kas samazina piesārņojuma iespējas, un rezultāti iegūstami ātri, dažu minūšu laikā.
10. Dzīvsudraba koncentrācija olu čaumalās ir aptuveni 9 – 11 reizes mazāka nekā to membrānās. Čaumalās, kurām membrāna nav atdalīta, dzīvsudraba koncentrācija ir augstāka (vidējā koncentrācija 38 ng/) nekā tajās, kurām membrānas ir noņemtas (vidējā koncentrācija 16 ng/g). Tas būtu jāņem vērā salīdzinot datus publikācijās par Hg olu čaumalās. Vidējā koncentrācija tīrās membrānās ir 202 ng/g. Starp Hg koncentrāciju olu čaumalās un membrānās pastāv vidēji cieša pozitīva korelācija.
11. Hg koncentrācija pieaugušo putnu fēcēs un cāļu fēcēs ir atšķirīga. Cāļu fēcēs vidēji Hg koncentrācija ir zemāka (94 ng/g) nekā pieaugušo stārķu fēcēs (107 ng/g).
12. Iegūto Hg koncentrāciju melno stārķu paraugos vidējās vērtības ir tuvas Ministru kabineta noteikumos dotajai pieļaujamajai normai biotā. Vienlaikus lielākajā daļā paraugu netika iegūtas koncentrācijas, kas literatūrā aprakstītas kā nopietnus veselības traucējumus radošas.
13. Papildinot ZAAS spektrometru Hg koncentrāciju mērīšanai ar aukstā tvaika ģenerācijas papildiekārtu, iespējams mērīt Hg ūdeņos ar noteikšanas robežu 0,5 ng/l. Darbā iekļauti ūdens testa paraugu mērījumiem starplaboratoriju pētījuma ietvaros. Iegūtie rezultāti ir tuvi citu laboratoriju ziņotajiem rezultātiem, apliecinot, ka izmantotā metode ir piemērota Hg koncentrācijas noteikšanai dabas ūdeņos.

Literatūra

- [1] J. Briffa et al., “Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans,” *Heliyon*, vol. 6, no. 9, p. e04691, 2020.
- [2] H. Ali et al., “Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation,” *Journal of Chemistry*, vol. 2019, pp. 1–14, 2019.
- [3] S. R. Koirtyohann, “A history of atomic absorption spectrometry,” *Analytical Chemistry*, vol. 63, no. 21, pp. 1024A–1031A, 1991.
- [4] S. Akman et al., “Atomic absorption spectroscopy,” in *Food Toxicants Analysis*, pp. 637–665, Elsevier, 2007.
- [5] A. Walsh, “The application of atomic absorption spectra to chemical analysis,” *Spectrochimica Acta*, vol. 7, pp. 108–117, 1955.
- [6] U.S. EPA, *Method 245.1: Determination of Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*. Cincinnati, OH, revision 3.0 ed., 1994.
- [7] A. Gałuszka et al., “Moving your laboratories to the field – advantages and limitations of the use of field portable instruments in environmental sample analysis,” *Environmental Research*, vol. 140, pp. 593–603, 2015.
- [8] Z. Lv et al., “Portable and miniature mercury analyzer using direct sampling inbuilt-metal ceramic electrothermal vaporization,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 1231, p. 340444, 2022.
- [9] A. Ganeev et al., “High-frequency electrodeless discharge lamps for atomic absorption analysis,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, no. 5, pp. 879–889, 2003.
- [10] G. Revalde, A. Skudra, “Optimization of mercury vapour pressure for high-frequency electrodeless light sources,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 31, pp. 3343–3348, dec 1998.
- [11] A. Skudra, J. Silinsh, G. Revalde, M. Berzinsh, N. Zorina, “Nanoscale modification of glass surfaces in the light sources,” in *First Latvian conference Nanomaterials and nanotechnologies, proceedings* (I. Zalite, J. Krastins, eds.), pp. 34 – 39, Institute of Inorganic Chemistry, Riga Technical University, 2005.
- [12] G. Revalde et al., “Use of radiation sources with mercury isotopes for real-time highly sensitive and selective benzene determination in air and natural gas by differential absorption spectrometry with the direct Zeeman effect,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 887, pp. 172–178, 2015.
- [13] А. А. Пупышев, *Атомно-абсорбционный спектральный анализ*. Мир химии, ТЕХНОСФЕРА, 2009.
- [14] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, “ATSDR’s Substance Priority List.” Tiešsaiste: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html>. [Skatīts 15.08.2023.].

- [15] M. U. Rehman et al., “Fate of arsenic in living systems: Implications for sustainable and safe food chains,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 417, p. 126050, 2021.
- [16] M. F. Hughes, B. D. Beck, Y. Chen, A. S. Lewis,, D. J. Thomas, “Arsenic exposure and toxicology: A historical perspective,” *Toxicological Sciences*, vol. 123, pp. 305–332, jul 2011.
- [17] F. Sprovieri et al., “Atmospheric mercury concentrations observed at ground-based monitoring sites globally distributed in the framework of the GMOS network,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 18, pp. 11915–11935, 2016.
- [18] B. Gworek et al., “Mercury in the terrestrial environment: a review,” *Environmental Sciences Europe*, vol. 32, no. 1, 2020.
- [19] B. Gworek et al., “Mercury in marine and oceanic waters – a review,” *Water, Air & Soil Pollution*, vol. 227, sep 2016.
- [20] F. M. M. Morel et al., “The chemical cycle and bioaccumulation of mercury,” *Annual Review of Ecology and Systematics*, vol. 29, no. 1, pp. 543–566, 1998.
- [21] R. A. Lavoie et al., “Biomagnification of mercury in aquatic food webs: A worldwide meta-analysis,” *Environmental Science & Technology*, vol. 47, no. 23, pp. 13385–13394, 2013.
- [22] G. Harding et al., “Bioaccumulation of methylmercury within the marine food web of the outer Bay of Fundy, Gulf of Maine,” *PLOS ONE*, vol. 13, no. 7, p. e0197220, 2018.
- [23] A. Skudra et al., “Alternative UV light sources for surface disinfection,” *ENVIRONMENT. TECHNOLOGIES. RESOURCES. Proceedings of the International Scientific and Practical Conference*, vol. 1, pp. 218–222, 2021.
- [24] A. Skudra et al., “UV inactivation of Semliki Forest virus and bacteria by alternative light sources,” *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 10, p. 100120, 2022.
- [25] J. Černova, “Ekoloģiskā piesārņojuma kumulācija melnā stārķa (*Ciconia nigra*) organismā,” internatūras prakses atskaites darbs, Latvijas Lauksaimniecības Universitāte, Jelgava, 2015.
- [26] V. Ķerus et al., *Latvijas ligzdojošo putnu atlanti 1980–2017*. Rīga: Latvijas Ornitoloģijas biedrība, 2021.
- [27] J. T. Ackerman et al., “Avian mercury exposure and toxicological risk across western North America: A synthesis,” *Science of The Total Environment*, vol. 568, pp. 749–769, 2016.
- [28] M. Kamiński et al., “Intra-seasonal and brood-size dependent variation in the diet of black stork (*Ciconia nigra*) nestlings,” *Waterbirds*, vol. 41, no. 3, pp. 268–275, 2018.

- [29] C. A. Eagles-Smith et al., “Mercury bioaccumulation and risk to three water-bird foraging guilds is influenced by foraging ecology and breeding stage,” *Environmental Pollution*, vol. 157, no. 7, pp. 1993–2002, 2009.
- [30] J. C. V. Loon, *Analytical atomic absorption spectroscopy*. Academic Press, 1980.
- [31] S. A. Kazantsev et al., *Practical Spectroscopy of High-Frequency Discharges*. Springer New York, NY, 1998.
- [32] S. Sholupov et al., “Zeeman AA monitors for determination of background mercury concentration in ambient air and gases without absorption traps,” in *Proceedings of 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment*, p. 1071, Gdansk University of Technology, Gdansk: Poland, 2010.
- [33] G. Revalde, “Spektrālīniju kontūru modelēšana,” *Latvijas Universitātes Zinātniskie raksti*, vol. 573, pp. 44–52, 1992. *Krieviski*.
- [34] G. Revalde et al., “Diagnostics of capillary mercury–argon high-frequency electrodeless discharge using line shapes,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 94, no. 3–4, pp. 311–324, 2005.
- [35] G. Revalde et al., “Investigation of Hg resonance 184.9nm line profile in a low–pressure mercury–argon discharge,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 107, no. 1, pp. 164–172, 2007.
- [36] N. Zorina et al., “Deconvolution of the mercury 253.7 nm spectral line shape for the use in absorption spectroscopy,” in *SPIE Proceedings* (J. Spigulis et al., eds.), SPIE, 2008.
- [37] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1997.
- [38] S. J. Hill, ed., *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. Blackwell Pub., 2. ed., 2006.
- [39] C. O. Laux et al., “Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12, no. 2, pp. 125–138, 2003.
- [40] N. Idris et al., “Temperature estimation using Boltzmann plot method of many calcium emission lines in laser plasma produced on river clamshell sample,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1120, p. 012098, nov 2018.
- [41] M. Zinge et al., “Spectroscopic studies of Tl containing high frequency electrodeless lamps,” in *Proceedings of SPIE, Eighth International Conference on Advanced Optical Materials and Devices (AOMD-8)* (J. Spigulis, ed.), Vol. 9421, pp. 104 – 111, SPIE, 2014.
- [42] V. N. Ochkin, *Spectroscopy Of Low Temperature Plasma*. Wiley–VCH Verlag GmbH, 2009.
- [43] C. Engelhard et al., “Plasma diagnostic on a low-flow plasma for inductively coupled plasma optical emission spectrometry,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, no. 6, pp. 619–629, 2008.

- [44] U. Engel et al., “Spatially resolved measurements and plasma tomography with respect to the rotational temperatures for a microwave plasma torch,” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 13, no. 9, pp. 955–961, 1998.
- [45] К. Курейчик et al., *Газоразрядные источники света для спектральных измерений*. Издательство “Университетское”, Минск, 1987.
- [46] M. Zinge et al., “Electron temperature determination of bismuth containing electrodeless light sources during self-modulation regime,” *Rom. Rep. Phys.*, vol. 71, no. 1 (404), pp. 1–10, 2019.
- [47] W. S. Gleason, R. Pertel, “High stability electrodeless discharge lamps,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 42, no. 11, pp. 1638–1643, 1971.
- [48] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, NIST ASD Team, “NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10).” Tiešsaistē: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>, 2022. [Skatīts 15.08.2023.].
- [49] Lumex, *RA-915M Mercury Analyzer, operation manual*.
- [50] J. Creswell et al., “2012 Brook Rand Labs Interlaboratory Comparison Study for Total Mercury and Methylmercury (Intercomp 2012),” interlaboratory comparison study, Brook Rand Labs, 2012.
- [51] S. Kahle, P. H. Becker, “Bird blood as bioindicator for mercury in the environment,” *Chemosphere*, vol. 39, no. 14, pp. 2451–2457, 1999.
- [52] K. Kucharska et al., “Spatial and temporal trends in mercury levels in the down of black stork chicks in central Europe,” *Environmental Pollution*, vol. 274, p. 116571, 2021.
- [53] A. Aliakbari et al., “Mercury in egg and eggshell of Whiskered Tern (*Chlidonias hybrida*) from Anzali Wetlands of the Caspian Sea, Iran,” *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 86, no. 2, pp. 175–179, 2010.
- [54] R. A. Kennamer et al., “Mercury patterns in wood duck eggs from contaminated reservoir in South Carolina, USA,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 7, p. 1793, 2005.
- [55] S. H. Peterson et al., “A critical evaluation of the utility of eggshells for estimating mercury concentrations in avian eggs,” *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 36, no. 9, pp. 2417–2427, 2017.
- [56] R. L. Brasso et al., “Pattern of mercury allocation into egg components is independent of dietary exposure in Gentoo Penguins,” *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 62, no. 3, pp. 494–501, 2011.
- [57] D. C. Evers et al., “Patterns and interpretation of mercury exposure in freshwater avian communities in northeastern North America,” *Ecotoxicology*, vol. 14, no. 1-2, pp. 193–221, 2005.
- [58] N. Zorina, “Deconvolution of the spectral line profiles for the plasma temperature estimation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Re-*

search Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, vol. 623, no. 2, pp. 763–765, 2010.

- [59] A. Skudra et al., “Spectroscopic diagnostics of mercury-containing capillary light sources for AAS,” in *Abstracts of 11th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, 2013.
- [60] Z. Brike, “Piesārņojuma ar dzīvsudrabu novērtējums melnajos stārķos (*Ciconia nigra*) Latvijā,” maģistra darbs, Latvijas Universitāte, 2022.
- [61] R. G. Board, R. Fuller, eds., *Microbiology of the avian egg*. London, UK: Chapman & Hall, 1994.
- [62] Ministru kabinets, “Ministru kabineta noteikumi Nr.118 Noteikumi par virszemes un pazemes ūdeņu kvalitāti.” Tiešsaiste: <https://likumi.lv/ta/id/60829-noteikumi-par-virszemes-un-pazemes-udenu-kvalitati>. [Skatīts 15.08.2023.].
- [63] P. Cresson, M. Travers-Trolet, M. Rouquette, C.-A. Timmerman, C. Giraldo, S. Lefebvre,, B. Ernande, “Underestimation of chemical contamination in marine fish muscle tissue can be reduced by considering variable wet:dry weight ratios,” *Marine Pollution Bulletin*, vol. 123, no. 1-2, pp. 279–285, 2017.

Pateicības

Autore izsaka lielu pateicību visiem, kas bija iesaistīti darba tapšanā:

- darba vadītājiem Atim Skudram un Gitai Rēvaldei;
- Nataljai Zorinai, Ritai Veilandeī, Zandai Briķei, Zandai Gavarei, Madarai Ziņģei, Antonijai Rimšai;
- Mārim Strazdam, Mārim Tamanim un citiem kolēģiem.

Kā arī ģimenei un draugiem par atbalstu un uzmuntrinājumu.