

Анализ спектра поглощения H_2S в диапазонах 6227,506–6236,844 и 6244,188–6245,348 cm^{-1} : положения центров линий поглощения, интенсивности, коэффициенты самоуширения и самосдвига

В.А. Капитанов^{✉1}, Я.Я. Понуровский^{2*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 20.07.2023;
после доработки 16.10.2023;
принята к печати 20.10.2023

Впервые с высокими разрешением ($0,00016\text{ см}^{-1}$) и пороговой чувствительностью ($\sim 1E-26\text{ см}^2/\text{молек.}$) зарегистрирован спектр поглощения молекулы H_2S в диапазонах 6227,506–6236,844 и 6244,188–6245,348 cm^{-1} при комнатной температуре и давлении 0,001–0,06 атм. Измерения проведены в Институте общей физики РАН на высокочувствительном диодном лазерном спектрометре высокого разрешения с отношением сигнал/шум более 10000. Впервые измерены коэффициенты сдвига центров линий и их столкновительного уширения, зарегистрированы новые линии. Определенные в настоящей работе значения положений центров линий отличаются от расчетных, представленных в базе данных HITRAN, на величину $\Delta\nu = (\nu_H - \nu_{exp}) \cdot 10^3\text{ см}^{-1} \approx \approx 0,001\text{--}0,01\text{ см}^{-1}$; значения интенсивностей совпадают существенно хуже, относительные разности $100\% \cdot (S_H - S_{exp})/S_H$ составляют десятки процентов, интенсивности пяти линий отличаются на сотни и более процентов.

Ключевые слова: диодная лазерная спектроскопия, сероводород, линии поглощения молекул, контур линий Фойгта, уширение и сдвиг линий поглощения; diode laser spectroscopy, hydrogen sulfide, molecular absorption lines, Voigt profile, broadening and shift of absorption lines.

Введение

Сероводород (H_2S) — бесцветный газ с неприятным запахом. Он очень токсичен, предельно-допустимая максимально-разовая концентрация сероводорода в атмосферном воздухе (ПДК_{мр}) установлена на уровне порога обнаружения запаха — $0,008\text{ мг/м}^3$. Естественным источником этого газа являются вулканы и геотермальные источники, водно-болотные угодья и солончаки, где он производится бактериями во время анаэробного разложения органических соединений серы. Помимо природных источников, атмосферный H_2S возникает в результате деятельности человека: нефте- и газодобыча [1, 2], химическая промышленность, животноводство, сжигание биомассы и ископаемого топлива, утилизация отходов в системах канализации крупных городов [3].

Сероводород в атмосфере сильно влияет на физиологические функции растений [4]. Контроль сероводорода важен в медицинской практике, так как

H_2S является сигнальной молекулой при сосудистом гомеостазе, а также биомаркером гастроэнтерологических и сердечно-сосудистых заболеваний [5]. Анализ содержания H_2S в плазме крови позволяет судить о степени микрососудистых патологий при болезни Альцгеймера и связанной с ней последующей деменцией. При болезни Альцгеймера повышенная концентрация H_2S в плазме крови снижается за счет дыхания и тем самым может быть неинвазивно определена в выдыхаемом пациентом воздухе. Этот эффект был отмечен в [5] как самый сильный среди других показателей заболевания, а также как один из факторов, определяющих взаимосвязь между когнитивной дисфункцией и объемом поражения белого вещества головного мозга. В желудочно-кишечном тракте сероводород синтезируется анаэробными бактериями при наличии таурина (производной желчи) [6]. Высокое содержание сероводорода — маркер избыточного роста бактериальной среды, приводящего к раку толстой и прямой кишки. Таким образом, газоанализ сероводорода актуален для контроля состояния атмосферы и в медицинской практике.

* Венедикт Андреевич Капитанов (venedikt@iao.ru);
Яков Яковлевич Понуровский (ponur1960@yandex.ru).

Методы ИК-спектроскопии позволяют измерять концентрацию H_2S с высокой точностью на уровне следовых количеств в режиме реального времени. Диодная лазерная спектроскопия является в настоящее время одним из наиболее высокочувствительных и высокоселективных методов газового анализа. Преимущества этого метода во многом определяются точностью используемых параметров спектральных линий поглощения, представленных в HITRAN [7].

Описание экспериментальных спектров контуrom Фойгта (VP) и полученные при этом параметры уже не удовлетворяют по точности задачам расчета концентраций газов в атмосфере. Использование контура VP приводит к систематическим ошибкам при определении интенсивности и положения центров линий, столкновительных полуширин и сдвигов [8, 9]. Для описания экспериментальных спектров все шире применяются современные модели контуров линий: Раутиана–Собельмана (RP), Фойгта, зависящего от скорости (qSDVP), Раутиана–Собельмана, зависящего от скорости (qSDRP), Хартмана–Трана (HTR), а также Хартмана–Трана с учетом интерференции линий (HTR + LM), который учитывает все нефойгтовские эффекты [8]. Тестированию этих моделей для подгонки спектров поглощения основных атмосферных газов посвящено большое количество работ, обзор которых можно найти в [10].

Теоретическое описание контуров для отдельной «изолированной» линии получено в [10]. В то же время высокое отношение сигнал/шум (S/N), достижимое современными спектральными методами, позволяет регистрировать очень слабые линии. В этом случае сильные (тестируемые) линии уже нельзя считать «изолированными». Наличие слабых линий существенно влияет на значения восстановленных параметров сильных линий.

Спектральный диапазон 6200–6250 см^{-1} является одним из перспективных для мониторинга H_2S .

Обширная библиография опубликованных экспериментальных данных о колебательно-вращательных переходах молекулы H_2S представлена в работе [11], анализ в которой проводился с использованием информационной системы 2012W@DIS, предназначенной для решения задач молекулярной спектроскопии [12].

Цель работы — экспериментальные исследования и анализ спектров поглощения чистого H_2S в диапазонах 6227,506–6236,844 и 6244,188–6245,348 см^{-1} , зарегистрированных при комнатной температуре и давлений $P = 0,001\text{--}0,06$ атм, с использованием контура Фойгта, зависящего от скорости. При этом отношение сигнал/шум составляет от 2 до 17000 для разных линий.

1. Эксперимент

Экспериментальная установка (рис. 1) включает в себя двухканальный диодный лазерный спектрометр и вакуумную систему для приготовления газовых смесей. Основа измерительного комплекса: DFB-лазер фирмы NEL с длиной волны излучения $\lambda = 1,512$ мкм и два оптических канала — измерительный и реперный.

Подробное описание спектрометра приведено в [9]. Основные характеристики оптических каналов следующие.

1. Измерительный канал: вакуумируемая многопроходная кювета Эррио базовой длиной 35 см, длиной оптического пути 1517 см и объемом 1,8 л.

2. Реперный канал: четырехпроходная вакуумируемая кювета базовой длиной 50 см, длиной оптического пути 200 см и объемом 1,3 л. В качестве реперного газа использовался CO_2 . Давление газа в реперной кювете — 142 мбар.

3. Датчик давления: манометр абсолютного давления SENSOR DMP 331 dmp331.pdf (bdsensors.ru). Диапазон измерения — 0–350 мбар, погрешность измерения 0,35%.

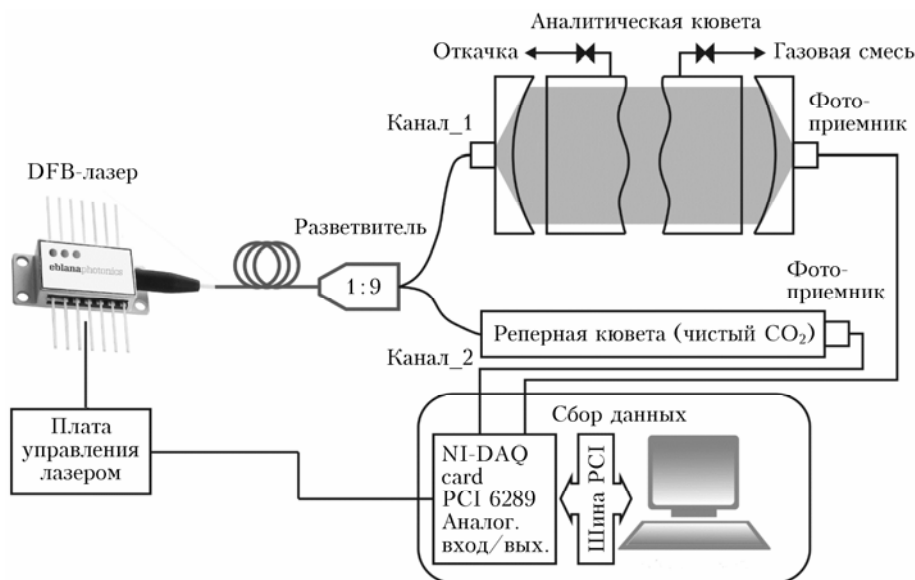


Рис. 1. Блок-схема диодного лазерного спектрометра высокого разрешения

2. Результаты и обсуждение

2.1. Анализ экспериментальных спектров и восстановление спектральных параметров

Экспериментальные спектры H_2S зарегистрированы при температуре $T = 297,65 \text{ K}$ и $P = 0,001\text{--}0,11 \text{ атм}$, однако обработка и восстановление параметров контуров линий проводились, как правило, при $P = 0,001\text{--}0,06 \text{ атм}$. В некоторых участках спектра, где линии можно считать «квазиизолированными», как, например, в районе $6236,196500(4)$, обработка выполнялась при $P < 0,11 \text{ атм}$.

Диапазон использованных в работе давлений небольшой. Это объясняется следующим. Спектр H_2S (рис. 2) представляет собой набор близкорасположенных и перекрывающихся слабых и сильных линий поглощения. При $P > 0,06\text{--}0,1 \text{ атм}$ обработка спектра затруднена по двум причинам.

1. При больших давлениях линии уширяются и перекрываются настолько сильно, что их невозможно разрешить и, как следствие, восстановить параметры столкновительного уширения и сдвига центров линий давлением, а также интенсивности линий.

2. Возможности компьютера и программ подгонки позволяют обрабатывать одновременно до 12 линий. При $P > 0,06 \text{ атм}$ и $S/N > 1000$ базовую линию уже нельзя представить как постоянный сдвиг, начинают влиять крылья близкорасположенных слабых и далеких сильных линий. Появляется проблема точного определения базовой линии.

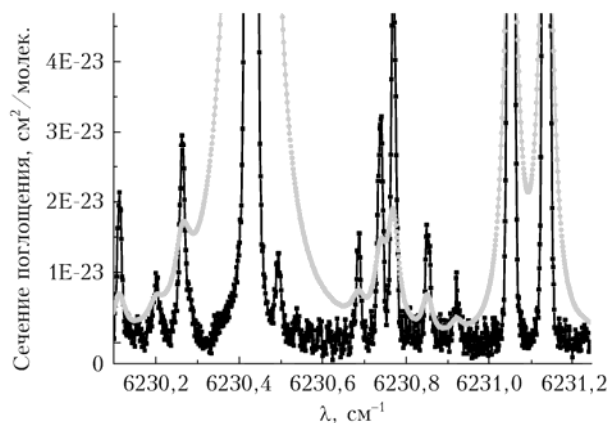


Рис. 2. Фрагмент экспериментального спектра H_2S при $P = 0,00266$ (черные квадраты) и $0,0876 \text{ атм}$ (серые точки)

На рис. 3 приведены экспериментальные спектры H_2S (красные кривые) в сравнении с данными информационно-вычислительной системы SPECTRA [13] (черные кривые) при $P = 0,00266 \text{ атм}$, а также фрагменты этих спектров. (Данные SPECTRA основываются на HITRAN2020.) Рис. 3, б, в демонстрирует существенные отличия экспериментальных результатов от данных системы

SPECTRA, особенно это касается положения центров линий и их интенсивностей.

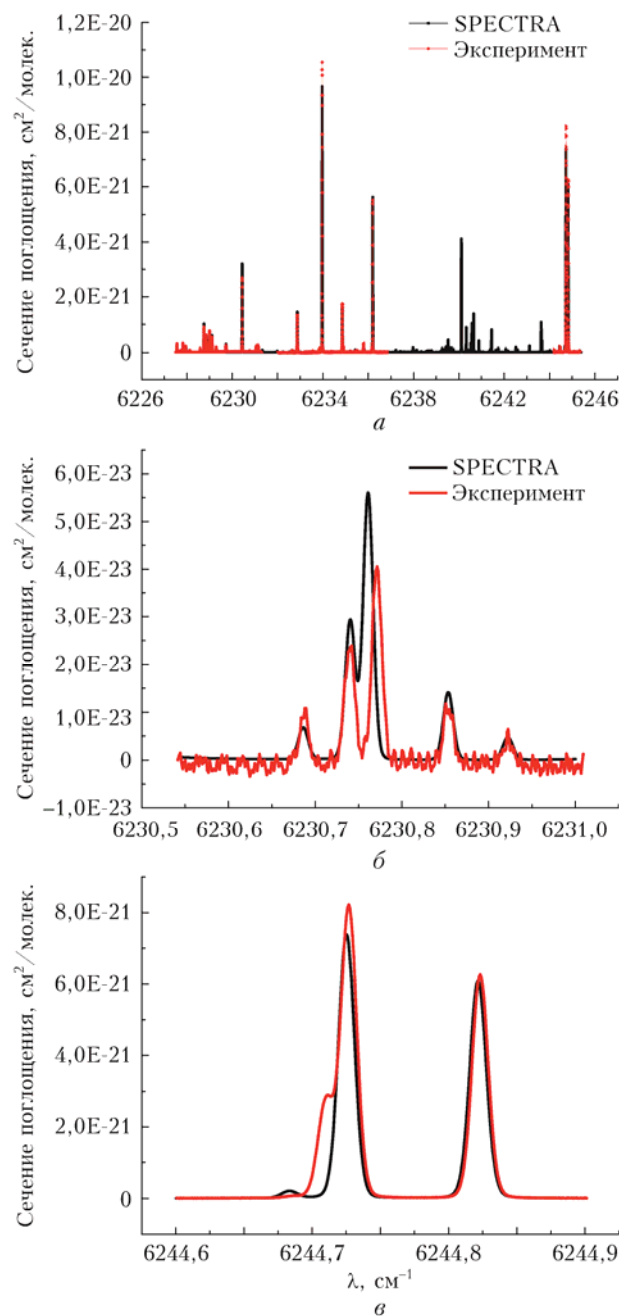


Рис. 3. Экспериментальные спектры H_2S в сравнении с данными системы SPECTRA (а) и фрагменты этих спектров (б, в) при $P = 0,00266 \text{ атм}$ (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.37-2024/iss.01>)

Подгонка экспериментального спектра и определение параметров линий проведены для диапазонов $6227,506\text{--}6236,844$ и $6244,188\text{--}6245,348 \text{ см}^{-1}$. Спектры H_2S в интервале $6236,8\text{--}6244,2 \text{ см}^{-1}$ не регистрировались в связи со слабой интенсивностью и невозможностью качественного восстановления параметров линий поглощения.

2.2. Зависимость параметров контуров от давления

В отличие от вычислительной системы SPECTRA [13], где используется контур VP, в качестве контура спектральной линии применяется современная модель формы контура qSDVP [14, 15], в которой ширина $\Gamma(v)$ и сдвиг $\Delta(v)$ спектральной линии представлены в виде [8, 10]:

$$\Gamma(v) + i\Delta(v) = (\Gamma_0 + i\Delta_0) + (\Gamma_2 + i\Delta_2) \left(\left(\frac{v}{\tilde{v}} \right)^2 - \frac{3}{2} \right),$$

где Γ_0 , Δ_0 , Γ_2 , Δ_2 — параметры модели квадратичной зависимости ширины Γ и сдвига Δ от скорости v , обусловленные столкновениями; $\tilde{v} = \sqrt{2k_B T/m}$ — наиболее вероятная скорость активной молекулы массой m при температуре T ; k_B — постоянная Больцмана. Подробное описание модели контура и программы подгонки представлено в наших работах [8, 9].

Как показано в [8], при $S/N > 500$ контур qSDVP позволяет получить более точные данные о коэффициентах столкновительного уширения и сдвига, чем контур VP. На рис. 4 представлен пример подгонки теоретического спектра к экспериментальному в диапазоне 6233,7–6234,25 см^{-1} контурами VP и qSDVP, показаны разности между этими спектрами. Отношения S/N для сильной линии при обработке экспериментального спектра контурами VP и qSDVP составляют 1338 и 10243 соответственно и отличаются почти на порядок. Величина сигнала определяется как максимальное значение подогнанного (теоретического) спектра, величина шума — как среднеквадратичное отклонение между экспериментальным и теоретическим спектрами.

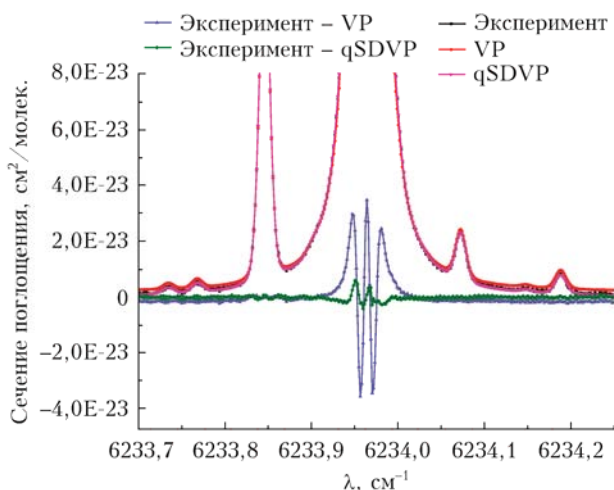


Рис. 4. Экспериментальный и теоретический спектры при подгонке контурами VP и qSDVP и их разности при $P = 0,00743$ атм (см. цветной рисунок на сайте <http://iao.ru/ru/content/vol.37-2024/iss.01>)

Линии H_2S с $S/N < 500$ подгонялись контуром VP, линии с $S/N > 500$ — контуром qSDVP. Значения полученных параметров спектральных линий

приведены в приложении. Линейная зависимость параметров наблюдается для всех линий, приведенных в таблице (см. Приложение). На рис. 5 представлен результат анализа зависимостей параметров Γ_0 , Δ_0 , Γ_2 и интенсивности линии S от давления для спектральной линии с центром 6244,72591(1) см^{-1} : параметры Γ_0 , Δ_0 , Γ_2 зависят от давления линейно, S остается постоянной.

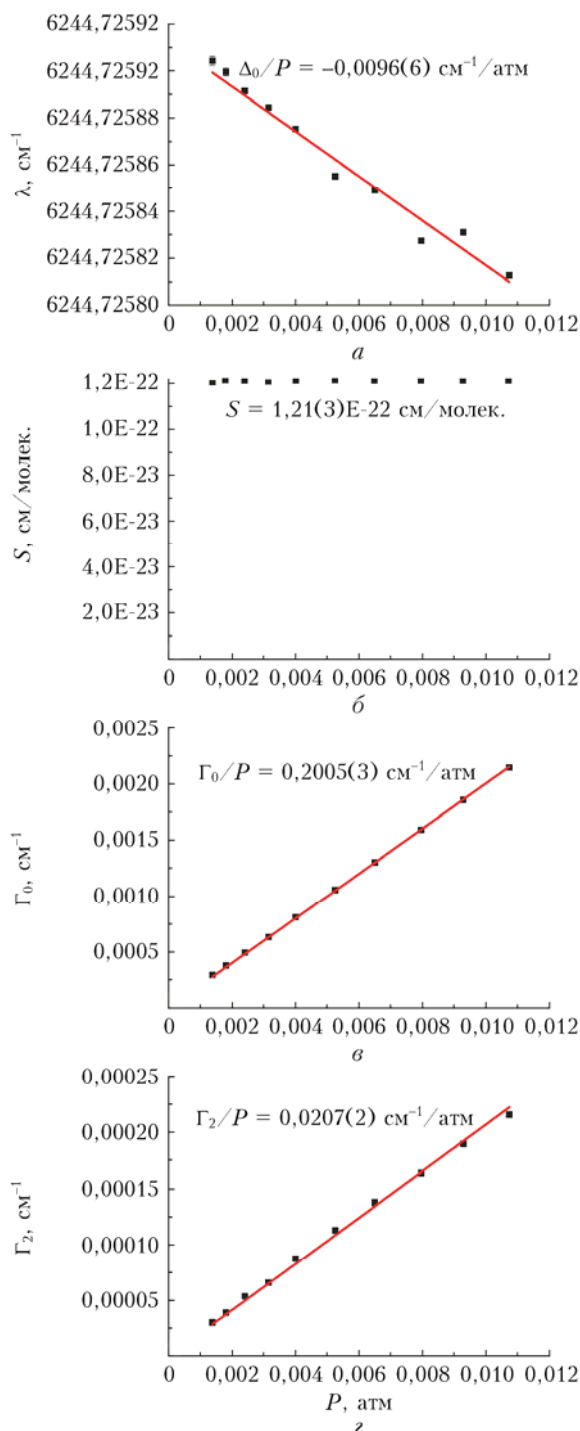


Рис. 5. Зависимости положения центра линии 6244,72591(1) см^{-1} (a); интенсивности линии (б); Γ_0 (в); Γ_2 (г) от давления H_2S

Отличие от линейной зависимости столкновительной ширины Γ_2 наблюдается для двух линий поглощения H_2S с центрами 6233,96390(1) и 6236,196500(4) см^{-1} . Зависимости параметров контура этих линий от давления приведены на рис. 6, 7 соответственно.

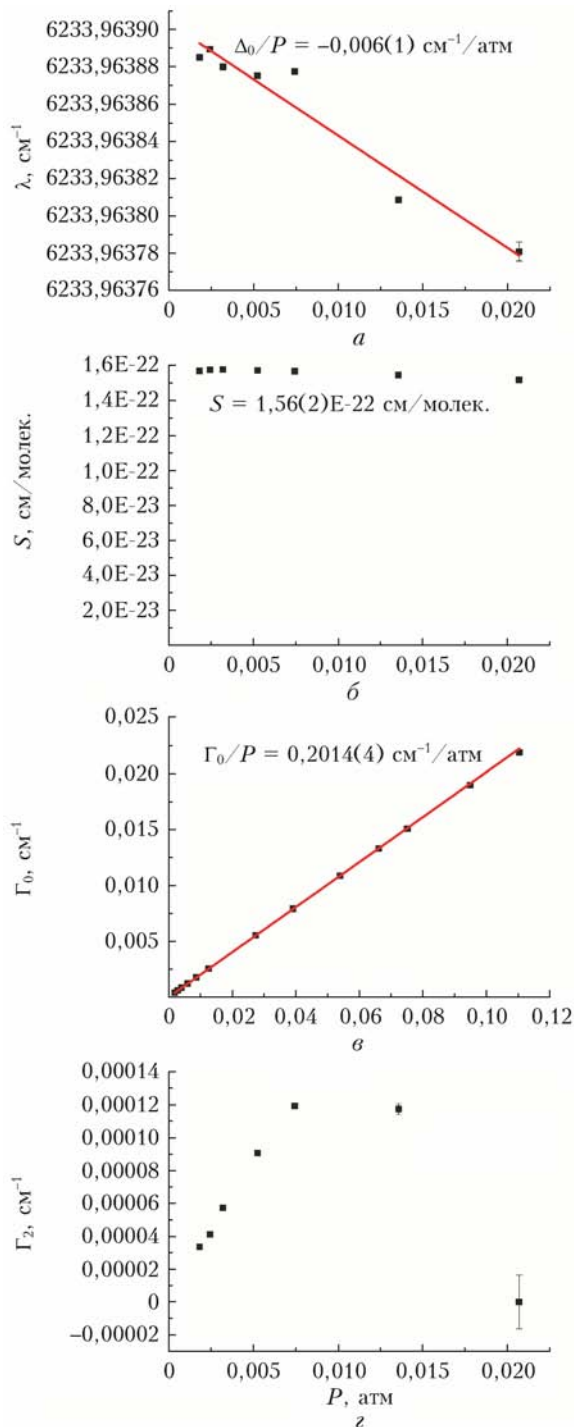


Рис. 6. То же, что на рис. 5, но для линии 6233,96390(1) см^{-1}

Линия 6233,96390(1) см^{-1} представлена в базе HITRAN как двойная и, возможно, нелинейность

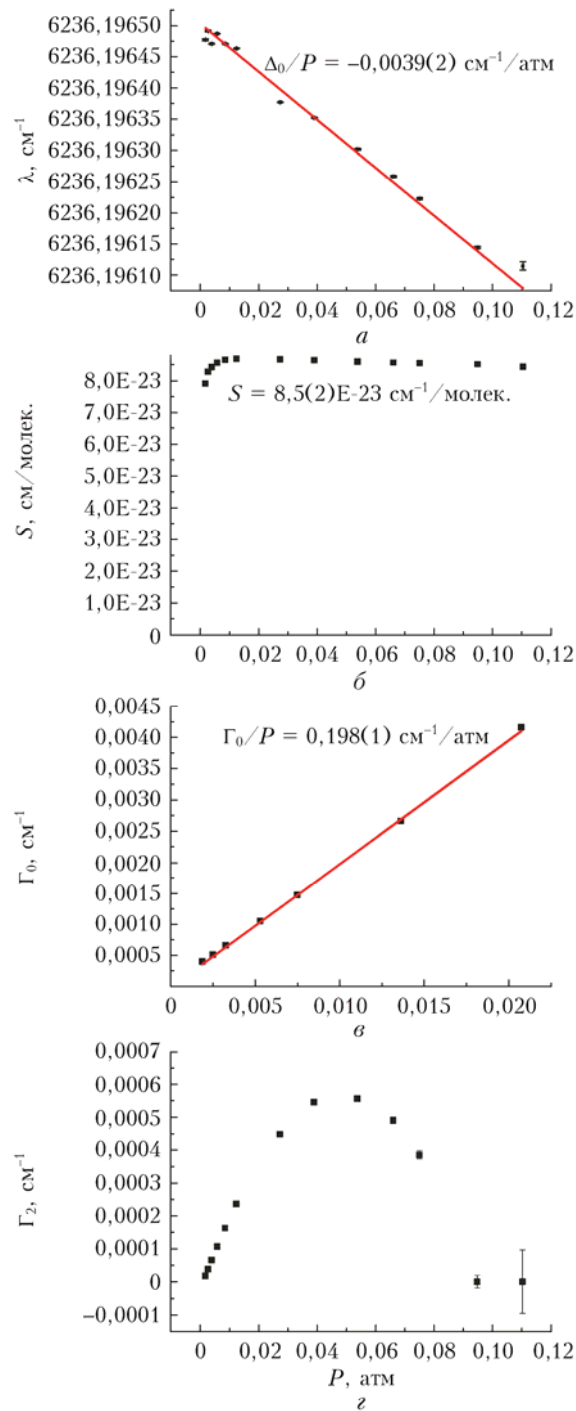


Рис. 7. То же, что на рис. 5, но для линии 6236,196500(4) см^{-1}

столкновительных ширин Γ_2 связана с различными значениями коэффициентов сдвига центров Δ_0/P этих линий.

Закключение

Впервые с высокими спектральным разрешением (0,00016 см^{-1}) и пороговой чувствительностью ($\sim 1\text{E-}26$ $\text{см}/\text{молек.}$) зарегистрирован спектр поглощения молекулы H_2S в диапазонах 6227,506–

6236,844 и 6244,188–6245,348 см^{-1} при комнатной температуре и давлений 0,001–0,06 атм. Подгонка теоретического спектра к экспериментальному и анализ зависимостей параметров линий от давления проводились с использованием контуров VP и qSDVP. Линии поглощения с $S/N < 500$ подгонялись контуром VP, а с $S/N > 500$ — контуром qSDVP. Проведено сравнение с данными базы HITRAN2020.

Использование контура qSDVP позволило в некоторых случаях разрешить линии, имеющие в базе одинаковые значения положения центра. За исключением двух линий с центрами 6233,96390(1) и 6236,196500(4) см^{-1} параметры спектральных линий имеют линейную зависимость от давления. Зарегистрирована нелинейная зависимость столкновительных ширин Γ_2 вышеуказанных линий. Линия 6233,96390(1) см^{-1} представлена в HITRAN2020 как двойная и, возможно, нелинейность столкновительных ширин Γ_2 связана с различными значениями коэффициентов сдвига центров Δ_0/P этих линий. Следует отметить, что величины коэффициентов Δ_0/P очень незначительны и составляют порядка сотых и тысячных $\text{см}^{-1}/\text{атм}$.

Впервые получены значения коэффициентов сдвига центров Δ_0/P линий и столкновительные ширины Γ_2/P , зарегистрированы новые линии. Измеренные в данной работе экспериментальные значения положений центров линий отличаются от рассчитанных в HITRAN на величину $\Delta\nu = (\nu_H - \nu_{\text{exp}}) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \approx 0,001\text{--}0,01 \text{ см}^{-1}$. Значения интенсивностей совпадают существенно хуже, относительные разности $100\% \cdot (S_H - S_{\text{экс}})/S_H$ составляют десятки процентов, интенсивности пяти линий отличаются на сотни и более процентов (Приложение).

Благодарности. Авторы искренне благодарят Ольгу Васильевну Науменко и Семена Николаевича Михайленко за полезные консультации, а также сотрудников Санкт-Петербургского государственного университета, Института прикладной физики РАН, Института оптики атмосферы СО РАН за предоставленную распределенную информационную систему <http://wadis.iao.ru>, которая оказывала значительную помощь в систематизации и оценке достоверности литературных данных по молекулярной спектроскопии.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

Приложение

Параметры спектральных линий H_2S в области 6227,5–6245,34 см^{-1} в сравнении с базой данных HITRAN

HITRAN				Наша работа						
I	$\nu_0, \text{см}^{-1}$	$S_H, \text{см}^2/\text{молек.}$	$\Gamma_0/P, \text{см}^{-1}/\text{атм}$	$\nu_{\text{exp}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu \cdot 10^3, \text{см}^{-1}$	$S_{\text{exp}}, \text{см}^2/\text{молек.}$	$100\% \cdot \frac{S_H - S_{\text{exp}}}{S_H}$	$\Gamma_0/P, \text{см}^{-1}/\text{атм}$	$\Gamma_2/P, \text{см}^{-1}/\text{атм}$	$\Delta_0/P, \text{см}^{-1}/\text{атм}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	6227,5533	8,367E-25	0,165	6227,5507(5)	2,6	3,7(2)E-24	–10,5	0,1931(4)	0,0200(6)	–0,007(1)
1	6227,5533	2,511E-24	0,164							
1	6227,55948	8,807E-26	0,115	6227,5585(2)	0,98	1,5(3)E-24	–1,6E+03	0,189(1)		–0,027(6)
				6227,5952(2)		1,2(6)E-26		0,138(5)		–0,036(7)
1	6227,67997	5,905E-26	0,179	6227,68032(9)	–0,35	8,8(5)E-26	–49,0	0,169(4)		–0,005(3)
1	6227,7025	6,453E-25	0,138	6227,70370(2)	–1,2	8,6(1)E-25	–33,3	0,165(2)	0,0206(4)	–0,0052(6)
3	6227,75232	3,790E-25	0,173	6227,75152(2)	0,8	3,89(6)E-25	–2,64	0,173(2)		–0,0007(6)
1	6227,77104	1,330E-24	0,165	6227,77183(1)	–0,79	1,35(1)E-24	–1,50	0,185(1)	0,0204(5)	–0,0040(1)
1	6227,8187	2,280E-24	0,148	6227,81673(7)	1,97	4,2(2)E-24	–59,4	0,193(1)	0,0186(3)	–0,005(2)
2	6227,8187	3,538E-25	0,171							
2	6227,82047	2,010E-25	0,170	6227,82195(5)	–1,48	9(2)E-25	–348	0,179(2)		–0,027(2)
				6227,9118(1)		1,8(3)E-26		0,152(6)		–0,081(6)
1	6227,9529	2,331E-24	0,155	6227,93826(1)	14,64	3,07(5)E-24	–31,7	0,1870(6)	0,0230(4)	–0,0062(5)
1	6227,97427	5,870E-25	0,144	6227,97352(2)	0,75	5,7(2)E-25	2,90	0,1422(5)		–0,0037(6)
2	6228,00026	4,804E-26	0,166	6228,00069(5)	–0,43	6,4(7)E-26	–33,2	0,187(5)		–0,043(2)
1	6228,08318	3,354E-25	0,131	6228,08280(1)	0,38	3,68(3)E-25	–9,72	0,1468(5)		–0,0034(5)
1	6228,1219	1,037E-24	0,178	6228,12254(1)	–0,64	1,02(1)E-24	1,64	0,176(1)	0,0161(8)	–0,0066(5)
1	6228,19242	2,307E-26	0,134	6228,1932(2)	–0,78	7,4(8)E-27	67,9	0,149(9)		–0,038(9)
1	6228,5774	1,702E-24	0,158	6228,57622(1)	1,18	1,20(1)E-24	29,5	0,170(1)	0,0175(4)	–0,0035(5)
3	6228,59357	3,383E-26	0,179	6228,5925(3)	1,07	3,2(7)E-26	5,41	0,15(3)		0,04(2)
				6228,6105(3)		2,8(3)E-26		0,09(1)		0,01(1)
1	6228,65892	4,602E-26	0,117	6228,65700(7)	1,92	4,1(7)E-26	10,9	0,072(6)		–0,017(3)
1	6228,74296	1138E-23	0,165	6228,74056(2)	2,4	1,10(2)E-23	3,34	0,1917(4)	0,015(1)	–0,0001(2)
1	6228,74296	3,792E-24	0,164	6228,74806(6)	–5,1	4,9(1)E-24	–29,2	0,202(4)		–0,024(4)
1	6228,7569	3,005E-26	0,145							
2	6228,83275	6,367E-26	0,175							

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	6228,83963	2,067E-24	0,138	6228,83799(8)	1,64	2,2(2)E-24	-6,43	0,218(8)		
2	6228,83963	4,738E-24	0,171	6228,83957(2)	0,06	7,05(3)E-24	-48,8	0,168(3)	0,021(2)	-0,0122(7)
2	6228,83963	1,585E-24	0,170							
1	6228,88705	1,050E-25	0,158	6228,8866(2)	0,45	9,0(6)E-26	14,3	0,14(2)		0,02(1)
1	6228,94919	3,578E-24	0,165	6228,94881(2)	0,38	3,92(2)E-24	-9,56	0,191(1)	0,0202(2)	-0,0057(5)
1	6228,99373	1,055E-23	0,148	6228,99333(2)	0,4	1,167(6)E-23	-10,6	0,189(1)	0,0200(1)	-0,0049(5)
1	6229,09917	7,371E-24	0,155	6229,09744(1)	1,73	8,08(6)E-24	-9,62	0,183(1)	0,0195(5)	-0,0069(7)
1	6229,09917	1,365E-24	0,144	6229,10900(4)	-9,83	1,36(3)E-24	0,366	0,1500(5)	0,014(1)	-0,007(2)
				6229,16687(5)		8,2(6)E-26		0,155(4)		-0,004(1)
1	6229,28278	2,541E-24	0,178	6229,28243(1)	0,35	2,63(1)E-24	-3,50	0,181(1)	0,0189(3)	-0,0060(5)
1	6229,32949	2,212E-25	0,163	6229,32836(1)	1,13	2,22(3)E-25	-0,362	0,171(1)		-0,0014(4)
1	6229,355	3,452E-25	0,139	6229,35920(1)	-4,2	4,34(2)E-25	-25,7	0,158(1)		-0,0026(4)
1	6229,52784	3,281E-26	0,144	6229,52733(4)	0,51	2,9(3)E-26	11,6	0,170(4)		-0,004(1)
				6229,5625(3)		1,5(3)E-26		0,23(1)		0,03(1)
1	6229,70292	1,642E-25	0,122	6229,7046(1)	-1,68	1,5(2)E-25	8,65	0,117(3)		-0,011(5)
1	6229,71617	4,020E-24	0,158	6229,71756(3)	-1,39	4,1(2)E-24	-1,99	0,1676(3)	0,0200(2)	-0,004(1)
2	6229,7704	7,623E-25	0,176	6229,77271(2)	-2,31	1,07(7)E-24	-40,4	0,191(2)	0,0228(4)	-0,0052(2)
1	6229,94131	1,453E-26	0,107	6229,9404(1)	0,91	2,3(8)E-26	-58,3	0,21(1)		-0,020(4)
1	6230,0053	1,230E-25	0,139	6230,00517(3)	0,13	1,2(2)E-25	2,44	0,188(4)		0,002(1)
				6230,0723(6)		8(4)E-27		0,067(8)		-0,05(1)
1	6230,1127	2,831E-25	0,180	6230,11256(3)	0,14	2,6(2)E-25	8,16	0,154(1)		-0,0038(9)
1	6230,2052	9,115E-26	0,210	6230,2008(2)	4,4	1,26(6)E-25	-38,2	0,183(5)		-0,004(4)
3	6230,26098	4,009E-26	0,170							
3	6230,2667	2,389E-25	0,171	6230,26388(5)	2,82	4,4(3)E-25	-9,40	0,166(2)		-0,006(1)
1	6230,2667	1,628E-25	0,171							
3	6230,27991	2,850E-26	0,116	6230,2811(2)	-1,19	5,0(8)E-26	-75,4	0,083(3)		0,001(4)
1	6230,42939	4,848E-23	0,179	6230,42937(1)	0,02	4,8(2)E-23	0,990	0,1952(2)	0,0199(4)	-0,0035(3)
1	6230,492	1,155E-25	0,116	6230,4942(2)	-2,2	1,08(4)E-25	6,49	0,118(2)		-0,009(4)
1	6230,686	9,801E-26	0,176	6230,68701(4)	-1,01	1,9(1)E-25	-93,9	0,184(4)		-0,001(1)
2	6230,74025	4,229E-25	0,139	6230,73967(2)	0,58	4,7(3)E-25	-11,1	0,159(2)		-0,0036(9)
1	6230,7609	8,107E-25	0,132	6230,77107(2)	10,17	7,1(3)E-25	12,4	0,147(1)		-0,0029(7)
1	6230,8533	2,000E-25	0,121	6230,85329(3)	0,01	2,2(1)E-25	-10,0	0,133(1)		-0,0132(9)
1	6230,9221	7,018E-26	0,180	6230,92255(2)	-0,45	8,6(2)E-26	-22,5	0,137(3)		-0,0077(8)
1	6231,0531	2,501E-24	0,175	6231,05318(1)	-0,08	3,8(2)E-24	-51,9	0,1925(7)	0,0200(2)	-0,0038(4)
2	6231,05411	2,422E-25	0,140							
1	6231,1391	2,634E-24	0,187	6231,13805(1)	1,05	4,2(2)E-24	-59,5	0,1945(5)	0,0218(2)	-0,0038(4)
1	6231,22749	1,548E-26	0,128	6231,2285(4)	-1,01	2,1(6)E-26	-35,7	0,22(2)		-0,02(1)
1	6231,26038	1,321E-26	0,175	6231,2592(6)	1,18	1,2(5)E-26	9,16	0,16(1)		
				6232,103(1)		1,9(3)E-26		0,086(6)		
				6232,1195(4)		1,3(3)E-26		0,04(1)		-0,03(1)
				6232,1556(1)		5(1)E-26		0,118(3)		-0,019(3)
3	6232,2326	2,000E-25	0,176	6232,23376(2)	-1,16	1,8(1)E-25	10,0	0,181(3)		-0,0012(6)
1	6232,4857	5,212E-26	0,148	6232,48721(3)	-1,51	7(1)E-26	-34,3	0,158(4)		-0,007(1)
1	6232,5083	5,677E-26	0,135	6232,51410(2)	-5,8	1,6(2)E-25	29,5	0,135(1)		-0,0073(6)
1	6232,5083	1,703E-25	0,133							
1	6232,5761	4,162E-26	0,158	6232,5763(2)	-0,2	4(1)E-26	3,89	0,26(1)		0
1	6232,61082	1,235E-26	0,134	6232,6113(1)	-0,48	3,9(7)E-26	-216	0,16(1)		-0,036(5)
1	6232,6399	1,057E-24	0,180	6232,64106(1)	-1,16	1,11(8)E-24	-5,01	0,187(3)	0,023(1)	-0,0084(3)
1	6232,7202	1,488E-25	0,163	6232,71859(5)	1,61	2,1(3)E-25	-41,1	0,148(3)		-0,003(1)
2	6232,74454	1,259E-26	0,172							
1	6232,80292	1,294E-25	0,126	6232,8018(1)	1,12	5,5(2)E-25	-3,80	0,145(7)		-0,006(3)
1	6232,80394	4,016E-25	0,123							
1	6232,81561	3,159E-25	0,140	6232,8158(1)	-0,19	4,3(5)E-25	-36,1	0,19(1)		-0,011(5)
1	6232,8362	1,067E-26	0,158							
1	6232,86597	5,436E-24	0,215	6232,86695(1)	-0,98	2,32(6)E-23	-5,00	0,190(1)	0,0150(6)	-0,0057(3)
1	6232,86597	1,675E-23	0,215							
1	6232,87608	3,268E-26	0,156							
1	6232,92195	9,071E-26	0,121							
2	6232,92733	1,096E-25	0,137	6232,9275(1)	-0,17	2,0(8)E-25	-82,5	0,055(8)		-0,015(2)
1	6232,93353	1,870E-26	0,114							
				6233,0989(6)		1,5(5)E-26		0,07(1)		0,01(2)
3	6233,1647	3,755E-26	0,176	6233,1647(3)	0	7(1)E-26	-86,4	0,18(2)		0,028(7)
1	6233,21216	4,597E-27	0,159							
2	6233,33156	1,068E-26	0,143	6233,3415(1)	-9,94	1,3(1)E-26	-21,7	0,117(4)		0,012(4)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	6233,37618	1,902E-26	0,140							
1	6233,38508	6,342E-27	0,141							
1	6233,3878	2,513E-25	0,163	6233,38852(3)	-0,72	2,25(9)E-25	10,5	0,164(1)		-0,012(1)
1	6233,4779	6,978E-26	0,145	6233,47626(2)	1,64	9,2(6)E-26	-31,8	0,167(2)		0,0029(6)
1	6233,53323	4,563E-27	0,137							
3	6233,5446	6,494E-25	0,175	6233,54507(1)	-0,47	6,97(7)E-25	-7,33	0,1985(6)	0,025(1)	-0,0047(4)
1	6233,59916	6,257E-26	0,149	6233,60106(5)	-1,9	6,2(3)E-26	0,911	0,172(2)		-0,004(1)
				6233,735(2)		3,6(6)E-26				
1	6233,76932	4,571E-26	0,114	6233,76807(2)	1,25	4,7(6)E-26	-2,82	0,11(3)		
1	6233,84521	1,988E-24	0,159	6233,84574(1)	-0,53	2,03(1)E-24	-2,11	0,210(4)	0,019(2)	-0,006(2)
2	6233,90399	2,112E-26	0,127	6233,9030(5)	0,99	2,7(5)E-26	-27,8			0,17(7)
1	6233,96333	3,726E-23	0,215	6233,96390(1)	-0,57	1,56(2)E-22	-5,40	0,198(1)	см. рис. 6	-0,006(1)
1	6233,96333	1,113E-22	0,215							
1	6233,99824	1,112E-25	0,172	6233,9980(4)	0,24	1,2(2)E-25	-7,91	0,09(2)		-0,15(5)
1	6234,07176	5,475E-26	0,120							-0,0115(5)
1	6234,07273	1,683E-25	0,181	6234,07268(3)	0,05	2,8(2)E-25	-66,4	0,18(2)		-0,0115(5)
2	6234,14739	1,876E-26	0,163	6234,148(1)	-0,61	1,3(4)E-26	30,7			
2	6234,18807	1,115E-25	0,150	6234,1880(1)	0,07	1,3(3)E-25	-16,6			
				6234,2813(6)		1,0(6)E-26		0,12(2)		-0,03(2)
2	6234,33038	7,889E-26	0,169	6234,33037(4)	0,01	1,1(1)E-25	-39,4	0,152(5)		-0,001(1)
2	6234,33078	3,174E-26	0,128							
2	6234,3736	7,003E-26	0,143	6234,37421(1)	-0,61	3,15(7)E-25	-1,00	0,161(2)		-0,0078(5)
2	6234,3736	2,422E-25	0,170							
2	6234,4606	7,322E-26	0,156	6234,45761(7)	2,99	2,7(2)E-25	24	0,150(7)		0,0004(4)
2	6234,4606	2,821E-25	0,163							
				6234,4727(2)		7(1)E-26		0,14(1)		-0,0(1)
				6234,5115(1)		4,3(8)E-26		0,23(4)		0,005(4)
				6234,5767(4)		8(4)E-27				
1	6234,6059	5,889E-26	0,180	6234,6033(2)	2,6	1,0(3)E-25	-69,8	0,31(1)		-0,025(8)
1	6234,667	1,605E-26	0,126	6234,66520(4)	1,8	1,4(1)E-25	-126	0,193(7)		-0,005(1)
2	6234,667	4,566E-26	0,164							
1	6234,725	1,097E-25	0,119	6234,72095(5)	4,05	1,87(8)E-25	-70,5	0,158(4)		-0,010(2)
				6234,7767(1)		3,3(3)E-26		0,114(8)		-0,012(5)
1	6234,85197	2,394E-23	0,158	6234,85209(1)	-0,12	2,61(1)E-23	-9,02	0,204(1)	0,0225(3)	-0,0051(3)
2	6234,88248	2,598E-24	0,180	6234,88182(1)	0,66	2,84(3)E-24	-9,31	0,188(1)	0,023(2)	-0,0053(4)
				6234,9370(5)		1,5(3)E-26		0,141(8)		-0,07(2)
				6234,9959(2)		2,9(2)E-26		0,270(6)		-0,015(9)
				6235,0827(4)		3,3(5)E-26		0,27(3)		0,15(1)
2	6235,1972	2,704E-25	0,150	6235,1915(2)	5,7	2,3(6)E-25	14,9	0,211(6)		-0,005(5)
2	6235,1972	3,790E-25	0,157	6235,2023(3)	-5,1	3,5(3)E-25	7,6	0,150(3)		-0,013(8)
2	6235,24876	5,508E-27	0,164							
2	6235,39018	2,159E-25	0,169	6235,3923(1)	-2,12	2,2(5)E-25	-1,90	0,207(6)		-0,009(3)
1	6235,4261	6,678E-25	0,187	6235,42123(4)	4,87	7,1(6)E-25	-6,32	0,174(3)		0,005(2)
2	6235,4261	6,952E-25	0,170							
2	6235,43447	6,131E-27	0,168	6235,43617(5)	-1,7	7,5(6)E-25	1,21E+04	0,186(2)		0,005(2)
2	6235,45296	1,307E-26	0,179							
1	6235,48016	6,804E-27	0,121							
2	6235,5066	6,626E-25	0,163	6235,50698(2)	-0,38	9,3(5)E-25	-40,4	0,196(3)		-0,0098(6)
2	6235,5066	1,642E-25	0,156							
1	6235,6006	4,533E-27	0,129							
1	6235,7153	1,629E-25	0,129	6235,71649(7)	-1,19	4,8(5)E-25	-12,0	0,216(6)		-0,025(2)
2	6235,7153	5,389E-26	0,135							
2	6235,7153	2,148E-25	0,164							
				6235,7838(1)		3,6(5)E-25		0,1423(7)		-0,006(4)
1	6235,8026	2,985E-24	0,158	6235,80500(1)	-2,4	4,8(2)E-24	7,70	0,199(1)	0,022(1)	-0,0031(3)
1	6235,8026	2,252E-25	0,130							
1	6236,12943	2,713E-26	0,137	6236,1332(5)	-3,77	2,7(8)E-26	0,480	0,09(1)		-0,051(9)
1	6236,19649	8,409E-23	0,159	6236,196500(4)	-0,01	8,5(2)E-23	-1,08	0,2014(4)	см. рис. 7	-0,0039(2)
2	6236,23413	4,880E-25	0,157	6236,23372(2)	0,41	4,3(6)E-25	11,9	0,117(5)		0,004(1)
1	6236,29352	1,888E-25	0,122	6236,29424(6)	-0,72	2,0(2)E-25	-5,93	0,137(5)		-0,021(2)
2	6236,46296	6,763E-27	0,179							
1	6236,4982	2,852E-25	0,164	6236,49841(2)	-0,21	2,3(1)E-25	19,4	0,156(3)		-0,0034(7)
3	6236,6606	2,061E-26	0,150							
1	6236,6662	3,061E-25	0,128	6236,66662(1)	-0,42	2,6(1)E-25	15,1	0,130(3)		-0,0151(4)
3	6236,78067	1,384E-26	0,169				—			

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	6236,8295	4,316E-26	0,170	6236,8243(4)	5,2	4(1)E-26	7,32	0,28(1)		-0,005(5)
1	6244,2048	1,214E-24	0,181	6244,205600(6)	-0,8	1,30(1)E-24	-7,08	0,178(1)		-5(7)E-4
1	6244,39916	2,107E-25	0,121	6244,40093(1)	-1,77	2,67(3)E-25	-26,7	0,154(2)		-0,004(1)
1	6244,44357	2,881E-24	0,144	6244,446150(5)	-2,58	2,78(1)E-24	3,51	0,176(1)	0,021(1)	-0,0036(5)
1	6244,683	2,831E-24	0,134	6244,68461(3)	-1,61	5,6(3)E-25	80,2	0,062(2)		-0,038(4)
1	6244,70088	1,079E-25	0,156	6244,709080(5)	-8,2	3,97(1)E-23	3,7E+4	0,207(1)	0,023(1)	-0,0087(6)
1	6244,72482	8,412E-23	0,158	6244,725910(4)	-1,09	1,207(5)E-22	-43,5	0,197(2)	0,018(1)	-0,0086(4)
1	6244,72482	2,728E-23	0,223							
1	6244,82091	8,982E-23	0,210	6244,82188(1)	-0,97	9,09(2)E-23	-1,20	0,206(1)	0,021(1)	-0,007(1)
1	6244,82636	9,338E-25	0,135	6244,8275(1)	-1,14	3,9(2)E-24	38,0	0,168(6)		0,0(1)
1	6244,82646	5,013E-24	0,181							
2	6245,1074	2,468E-25	0,155	6245,10811(1)	-0,71	4,6(1)E-25	-8,00	0,166(4)		-0,0082(7)
3	6245,1074	1,807E-25	0,180							
1	6245,2058	4,120E-26	0,180	6245,20651(5)	-0,71	2,8(1)E-25	7,60	0,179(5)		0,002(2)
2	6245,2058	2,214E-25	0,162							
1	6245,3343	8,631E-25	0,138	6245,33094(1)	3,36	6,4(2)E-25	25,8	0,135(9)		0,001(1)

Примечание. I — изотопологи: 1 — H_2^{32}S , 2 — H_2^{34}S , 3 — H_2^{33}S ; ν_0 , $\nu_{0\text{exp}}$ — положение центра линий в HITRAN2020 и в нашей работе соответственно; S_{H} , S_{exp} — интенсивность линий в HITRAN2020 и в нашей работе соответственно; $\Delta\nu = (\nu_0 - \nu_{0\text{exp}}) \cdot 10^3$ — разность положений центров линий в HITRAN2020 и в нашей работе.

Список литературы

- Лагутин В.В. Защита атмосферы на объектах добычи и переработки природного газа, содержащего сероводород // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 61–62. URL: <https://top-technologies.ru/ru/article/view?id=22436>.
- Marriott R.A., Pirzadeh P., Marrugo-Hernandez J.J., Raval S. Hydrogen sulfide formation in oil and gas // Can. J. Chem. 2015. V. 94, N 4. P. 406–413. DOI: 10.1139/cjc-2015-0425.
- Габитов Р.А., Телятникова А.М. Процесс образования сероводорода в канализации и последствия его выделения в окружающую среду // Молодой ученый. 2020. Т. 311, № 21. С. 463–465. URL: <https://moluch.ru/archive/311/70408/>.
- Ausma T., De Kok L.J. Atmospheric H_2S : Impact on plant functioning // Front. Plant Sci. 2019. V. 10. P. 743. DOI: 10.3389/fpls.2019.00743.
- Disbrow E., Stokes K.Y., Ledbetter C., Patterson J., Kelley R., Pardue S., Reekes T., Larneu L., Batra V., Yuan Sh., Cvek U., Trutschl M., Kilgore Ph., Alexander J.S., Kevil C. Plasma hydrogen sulfide: A biomarker of Alzheimer's disease and related dementias // Alzheimer's & Dementia. 2021. V. 8, N 17. P. 1391–1402. DOI: 10.1002/alz.12305.
- Peck S.C., Denger K., Burrichter A., Schleheck D. A glycol radical enzyme enables hydrogen sulfide production by the human intestinal bacterium *Bifidobacterium wadsworthia* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2019. V. 116, N 8. P. 3171–3176.
- Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., Hashemi R., Karlovets E.V., Skinner F.M., Conway E.K., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Wcislo P., Finenko A.A., Nelson K., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Coustenis A., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Mlawer E.J., Nikitin A.V., Perevalov V.I., Rotger M., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Adkins E.M., Baker A., Barbe A., Cane E., Császár A.G., Dudaryonok A., Egorov O., Fleisher A.J., Fleurbaey H., Foltynowicz A., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Horneman V.-M., Huang X., Karman T., Karns J., Kass S., Kleiner I., Kofman V., Kwabia-Tchana F., Lavrentieva N.N., Lee T.J., Long D.A., Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Makhnev V.Yu., Matt W., Massie S.T., Melosso M., Mikhailenko S.N., Mondelain D., Reed Z.D., Rey M., Richard C., Tobias R., Sadiek I., Schwenke D.W., Starikova E., Sung K., Tamassia F., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Vasilenko I.A., Vigasin A.A., Villanueva G.L., Vispoel B., Wagner G., Yachmenev A., Yurchenko S.N. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277. P. 107949. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.
- Капитанов В.А., Осипов К.Ю., Протасевич А.Е., Пonomarev Ю.Н., Понуровский Я.Я. Эффект Дике, столкновительное сужение и интерференция при самоуширении линий поглощения CO_2 в полосе 30013 ← 00001. Измерения и тестирование моделей контура // Оптика атмосф. и океана. 2021. Т. 34, № 5. С. 334–342; Kapitanov V.A., Osipov K.Yu., Protasevich A.E., Ponomarev Yu.N., Ponurovskii Ya.Ya. Dicke narrowing, pressure dependence, and mixing of self-broadened CO_2 absorption lines in the 30013 ← 00001 band: Measurements and line profile testing // Atmos. Ocean. Opt. 2021. V. 34, N 5. P. 381–389.
- Капитанов В.А., Осипов К.Ю., Протасевич А.Е., Пonomarev Ю.Н., Понуровский Я.Я. Измерения и анализ спектра перекрывающихся линий поглощения чистого NH_3 в области 6611,6–6613,5 cm^{-1} // Оптика атмосф. и океана. 2022. Т. 35, № 11. С. 896–901; Kapitanov V.A., Ponurovskii Ya.Ya., Osipov K.Yu., Ponomarev Yu.N. Pure NH_3 spectrum measurements and analysis of overlapping absorption lines in the 6611.6–6613.5 cm^{-1} region // Atmos. Ocean. Opt. 2023. V. 36, N 1. P. 7–13.
- Hartmann J.-M., Tran H., Armante R., Boulet C., Campargue A., Forget F., Gianfrani L., Gordon I., Guerlet S., Gustafsson M., Hodges J.T., Kass S., Lisak D., Thibault F., Toon G.C. Recent advances in collisional effects on spectra of molecular gases and their practical consequences // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 213. P. 178–227. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.03.016.
- Chubb K.L., Naumenko O., Keely S., Sebastiano B., Macdonald S., Mukhtar M., Grachov A., White J., Coleman E., Liu A., Fazliev A.Z., Polovtseva E.R., Hor-

- neman V.-M., Campargue A., Furtenbacher T., Császár A.G., Yurchenko S.N., Tennyson J.* Marvel analysis of the measured high-resolution rovibrational spectra of H_2^{32}S // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2018. V. 218. P. 178–186. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.07.012.
12. *Половцева Е.Р., Лаврентьев Н.А., Воронина С.С., Науменко О.В., Фазлиев А.З.* Информационная система для решения задач молекулярной спектроскопии. 5. Колебательно-вращательные переходы и уровни энергии молекулы H_2S // *Оптика атмосф. и океана.* 2011. Т. 24, № 10. С. 898–905; *Polovtseva E.R., Lavrentiev N.A., Voronina S.S., Naumenko O.V., Fazli-ev A.Z.* Information system for molecular spectroscopy. 5. Ro-vibrational transitions and energy levels of the hydrogen sulfide molecule // *Atmos. Ocean. Opt.* 2012. V. 25, N 2. P. 157–165.
 13. *Михайленко С.Н., Бабилов Ю.Л., Головки В.Ф.* Информационно-вычислительная система «Спектроскопия атмосферных газов». Структура и основные функции // *Оптика атмосф. и океана.* 2005. Т. 18, № 9. С. 765–776.
 14. *Rohart F., Mader H., Nikolaisen H.-W.* Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions: studies on CH_3F by millimeter wave coherent transients // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. P. 6475–6486. DOI: 10.1063/1.468342.
 15. *Roharf F., Ellendt A., Kaghat F., Mäder H.* Self and polar foreign gas line broadening and frequency shifting of CH_3F : Effect of the speed dependence observed by millimeter-wave coherent transients // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 185. P. 222–233. DOI: 10.1006/jmsp.1997.7395.

V.A. Kapitanov, Ya.Ya. Ponurovskii. Analysis of the absorption spectrum of pure H_2S in the ranges 6227.506–6236.844 and 6244.188–6245.348 cm^{-1} : absorption line positions and intensities, self-broadening and self-shift coefficients.

For the first time with high spectral resolution (0.00016 cm^{-1}) and threshold sensitivity ($\sim 1\text{E-}26 \text{ cm/molec.}$), the absorption spectrum of the H_2S molecule was recorded in the spectral ranges 6227.506–6236.844 and 6244.188–6245.348 cm^{-1} at room temperature and pressures of 0.001–0.06 atm. The measurements were carried out at the Institute of General Physics on a high-sensitivity high-resolution diode laser spectrometer with a signal-to-noise ratio of more than 10000. Line center shift coefficients Δ_0/P and collisional widths Γ_2/P have been estimated for the first time; new spectral lines have been recorded. The estimates of the experimental values of the positions of the line centers determined in this work differ from the calculated positions of the centers in the HITRAN database by the value $\Delta\nu = (\nu_{\text{H}} - \nu_{\text{exp}}) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \approx 0.001\text{--}0.01 \text{ cm}^{-1}$. The intensity estimates coincide much worse, the relative differences $100\% \cdot (S_{\text{H}} - S_{\text{exp}})/S_{\text{H}}$ amount to tens of percent, the intensities of five lines differ by hundreds of percent or more.