

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
**«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**В.И. Олешко**

**СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЩНЫХ  
ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ**

Учебное пособие

Издательство  
Томского политехнического университета  
2008

УДК 543.42  
ББК 24.46я73  
О-53

**Олешко В.И.**

О-53

Спектральный элементный анализ с использованием мощных электронных пучков: учебное пособие / В.И. Олешко. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 94 с.

ISBN 5-98298-313-6

Учебное пособие включает три главы. В первой и второй главах в краткой форме изложены теоретические основы атомного эмиссионного и атомно-абсорбционного спектрального анализа. Третья глава посвящена физическому обоснованию одного из перспективных аналитических методов – электронно-пучковому атомному спектральному анализу. Рассмотрены процессы, протекающие при взаимодействии мощных электронных пучков с твердыми телами: испарение, плазмообразование, динамический разлет плазмы и ее взаимодействие с преградами. Установлена связь этих явлений со спектроаналитическими характеристиками метода.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной программы ТПУ по направлению «Неразрушающий контроль» и предназначено для магистров, обучающихся по направлению 200200 «Оптотехника».

**УДК 543.42**  
**ББК 24.46я73**

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

*Рецензент*

Доктор физико-математических наук, заведующий  
лабораторией газовых лазеров ИСЭ

*В.Ф. Лосев*

**ISBN 5-98298-313-6**

© Олешко В.И., 2008  
© Томский политехнический университет, 2008  
© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1. АТОМНО-ЭМИССИОННОГО МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА . 7	
1.1. Классификация методов атомного спектрального анализа.....	7
1.2. Характерные особенности и возможности метода .....	10
1.3. Теоретические основы эмиссионного спектрального анализа.....	12
1.3.1. Происхождение линейчатых спектров испускания и поглощения.....	12
1.3.2. Основные характеристики уровней энергии.....	16
1.3.3. Основные характеристики спектральной линии .....	17
1.3.4. Типы спектров.....	22
1.4. Источники атомизации и возбуждения .....	23
1.4.1. Испарение и атомизация .....	24
1.4.2. Интенсивность спектральных линий и фона .....	29
1.5. Аппаратура для проведения атомно-эмиссионного анализа.....	37
1.5.1. Источники света.....	37
1.5.2. Спектральные приборы .....	38
1.5.3. Приемники излучения .....	40
2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА.....	44
2.1. Основы атомно-абсорбционного анализа.....	44
2.1.1. Атомные спектры поглощения.....	44
2.1.2. Зависимость абсорбционности от концентрации элемента в пробе и условий атомизации .....	46
2.1.3.Преимущества атомно-абсорбционного анализа по сравнению с эмиссионным.....	47
2.2. Атомно-абсорбционный спектрометр.....	48
2.3. Аналитическое применение и перспективы развития.....	51
3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ .....	53
3.1. Плазменные процессы в вакуумном диоде ИЭУ .....	53
3.1.1. Фокусировка электронных пучков в диодах со взрывоэмиссионными катодами.....	56
3.1.1.1. Фокусировка релятивистских электронных пучков в сильноточных диодах .....	57

3.1.1.2. Эксперименты по фокусировке электронного пучка в диоде ускорителя ГИН-600 .....	61
3.2. Воздействие сфокусированного электронного пучка на твердые тела .....	70
3.2.1. Теплофизические процессы и образование кратера.....	70
3.2.2. Спектральные характеристики свободно расширяющегося в вакуум анодного факела .....	74
3.2.3. Спектральные характеристики сверхзвуковых плазменных струй, взаимодействующих с преградами .....	76
3.3. Принципиальная схема устройства реализующего способ атомно-абсорбционного спектрального анализа .....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	92

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Импульсные электронные пучки широко используются в научных исследованиях и радиационно-пучковых технологиях.

По мере развития фундаментальных исследований взаимодействия электронных пучков с веществом становится ясно, что большинство из обнаруженных явлений можно использовать для решения прикладных задач – в радиационной физике твердого тела, лазерной технике, для люминесцентного контроля параметров полупроводников и диэлектриков, радиационных технологиях, плазмохимии и др.

Прогресс в этой области идет очень быстро. За последние десять лет в Томском политехническом университете сотрудниками кафедры лазерной и световой техники были проведены исследования, направленные на выяснение возможности применения мощных электронных пучков в атомном спектральном анализе.

В данном пособии собрана разрозненная по различным статьям и докладам информация о преимуществах и перспективах применения электронных пучков в атомной спектроскопии.

Для успешного решения конкретной аналитической задачи, определения элементного состава конкретного образца с использованием мощного электронного пучка, специалисту необходимо ориентироваться во всей проблеме в целом. Это определило порядок и стиль изложения пособия.

Учебное пособие состоит из трех глав. В первой и второй главах даны теоретические основы атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного спектрального анализа. Краткое изложение основ атомной спектроскопии необходимо для понимания материала, представленного в третьей главе. В пособии не рассматриваются характеристики традиционных источников возбуждения спектров (пламя, дуга, искра и т. д.), типы спектральных приборов и вспомогательная аппаратура, применяемая для проведения эмиссионного и абсорбционного спектрального анализа, поскольку эти вопросы подробно изложены в специальной литературе.

Третья глава посвящена физическому обоснованию электронно-пучкового атомного спектрального анализа. Рассмотрены процессы, протекающие при взаимодействии мощных электронных пучков с твердыми телами: испарение, плазмообразование, динамический разлет плазмы и ее взаимодействие с преградами. Установлена связь этих явлений со спектроаналитическими характеристиками метода.

В библиографическом списке приведены ссылки на статьи, монографии, патенты в которых можно найти подробную информацию и восстановить приоритет получения того или иного результата.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время атомный спектральный анализ применяется в различных областях естествознания и производственной деятельности человека, позволяет быстро и точно установить состав вещества.

В возможности обнаружения малых количеств веществ нуждаются материаловедение, геохимия, экология и многие другие отрасли науки. Среди физических методов, позволяющих определять элементный состав вещества, наибольшее распространение получили спектральные методы анализа в которых используется способность атомов испускать и поглощать электромагнитное излучение. Для получения атомных спектров используют различные типы источников света и атомизаторы.

Основной недостаток традиционных источников света и атомизаторов – различное соотношение концентраций отдельных элементов в твердом теле и в аналитической плазме. Связан он с малой мощностью источников энергии используемых в спектральном анализе. Поэтому улучшение спектроаналитических характеристик имеющихся и создание новых источников атомизации и возбуждения вещества относится к весьма актуальной и трудной задаче.

Переводить вещество в газообразное состояние можно путем воздействия на твердое тело мощных направленных концентрированных потоков энергии, к которым следует отнести мощное лазерное излучение, мощные электронные и ионные пучки.

*Перспективы применения концентрированных потоков энергии в спектральном анализе заложены в огромной мощности потока, которую можно сосредоточить в малом объеме, кратковременности процесса, возможности мгновенного испарения любого вещества и одновременного поступления в аналитический плазменный факел всех элементов, входящих в состав пробы независимо от их летучести.*

Достаточно хорошо изученным в этом плане является лазерный спектральный анализ. Уникальные свойства лазерного излучения как атомизатора нашли применение в «лазерном микроанализе». Несмотря на преимущества которые обеспечивает лазерный пробоотбор, он имеет и ряд недостатков, главными из которых являются: зависимость поступления элементов в плазменный факел от селективности поглощения лазерного излучения, вызванной неоднородностью оптических свойств поверхности сложных геологических объектов, низкий к.п.д., высокая стоимость, сложность конструкции и эксплуатации оборудования.

Радикальный способ устранения этих проблем – использовать для испарения пробы мощный электронный пучок, поглощение энергии которого не зависит от оптических свойств материала.

# 1. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

## 1.1. Классификация методов атомного спектрального анализа

Атомным спектральным анализом называется метод исследования элементного состава вещества по спектру излучения его атомов. Атомный спектральный анализ объединяет различные методы анализа, которые можно классифицировать по нескольким признакам.

1. В зависимости от *вида электромагнитного излучения*, поглощаемого или излучаемого веществом, различают рентгеноспектральные и оптические методы спектрального анализа (рис. 1.1).

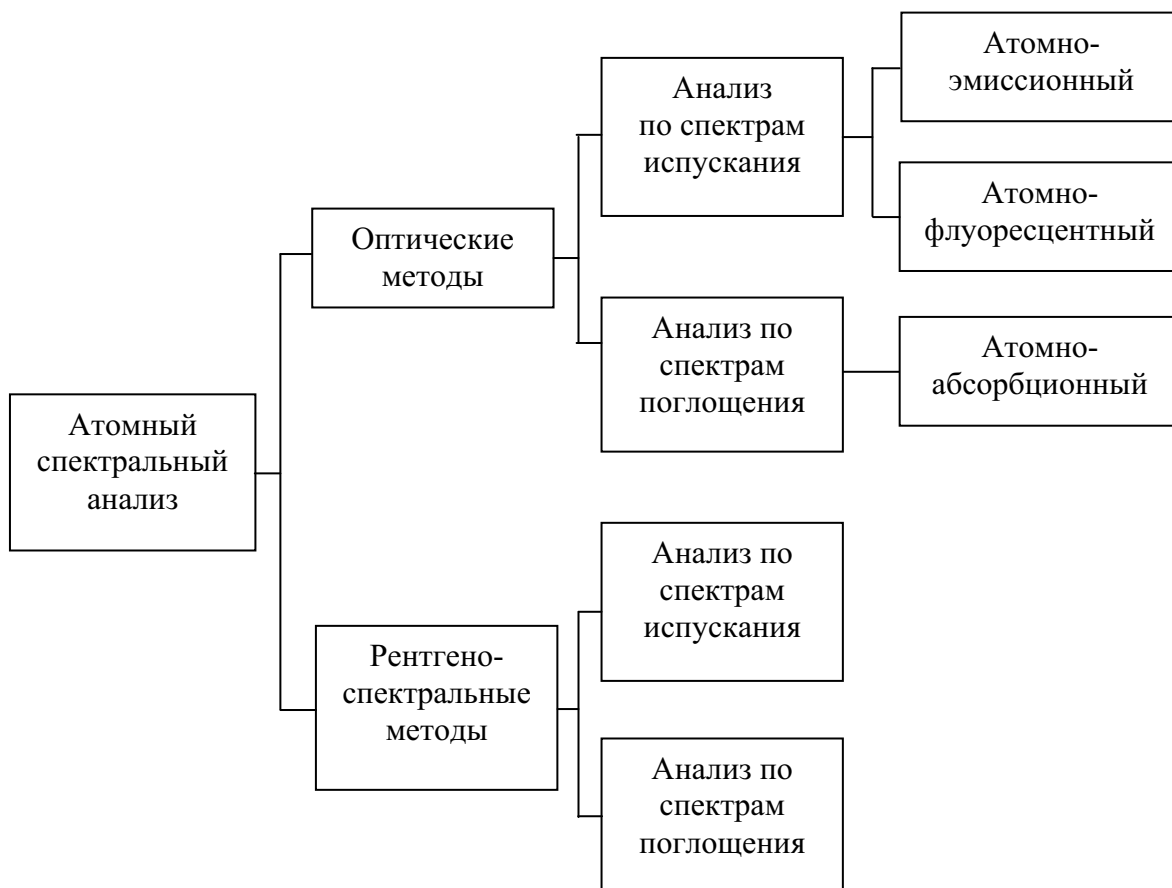


Рис. 1.1. Классификация методов атомно-спектрального анализа

*Рентгеноспектральные методы* основаны на изучении спектров поглощения и спектров испускания вещества, лежащих в рентгеновской области электромагнитного излучения.

К *оптическим* методам относят все методы спектрального анализа, в которых исследуют спектры, лежащие в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях.

2. Атомный анализ можно проводить по *спектрам испускания* и *спектрам поглощения*. Анализ по спектрам испускания делится еще на два метода: эмиссионный и флуоресцентный, которые отличаются друг от друга только способом возбуждения вещества.

В *эмиссионном анализе* частицы вещества возбуждаются в источнике света (газовом разряде, пламени и др.), куда вводится анализируемая проба.

В *флуоресцентном анализе* частицы вещества возбуждаются квантами электромагнитного излучения, которые направляют на анализируемую пробу от внешнего источника. Анализ по спектрам поглощения часто называют *абсорбционным*.

Для получения атомного спектра вещество испаряют в *источнике света* (в пламени, электрической дуге и др.). На рис. 1.2 показана последовательность всех процессов, происходящих в источнике света и спектральном приборе, и последовательность всех операций, составляющих единую схему атомного эмиссионного анализа любых проб и образцов.

При высокой температуре в источнике света происходит плавление и испарение твердого вещества и наблюдается яркое свечение его паров. Свет, излучаемый возбужденными атомами вещества, при помощи спектрального прибора разлагается в линейчатый спектр и регистрируется фотографическим или фотоэлектрическим методом.

При *качественном* анализе определяют принадлежность атомных линий к тому или иному элементу по их положению в спектре, используя для этого таблицы спектральных линий элементов.

Для проведения *количественного* анализа нужно определить интенсивность одной из спектральных линий определяемого элемента.

Связь между интенсивностью линии в спектре и концентрацией элемента в анализируемой пробе устанавливают с помощью *эталонов* – образцов, подобных анализируемому, но с точно известным химическим составом. Эту связь выражают в виде *градуировочных графиков*.



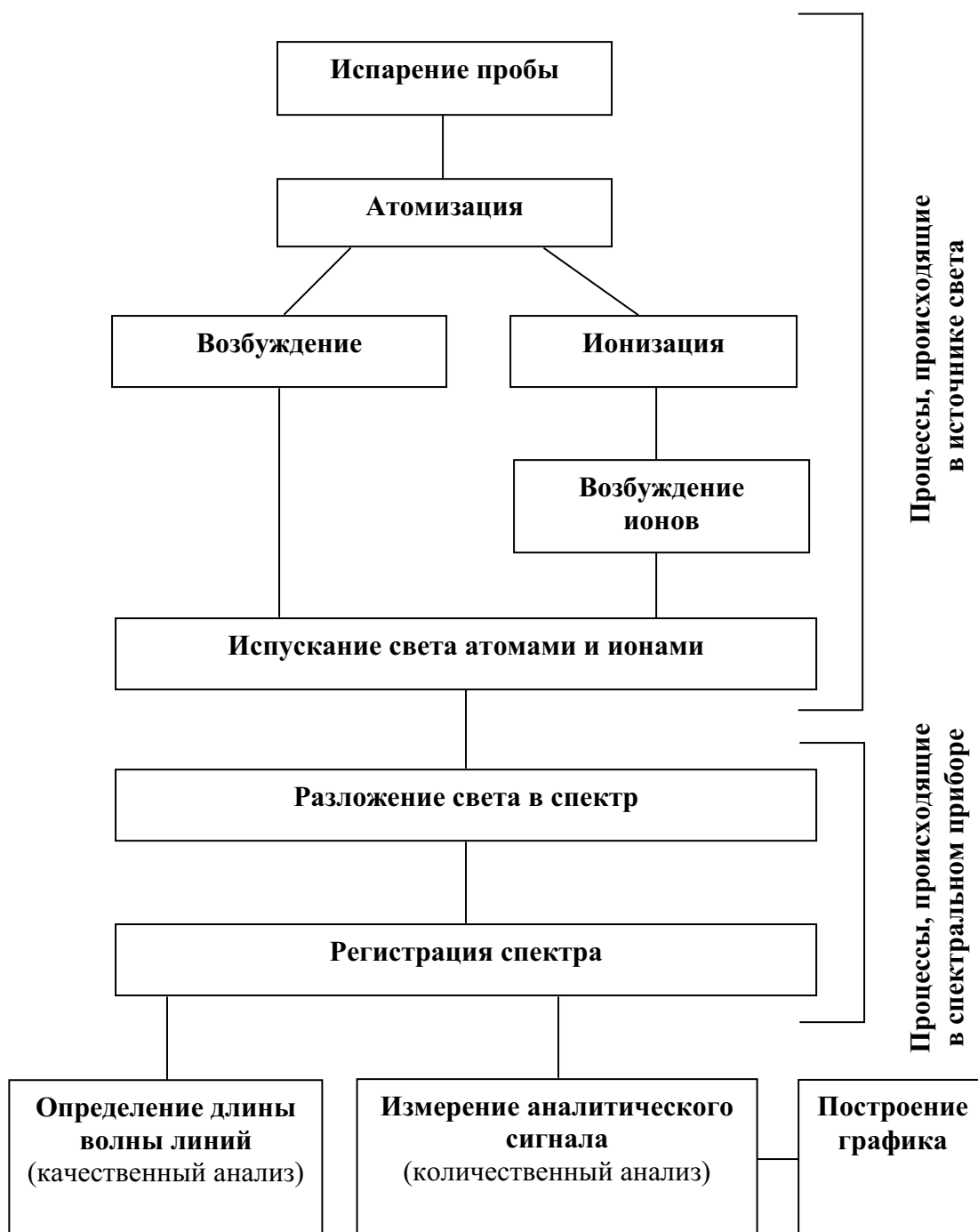


Рис. 1.2. Схема атомно-эмиссионного анализа

## 1.2. Характерные особенности и возможности метода

К особенностям и преимуществам спектрального анализа можно отнести следующее: *универсальность, скорость определений, воспроизводимость, правильность, точность, чувствительность, предел обнаружения, документальность*. Поясним значение каждой из этих характеристик.

*Универсальность.* Спектральный анализ позволяет анализировать вещество, находящееся в любом агрегатном состоянии (твердом, жидком и газообразном), без существенной предварительной подготовки проб и при использовании одной и той же аппаратуры, но различных источников света. Метод дает возможность одновременно определять большое число (более 30) элементов в одной навеске анализируемого образца без предварительного разделения.

*Скорость определений.* Одно из важных преимуществ спектрального анализа по сравнению с другими инструментальными методами анализа — это скорость его выполнения. Так, например, продолжительность анализа, спектрографическим методом составляет 15–30 мин. С помощью дифракционного фотоэлектрического прибора ДФС-10 можно определить 11 элементов одного образца в течение 6–8 мин.

Большая производительность спектральных фотоэлектрических установок (квантометров) делает спектральный метод анализа экспрессным и экономически весьма эффективным при массовом анализе однотипных образцов сплавов и других объектов. К числу других достоинств метода следует отнести возможность анализировать готовые изделия без их повреждений и проводить локальный анализ, так как для качественного и количественного спектрального анализа требуются миллиграммовые количества вещества, а для локального анализа – порядка  $10^{-6}$  г.

*Воспроизводимость.* В ходе количественного анализа химик-аналитик одним и тем же методом, с помощью одних и тех же приборов производит несколько параллельных определений концентрации. При использовании совершенной методики анализа и четком выполнении всех ее требований отдельные результаты измерений должны быть достаточно близки друг другу и действительному содержанию определяемых компонентов в образце. Степень близости друг другу результатов единичных измерений аналитического сигнала или определяемого содержания характеризует *воспроизводимость* метода анализа.

Результат количественного анализа практически всегда несколько отличается от истинной концентрации определяемого компонента в образце из-за некоторой ошибки (погрешности) определения.

*Правильность.* Степень близости результата анализа к истинному содержанию определяемого компонента в образце характеризует *правильность* метода анализа.

*Точность.* Для качественной характеристики методики анализа, отражающей близость к нулю ошибок всех видов – как систематических, так и случайных, используется термин *точность*. В спектральном анализе точность определений зависит от многих факторов: от минерального состава пробы, от величины определяемой концентрации элемента, от способа регистрации спектра (фотографический или фотоэлектрический) и от других причин. При применении фотоэлектрических методов регистрации спектра точность определения может быть доведена до 1–2 %. При определении малых концентраций ( $10^{-5}$ – $10^{-8}$  %) погрешность спектрального определения достигает 10–30 %.

*Чувствительность* метода анализа – метрологическая характеристика, отражающая способность метода обнаружить разницу между близкими концентрациями (количествами) определяемого вещества. Если определение концентрации производится по градуировочной кривой, построенной по стандартным образцам, то чувствительность метода равна тангенсу угла наклона этой кривой при данной концентрации. Если градуировочный график прямолинеен, то чувствительность метода определяется отношением  $\frac{\Delta x}{\Delta C}$ , где  $\Delta x$  – разность аналитических сигналов,  $\Delta C$  – соответствующая им разность концентраций.

*Предел обнаружения* – наименьшее содержание определяемого вещества, при котором по данной методике можно обнаружить его присутствие в пробе с данной доверительной вероятностью. Обозначение предела обнаружения:  $C_{min p}$ , где  $p$  – доверительная вероятность (например,  $C_{min 0,95}$ ). Предел обнаружения находят по градуировочной кривой по величине минимального обнаруживаемого аналитического сигнала.

Различают абсолютный и относительный пределы обнаружения. Абсолютный предел обнаружения – наименьшее количество вещества, которое может быть обнаружено данным методом. Абсолютный предел обнаружения выражается в абсолютных весовых единицах – граммах, миллиграммах, микрограммах и т. п. Относительный предел обнаружения – наименьшая обнаруживаемая данным методом концентрация. Выражается относительный предел обнаружения в единицах концентрации (% , мг/мл, мкг/мл и т. д.).

*Документальность.* При фотографическом варианте метода спектрального анализа полученная фотографическая пластинка с изображением спектра может храниться длительное время и может быть документом, по которому можно многократно произвести проверку

правильности выполненного качественного и количественного спектрального анализа.

*Недостаток метода* – это необходимость применения эталонов, химический состав которых должен соответствовать каждому анализируемому объекту, так как на результаты спектрального анализа влияет валовой состав проб и их физическое состояние.

Тем не менее, эмиссионный спектральный анализ занимает одно из главных мест среди других аналитических методов.

*Область применения метода.* Спектральный анализ широко применяют в различных областях науки и техники.

1. В *материаловедении* для определения элементов-примесей в веществах высокой чистоты.
2. В *черной металлургии* спектральный анализ чугунов, сталей и сплавов составляет 30–50 % по отношению к химическим и другим методам анализа.
3. В *геологии* миллионы металлометрических проб ежегодно подвергают спектральному анализу на содержание в них до 70 элементов. Эти работы ведут при поисках месторождений полезных ископаемых по ореолам рассеяния элементов. Спектральный анализ также широко применяют вместо химического при анализе различного минерального сырья.
4. В *биологии и медицине* спектральный анализ применяется для определения микроэлементов в растениях, в почвах, в организмах животных и т. д.
5. В *астрономии*, спектральный анализ является единственным методом определения элементного состава космических тел.

По эффекту Доплера измеряются скорости приближения и удаления звезд и туманностей.

Эти примеры не исчерпывают всех возможностей эмиссионного спектрального анализа. Он продолжает развиваться и находить новые области применения, например: для анализа газов, изотопов и др.

### **1.3. Теоретические основы эмиссионного спектрального анализа**

#### **1.3.1. Происхождение линейчатых спектров испускания и поглощения**

Внутренняя энергия атома складывается из энергии его ядра и энергии электронов. Если атом невозбужден, т.е. не подвергается внешнему воздействию, то его ядро и электроны находятся в таких энергетических состояниях, что внутренняя энергия атома имеет минимальное значение. Возбудить атом можно, если ему сообщить дополнительную энергию.

Возбуждение ядра требует энергии порядка  $10^5$  эВ, что соответствует квантам  $\gamma$ -излучения. В условиях получения оптических и рентгеновских спектров энергия атомных ядер остается неизменной и внутренняя энергия атомов зависит только от энергетических состояний электронов. Для возбуждения или отрыва электронов внутренней завершённой оболочки, прочно связанной с ядром, нужна также достаточно высокая энергия в сотни эВ. При перестройке внутренних оболочек атомы поглощают и испускают кванты рентгеновского излучения, которые составляют *рентгеновский спектр* элемента. Электроны внешних и незавершённых внутренних оболочек значительно слабее связаны с ядром. Для их возбуждения и отрыва нужна энергия всего в несколько электрон-вольт. Такого порядка энергию имеют фотоны оптического диапазона и именно такого порядка энергию получают атомы в традиционных источниках света для оптического эмиссионного анализа. Таким образом, в условиях получения оптических спектров изменение внутренней энергии атома связано только с изменением энергии его *оптических* электронов, которая может изменяться только дискретно. Согласно квантовой теории атомная система является устойчивой лишь в определенных стационарных состояниях, соответствующих некоторой дискретной последовательности значений энергии ( $E$ ). Изменение этой энергии связано со скачкообразным переходом системы из одного стационарного состояния в другое. В этом случае может происходить испускание либо поглощение кванта электромагнитной энергии. Наряду с этим существуют переходы без испускания или поглощения квантов электромагнитной энергии (безызлучательные переходы). Последние имеют место при соударениях рассматриваемой атомной системы с окружающими ее атомами или молекулами. Состояние атома с определенной внутренней энергией обычно называют просто *уровнем энергии*. Систему уровней энергии (*термов*) атома удобно изображать графически в виде горизонтальных прямых, как это показано на рис. 1.3.

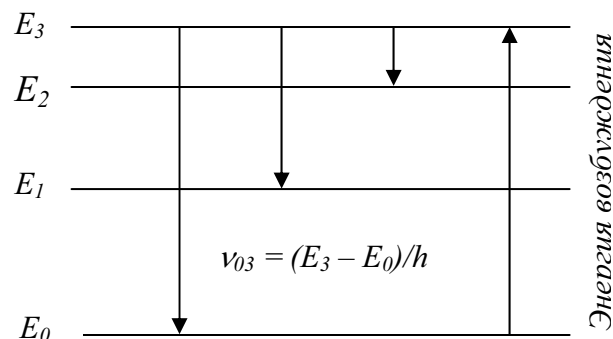


Рис. 1.3. Упрощенная схема уровней и энергетических переходов

Самый нижний уровень ( $E_0$ ) соответствует атому, находящемуся в невозбужденном состоянии. Его внутренняя энергия меньше энергии атома в любом возбужденном состоянии и ее условно можно принять равной нулю. Состояние с минимальным запасом внутренней энергии называют *нормальным* или *основным*, а все другие ( $E_1, E_2, E_3$  и т. д.) – *возбужденными*. Путем внешнего воздействия атомам можно передать дополнительную энергию, поглотив которую они из нормального состояния перейдут в возбужденное. Энергия, которую надо сообщить атому, чтобы перевести его с основного уровня на возбужденный, называется *энергией (потенциалом) возбуждения*. Переходы атомов из одного энергетического состояния в другое показываются вертикальными линиями, а стрелками обозначают их направления. Процесс поглощения энергии атомами обозначают стрелками, направленными вверх, а процесс испускания – стрелками, направленными вниз.

*Излучать и поглощать энергию частицы вещества (атомы) могут порциями, равными разности энергий двух уровней.*

Например, атом может перейти с уровня  $E_0$  на уровень  $E_3$ , поглотив квант  $h\nu_{0,3} = E_3 - E_0$ . Теоретически данное вещество может поглощать кванты стольких различных частот (или длин волн), сколько для него возможно различных переходов между уровнями. Эти частоты и составляют спектр поглощения вещества. Спектр испускания вещества представляет собой совокупность всех частот (или длин волн), которые атомы данного вещества могут испускать, переходя с более высоких на более низкие энергетические уровни.

*Каждый атом имеет свой набор энергетических уровней, отличаюсь от других атомов числом уровней и разностью их энергий. Поэтому спектры разных атомов отличаются друг от друга как частотами излучаемых и поглощаемых квантов, так и их числом. Это обстоятельство и позволяет, изучив спектр неизвестного вещества (пробы), сделать выводы о его химическом составе.*

В справочных изданиях часто приводятся диаграммы уровней энергий для атомных систем с указанием для наиболее используемых на практике переходов длины волн спектральных линий в ангстремах или в нанометрах и силы осциллятора перехода. Такие диаграммы носят название Гротриановских (по имени ученого Гротриана, впервые широко использовавшего их). На рис. 1.4 приведен пример такой диаграммы для атома калия.

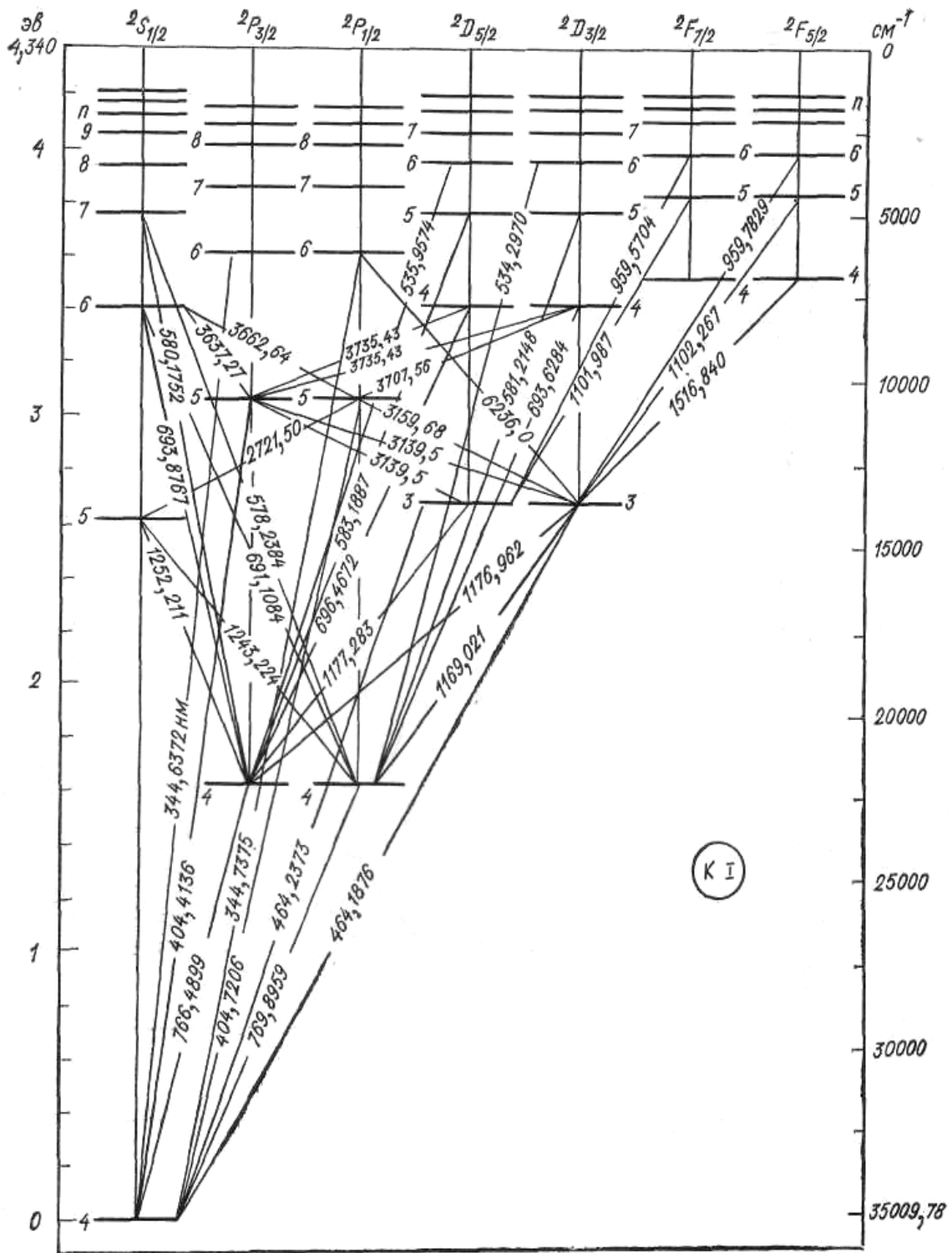


Рис. 1.4. Диаграмма уровней энергии для атома калия

### 1.3.2. Основные характеристики уровней энергии

Число энергетических состояний оптических электронов и их энергия, а следовательно, и структура спектра полностью зависят от строения атома: от заряда ядра, строения внутренних электронных оболочек, числа и состояния оптических электронов. С точки зрения квантовой теории строения атомных систем каждое  $i$ -е состояние с энергией  $E_i$  может быть описано с помощью волновой функции  $\psi(x, y, z)$  как функции координат  $x, y, z$ . Эта функция сама по себе не имеет физического смысла, но величина  $\psi^2 \Delta V$  пропорциональна вероятности нахождения электрона в каком-либо элементарном объеме  $\Delta V$ , поскольку квадрат волновой функции есть плотность вероятности.

Связь энергии системы с волновым движением отражена в уравнении Шредингера, которое имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \cdot \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) + V_\varphi = E_\varphi, \quad (1.1)$$

где  $m$  – масса электрона;  $V$  – потенциальная энергия;  $E$  – полная энергия.

Решения уравнения Шредингера, пригодные для описания поведения электрона в атоме, должны удовлетворять целому ряду требований (условие конечности и непрерывности волновой функции, однозначности решения и др.) В силу этих требований уравнение Шредингера можно решить точно лишь для очень простых систем, например для атома водорода. Волновые функции, для которых уравнение Шредингера имеет решения, удовлетворяющие необходимым требованиям, называют *собственными функциями*. Каждое из них описывает состояние (орбиталь), в котором в атоме могут находиться два электрона. Число решений указывает, сколько существует орбиталей с данной энергией. Орбитали определяются набором квантовых чисел:  $n, l$  и  $m$ .

Для описания электронного строения многоэлектронных атомов можно использовать орбитали атома водорода, характеризуя каждый электрон набором четырех квантовых чисел:  $n, l, m_l$  и  $m_s$ .

Главное квантовое число  $n$ , оно определяет среднее расстояние от ядра до вероятной области нахождения электрона и принимает значения 1, 2, 3 ...

Орбитальное, или азимутальное, квантовое число  $l$  определяет момент количества движения электрона. В зависимости от значения квантового числа  $l$  различают орбитали разных типов.



Состояния с  $l = 0, 1, 2, 3 \dots$  принято обозначать буквами  $s, p, d, f$  и называть соответственно  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -, ... состояниями (орбиталями).  $l$  может принимать значения  $0, 1, 2, 3 \dots, n-1$ .

Согласно правилу отбора  $\Delta l$  может быть равно  $0, \pm 1$ , но не 2 и более. Значение  $l$  определяет также серию, к которой принадлежит линия. Так переходу  $s \rightarrow p$  соответствует главная серия. Переходу  $p \rightarrow d$  – диффузная серия и т. п.

Магнитное квантовое число  $m_l$  характеризует ориентацию электронного облака в пространстве. Оно может принимать значения  $+l, l-1, l-2 \dots -l$ . Для  $m_l$  возможно всего  $2l+1$  значений.

Спиновое квантовое число  $m_s$ , связанное с моментом вращения электрона вокруг оси, может иметь два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$  для параллельного и антипараллельного направления вектора спинового углового момента относительно внешнего магнитного поля.

В сложных спектрах можно заметить различные мультиплетные группы, состоящие из нескольких компонент родственного происхождения (дублеты, триплеты, квартеты и т. д.). Мультиплетность  $M$  или расщепление каждого из уровней, обусловленное спином, определяется возможными значениями спиновых комбинаций и равна  $M=2S+1$ . Значение квантового числа  $S$  равно сумме спиновых квантовых чисел  $\sum m_s$  для неспаренных электронов.  $S$  здесь относится к внешним валентным электронам, определяющим оптические и химические свойства атомов. Причиной мультиплетности линий элементов является расщепление подуровней  $p, d, f$  и т. д. на ряд компонент (две у щелочных металлов, три у щелочноземельных и т. п.) в зависимости от суммы спиновых квантовых чисел  $S$ -электронов.

Энергетические уровни (термы), между которыми осуществляются электронные переходы, принято обозначать  $n^{2S+1}L_J$ , например, линии натрия 589,59 нм соответствует переход  $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$ , а линии 588,99 нм переход  $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$ , где  $J$  – квантовое число, характеризующее полный момент количества движения и принимающее значение  $J=L+S, L+S-1, \dots, L-S$ .

### **1.3.3. Основные характеристики спектральной линии**

Теория спектрального анализа базируется на учении о строении атома (квантовая механика) и основных законах оптики. Всякое спектральное излучение сопровождается электромагнитными колебаниями среды. Эти колебания характеризуются следующими основными величинами.

Таблица 1.1

## Единица измерения

Величина	Единица измерения	Соотношение между единицами	Соотношение между величинами
Длина волны $\lambda$	Метр (м)	$1 \text{ м} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$	$\lambda = \frac{c}{\nu}$
	Микрон (мкм)	$1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м} = 10^3 \text{ нм} = 10^4 \text{ \AA}$	$\lambda = \frac{hc}{E}; \lambda(\text{\AA}) = \frac{12397}{E(\text{эВ})}$
	Нанометр (нм)	$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-3} \text{ мкм} = 10 \text{ \AA}$	$\lambda(\text{\AA}) = \frac{10^8}{\omega(\text{см}^{-1})}$
	Ангстрем ( $\text{\AA}$ )	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-4} \text{ мкм} = 10^{-1} \text{ нм}$	$\lambda = \frac{1}{\omega}; \lambda(\text{мкм}) = \frac{10^4}{\omega(\text{см}^{-1})}$
Частота $\nu$	Герц (Гц) или сек <sup>-1</sup> Мегагерц (МГц)	$1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$	$\nu = \frac{c}{\lambda}; \nu = \frac{E}{h}$
	Волновое число $\omega$	Обратный метр (м <sup>-1</sup> )	$\omega = \frac{E}{hc}; \omega(\text{см}^{-1}) = 8066,0 \cdot E(\text{эВ})$
Обратный сантиметр (см <sup>-1</sup> )		$1 \text{ м}^{-1} = 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ $1 \text{ см}^{-1} = 10^2 \text{ м}^{-1}$	$\omega = \frac{1}{\lambda}; \omega(\text{см}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\text{мкм})} = \frac{10^8}{\lambda(\text{\AA})}$ $\omega = \frac{\nu}{c}$
Энергия фотона $E$	Джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 6,2419 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$	$E = h\nu$ $E = \frac{hc}{\lambda}; E(\text{эВ}) = \frac{12397}{\lambda(\text{\AA})} = \frac{1,2397}{\lambda(\text{мкм})}$
	Электронвольт (эВ)	$1 \text{ эВ} = 1,60207 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$	$E = hc\omega; E(\text{эВ}) = \frac{\omega(\text{см}^{-1})}{8066,0}$

1. *Длина волны* ( $\lambda$ , нм) либо *частота* ( $\nu$ ,  $c^{-1}$ ). Эти величины взаимосвязаны. В табл. 1.1 приведены применяемые в спектральном анализе величины и соотношения между ними. Пользуясь этой таблицей, можно легко перейти от одних единиц к другим. Выбор той или иной величины определяется, как правило, удобством при работе. Так, частота выбирается всегда, когда речь идет об энергетических измерениях или расчетах энергии. Эта величина не зависит от среды, где распространяется излучение, в то время как другие величины зависят, так как для их расчетов необходимо знание скорости света ( $c$ ), величина которой различна в разных средах. Большинство справочных изданий, применяемых в практике спектрального анализа, содержат длины волн спектральных линий, отнесенных к распространению излучения в воздухе при «обычных» условиях (давление 760 мм Hg и температура 20 °C). Для видимой и ультрафиолетовой области длины волн выражают в нанометрах. Для ИК-области обычно длины волн линии выражают в обратных сантиметрах; в этом случае их значения составляют сотни и тысячи единиц.

2. *Интенсивность*. Под интенсивностью спектральной линии в спектре испускания обычно понимают энергию, переносимую излучением в единицу времени. Наиболее часто понятие интенсивности спектральной линии, наблюдаемой в спектре испускания, отождествляют с понятием яркости источника излучения. Яркость – это мощность излучения, испускаемая источником света в единицу телесного угла с единичной площадки, расположенной перпендикулярно направлению наблюдения. При фотографической регистрации излучения под интенсивностью понимают меру почернения эмульсии, при фотоэлектрической – величину электрического сигнала.

При исследовании спектров поглощения понятие интенсивности спектральной линии связывают с количеством поглощенной энергии на длине волны спектральной линии. В данном случае мерой интенсивности спектральной линии может служить коэффициент поглощения. На практике под интенсивностью спектральной линии в спектре поглощения часто принимают степень ослабления регистрируемого приемником сигнала после прохождения излучения через поглощающее вещество.

3. *Ширина спектральной линии*  $\Delta\lambda$ , (нм),  $\Delta\nu$ , ( $c^{-1}$ ). При описании спектра элемента мы использовали упрощенное представление о том, что энергия каждого уровня строго постоянна и поэтому переходу атома между двумя уровнями  $E_m$  и  $E_n$  соответствует монохроматическая линия. В действительности все уровни несколько «размыты» – уширены. Шириной спектральной линии называется ширина ее контура, измеренного на половине максимального значения интенсивности, как показано на рис. 1.5.

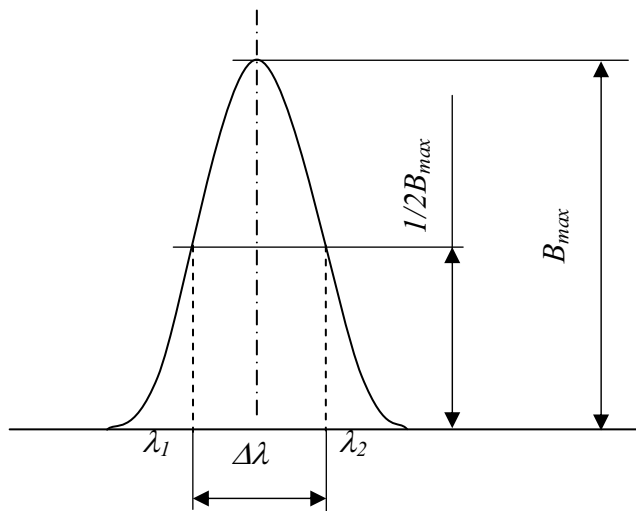


Рис. 1.5. Контур спектральной линии (схема):

$B_{max}$  – максимальная интенсивность;  $\Delta\lambda$  – ширина на половине высоты (в единицах длин волн);  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  длины волн, соответствующие интенсивности, равной половине максимальной

Рассмотрим факторы, определяющие ширину спектральной линии. Каждый энергетический уровень характеризуется некоторым интервалом энергий  $\Delta E$  – шириной уровня. Оценка значений  $\Delta E$  может быть проведена на основе квантовомеханического соотношения неопределенностей, связывающего значение  $\Delta E$  с продолжительностью существования системы на рассматриваемом уровне, а именно,  $\Delta E_i \tau_i = \hbar$ , где  $\tau_i$  – время жизни системы на  $i$ -м энергетическом уровне, а  $\hbar = h/2\pi$ , где  $h$  – постоянная Планка:  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}$ .

Поскольку спектральные линии возникают при переходе системы с одного уровня на другой, то они также обладают определенной шириной.

Следует отметить, что атомы в основном состоянии могут находиться бесконечно долго, если не будут взаимодействовать с окружающей средой. Это означает, что ширина основного уровня будет бесконечно узкой.

Времена жизни возбужденных электронных состояний в атоме имеют порядок  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  с. Отсюда можно рассчитать, что ширина возбужденного уровня будет равна  $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Это значит, что ширина спектральной линии, обусловленной переходом атома с данного электронно-возбужденного уровня на основной будет также равна  $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ .

Если предположить, что излучающий атом не движется и не взаимодействует с другими частицами, и на него не оказывают влияние электрические и магнитные поля, то в этом идеальном случае линия была бы минимальной ширины, которую называют *естественной шириной*. Контур такой линии описывается следующей формулой:

$$I(\nu) = I(\nu_{ik}) \frac{(\Delta\nu/2)^2}{4\pi(\nu - \nu_{ik})^2 + (\Delta\nu/2)^2}, \quad (1.2)$$

где  $\nu_{ik}$  – частота, соответствующая центру линии;  $\Delta\nu$  – ширина на половине высоты (естественная ширина);  $I$  – интенсивность.

Естественная ширина линий мала порядка  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  нм. В большинстве реальных источников света линии значительно шире, их ширина может достигать десятых долей нанометра.

Существуют две основные причины, приводящие к большому уширению линии. Первая – это так называемое *доплеровское* уширение, обусловленное направленным движением излучающей частицы относительно наблюдателя (детектора). Для совокупности атомов эффект Доплера приводит к симметричному уширению наблюдаемой линии, ширина которой может быть описана следующим выражением:

$$\Delta\nu_D = 0,716 \cdot 10^{-6} \nu_{ik} \sqrt{\frac{T}{M_A}}, \quad (1.3)$$

где  $T$  – температура,  $K$ ;  $M_A$  – атомная масса.

Из этого выражения следует:

- а) чем выше температура среды, тем больше средняя скорость теплового движения атомов и поэтому тем больше доплеровское уширение;
- б) для легких атомов доплеровское уширение более значительно.

Вторая причина уширения линии связана с соударением возбужденного атома с другими атомами или молекулами. Если соударения вызывают уменьшение времени жизни атома в возбужденном состоянии, то возбужденный уровень уширяется, что приводит к уширению линии. Такое уширение называют *ударным* или *лоренцевским*. Контур линии описывается формулой, такой же как при естественном уширении, только вместо  $\Delta\nu$  вводится  $\Delta\nu_{y\partial}$  – полуширина при ударном уширении.

Изменение ударного уширения связано с давлением постороннего газа. При атмосферном давлении величины доплеровского и ударного уширения сопоставимы и при температурах  $\sim 2\,000$ – $3\,000$  °С в сумме для большинства линий не превышают значений  $\sim 10^{-3}$  нм. Если возбужденная частица находится в магнитном или электрическом поле, то происходят уширение и расщепление спектральных линий. Эти явления называются эффектами Зеемана и Штарка соответственно.

Количество спектральных линий, относящихся к одному атому, достаточно велико. В настоящее время сведения о строении атомов (ионов) настолько детальны, что сведения о практически всех спектральных линиях имеются в справочных изданиях. Наиболее детальные сведения о спектрах атомов многих элементов можно найти в справочном издании Зайделя [1], в котором приведены таблицы спектральных ли-

ний, содержащие полную информацию о положении спектральных линий и их относительных интенсивностях для атомов и ионов практически всех элементов периодической системы. Данные таблицы составлены по спектрам, возникающим при использовании для их возбуждения дугового или искрового разряда. Использование иных источников возбуждения может привести к появлению других линий и к другому соотношению интенсивностей.

В литературе принято обозначать цифрой I после символа элемента, например, BaI, CaI, спектр, относящийся к атому данного элемента; цифрой II – спектр, относящийся к однократно ионизированному атому, например, BaII, CaII; цифрой III – спектр, относящийся к двукратно ионизированному атому данного элемента, и т. д.

#### **1.3.4. Типы спектров**

Различают спектры трех типов.

*Линейчатые* спектры наблюдаются при испускании и поглощении фотонов свободными или слабо взаимодействующими атомами и ионами. Появление линии в спектре связано с переходами электронов из одного стационарного состояния в другое.

Так как атомы и ионы одного и того же элемента имеют разные электронные структуры, они образуют и разные спектры. Линейчатые спектры бывают дуговые и искровые. Эти названия связаны с источниками света, применяемыми для возбуждения вещества – электрической дугой и электрической искрой. Наиболее высокую температуру дает электрическая искра, что приводит к ионизации атомов и появлению в спектре линий ионов или искровых линий с высоким потенциалом возбуждения.

Необходимо отметить, что чисто «дугового» или «искрового» спектра любого элемента не существует. В каждом линейчатом спектре независимо от применяемого источника света можно обнаружить значительное количество и дуговых и искровых спектральных линий.

Дуговые спектры – это спектры нейтральных атомов. Пламя имеет энергию, достаточную для того, чтобы возбудить спектры многих атомов: щелочных и щелочноземельных металлов, магния, марганца, хрома и т. д. Искровые спектры образуются ионами и возбуждаются преимущественно в электрической искре. Известны спектры однократно, двукратно и т. д. ионизированных атомов.

*Полосатые* спектры возникают при электронных переходах в молекулах вещества. Электронные переходы сопровождаются изменением вращательной и колебательной энергии, вследствие чего каждый электронный переход в молекуле дает ряд полос. Эти полосы представляют собой скопление близко расположенных линий.

*Сплошные* (непрерывные) спектры испускаются твердыми раскаленными частицами или каплями жидкости.

Все три типа спектров можно наблюдать в спектре электрической дуги при проведении эмиссионного спектрального анализа. Для целей эмиссионного спектрального анализа используют главным образом спектры атомов. Молекулярные и сплошные спектры обычно являются источником помех и по возможности ослабляются.

#### **1.4. Источники атомизации и возбуждения**

Определение элементного состава вещества с помощью спектральных методов, основанных на излучении спектров индивидуальных атомов, предполагает их существование в свободном состоянии. Свойства индивидуальных атомов отчетливо проявляются только в случае, если они находятся в газовой фазе при небольших давлениях. Для перевода веществ из конденсированной фазы в газообразную их нагревают до высоких температур (порядка нескольких тысяч градусов). При этом происходит их плавление и испарение.

Устройства, в которых происходит испарение твердых и жидких образцов, атомизация, ионизация и возбуждение атомов и ионов, называют *источниками света*.

Наиболее широкое применение в спектроаналитической практике получили газоразрядные источники света: *конденсированная высоковольтная и низковольтная искра, импульсная (мощная) искра, высокочастотная (маломощная) искра, вакуумная искра, дуга постоянного и переменного тока, тлеющий разряд*. Эти виды газового разряда имеют существенные различия в электрических характеристиках: мощности и плотности тока, частоте, продолжительности разряда и др.

*Различие электрических характеристик определяет различия в спектральных и аналитических характеристиках.*

К *спектральным характеристикам* относят: температуру плазмы и температуру электродов и пробы, концентрацию электронов в плазме, время пребывания атомов в зоне возбуждения, объем и геометрическую форму зоны возбуждения, наличие термодинамического равновесия, интенсивность и флуктуацию фона.

К *аналитическим характеристикам* относят: определяемые элементы, круг анализируемых материалов, предел обнаружения, стабильность аналитического сигнала, диапазон определяемых концентраций, необходимое количество пробы (расход пробы), правильность и воспроизводимость анализа. С характеристиками, устройством и работой различных источников света, используемых в атомной эмиссионной спектроскопии можно познакомиться в специальной литературе [2–6].

### 1.4.1. Испарение и атомизация

Механизм испарения пробы зависит от типа источника света, способ введения в него пробы и природы пробы. В одних источниках проба испаряется очень быстро – взрывоподобно, в других – медленно. Различают три механизма испарения: тепловое, когда проба испаряется из расплава, сублимация, т. е. переход пробы из твердого состояния в пар, минуя стадию плавления, катодное распыление, когда проба переходит в пар под действием бомбардирующих ее ионов.

В зависимости от способа введения пробы в источник света может происходить полное или частичное ее испарение. В зависимости от химического состава пробы в пар могут поступать одновременно свободные атомы и недиссоциированные молекулы или только атомы, или только молекулы. Например, металлы и их сплавы дают практически полностью атомизированный пар, а руды, минералы – пар, состоящий преимущественно из недиссоциированных молекул.

Большая часть атомов и молекул при испарении попадает в зону возбуждения. Но некоторые частицы рассеиваются в стороны или быстро выходят из зоны возбуждения вследствие конвекции и диффузии.

Число атомов данного элемента в зоне возбуждения объемом  $V$  определяется уравнением

$$N_{\text{общ}} = Q\gamma\tau, \quad (1.4)$$

где  $N_{\text{общ}}$  – общее число свободных и связанных в молекулы атомов данного элемента;  $Q$  – скорость испарения пробы, т. е. число атомов, переходящих в пар в единицу времени (за 1 с);  $\gamma$  – коэффициент, показывающий, какая доля от общего числа атомов, перешедших в пар, попала в зону возбуждения;  $\tau$  – время пребывания атомов данного элемента в зоне возбуждения. Упрощенно будем считать, что атомы равномерно распределены по всему объему зоны возбуждения и концентрация атомов в парах постоянна во времени. В этом случае общая концентрация  $n_{\text{общ}}$  свободных и связанных в молекулы атомов определяемого элемента равна:

$$n_{\text{общ}} = \frac{N_{\text{общ}}}{V} = \frac{Q\gamma\tau}{V}. \quad (1.5)$$

Все величины, входящие в (1.5), определяются химическим составом пробы, природой определяемого элемента и типом источника света.

В зоне возбуждения молекулы диссоциируют на атомы, а при достаточно высокой температуре возможна и ионизация атомов. Одновременно между атомами и ионами пробы могут происходить химические



реакции, которые вновь приводят к образованию молекул. Если испарение происходит в воздухе или в атмосфере какого-либо химически активного газа, то новые молекулы могут образоваться в результате взаимодействия компонентов пробы с компонентами атмосферы.

Концентрация свободных частиц определяемого элемента (атомов и ионов) в зоне возбуждения определяется уравнением

$$n = n_{\text{общ}} \beta_a = \frac{Q\gamma\tau}{V} \beta_a. \quad (1.6)$$

Здесь  $\beta_a$  – степень атомизации, величина, показывающая отношение концентрации свободных частиц (атомов и ионов) к общей концентрации атомов данного элемента в парах. Степень атомизации зависит от химического состава пробы и атмосферы, в которой происходит испарение. При повышении температуры  $\beta_a$  увеличивается.

Рассмотрим наиболее простой, но часто встречающийся в реальных источниках света случай, когда имеет место только однократная ионизация атомов. В этом случае концентрация свободных частиц элемента складывается из концентрации его нейтральных атомов  $n_a$  и концентрации однозарядных его ионов  $n_{i+}$ :

$$n = n_a + n_{i+}.$$

Концентрация свободных ионов равна:

$$n_{i+} = n \beta_{i+},$$

где  $\beta_{i+}$  – степень ионизации – величина, показывающая, какая часть от концентрации свободных частиц данного элемента находится в виде однозарядных ионов. При данной температуре степень ионизации тем выше, чем ниже энергия ионизации элемента. При увеличении температуры степень ионизации резко возрастает. Например, при 1500 К атомы натрия практически неионизированы. При 4000 К ионизация натрия проходит практически полностью.

В отсутствие ионизации концентрация свободных атомов равна концентрации свободных частиц:

$$n_a = n = \frac{Q\gamma\tau}{V} \beta_a. \quad (1.7)$$

При условии однократной ионизации концентрация свободных атомов равна:

$$n_a = n - n_{i+} = n - \beta_{i+} n = n(1 - \beta_{i+}). \quad (1.8)$$

*Благодаря различной скорости испарения компонентов пробы и различным химическим процессам, проходящим в зоне возбуждения, в большинстве источников состав пара значительно отличается от состава пробы.* Для того чтобы воспроизвести атомный состав пробы в парах, необходимо осуществить быстрое и полное испарение пробы при 100 % степени атомизации. В настоящее время ведутся работы по созданию таких источников.

*Соударения частиц в зоне возбуждения.* Свободные атомы, ионы, электроны и молекулы находятся в зоне возбуждения в постоянном движении. Сталкиваясь друг с другом, они обмениваются энергиями. Столкновения называют *упругими*, если они приводят только к изменению кинетической энергии столкнувшихся частиц и изменению направления их движения. Если в результате столкновения происходит изменение внутренней энергии частиц, то столкновение называют *неупругим*. Рассмотрим несколько примеров.

1. Невозбужденный атом сталкивается с частицей, кинетическая энергия которой меньше самой низкой энергии возбуждения атома. В результате удара изменения внутренней энергии атома не произойдет, так как атом не может принять энергию, меньшую энергии возбуждения. Удар упругий.
2. Кинетическая энергия частицы, столкнувшейся с атомом, немного больше или равна некоторой энергии возбуждения атома. В процессе удара кинетическая энергия частицы преобразуется во внутреннюю энергию атома – атом возбуждается. (Неупругий удар).
3. При столкновении атома с частицей, имеющей кинетическую энергию выше энергии ионизации атома, возможен отрыв электрона от атома.

В газоразрядных источниках света возбуждение и ионизация чаще всего происходят при столкновении атомов с быстролетающими свободными электронами. При столкновениях электронов с ионами возможно либо возбуждение иона (если кинетическая энергия электрона выше энергии возбуждения иона) или рекомбинация.

Различают неупругие столкновения I и II рода. Если, например, атом, столкнувшись с электроном, переходит на более высокий энергетический уровень, а электрон теряет часть своей кинетической энергии, процесс называют ударом I рода. Если же в результате столкновения возбужденного атома с электроном атом перейдет на более низкий уровень, а кинетическая энергия электрона возрастет – удар II рода.

В зоне возбуждения вещество находится в плазменном состоянии. Плазму можно рассматривать как смесь газов: электронного, ионного и атомного. Различают плазму *изотермическую* и *неизотермическую*. В достаточно больших объемах плазмы при высокой температуре и большом

давлении (высокой концентрации частиц) происходит очень большое число самых различных столкновений – упругих и неупругих I и II рода. В результате кинетическая энергия частиц разного вида уравнивается, устанавливается термодинамическое равновесие (в реальных источниках наблюдаются некоторые отклонения от равновесия).

Плазма в этом случае подчиняется законам идеальных газов:

1. Скорость всех частиц – атомов, ионов, электронов, молекул – распределяется по закону Максвелла (рис. 1.6).
2. Концентрация частиц, обладающих данной кинетической энергией, практически постоянна по времени. Наибольшее число частиц всех видов обладает средней кинетической энергией, равной

$$\bar{E}_{\text{кин}} = \frac{m\bar{v}^2}{2}.$$

3. Средняя кинетическая энергия частиц всех видов одинакова и равна  $\bar{E}_{\text{кин}} = 3/2kT$  (где  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура, К):

$$\left(\frac{m\bar{v}^2}{2}\right)_s = \left(\frac{m\bar{v}^2}{2}\right)_a = \left(\frac{m\bar{v}^2}{2}\right)_и = \left(\frac{m\bar{v}^2}{2}\right)_м = \frac{3}{2}kT.$$

Здесь  $m$  — масса частицы;  $\bar{v}$  – средняя скорость.

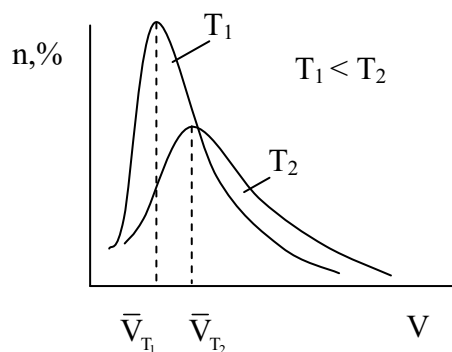


Рис. 1.6. Распределение частиц по скоростям в равновесной плазме при различных температурах ( $T_1 < T_2$ ) (максвелловское распределение частиц по скоростям)

4. Чем сильнее кинетическая энергия отличается от средней, тем меньшее число частиц обладает этой энергией.
5. Средней кинетической энергии частиц каждого вида соответствует определенная температура. В спектроскопии используются термины: температура электронов, температура ионов и т. д. В условиях

термодинамического равновесия температура частиц всех видов одинаковая:  $T_s = T_a = T_{и} = T_m$ .

Плазма, находящаяся в термодинамическом равновесии, называется *изотермической*.

Для *неизотермической* плазмы, которая получается при низких давлениях (при малой концентрации частиц), характерно, что атомный, ионный и электронный газы имеют разную температуру и каждый свою среднюю кинетическую энергию, причем  $T_s > T_a$ .

В большинстве источников света для эмиссионного анализа плазма изотермическая.

*Концентрация возбужденных атомов и ионов в изотермической плазме.* В изотермической плазме благодаря частым и разнообразным соударениям между частицами одновременно могут находиться невозбужденные и возбужденные атомы, одно-, двух- и даже трехзарядные ионы одного и того же элемента. Наряду с максвелловским распределением частиц по скоростям устанавливается равновесное распределение атомов и ионов по возбужденным и нормальным уровням.

Заселение возбужденного уровня атомами или ионами может происходить за счет следующих процессов:

- 1) возбуждение атомов из основного состояния за счет ударов I рода;
- 2) довозбуждение, т. е. переход атома с одного возбужденного уровня на другой, более высокий, за счет ударов I рода;
- 3) переход атомов с более высоких уровней на данный за счет ударов II рода;
- 4) самопроизвольный переход атомов с более высоких уровней;
- 5) вынужденный переход атомов с более высоких уровней;
- 6) рекомбинация ионов, диссоциация молекул;
- 7) возбуждение атомов до данного уровня вследствие поглощения ими соответствующих фотонов.

Все перечисленные процессы приводят не только к заселению уровня, но и к его опустошению. Протекают они в плазме одновременно.

Концентрация возбужденных атомов на данном уровне, например на уровне  $m$ , определяется законом Больцмана:

$$n_m^* = \frac{g_m}{g_0} n_0 e^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad (1.9)$$

где  $E_m$  – энергия возбуждения  $m$  – уровня;  $n_m^*$  и  $n_0$  – концентрация возбужденных до уровня  $m$  и нормальных атомов соответственно;  $g_m$  и  $g_0$  – статистические веса возбужденного и основного уровней, атомные константы, не зависящие от условий возбуждения;  $kT$  – средняя кинетическая энергия частиц.

Если температура плазмы сравнительно невысока и атомы определяемого элемента практически не ионизованы, то концентрация возбужденных атомов равна

$$n_m^* = \frac{g_m}{g_0} n_0 e^{-\frac{E_m}{kT}}.$$

При условии однократной ионизации некоторой части атомов концентрация возбужденных атомов на уровне  $m$  определится выражением

$$n_m^* = \frac{g_m}{g_0} n_0 (1 - \beta_{и+}) e^{-\frac{E_m}{kT}}, \quad (1.10)$$

а концентрация возбужденных до уровня  $i$  ионов

$$n_{и+}^* = \frac{g_i}{g_0} \beta_{и+} n_0 e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (1.11)$$

Из уравнений (1.9), (1.10) и (1.11) видно, что при данной температуре концентрация возбужденных атомов тем меньше, чем выше энергия возбуждения уровня.

В реальных источниках света температура плазмы такова, что большинство атомов не возбуждены, на самом нижнем возбужденном уровне концентрация атомов больше, чем на всех возбужденных уровнях, вместе взятых. В сумме все возбужденные атомы и ионы составляют лишь сотые доли процента от общего количества частиц.

#### 1.4.2. Интенсивность спектральных линий и фона

Под интенсивностью линии понимают энергию, которую несут фотоны определенной длины волны, испускаемые единицей объема источника света в единицу времени:

$$I_\lambda = N_\lambda h \frac{c}{\lambda}, \text{ или } I_\nu = N_\nu h \nu, \quad (1.12)$$

где  $I_\lambda, I_\nu$  – интенсивность спектральной линии длины волны  $\lambda$ , частоты  $\nu$ ;  $N_\lambda, N_\nu$  – число фотонов, испускаемых единицей объема источника за 1 с.

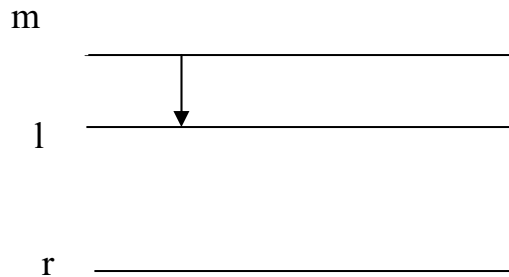


Рис. 1.7. Схема энергетических уровней атома

На рис. 1.7 схематически изображены три уровня атома ( $r, l, m$ ). При единичном переходе атома с уровня  $m$  на уровень  $l$  испускается один фотон, несущий энергию:

$$h\nu_{ml} = h \frac{c}{\lambda_{ml}} = E_m - E_l.$$

В единицу времени таких фотонов будет излучаться  $N_{ml} = A_{ml} n_m^*$ , где  $n_m^*$  – концентрация возбужденных атомов на уровне  $m$ ;  $A_{ml}$  – атомная константа – *вероятность перехода*, которая показывает число фотонов, излучаемых одним атомом за 1 с. Численное значение  $A_{ml}$  не зависит от условий возбуждения, для данного перехода оно постоянно.

Подставив значения  $n^*$  из (1.9), (1.10) и (1.11) в (1.12), получим выражения для интенсивности линии атома, соответствующей переходу  $m \rightarrow l$  в отсутствие ионизации

$$I_{ml} = A_{ml} \frac{g_m}{g_0} n e^{-\frac{E_m}{kT}} h\nu_{ml}, \quad (1.13)$$

в условиях однократной ионизации

$$I_{ml} = A_{ml} \frac{g_m}{g_0} n (1 - \beta_{и+}) e^{-\frac{E_m}{kT}} h\nu_{ml} \quad (1.14)$$

и для линии иона, соответствующей переходу  $q \rightarrow i$  в условиях однократной ионизации,

$$I_{qi} = A_{qi} \frac{g_q}{g_0} n \beta_{и+} e^{-\frac{E_q}{kT}} h\nu_{qi}. \quad (1.15)$$

Если в уравнения (1.13), (1.14), (1.15) подставить значение  $n$  из (1.6), получим

$$I_{ml} = A_{ml} \frac{g_m}{g_0} \frac{Q\gamma\tau}{V} \beta_a e^{-\frac{E_m}{kT}} h\nu_{ml}, \quad (1.16)$$

$$I_{ml} = A_{ml} \frac{g_m}{g_0} \frac{Q\gamma\tau}{V} \beta_a (1 - \beta_{и+}) e^{-\frac{E_m}{kT}} h\nu_{ml}, \quad (1.17)$$

$$I_{qi} = A_{qi} \frac{g_q}{g_0} \frac{Q\gamma\tau}{V} \beta_a \beta_{и+} e^{-\frac{E_q}{kT}} h\nu_{qi}. \quad (1.18)$$

Анализ выражений (1.16), (1.17), (1.18) позволяет сделать следующие выводы:

1. Интенсивность линий атомов и ионов зависит от концентрации этих частиц в плазме ( $n$ ), которая определяется химическим составом пробы и условиями испарения и атомизации:  $n = \frac{Q\gamma\tau}{V} \beta_a$ .

2. При одной и той же концентрации частиц в плазме и при определенной температуре интенсивность разных линий одного элемента зависит от энергии ее возбуждения и атомных констант  $A$  и  $g$ . При невысоких концентрациях элемента в плазме наибольшую интенсивность должна иметь первая резонансная линия, так как при самой низкой энергии возбуждения  $E_{рез}$  концентрация возбужденных атомов наибольшая. Но это справедливо только в том случае, если переход с резонансного уровня на основной разрешен правилами отбора. В противном случае вероятность перехода  $A$  будет мала и линия интенсивной не будет.

3. Очевидна сложная зависимость интенсивности линий от температуры. При изменении температуры одновременно изменяются степень атомизации молекул  $\beta_a$  и степень ионизации атомов  $\beta_{и+}$  изменяются концентрация возбужденных атомов и ионов  $n_a^*$  и  $n_{а+}^*$  характер распределения их по возбужденным уровням. Может измениться и время пребывания частиц в плазме  $\tau$ .

Если допустить, что концентрация частиц в плазме постоянна, то зависимость  $I$  от  $T$  может иметь вид, представленный на рис. 1.8. Сначала при увеличении температуры интенсивность линии атома растет (кривая 1), так как растет концентрация возбужденных атомов (в уравнениях увеличивается множитель  $e^{-\frac{E}{kT}}$ ). При некоторой температуре интенсивность линии достигает максимума, а при дальнейшем увеличении температуры начинает падать, так как начинает заметно возрастать степень ионизации  $\beta_{и+}$  и концентрация возбужденных атомов уменьшается. В уравнении (1.14) это соответствует уменьшению множителя  $n(1 - \beta_{и+})$ . Одновременно с уменьшением интенсивности линий атомов увеличивается интенсивность линий ионов (кривая 2 на рис. 1.8).

Для каждой линии атома и иона имеется температура, при которой ее интенсивность максимальна. Чем выше энергия возбуждения линии, тем при более высокой температуре ее интенсивность достигает максимума. Линии с одинаковой энергией возбуждения (гомологичные линии) имеют максимум при одной и той же температуре. При изменении температуры интенсивность гомологичных линий изменяется одинаково (рис. 1.8, кривая 3).

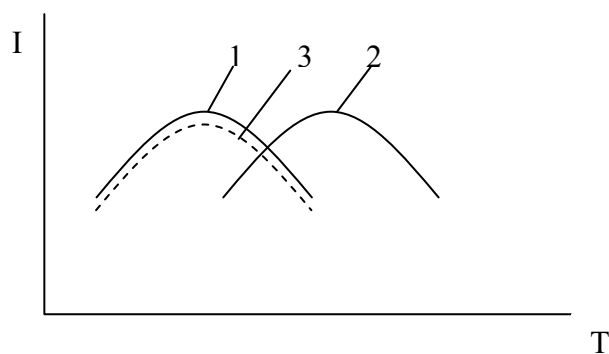


Рис. 1.8. Зависимость интенсивности линии от температуры плазмы

*Самопоглощение и самообращение.* При больших концентрациях атомов определяемых элементов в плазме зависимость  $I$  от  $n$  усложняется, благодаря так называемому *самопоглощению* (реабсорбции). В плазме одновременно с излучением линии происходит ее поглощение, т. е. кванты, испускаемые одними атомами элемента, могут быть поглощены другими атомами того же элемента. Этот процесс и называют самопоглощением или реабсорбцией. Эффект самопоглощения усиливается при увеличении концентрации атомов в плазме. В результате реабсорбции атом переходит в возбужденное состояние и может переизлучить поглощенную энергию, но может и потерять ее при ударах II рода. При увеличении концентрации  $n_a$  число поглощаемых и теряемых таким образом квантов вырастает быстрее, чем число испускаемых квантов.

Интенсивность линии растет медленнее, чем концентрация атомов в плазме. Контур линии 2, испытывающей самопоглощение, изменяется (рис. 1.9, а). Линия уширяется и максимум ее снижается.

Если плазма *неоднородна*, например, ее периферийные участки холоднее центральных, то возможно еще одно явление, искажающее форму спектральной линии, *самообращение*.

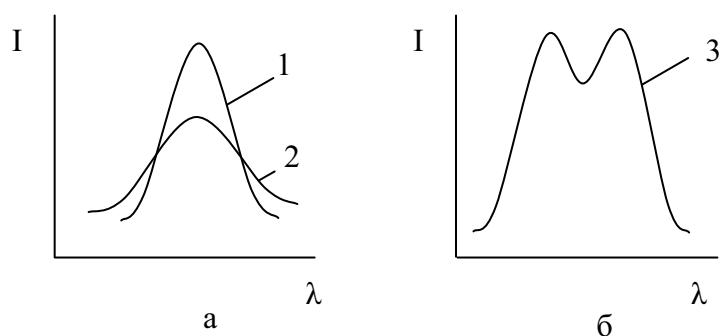


Рис. 1.9. Ширина и форма спектральной линии:  
 1 – в отсутствие самопоглощения; 2 – при наличии самопоглощения;  
 3 – при наличии самообращения



Заключается оно в следующем: центральные участки плазмы, наиболее горячие, способны интенсивно излучать свет и в какой-то мере его поглощать, периферийные (холодные) участки способны в основном поглощать, а излучать они практически не могут, так как концентрация возбужденных атомов там чрезвычайно мала. В периферийных участках поглощение может оказаться столь сильным, что в центре линии наблюдается даже провал интенсивности (рис. 1.9, б). И самопоглощению и самообращению наиболее подвержены резонансные линии, так как они поглощаются невозбужденными атомами, концентрация которых на всех участках плазмы наибольшая. Меньше других подвергаются самопоглощению и самообращению линии ионов.

*Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента в пробе.* До сих пор мы говорили о зависимости интенсивности линий от концентрации атомов определяемого элемента в плазме (в зоне возбуждения). *Аналитика интересуется концентрация элемента в пробе.* Из жидкой и твердой пробы вещество поступает в плазму путем испарения, причем скорость испарения элементов часто оказывается пропорциональна концентрации их в пробе

$$Q = \alpha C, \quad (1.19)$$

где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, значение которого зависит от природы определяемого элемента, химического состава пробы и типа источника света.

Если рассматриваемая линия не испытывает самопоглощения, подставив значение  $Q$  из (1.19) в выражение (1.17), получим уравнение, отражающее зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента в пробе (при условии однократной ионизации):

$$I_{ml} = A_{ml} \frac{g_m}{g_0} (1 - \beta_{u+}) \frac{\gamma\tau}{V} \beta_a e^{-\frac{E_m}{kT}} h\nu \alpha C. \quad (1.20)$$

Для данной спектральной линии  $A_{ml}$ ,  $\frac{g_m}{g_0}$ ,  $E_m$ ,  $h\nu$  – величины постоянные. Если предположить, что вся совокупность условий, влияющих на образование свободных атомов и ионов (возбужденных и невозбужденных) определяемого элемента ( $\beta_{u+}$ ,  $\beta_a$ ,  $\gamma$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $T$ ) тоже постоянна, то, объединив все постоянные величины в одну –  $\alpha$ , получим упрощенное выражение зависимости интенсивности линии от концентрации:

$$I = \alpha C$$

или в логарифмической форме:

$$\lg I = \lg \alpha + \lg C.$$

Графически первая зависимость выражается прямой, проходящей через начало координат (рис. 1.10, а). В спектральном анализе эту зависимость чаще выражают в логарифмических координатах  $\lg I - \lg C$  (рис. 1.10, б).

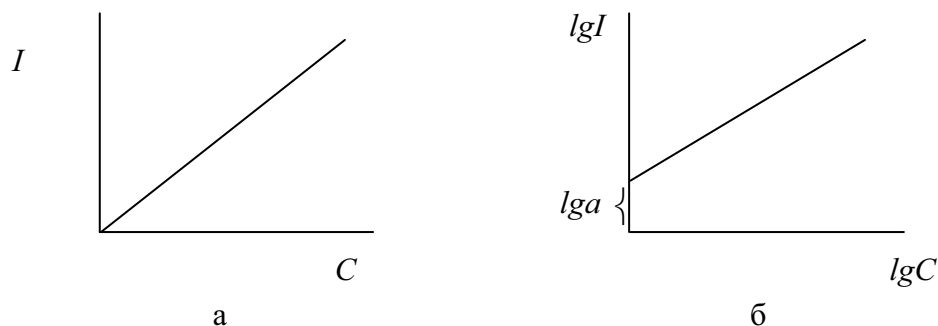


Рис. 1.10. График зависимости интенсивности линии от концентрации:  
а – в координатах  $I - C$ ;  
б – в логарифмических, координатах  $\lg I - \lg C$

При больших концентрациях элемента в зоне возбуждения, что может быть связано с большой концентрацией его в пробе, зависимость интенсивности линии от концентрации может усложняться благодаря самопоглощению. Кроме того, при значительном изменении концентрации от образца к образцу может заметно измениться температура плавления и кипения. Это может нарушить пропорциональную зависимость скорости испарения от концентрации элемента в пробе.

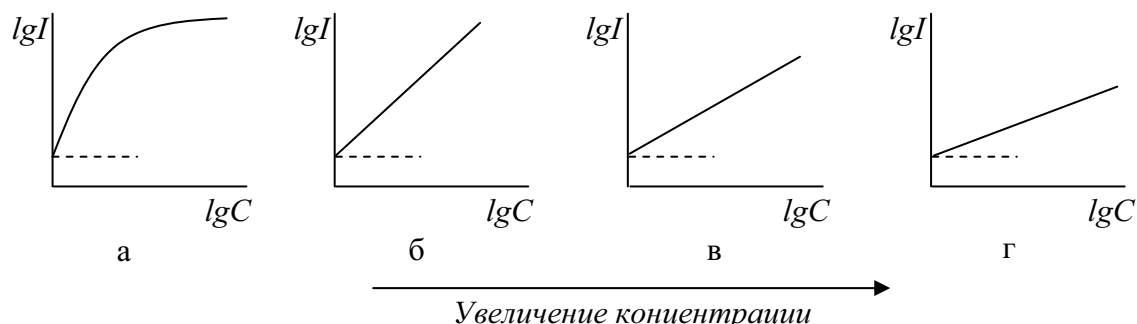


Рис. 1.11. Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации: при условии самопоглощения в широком интервале концентраций (а) и в узких интервалах концентраций (б, в, г)

Поэтому реально наблюдаемая зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации описывается эмпирически уравнением

$$I = \alpha C^b, \text{ или } \lg I = \lg \alpha + b \lg C. \quad (1.21)$$

Для данной спектральной линии при определенных условиях ее возбуждения  $\alpha$  и  $b$  остаются постоянными в некотором интервале кон-

центраций. Если скорость испарения определяемого элемента пропорциональна его концентрации в пробе, то величина  $b$  определяется только самопоглощением. При малых концентрациях самопоглощения практически нет и коэффициент  $b$  близок к единице, а при увеличении концентрации он уменьшается, стремясь к нулю. График  $\lg I - \lg C$  в достаточно широком интервале концентрации выглядит, как показано на рис. 1.11, *а*. Если зависимость  $\lg I$  от  $\lg C$  представить несколькими графиками, построив каждый для диапазона концентраций, где  $b$  остается постоянной, то все графики будут иметь линейный вид. Но по мере увеличения концентраций значение  $b$  уменьшается и уменьшается соответственно наклон графика (рис. 1.11, *б, в, г*).

При самопоглощении уменьшается концентрационная чувствительность линий, т. е. чувствительность линии к изменению концентрации элемента в пробе. Чем сильнее самопоглощение линии, тем меньше наклон графика и тем грубее будет определена концентрация элемента. Особенно самопоглощение мешает определению высоких концентраций. При этом надо помнить, что больше других подвержены самопоглощению резонансные линии.

Если самопоглощение отсутствует, а скорость испарения нелинейно изменяется с концентрацией элемента в пробе, то в зависимости от химического состава пробы и условий испарения и атомизации показатель степени в уравнении (1.21) может быть больше (рис. 1.12, *а*) или меньше единицы (рис. 1.12, *б*). Часто одновременно имеют место и самопоглощение, и степенная зависимость  $Q$  от  $C$ . Тогда показатель степени  $b$  определяется сразу обоими явлениями. Закон изменения интенсивности при изменении концентрации усложняется, и характер графика будет зависеть от того, какой из эффектов преобладает. Поэтому в каждом отдельном случае для количественного анализа график должен быть построен экспериментально, по образцам, подобным анализируемой пробе.

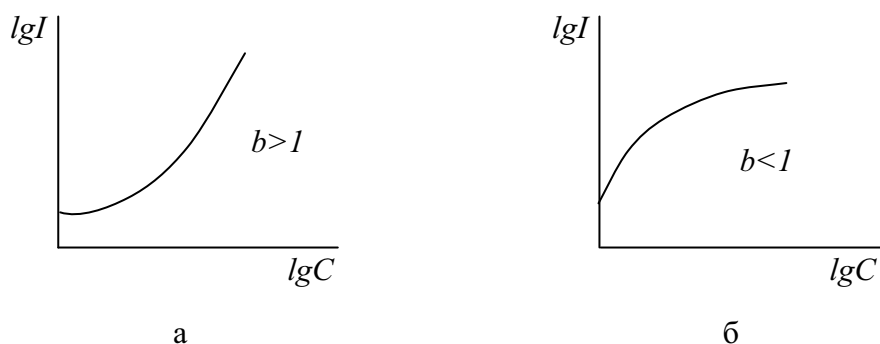


Рис. 1.12. Зависимость интенсивности линии от концентрации при условии, что  $Q$  непропорционально  $C$

Для многих источников света линейный характер графика сохраняется, если концентрация изменяется не более чем в 10 раз (например, в диапазоне концентраций 0,01–0,1 % или 0,001–0,01 %). В некоторых источниках удается подавить самопоглощение и устранить другие причины, искажающие линейность графика  $I$  от  $C$ , тогда линейная зависимость  $\lg I - \lg C$  расширяется на больший диапазон концентраций. Если для построения графика использовать зависимость интенсивности линии иона, а не нейтрального атома, то и в этом случае линейная зависимость сохраняется в большем диапазоне концентраций, так как линии ионов меньше испытывают самопоглощение.

*Относительная интенсивность линий разных элементов.* Относительной интенсивностью называют отношение интенсивностей двух линий:

$$R = \frac{I_1}{I_2},$$

где  $R$  – относительная интенсивность;  $I_1$  и  $I_2$  – абсолютные интенсивности двух линий.

Если оба элемента поступают в зону возбуждения одновременно и с одинаковой скоростью, молекулы их соединений нацело диссоциируют на атомы и сравниваемые линии не подвержены самопоглощению и самообращению, то относительная интенсивность таких линий будет зависеть только от соотношения концентраций элементов в пробе и температуры возбуждения. Если при этом линии имеют близкую энергию возбуждения, то относительная интенсивность будет равна отношению концентраций элементов в пробе.

Если в данном источнике света невозможно одновременно и с одинаковой скоростью испарять определяемые элементы, то относительная интенсивность определяется еще и тем, насколько эти элементы и их соединения отличаются упругостью пара, прочностью соединений, химической активностью и т. д. Чем ближе указанные свойства элементов и чем ближе оптические характеристики их линий, тем лучше относительная интенсивность передает соотношение концентраций.

*Интенсивность фона.* Атомный линейчатый спектр получается обычно на фоне сплошного и иногда полосатого спектра. Когда интенсивность линий мала, этот фон маскирует слабые линии и тем самым мешает определению низких концентраций. С увеличением фона падает предел обнаружения элементов и понижается правильность количественного анализа. *Происхождение полосатого спектра связано с излучением недиссоциированных молекул, а сплошной фон складывается из спектра рекомбинации, тормозного спектра и спектра раскаленных твердых частиц, светящихся в зоне возбуждения.*

Интенсивность полосатого спектра пропорциональна концентрации недиссоциированных молекул в плазме. Поэтому при повышении температуры плазмы интенсивность полосатого спектра уменьшается, так как повышается степень атомизации молекул  $\beta_a$ . При низких температурах молекулярный фон может оказаться интенсивнее, чем спектры другого происхождения. Особенно это возможно, если атомизация и возбуждение происходят в атмосфере химически активного газа, например воздуха, так как возможно образование соединений компонентов пробы с азотом и кислородом, трудно диссоциирующих в условиях невысоких температур. Если возбуждение происходит в атмосфере инертного газа, молекулярный фон снижается или вовсе исчезает.

В большинстве источников света интенсивность рекомбинационного спектра на всем регистрируемом участке больше, чем интенсивность тормозного. Спектр раскаленных частичек пробы и электродов (в случае газоразрядных источников) в основном лежит в видимой части спектра и только при очень высоких температурах он может иметь достаточную интенсивность в ближней ультрафиолетовой области.

### 1.5. Аппаратура для проведения атомно-эмиссионного анализа

На рис.1.13 показана типичная блок-схема установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа, состоящая из следующих компонентов: 1 – источник света; 2 – спектральный прибор; 3 – детектор (приемник) излучения; 4 – регистрирующее устройство.

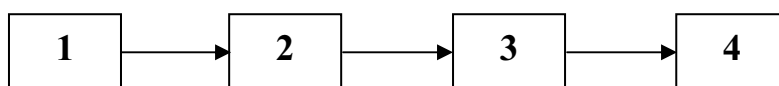


Рис. 1.13. Блок-схема установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа

#### 1.5.1. Источники света

*Основное назначение источников света в атомно-эмиссионном анализе состоит в переводе анализируемого вещества из конденсированного состояния в парообразное и возбуждении свечения этого пара.*

Источнику света принадлежит решающая роль. Если неправильно выбран источник света или нарушена его нормальная работа, невозможно получить хорошие результаты анализа, даже применяя самые совершенные спектральные приборы и тщательнейшим образом выполняя все операции.

В большинстве источников света одновременно происходит испарение твердых и жидких образцов, распад молекул на атомы, ионизация и возбуж-

дение атомов и ионов, испускание частицами вещества электромагнитного излучения. Все эти процессы, наряду со многими другими, протекают во взаимодействии друг с другом и определяют интенсивность спектральных линий. При данной концентрации элемента в пробе интенсивность его линий зависит от того, как много его атомов в результате испарения и атомизации окажется в зоне возбуждения и будет возбуждено. Иначе говоря, *интенсивность спектральных линий помимо концентрации определяется условиями испарения, атомизации и возбуждения.*

Рассчитать для всех случаев зависимость интенсивности линии от концентрации с учетом влияния условий атомизации и возбуждения невозможно, так как еще не изучены полностью все процессы, которые имеют место в источнике света. Однако, зная основные закономерности процесса испарения, атомизации, ионизации и возбуждения, можно обоснованно подходить к выбору условий анализа в каждом конкретном случае.

*Изменяя условия испарения, атомизации и возбуждения, можно влиять на интенсивность спектральных линий определяемых элементов.*

*К источникам света предъявляют следующие основные требования:*

1. Высокая абсолютная и относительная чувствительность определения.
2. Стабильность источника света, характеризующаяся хорошей воспроизводимостью (точностью) анализа, что зависит от устойчивости процесса испарения пробы и возбуждения паров в плазме источника.
3. Чистота линейчатого спектра, зависящая от интенсивности сплошного спектра. Сплошной спектр может увеличиваться при росте плотности тока, а также зависит от природы анализируемого вещества и других факторов.

### **1.5.2. Спектральные приборы**

*Классификация спектральных приборов.* Выбрав условия атомизации и возбуждения спектра исследуемого материала, необходимо позаботиться о том, чтобы полученное в источнике света излучение было как можно эффективнее использовано для анализа. Это достигается правильным выбором спектрального прибора и способа установки источника света относительно него. Приборы, применяемые в спектральном анализе, различаются *по типу диспергирования (призмные и дифракционные), по области спектра, по способу регистрации спектра и по назначению.*

*По области спектра* используют приборы для ИК-, видимой, УФ- и вакуумной областей.

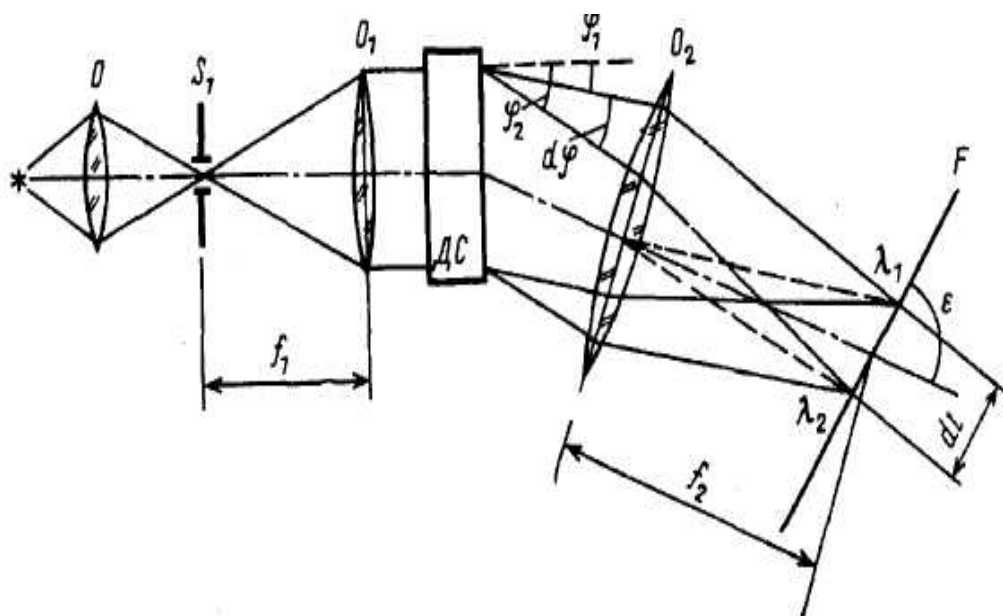
*По способу регистрации спектра* различают приборы визуальные (спектроскопы и стилоскопы), фотографические (спектрографы), фотоэлектрические (квантометры).

*По назначению* бывают монохроматоры и полихроматоры, выделяющие одну или несколько узких спектральных областей или линий; спектроскопы и спектрографы, позволяющие наблюдать или получать широкие

участки спектров; спектрометры, сканирующие спектры при помощи фотоэлектрического приемника и регистрирующего устройства.

Теория спектральных приборов и их основные оптические характеристики (*дисперсия, разрешающая способность, светосила*) описана в [2–6].

*Принципиальная схема спектрального прибора.* В основе всех дисперсионных приборов лежит одна и та же принципиальная схема. Приборы могут отличаться методом регистрации и оптическими характеристиками, они могут иметь различный внешний вид и конструкцию, но принцип их действия всегда один и тот же (рис. 1.14).



*Рис. 1.14. Оптическая схема спектрального прибора:*

*O – конденсор; S<sub>1</sub> – входная щель; f<sub>1</sub> – фокусное расстояние коллиматора; O<sub>1</sub> – объектив коллиматора; DC – диспергирующий элемент; O<sub>2</sub> – объектив камеры; dl – линейное расстояние на фокальной плоскости между двумя линиями с длинами волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , отклоняющимися на угол  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  соответственно после прохождения через диспергирующий элемент;  $d\varphi$  – угловое расстояние между  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ ;  $\varepsilon$  – угол наклона фокальной плоскости к оптической оси объектива камеры*

Свет от источника входит в спектральный прибор через узкую щель и от каждой точки этой щели в виде расходящихся пучков попадает на объектив коллиматора, который преобразует расходящиеся пучки в параллельные. Щель и объектив коллиматора составляют коллиматорную часть прибора. Параллельные пучки из объектива коллиматора попадают на диспергирующий элемент – призму или дифракционную решетку, где происходит разложение их по длинам волн. Из диспергирующего элемента свет одной

длины волны, идущий от одной точки щели, выходит параллельным пучком и попадает на фокусирующий объектив, собирающий каждый параллельный пучок в определенной точке своей фокальной поверхности. Из отдельных точек складываются многочисленные монохроматические изображения щели. Если в источнике излучают отдельные атомы, то при достаточно узкой щели на фокальной поверхности фокусирующего объектива получается ряд отдельных монохроматических изображений в виде узких линий – линейчатый спектр. Количество линий зависит от сложности спектра излучающих элементов и условий их возбуждения. Если в источнике светятся отдельные молекулы, то близкие по длине волны линии собираются в более или менее широкие полосы, образующие полосатый спектр.

### **1.5.3. Приемники излучения**

Под приемником излучения понимается любой прибор, в котором происходят изменения под действием излучения. *В эмиссионной спектроскопии наблюдение и изучение спектров осуществляется визуальным, фотоэлектрическим и фотографическим способами.* Простейшим приемником является глаз человека, который способен воспринимать очень малые световые потоки излучения, хорошо различать световые оттенки. Но глаз человека чрезвычайно субъективен и способен воспринимать только излучение видимого диапазона. Поэтому чаще всего используют более объективные приемники.

**Фотографическая пластинка** (приемник света в спектрографе). Фотографическая пластинка представляет собой стеклянную пластинку, на которую нанесен светочувствительный слой (фотографическая эмульсия) – равномерно распределенные кристаллы галогенида серебра (чаще всего  $\text{AgBr}$ ) в тонком желатиновом слое. Под действием излучения в эмульсии формируется так называемое скрытое изображение, которое затем после проявления и закрепления можно визуализировать по почернению фотоэмульсии за счет выделения металлического серебра в местах, подвергшихся облучению. Мерой интенсивности излучения, попавшегося на фотоэмульсию, является количество выделившегося серебра. Для определения интенсивности излучения используют свойство металлического серебра поглощать свет. Чем больше выделилось серебра, тем больше будет поглощено света при облучении эмульсии каким-либо источником света. Логарифм отношения интенсивности падающего на фотоэмульсию света и интенсивности прошедшего называют почернением фотоэмульсии и обозначают буквой  $S$  или  $D$ . Величины почернений точно определяют с помощью микрофотометров. Чтобы фотоэмульсия была чувствительна к определенному интервалу длин волн, к ней добавляют различные красители. Каждая фото-



эмульсия характеризуется спектральной чувствительностью, коэффициентом контрастности и характеристической кривой.

*К достоинствам фотографического способа регистрации следует отнести:*

1. *Документальность.* Правильность выполненных измерений можно проверить через годы.
2. *Большая информативность.* Фотографический метод является методом многоэлементного анализа, позволяющим определять до 30 элементов одновременно.
3. *Куммулятивность.* То есть способность суммировать во времени количество излучения, которое приводит к выделению металлического серебра. Это позволяет регистрировать очень слабые световые потоки, увеличивая экспозицию, т.е. время воздействия излучения.

*К недостаткам фотоэмульсий следует отнести:*

1. *Непригодность для экспрессного анализа, трудоемкость.* Необходимы затраты времени на проявление, закрепление, сушку и микрофотометрирование спектрограммы, расход химреактивов.
2. *Невысокая точность определения концентраций элементов.*

**Фотоэлектрические приборы.** В фотоэлектрических приборах в качестве приемников излучения используют фотоэлементы (ФЭ) или фотоэлектронные умножители (ФЭУ). В отличие от фотографической пластинки один фотоэлектрический приемник не может одновременно регистрировать все линии в спектре. Необходимо либо для каждой линии иметь свой фотоэлектрический приемник, либо на один приемник выводить линии последовательно. Поэтому в приборах с фотоэлектрической регистрацией в фокальной поверхности фокусирующего объектива устанавливают одну или несколько выходных щелей, каждая из которых выпускает на приемник излучение только одной спектральной линии. Спектральный прибор, имеющий одну выходную щель, называют *монохроматором*, прибор с несколькими выходными щелями – *полихроматором*. В монохроматорах фотоэлектрический приемник устанавливают непосредственно за выходной щелью. Поэтому одновременно приемником регистрируется излучение только одной спектральной линии. Регистрация других линий производится путем последовательного их вывода на выходную щель монохроматора. Процесс последовательного вывода отдельных участков спектра на приемник излучения называют *сканированием*. Сканирование осуществляют вращением диспергирующего элемента.

*Фотоэлементы.* При попадании на фотокатод квантов света появляются электроны, которые устремляются к положительно заряженному аноду, и в цепи появляется электрический ток, создающий на сопротивлении  $R$  разность потенциалов, которую можно измерить различными средствами электроники. Количество образовавшихся электронов пропорционально количеству квантов света, т. е. количеству падающего излучения. Поскольку электрический ток – это число электронов в единицу времени, то он пропорционален числу падающих квантов света в единицу времени, т. е. мощности излучения. Эта характеристика отличает данный метод от фотографического, где важна суммарная энергия, достигшая фотоэмульсии.

*Фотоэлектронные умножители (ФЭУ).* ФЭУ – более совершенные приемники и отличаются от фотоэлементов тем, что образовавшиеся под действием света фотоэлектроны разгоняются электрическим полем и, попадая на другой электрод (динод), вырывают из него дополнительное число электронов, которые опять разгоняются электрическим полем, вновь попадают на другой электрод, вырывают дополнительные электроны и так повторяется многократно пока электроны не попадут во внешнюю цепь, где на нагрузочном сопротивлении  $R$  создадут падение напряжения. Очевидно, что в случае ФЭУ общее число электронов значительно превышает число электронов, образующихся в фотоэлементе.

*К достоинствам фотоэлектрических приемников излучения следует отнести:*

1. Большой диапазон линейности сигнала на выходе относительно количества падающего излучения.
2. Чувствительность в широком диапазоне длин волн.
3. Экспрессность.
4. Возможность регистрировать очень малые количества квантов излучения вплоть до регистрации отдельных фотонов.

*Недостатками являются:*

1. Необходимость последовательной регистрации (сканирования) спектра, при которой скажутся все нестабильности источника света.
2. Отсутствие возможности проверить правильность процесса регистрации через некоторый промежуток времени.
3. Большая сложность приборов с фотоэлектрической регистрацией и соответственно большая его стоимость.

## Контрольные вопросы

1. Перечислите наиболее важные параметры электромагнитного излучения.
2. Укажите область длин волн для оптической спектроскопии.
3. Укажите три основные характеристики спектральной линии.
4. Почему любая атомная спектральная линия имеет конечную ширину? Укажите причины, обуславливающие уширение спектральных линий.
5. Перечислите основные оптические методы атомной спектроскопии.
6. Какие физические процессы лежат в основе методов атомной спектроскопии?
7. Определите физический смысл времени жизни возбужденного состояния. Каков порядок величин времени жизни для «обычных» электронных состояний атомов?
8. На чем основано применение спектров в качественном и количественном анализе?
9. Почему количественный анализ по эмиссионным спектрам проводят с помощью стандартных образцов по градуировочным графикам?
10. Приведите зависимость интенсивности атомно-эмиссионной линии от концентрации и укажите смысл входящих в него параметров.
11. Приведите зависимость интенсивности атомно-эмиссионной линии от температуры и объясните ее.
12. В чем состоят основные причины отклонения градуировочных графиков в атомно-эмиссионной спектроскопии от линейной зависимости?
13. Что такое самопоглощение и самообращение спектральной линии?
14. Приведите блок-схему установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Охарактеризуйте назначение основных частей.
15. Какие источники света применяют в атомно-эмиссионном анализе?
16. Приведите принципиальную схему спектрального прибора. Охарактеризуйте назначение его основных частей.
17. Каково назначение спектральных приборов? Какую аналитическую информацию о веществе можно получить с помощью спектрального прибора?
18. Какие устройства могут служить приемниками оптического излучения?
19. Перечислите основные достоинства и недостатки фотографической и фотоэлектрической регистрации эмиссионных спектров.

## 2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

### 2.1. Основы атомно-абсорбционного анализа

Атомно-абсорбционный анализ – это аналитический метод определения содержания химических элементов в пробе, основанный на поглощении света свободными атомами. Как метод аналитической химии атомно-абсорбционный анализ впервые был предложен в 1955 г. австралийским исследователем Уолшем. В течение последних трех десятилетий атомно-абсорбционный анализ превратился в один из наиболее распространенных методов спектрального анализа элементного состава вещества. Развитие этого метода, его совершенствование и широкое признание во всех сферах анализа принципиально расширили возможности аналитической химии.

#### 2.1.1. Атомные спектры поглощения

Атомный спектр поглощения элемента можно наблюдать, пропустив пучок света от источника непрерывного спектра через слой пара, содержащий свободные атомы этого элемента. Поглощая фотоны, энергия которых равна разности энергетических уровней, атомы переходят из нижнего состояния с энергией  $E_i$  в верхнее состояние с энергией  $E_m$ , а в непрерывном спектре источника появляются линии поглощения. Длина волны каждой линии определяется уравнением

$$\lambda_{im} = \frac{hc}{E_m - E_i}. \quad (2.1)$$

Теоретически спектр поглощения элемента имеет ту же структуру и содержит линии тех же длин волн, что и спектр испускания. Но в условиях атомно-абсорбционного анализа подавляющее большинство атомов находится в невозбужденном состоянии (на уровне  $E_0$ ), поэтому практически в спектре поглощения наблюдаются только резонансные линии, т. е. линии, соответствующие переходам с основного уровня на более высокие. Благодаря этому абсорбционные спектры оказываются значительно проще эмиссионных. Повышение температуры атомного пара способствует увеличению концентрации атомов на возбужденных уровнях. При высоких температурах (порядка 5 000, 7 000 К) возможно появление в

спектрах поглощения нерезонансных линий достаточной интенсивности, которые могут найти применение для специальных аналитических задач.

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера интенсивность монохроматического излучения  $I_0$ , проходя сквозь слой атомного пара, постепенно ослабевает вследствие поглощения квантов света атомами вещества. Интенсивность прошедшего через весь поглощающий слой излучения  $I_v$  равно:

$$I_v = I_0 e^{-k_v l}. \quad (2.2)$$

Коэффициент абсорбции  $k_v$  является основной характеристикой линии поглощения, аналогичной интенсивности в спектре испускания. Численное значение  $k_v$  пропорционально концентрации атомов на нижнем энергетическом уровне:

$$k_{v(im)} = f_{im} n_i, \quad (2.3)$$

где  $k_{v(im)}$  – коэффициент абсорбции линии, соответствующей переходу с уровня  $i$  на уровень  $m$ ;  $f_{im}$  – коэффициент, называемый «силой осциллятора» – величина постоянная для данного перехода атома;  $n_i$  – концентрация атомов на нижнем уровне. После некоторых преобразований получим

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \frac{k_v l}{2,3}, \quad (2.4)$$

где  $D$  – абсорбционность.

Подставив значение  $k$  из (2.3), получим уравнение, отражающее зависимость абсорбционности от концентрации атомов на нижнем для данной линии уровне:

$$D_{im} = \frac{f_{im} n_i l}{2,3}. \quad (2.5)$$

Для линии определенной длины волны при постоянной толщине поглощающего слоя абсорбционность прямо пропорциональна концентрации атомов на нижнем для данной линии уровне.

Так как практически все атомы находятся на основном уровне, с небольшим приближением можно сказать, что абсорбционность прямо пропорциональна концентрации свободных атомов в слое поглощающего пара. Это справедливо только в том случае, если концентрация свободных атомов в слое поглощающего пара пропорциональна концентрации элементов в пробе.

### 2.1.2. Зависимость абсорбционности от концентрации элемента в пробе и условий атомизации

Атомное поглощение оценивают величиной абсорбционности  $D$ . Зависимость абсорбционности от концентрации определяемого элемента в пробе устанавливают с помощью эталонов. Эту зависимость выражают в виде градуировочного графика  $C - D$ .

В простейшем случае, когда в пробе содержится всего один компонент, концентрация свободных атомов определяемого элемента в атомизаторе пропорциональна содержанию этого элемента в пробе:

$$n_{\alpha} = \alpha C, \quad (2.6)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от скорости испарения пробы, степени диссоциации молекул, времени пребывания атомов в атомизаторе.

Все эти факторы определяются температурой атомизации и физическими и химическими свойствами определяемого элемента и соединения, в которое он входит. Например, если температура в атомизаторе достаточно высока, а определяемый элемент имеет низкую энергию ионизации, то вследствие заметной ионизации атомов зависимость  $n$  от  $C$  усложняется. Существуют и другие причины усложнения зависимости  $n$  от  $C$ .

Если  $n = \alpha C$ , абсорбционность пропорциональна концентрации элемента в атомизаторе, т. е. соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера. Действительно, заменив в формуле (2.5) концентрацию свободных атомов  $n$  на  $\alpha C$ , получим  $D = \frac{f\alpha Cl}{2,3}$ . Объединив постоянные величины

в одну  $\frac{f\alpha}{2,3} = k'_a$ , получим выражение закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = k'_a Cl, \quad (2.7)$$

где  $k'_a$  – атомный коэффициент абсорбции.

До сих пор мы принимали, что абсорбционность зависит только от того, что атомы определяемого вещества поглощают фотоны. Но в атомизаторах происходят и другие явления, ослабляющие падающий световой поток, внося заметный вклад в измеряемую величину абсорбционности. Например, в присутствии элементов, образующих тугоплавкие оксиды (алюминий, кремний и др.), свет заметно рассеивается неиспарившимися твердыми частичками. На длине волны аналитической линии определяемого элемента могут поглощать недиссоциированные молекулы. Оба рассмотренных явления как бы усилива-

ют поглощение анализируемого элемента. Потеря светового потока, не связанная с поглощением фотонов атомами определяемого элемента, называется *неселективным поглощением*. При наличии неселективного поглощения измеряемая прибором абсорбционность оказывается выше истинной абсорбционности, определяющейся поглощением анализируемыми атомами.

Причиной отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера может оказаться собственное излучение пламени на длине волны аналитической линии. В отличие от неселективного поглощения в этом случае измеренная абсорбционность оказывается заниженной.

### **2.1.3. .Преимущества атомно-абсорбционного анализа по сравнению с эмиссионным**

Принципиальные преимущества абсорбционных методов перед эмиссионными заключаются в следующем.

1. Основное преимущество методов поглощения по сравнению с эмиссионными методами анализа заключается в том, что в абсорбционном анализе основное число атомов находится в невозбужденном состоянии и мало изменяется с температурой среды. Это обстоятельство в значительной мере уменьшает взаимное влияние компонентов образца, а также влияние изменений условий получения поглощающей плазмы на результаты атомно-абсорбционного анализа.

2. Возможность взаимного наложения резонансных линий различных элементов при атомно-абсорбционных измерениях практически исключена.

3. Выделение необходимой для измерений резонансной линии может быть осуществлено с помощью приборов малой разрешающей способности.

4. Чувствительность эмиссионных методов в значительной мере зависит от энергии уровней, соответствующих аналитическим линиям. В результате чувствительность определения ряда элементов, аналитические линии которых лежат в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра ( $<300$  нм), оказывается значительно заниженной. В абсорбционной же спектроскопии величина поглощения определяется заселенностью нижнего, основного уровня, вследствие чего энергия перехода, соответствующего наиболее чувствительной резонансной линии, оказывается совершенно не существенной.

5. В абсорбционной спектроскопии измеряется не абсолютная величина сигнала, а отношение непоглощенного сигнала к поглощенному, поэтому требования к регистрирующей аппаратуре оказываются значительно менее жесткими, чем при эмиссионных измерениях.

6. В эмиссионном спектральном анализе размеры излучающего облака не влияют на относительную чувствительность определений, поскольку чувствительность определяется отношением полезного сигнала к фону, которое для излучателя любых размеров остается примерно постоянным с длиной излучающего слоя в результате самопоглощения. В абсорбционном анализе с увеличением толщины поглощающего слоя чувствительность определения пропорционально растет. Это обстоятельство обеспечивает дополнительные по сравнению с эмиссионным спектральным анализом резервы увеличения чувствительности.

## 2.2. Атомно-абсорбционный спектрометр

*Чтобы выполнить атомно-абсорбционный спектральный анализ пробы, надо перевести вещество пробы в атомарное состояние, через полученный атомный пар пропустить излучение от внешнего источника света и измерить уменьшение светового потока, соответствующего одной из резонансных линий определяемого элемента.*

На рис. 2.1 показана типичная блок-схема установки для атомно-абсорбционного спектрального анализа, состоящая из следующих блоков: 1 – источник света; 2 – атомизатор; 3 – спектральный прибор; 4 – детектор (приемник) излучения; 5 – регистрирующее устройство.

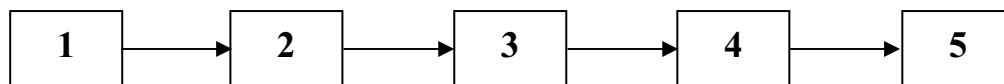


Рис. 2.1. Блок-схема установки для атомно-абсорбционного спектрального анализа

*Источники излучения.* Для просвечивания атомного пара применяют источники *непрерывного* и *линейчатого* спектра.

В качестве источников сплошного излучения в УФ-области спектра применяют водородные лампы типа ДВС, ксеноновые, вольфрамовые лампы и др. В лампе накаливания светящаяся вольфрамовая спираль дает свет в широком спектральном интервале длин волн 350–1 000 нм, т. е. ближний ультрафиолет, видимый свет и излучение ближней ИК-области. В водородной (дейтериевой, ксеноновой) лампах происходит свечение газа при разряде. При этом возникает сплошное излучение в области 200–350 нм.

Для наблюдения на фоне непрерывного спектра (на фотопластинке светлые линии на темном фоне) линий поглощения, ширина которых равна



приблизительно 0,1 нм, необходимо применение приборов с большой разрешающей силой (ДФС-13).

При использовании *источника непрерывного спектра* на фотоэлектрический приемник через входную щель монохроматора поступает не монохроматический свет, а излучение некоторого интервала длин волн, который определяется *спектральной полосой пропускания* монохроматора. Для обычных монохроматоров спектральная полоса пропускания может достигать 0,01 нм. Атомы определяемого элемента поглощают излучение длин волн, лежащих в пределах ширины линии поглощения, т. е. около 0,001 нм. Поэтому значительная доля длин волн излучения, пропускаемого монохроматором, атомами не поглощается и достигает фотоэлектрического приемника. При этом заметно снижается измеряемая абсорбционность, а следовательно, увеличивается предел обнаружения и уменьшается наклон градуировочного графика, т. е. снижается чувствительность.

К *источникам линейчатого излучения*, применяемым в атомно-абсорбционном анализе, предъявляют следующие требования:

- а) линии в спектре испускания источника должны быть достаточно интенсивными; ширина линий испускания должна быть меньше ширины линий поглощения определяемых элементов;
- б) источник должен быть достаточно стабильным.

Всем требованиям, предъявляемым к источнику света для атомно-абсорбционного анализа, отвечают *лампы с полым катодом* [2].

*Атомизаторы.* Для получения свободных атомов используют различного вида *атомизаторы*. Роль атомизатора сводится только к испарению пробы и разложению молекул на атомы. Возбуждение атомов в атомизаторе не желательно. В настоящее время в атомно-абсорбционном анализе применяются атомизаторы различных видов, но наиболее распространены из них пламена и графитовая печь, в которой атомизация происходит за счет нагревания пробы электрическим током. В пламенах анализируют только растворы, вводя их в виде мелкодисперсного аэрозоля. В графитовых печах можно анализировать и растворы, и твердые пробы.

Довольно сложный процесс атомизации в пламени и печи можно разбить на следующие основные этапы: испарение растворителя и образование твердых частиц сухого остатка, сплавление сухого остатка, его испарение или сублимация, распад молекул на атомы. В отдельных случаях происходит ионизация атомов. Общая концентрация свободных атомов в атомизаторе определяется теми же факторами, что и в источниках света для эмиссионного анализа. Как и в источниках для эмиссионного анализа, на концентрацию свободных атомов оказывает влияние общий состав пробы.

Так как температура атомизаторов не всегда достаточна для полной диссоциации молекул всех соединений и полного испарения всех веществ, на концентрацию свободных атомов определяемых элементов влияют другие, компоненты пробы. Они могут образовывать с атомами определяемых элементов более тугоплавкие или труднодиссоциирующие соединения.

Поскольку процесс атомно-абсорбционного анализа с электротермическим атомизатором включает в общем виде три основные стадии: перенос вещества в газовую фазу с поверхности графита (испарение пробы), атомизацию вещества и поглощение света свободными атомами элемента, полное теоретическое описание функциональной связи  $D = f(n_i)$  должно учитывать все перечисленные стадии, что представляет собой весьма сложную задачу.

Законченная теория процессов, происходящих в электротермических атомизаторах, еще не создана, поэтому при разработке конкретных методик анализа с применением графитовых печей необходимо проводить специальные исследования.

*Монохроматор.* Это устройство, разлагающее излучение на составляющие его волны разной длины. Для отделения аналитических линий определяемых элементов от соседних участков спектра испускания источника и от молекулярных полос поглощения и испускания атомизатора применяют призмные и дифракционные монохроматоры и полихроматоры с фотоэлектрической регистрацией. Выбор ширины входной щели зависит от того, насколько сложен спектр лампы и спектр самого атомизатора в окрестностях аналитической линии, насколько велика разрешающая способность монохроматора.

*Приемники излучения.* В атомно-абсорбционном анализе в качестве фотодетекторов используют фотоэлементы, фотоумножители и фотопластинки [2, 7–9]. Для приема сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют фотоэлементы с внешним фотоэффектом: сурмяно-цезиевый (180–650 нм) и кислородно-цезиевый (600–1100 нм). При измерении излучения с низкой интенсивностью используют фотоумножители. Воспроизводимость анализа и предел обнаружения ухудшают помехи («шумы»), создаваемые фотоумножителем и усилителем. Наибольшую роль шумы играют при пороговых световых потоках и при больших усилениях.

Промышленностью выпускаются различные приборы абсорбционной спектроскопии: спектрофотометры, колориметры и т. д., в которых используют различные комбинации источников излучения, монохроматоров и приемников излучения.

### 2.3. Аналитическое применение и перспективы развития

Метод атомной абсорбции в настоящее время применяют практически во всех областях науки и промышленности. Электротермическая атомизация позволила атомно-абсорбционному методу стать одним из самых совершенных методов анализа микрообъектов. В настоящее время этот метод применяется для анализа радиоактивных веществ, определения микропримесей в высокочистых материалах, биологических объектах и средах, в лекарственных препаратах, в объектах окружающей среды.

Широкое применение нашел атомно-абсорбционный анализ в металлургии, металлообрабатывающей промышленности и машиностроении. В сплавах и металлах обычно требуется определение малых концентраций примесей или – для установления марки и аттестации сплава – определение содержания легирующих элементов. Для большинства сплавов методика анализа сводится к растворению образца, разбавлению раствора и измерению абсорбционности. Наиболее сложны для атомно-абсорбционного анализа, как в прочем и эмиссионного, некоторые специальные стали, ферросплавы, сплавы некоторых цветных металлов из-за трудноустраняемых химических и ионизационных влияний компонентов. Метод атомной абсорбции применяется в нефтяной промышленности. Малые примеси некоторых металлов в нефтепродуктах, таких как Ni, Cu, Fe, Na, V, отравляют катализаторы, применяемые в химической промышленности. Очевидно необходим быстрый контроль нефтепродуктов, служащих сырьем этой промышленности.

Перспективы развития атомно-абсорбционного анализа с электротермическими атомизаторами связаны с изучением механизмов влияния матрицы пробы на результаты анализа.

Установление механизмов матричных влияний позволит устранить или уменьшить их либо путем совершенствования конструкции атомизатора, либо путем химического воздействия. Улучшение конструкции атомизаторов направлено на снижение временной и пространственной неизотермичности графитовых печей. Простейшим техническим решением этой проблемы является уменьшение толщины стенок графитовой трубки от ее середины к концам и использование импульсного нагрева атомизатора.

Другая важная задача, решение которой необходимо для дальнейшего развития метода, – полное теоретическое описание физико-химических процессов, происходящих в атомизаторах различного типа, что позволит сделать решающий шаг в создании абсолютного (т. е. безэталлонного) метода анализа.

## Контрольные вопросы

1. Какие физические процессы лежат в основе методов атомной спектроскопии?
2. Перечислите основные оптические методы атомной спектроскопии.
3. Приведите блок-схему установки для атомно-абсорбционного спектрального анализа, объясните назначение каждого из блоков.
4. Что является аналитическим сигналом в атомно-абсорбционной спектроскопии? Как он связан с концентрацией определяемого элемента?
5. Какие процессы влияют на величину абсорбционности и приводят к отклонению от закона Бугера-Ламберта-Бера?
6. Какие источники света применяют в атомно-абсорбционном анализе? Перечислите преимущества и недостатки различных источников.
7. Почему в атомно-абсорбционной спектроскопии необходимо использовать достаточно монохроматические источники излучения?
8. Что такое атомизатор? Для каких целей он служит?
9. Какие устройства могут служить приемниками оптического излучения?
10. Перечислите основные спектральные и физико-химические помехи в спектроскопических методах анализа.
11. Что такое матричные эффекты и как с ними бороться?
12. Укажите основные преимущества и недостатки атомно-абсорбционного метода анализа по сравнению с эмиссионным анализом.
13. Перечислите важнейшие области применения атомно-абсорбционного анализа.

### 3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ

Прежде чем перейти к решению основной задачи – *выяснению аналитических возможностей применения импульсных электронных ускорителей (ИЭУ) в атомном спектральном анализе*, необходимо рассмотреть физические процессы, протекающие в вакуумном диоде ускорителя и проанализировать их с точки зрения возможности использования образующейся плазмы в аналитических целях. Определить оптимальные условия для проведения атомного спектрального анализа по спектрам испускания и поглощения эрозионного плазменного факела.

#### 3.1. Плазменные процессы в вакуумном диоде ИЭУ

Экспериментальные исследования процессов, протекающих при наносекундном вакуумном пробое, ведутся более 35 лет. Основные результаты в этой области были получены в Институте сильноточной электроники (ИСЭ СО АН СССР) г. Томск и опубликованы в ряде монографий и статей [10–13]. Методом электронно-оптической съемки было установлено, что начало роста тока взрывной электронной эмиссии совпадает с появлением на катоде плазменных образований, обусловленных взрывом микроскопических объемов на поверхности катода. Эту плазму называют *катодным факелом (КФ)*. Через некоторое время, когда электронный пучок нагреет анод, возникает анодная плазма, или *анодный факел (АФ)*. Катодная (и анодная) плазма играет фундаментальную роль в процессе взрывной электронной эмиссии, определяет пространственно-временную структуру пучка электронов, влияет на их энергетический спектр.

*Катодная плазма.* При приложении к вакуумному промежутку импульсного напряжения с фронтом нарастания  $10^{-9}$  с в начале свечение появляется на катоде (катодный факел). Этому моменту времени соответствует нарастание тока со скоростью  $10^{10}$  А/с. Эпограммы показывают, что в процессе роста тока катодный факел расширяется по направлению к аноду со скоростью около  $2 \cdot 10^6$  см/с. Материал катода в процессе нагрева и расширения в вакуум последовательно проходит ряд состояний:

- 1) конденсированное состояние ( $\rho \sim 3-10 \text{ г/см}^3$ );
- 2) неидеальная плазма ( $\rho \sim 1-10^{-2} \text{ г/см}^3$ );
- 3) классическая идеальная плазма ( $\rho < 10^{-2} \text{ г/см}^3$ ).

Экспериментально наблюдаемые характеристики плазмы (скорость расширения, температура, средний заряд ионов) в основном определяется величиной удельной энергии, содержащейся в ней. Согласно [10] в плазме КФ наблюдается локальное термодинамическое равновесие, температура электронов  $T_e = 4,5 \text{ эВ}$ , средний заряд ионов  $z = 2,5$ , концентрация ионов  $n_i = 10^{17}-10^{20} \text{ см}^{-3}$ , удельная энергия плазмы  $\varepsilon = (1-2) \cdot 10^5 \text{ Дж/г}$ . Учет кинетической энергии направленного движения может увеличить это значение до  $(2-4) \cdot 10^5 \text{ Дж/г}$ .

Малые размеры катодного факела и большой градиент концентраций частиц затрудняет изучение параметров плазмы КФ. Интенсивность свечения плазмы КФ при ее расширении резко падает на расстоянии около 0,1 мм. Зарегистрировать свечение трудно, так как его яркость в начальный период роста тока на несколько порядков меньше яркости анодного факела.

Спектрально-временные параметры излучения КФ исследовались в системе с электродами из алюминия (острый катод) и меди (плоский анод). Установлено, что излучение плазмы имеет две компоненты, появляющиеся в различное время – непрерывную и линейчатую.

Свечение непрерывного спектра появляется одновременно с возникновением тока через диод и прекращается через 10–14 нс после окончания импульса тока, а интенсивность его повышается со скоростью роста тока. Интенсивность тормозного и рекомбинационного излучений, как известно, пропорциональна концентрации ионов и электронов, тогда как интенсивность линейчатого излучения ионов пропорциональна их концентрации. Поэтому интенсивность сплошного излучения спадает с уменьшением концентрации плазмы значительно резче, чем линейчатого. Прекращение тока через диод приводит к быстрому появлению (через 10–30 нс) линий АIII, АII, АI. Причем свечение линий  $\text{Al}^{+2}$  отмечено существенно раньше, чем свечение  $\text{Al}^{+1}$ . Переноса материала катода на анод с точностью до  $10^{-11} \text{ г}$  не обнаружено.

*Анодная плазма.* Воздействие на анод потока электронов приводит к образованию анодного факела. Для понимания процессов в искровой стадии пробоя необходимо знать условия образования АФ, его состав, температуру, скорость распространения.

Существует три причины образования АФ: десорбция газа и испарение диэлектрических покрытий с последующей их ионизацией, испарение материала анода; взрыв на аноде под действием мощного электронного пучка [10].

Все эти механизмы сменяют друг друга по мере увеличения удельного энергозатрата в анод. Признаком появления АФ служит возникновение ионного тока с анода. Установлено, что массовый состав ионного пучка зависит от амплитуды напряжения, его длительности и межэлектродного зазора. В различных режимах были обнаружены следующие ионы:  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{CO}_2^+$ . Газовыделение с облучаемой пучком поверхности обусловлено электронно-стимулированной десорбцией газа, а не нагревом облучаемой поверхности. Анодный факел возникает после начала роста тока, когда ток достигает половины своего амплитудного значения.

Изучение условий образования и состав АФ при  $q_a = 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> описано в [10–13]. Использовался генератор импульсов с параметрами  $U_0 = 20\text{--}40$  кВ;  $R = 5$  Ом;  $t_u = 10^{-7}$  с. Межэлектродный промежуток длиной  $d = 0,5\text{--}3$  мм был образован плоским медным анодом и многоострийным медным катодом. Плотность тока на аноде регулировалась числом катодных острий ( $n = 1, 10, 62$ ). Установлено, что для спектра АФ характерно наличие континуума, на фоне которого просматриваются наиболее яркие линии CuI. Момент возникновения АФ регистрировался по появлению свечения линии с длиной волны 515,3 нм. В свете этой же линии проводилось измерение скорости движения АФ. Скорость движения границы АФ и время запаздывания момента его возникновения оказались зависящими от скорости нарастания потока мощности на аноде. Работы по исследованию прианодной плазмы, возникающей в сильноточных вакуумных диодах, свидетельствуют о том, что при  $q_a = 5 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> возникает АФ с параметрами:  $n_e = 10^{18}\text{--}10^{19}$  см<sup>-3</sup>;  $T_e = T_a \sim 0,5$  эВ; степень ионизации плазмы АФ порядка 0,1; в плазме АФ присутствуют однократно заряженные ионы, возбужденные атомы материала анода и адсорбированного газа.

Зависимость скорости расширения АФ от плотности мощности на аноде была снята с помощью фотоэлектрической методики для медного анода. Варьирование плотности электронного пучка на аноде осуществлялось путем изменения диаметра цилиндрического катода.

Известно, что при использовании последнего на его оси отмечается резкий пик плотности тока [13]. Максимальная ее величина достигалась в случае, когда диаметр катода был равен приблизительно 1/3 межэлектродного расстояния. Относительное изменение плотности тока фиксировалось по виду эрозионного пятна и по моменту появления свечения паров меди на аноде. Минимальному размеру эрозионного пятна соответствовало наиболее раннее появление паров меди.

Исследования проводились в техническом вакууме при межэлектродном зазоре 1,5 мм. Анод – круглая пластина диаметром 5 мм, катод –

торец полого цилиндра, изготовленного из медной фольги толщиной 20 мкм. К зазору прикладывался импульс напряжения амплитудой 50 кВ и длительностью 75 нс. С помощью фотоэлектрического спектрометра на аноде фиксировался момент появления линий меди  $\text{CuI}$  ( $\lambda = 510,55$  нм) и  $\text{CuI}$  ( $\lambda = 515,32$  нм), что указывало на начало испарения. Затем перемещением изображения выходной щели спектрографа от анода к катоду в каждой точке пространства регистрировался момент появления свечения паров.

Зависимость пройденного АФ расстояния от времени позволяет определить скорость распространения АФ, которая оказалась практически неизменной и составляла  $(7-8) \cdot 10^5$  см/с. Для таких металлов, как алюминий, медь, олово, железо и вольфрам, значение скорости анодного факела заключено в пределах  $(4-9) \cdot 10^5$  см/с. Оценки удельной энергии, вложенной в анод, для наиболее распространенных материалов электродов дают значение  $\sim 2 \cdot 10^4$  Дж/г.

Основное отличие анодного факела от катодного заключается в количестве испаряемого вещества (для анодного факела, масса испаряемого вещества составляет  $2 \cdot 10^{-8}$  г, а для катодного факела менее  $10^{-11}$  г). В результате этого резко увеличивается размер зон излучения анодного факела. Так, зона линейчатого излучения увеличивается до нескольких миллиметров. При этом яркость анодного факела существенно превышает яркость катодного факела.

Скорость движения анодного факела и время запаздывания момента возникновения линейчатого излучения атомов и ионов материала анода зависит от скорости нарастания потока мощности на аноде. С ее увеличением время задержки высвечивания линейчатого излучения уменьшается.

### **3.1.1. Фокусировка электронных пучков в диодах со взрывэмиссионными катодами**

Для того, чтобы применить ИЭУ в спектроаналитических целях, необходимо использовать эффективные методы увеличения энерговклада в облучаемую пучком электронов мишень.

Такие методы были разработаны при попытке решения проблемы термоядерного синтеза с использованием облучаемой электронным пучком мишени и основаны на уменьшении количества вещества, в котором происходит торможение ускоренных частиц. Один из них основан на самофокусировке плотных релятивистских электронных пучков (РЭП) в вакуумном диоде сильноточного электронного ускорителя [14–22]. Перейдем к рассмотрению этого интересного физического явления и выяснению механизмов, лежащих в его основе.



### 3.1.1.1. Фокусировка релятивистских электронных пучков в сильноточных диодах

Опыты по фокусировке РЭП начались в начале 70-х годов и описаны в монографиях [14, 21].

Под сильноточными релятивистскими электронными пучками понимают такие пучки, ток которых ограничивается их собственным магнитным полем. Оно может быть использовано для фокусировки самого пучка. Оценку критического тока диода  $I_{кр}$  можно получить приравняв значение ларморовского радиуса электрона с энергией  $eU$  к ширине анод-катодного зазора  $d$ :

$$I_{кр} = 8,5\sqrt{(\gamma^2 - 1)}R/d, \quad (3.1)$$

где  $\gamma = 1 + eU/mc^2$  – релятивистский фактор;  $I_{кр}$  выражен в килоамперах.

*На функционирование таких диодов большое влияние оказывают слои катодной и анодной плазмы. Причем анодная плазма присутствует практически всегда из-за большого потока энергии на анод.*

Одной из особенностей таких пучков является большое электрическое поле между электродами. Это приводит к тому, что создаются благоприятные условия для появления на катоде большого числа эмиссионных центров и образования однородного слоя катодной плазмы.

Для оценки условий, при которых необходимо учитывать собственное магнитное поле пучка, следует сравнить характерные силы (электрическую  $F_e$  и магнитную  $F_M$ ), действующие на электроны в диоде [23]. Очевидно,  $F_e \sim eU/d$ . Для оценки  $F_M$  полагают, что радиус пучка  $R$  равен радиусу области эмиссии, а плотность тока эмиссии определяется законом «степени 3/2» для плоского диода. Тогда для границы пучка, где  $F_M$  имеет максимальное значение, получим

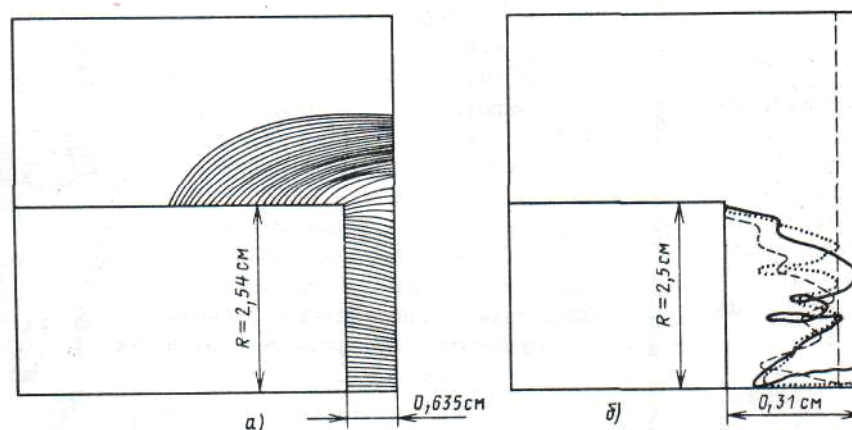
$$F_M = \frac{4 e^2 U^2 R}{9 mc^2 d^2} \quad (3.2)$$
$$\frac{F_M}{F_e} \simeq \frac{4 eUR}{9 mc^2 d},$$

где  $U$  – напряжение, измеряемое в мегавольтах;  $R$  – радиус электронного пучка;  $d$  – величина катод-анодного зазора. При большом радиусе пучка по сравнению с зазором диода отношение  $F_M/F_e$  значительно даже при нерелятивистских напряжениях на диоде и, следовательно, влияние магнитного поля на структуру пучка становится существенным. Для релятивистских напряжений на диоде воспользуемся выражением для плотности тока в неограниченном по ширине плоском диоде в ультрарелятивистском случае. Тогда получим

$$\frac{F_M}{F_e} \approx \frac{R}{d}, \quad (3.3)$$

т. е. в релятивистском случае, чтобы обоснованно не учитывать влияние собственного магнитного поля пучка на движение электронов, необходимо иметь радиус пучка намного меньше зазора диода. Из (3.2) следует, что при  $eU / mc^2 > d / R$  (величина  $q = R / d$  называется аспектным отношением) происходит ограничение тока диода собственным магнитным полем пучка.

Численные расчеты сильнотоочных диодов с током  $I < I_{кр}$  показывают, что углы падения электронов на поверхность анода малы (нормальное падение, рис. 3.1, а). С повышением тока диода углы падения на диод растут благодаря возрастающему действию собственного магнитного поля пучка на движение электронов. При достижении в диоде тока, равного  $I_{кр}$ , характер траекторий становится другим. Ламинарное течение электронов в ускоряющем зазоре заменяется течением с пересекающимися орбитами (рис. 3.1, б).



*Рис. 3.1. Расчетные стационарные траектории электронов в диоде с плоскими, круглыми электродами:*

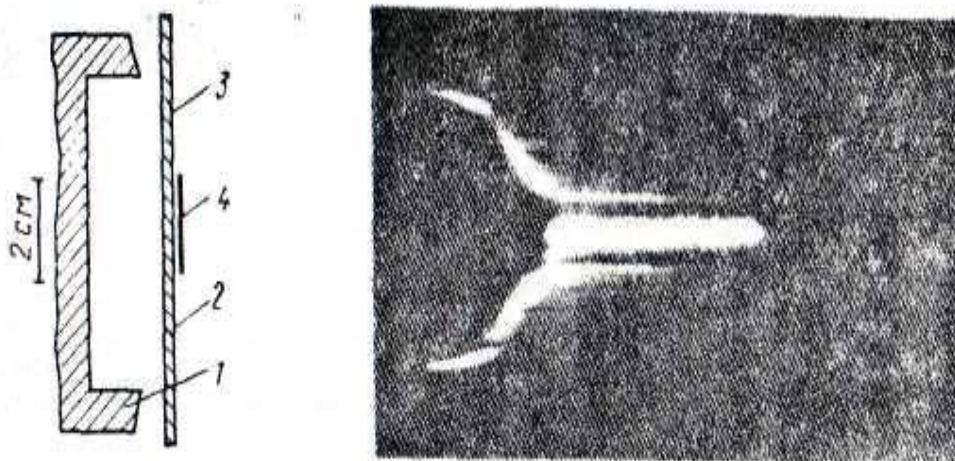
*а – ламинарный электронный поток ( $I < I_{кр}$ ), напряжение над диодом  $U = 200$  кВ, б – фокусировка электронов с помощью токонесящей плазмы на оси ( $I > I_{кр}$ ), напряжение на диоде  $U = 250$  кВ, ток проволоки – 70 кА, ток диода – 50 кА, граница анодной плазмы показана вертикальной пунктирной линией*

Когда ток в диоде  $I > I_{кр}$ , ларморовский радиус электронов с энергией, соответствующей напряжению на диоде, становится равным или меньше зазора между катодом и анодом и электроны с внешней границы пучка начинают дрейфовать к оси диода. Следствием этого является пинчевание электронного пучка, приводящее к его самофокусировке на аноде.

Применения полых катодов с коническим торцом, обращенным к плоскому аноду, и с большим аспектным отношением, привело к дальнейшему развитию работ по фокусировке сильнотоочных РЭП.

Эксперименты с применением полых катодов проводились на ускорителе GAMBLE-1 (750 кВ, 500 кА, 70 нс) при полной энергии в электронном пучке 9 кДж, а также на более мощном ускорителе GAMBLE-2 (1 МВ, 670 кА, 50 нс) при полной энергии в электронном пучке 35 кДж [14]. В работе использовался полый катод с коническим торцом с внешним диаметром 84 мм и внутренним диаметром 39 мм и зазором между катодом и анодом 3,7 мм. Диод с полым катодом и коническим торцом обеспечивал стабильную фокусировку пучка на оси диода с диаметром пятна, не превышающим 3 мм. Плотность тока в фокальном пятне достигала  $1,6 \text{ MA/cm}^2$ , а плотность мощности РЭП –  $10^{12} \text{ Вт/cm}^2$ . Скорость нарастания мощности составила  $10^{11} \text{ Вт}$ , менее чем за 3 нс.

На рис. 3.2 показан процесс схлопывания полого электронного пучка в пинч малого диаметра. Видно, что вначале образуется тонкий трубчатый электронный пучок толщиной менее 3 мм, радиус которого несколько превышает внутренний радиус полого конического катода. Полый пучок схлопывается к центру анода, постоянно ускоряясь. Начальная скорость схлопывания для алюминия составила 0,8 мм/нс.



*Рис. 3.2. Геометрия диода и целевая развертка свечения сцинтиллятора за анодом (анод – титан, насыщенный водородом) в опытах по фокусировке РЭП на ускорителе GAMBLE-1:  
1 – катод; 2 – анод; 3 – сцинтиллятор толщиной 0,5 мм;  
4 – нейтральный фильтр ( $D = 0,5$ )*

Средняя скорость схлопывания пучка при движении между радиусами от 10 до 15 мм равна 1,7 мм/нс, а для радиусов меньше 10 мм – 3,6 мм/нс, так что спустя 40 нс после начала импульса оболочка схлопывалась в плотный пинч в центре анода. В последующие 50 нс плотный пинч продолжал существовать, совершая хаотическую миграцию в пределах 1 мм вокруг оси диода. Мгновенный средний диаметр фокального пятна на аноде был меньше 3 мм, а средняя плотность тока превышала 1 МА/см<sup>2</sup>.

Основное преимущество таких катодов состоит в том, что фронт мощности сфокусированного РЭП на аноде более крутой. Тогда как для диодов с инжекцией плазмы или токовым каналом вдоль оси диода скорость мощности в фокальном пятне определялась временем нарастания мощности в диоде, составлявшем около 20–30 нс, в диоде с полым катодом с коническим торцом оно снизилось до 1 нс.

Эксперименты с применением латунного анода, покрытого очень тонким слоем алюминия (1 мкм), показали, что скорость схлопывания электронного пучка зависит от материала поверхностного слоя анода. Расчеты показали, что энергия электронов, выделявшаяся в аноде схлопывающимся электронным пучком, была недостаточна для испарения материала металлического анода. Предполагается, что на движение электронов в диоде влияет поток ионов низкой плотности, испускаемый анодной поверхностью, и что скорость схлопывания зависит от скорости образования и движения этих ионов.

Установлено, что скорость схлопывания электронного пучка увеличивается монотонно с ростом атомного номера материала поверхностного слоя анода. Предполагается [14], что ионный поток, выходящий из анода, появляется за счет ионизации газов, десорбируемых из материала анода вследствие нагрева его электронным пучком. Газ за время 1 нс ионизируется как первичными электронами пучка, так и отраженными от анода. С увеличением атомного номера материала анода его поверхностный слой нагревается быстрее, так как удельные потери энергии электрона в веществе возрастают, что приводит к более быстрой десорбции газа.

Таким образом, механизмами ответственными за схлопывание электронного пучка в сильноточном диоде ИЭУ и образование плотного пинча, согласно [14], являются: поверхностный нагрев анода, десорбция газа и образование потока ионов, направленного в сторону катода. Наличие расширяющегося ионного слоя, отходящего от поверхности анода, является необходимым и достаточным условием для образования пинча путем схлопывания полого цилиндрического электронного пучка.

Динамика образования плотного пинча на оси диода с полым катодом выглядит следующим образом. В начале процесса, до образования

анодной плазмы, в диоде наблюдается лишь ламинарный поток электронов, формируемый из катодной плазмы. В более поздней стадии под действием электронной бомбардировки возникает анодная плазма. Электроны, входящие в ионный слой вблизи границы анодной плазмы, будут отражены обратно в объем диода за счет действия магнитного поля и снижения действия электрического поля.

Отраженные таким образом электроны будут двигаться радиально в сторону оси диода пока не достигнут области анода, где отсутствует плазма. Здесь возросший электронный поток бомбардирует анод, образуя плотный ионный слой, обеспечивающий дальнейшее радиальное движение электронного потока. Образование ионного слоя, обеспечивающего отражение в нем электронов, происходит за  $\sim 1$  нс, что и объясняет быстрое схлопывание электронного пучка, наблюдаемое в эксперименте.

Поскольку движение образовавшихся ионов практически не подвержено действию магнитного поля, то они движутся в направлениях, параллельных оси диода, и ток ионов может составлять заметную долю от полного тока диода.

Основной вывод исследований по фокусировке сильноточных РЭП заключается в следующем:

для начала фокусировки электронов на ось диода необходимо не только превышение тока диода над критическим током ( $I > I_{кр}$ ), но и превышение некоторого критического уровня энерговклада в материал анода (300–450 Дж/г для меди и латуни и 450–650 Дж/г для графита).

Плотность мощности в фокальном пятне РЭП достигает  $10^{12}$ – $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>, что приводит к термическому взрыву поверхности анода и формированию плазменной струи, разлетающейся навстречу электронному пучку.

### **3.1.1.2. Эксперименты по фокусировке электронного пучка в диоде ускорителя ГИН-600**

При выборе ИЭУ в качестве испарителя-атомизатора в атомном спектральном анализе возникают следующие вопросы: какими параметрами должен обладать ускоритель и каковы должны быть условия проведения анализа. В связи с этим разработка способа электронно-пучкового атомного спектрального анализа твердых тел развивалась нами по двум направлениям [24].

Первое заключалось в выяснении возможности использования малогабаритных ИЭУ с энергозапасом  $\sim 60$  Дж в качестве испарителей-атомизаторов металлов и геологических объектов.

Второе – в нахождении оптимальных условий для проведения аналитических измерений по спектрам поглощения (или излучения) эрозивного анодного факела.

Для аналитических целей к наиболее важным характеристикам ИЭУ относятся достаточная мощность, компактность, простота обслуживания, эксплуатационная надежность, высокая экономичность и низкая стоимость.

Оценим энергетические параметры ИУЭ, позволяющие обеспечить испарение твердых тел различных классов и формирование аналитического плазменного факела. Исходим из того, что получить высокую скорость энерговыклада в облучаемую электронным пучком мишень можно лишь при высоких напряжениях на диоде  $10^5$ – $10^6$  В [19,22].

Зная среднюю энергию электронов в энергетическом спектре пучка, экстраполированный пробег электронов в материалах, размеры облучаемой поверхности можно оценить массу нагреваемого вещества и энергию электронного пучка, необходимую для его испарения. Расчет показывает, что энергия электронного пучка в импульсе должна быть  $\sim 10^2$ – $10^3$  Дж. Электронные пучки с такими параметрами относятся к классу сильноточных релятивистских пучков.

Сильноточные ускорители, генерирующие РЭП, представляют собой громоздкие электрофизические установки, требующие специальных помещений и средств защиты от сопровождающего процесс облучения мишени ионизирующего излучения. Применение ИЭУ с подобными характеристиками в практике спектрального анализа нецелесообразно, т. к. не имеет перспектив широкого применения.

Преимущества электронно-пучкового атомизатора, по сравнению с лазерным, могут быть реализованы только при использовании малогабаритных ИЭУ с энергией электронного пучка  $\sim 10$ – $20$  Дж и током  $\sim 1$ – $2$  кА. Они дешевы, компактны, просты в изготовлении и надежны в эксплуатации.

Так как предельный ток ИЭУ с вышеуказанными параметрами не превышает ток Альфвена:  $I_A = 17 \beta \gamma$ , кА, где  $\beta = v/c$ ;  $\gamma = 1 / (1-\beta^2)^{1/2}$  – релятивистские факторы;  $v$  – скорость электронов пучка;  $c$  – скорость света, то следует сделать заключение о том, что магнитная самофокусировка электронного пучка в этом случае невозможна. В связи с этим нами были проведены специальные исследования, направленные на изучение возможности фокусировки пучка в диоде ускорителя ГИН-600 (450 кэВ, 2 кА, 25 нс) при полной энергии в генераторе Аркадьева-Маркса 65 Дж.

*Исследование эрозии анода.* В экспериментах использовался диод с полым цилиндрическим катодом и плоским анодом с аспектным отношением  $R/d \sim 1$ . Достижение критической величины скорости нарастания плотности мощности  $\dot{q}_c$ , для конкретного образца определялось экспериментально по формированию на его поверхности эрозионных пятен. Варьирование  $\dot{q}_c$  осуществлялось путем изменения параметров ИЭУ и геометрических характеристик вакуумного диода. Исследовались металлы – медь, алюминий, латунь, сталь и др.

Характерные следы эрозии, образующиеся на поверхности медного (а) и латунного (б) анодов за один импульс облучения при величине катод–анодного зазора  $d = 3$  мм и радиусе полого цилиндрического катода  $R = 3$  мм, приведены на рис. 3.3.

Видно, что в результате единичного импульса воздействия на поверхности исследуемых металлов формируется геометрическая фигура, напоминающая «звезду» (рис. 3.3, а, б), среднее число «лучей» в которой составляет  $\sim 20$  при диаметре фигуры  $\sim 8$  мм. Более детальное изучение автографа, полученного на медной фольге толщиной 120 мкм (рис. 3.3, а), позволило определить геометрические параметры отдельных «лучей»: ширина эрозионного следа изменялась в пределах  $\sim (70-150)$  мкм, глубина  $\sim (15-20)$  мкм, диаметр центрального кратера  $\sim 0,8$  мм. В латунном аноде толщиной 60 мкм за один импульс образовывалось отверстие диаметром  $\sim 1,3$  мм (рис. 3.3, б).

Установлен и другой интересный факт: в одном из опытов наблюдалась редкая эрозионная картина – отдельная часть «луча» имела прерывистую структуру. «Луч» состоял из отдельных микрократеров, диаметром  $\sim 60$  мкм, удаленных друг от друга на расстояние равное диаметру кратера. Одной из возможных причин формирования прерывистой структуры эрозионного «луча» может быть модуляция тока филаменты за счет процессов, развивающихся в плазме анодного факела. Зная длительность импульса тока диода, размеры «луча» и микрократеров, можно оценить среднюю скорость схлопывания пучка ( $\sim 3 \cdot 10^7$  см/с) и частоту модуляции тока отдельной филаменты ( $\sim 5$  ГГц). Для подтверждения гипотезы о модуляции тока филаменты необходимо измерить ее ток, что представляет определенные трудности.

Многократное облучение анода приводит к изменению формы эрозионного следа: «звезда» преобразуется в «снежинку» (рис. 3.3, в),



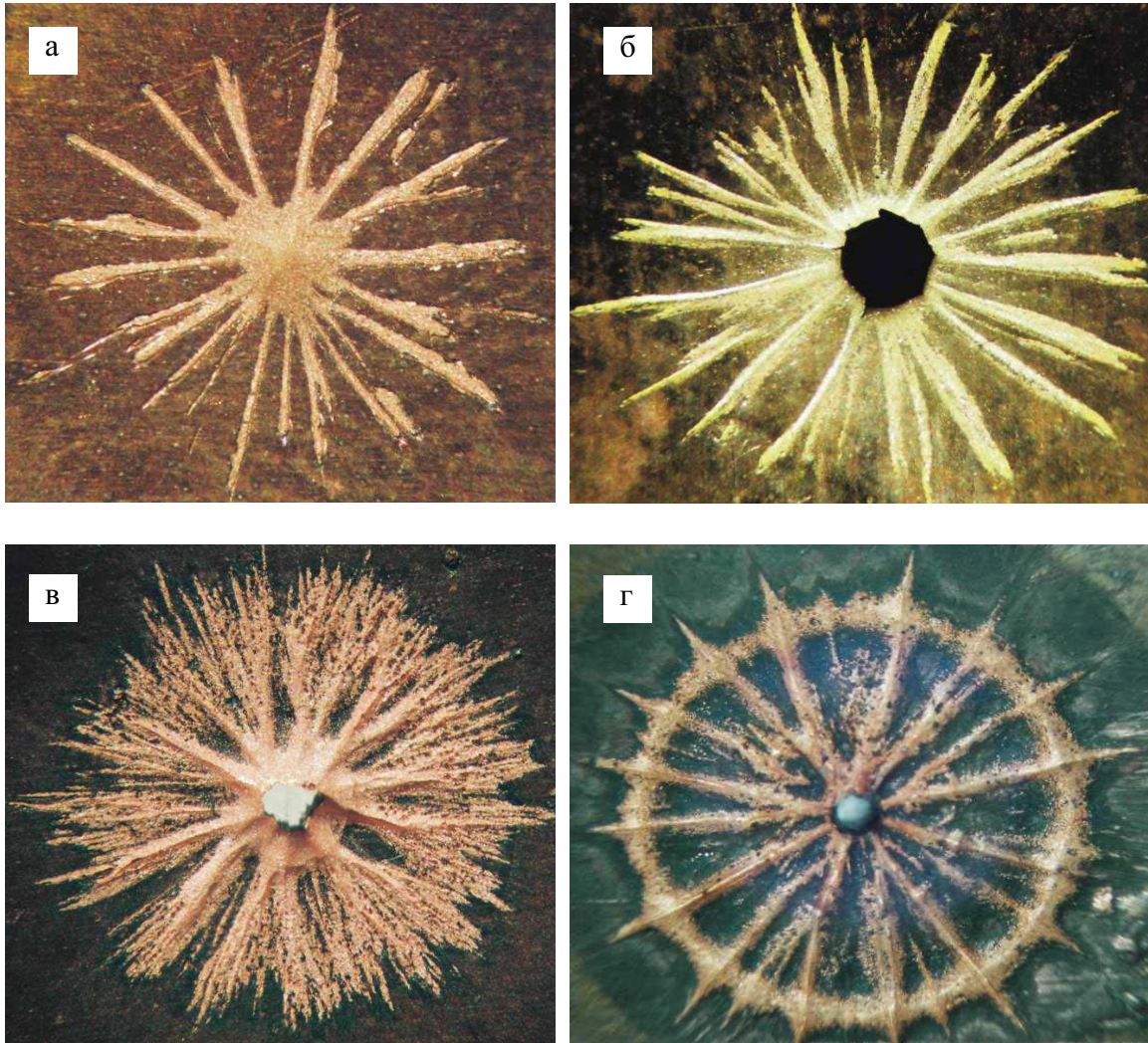
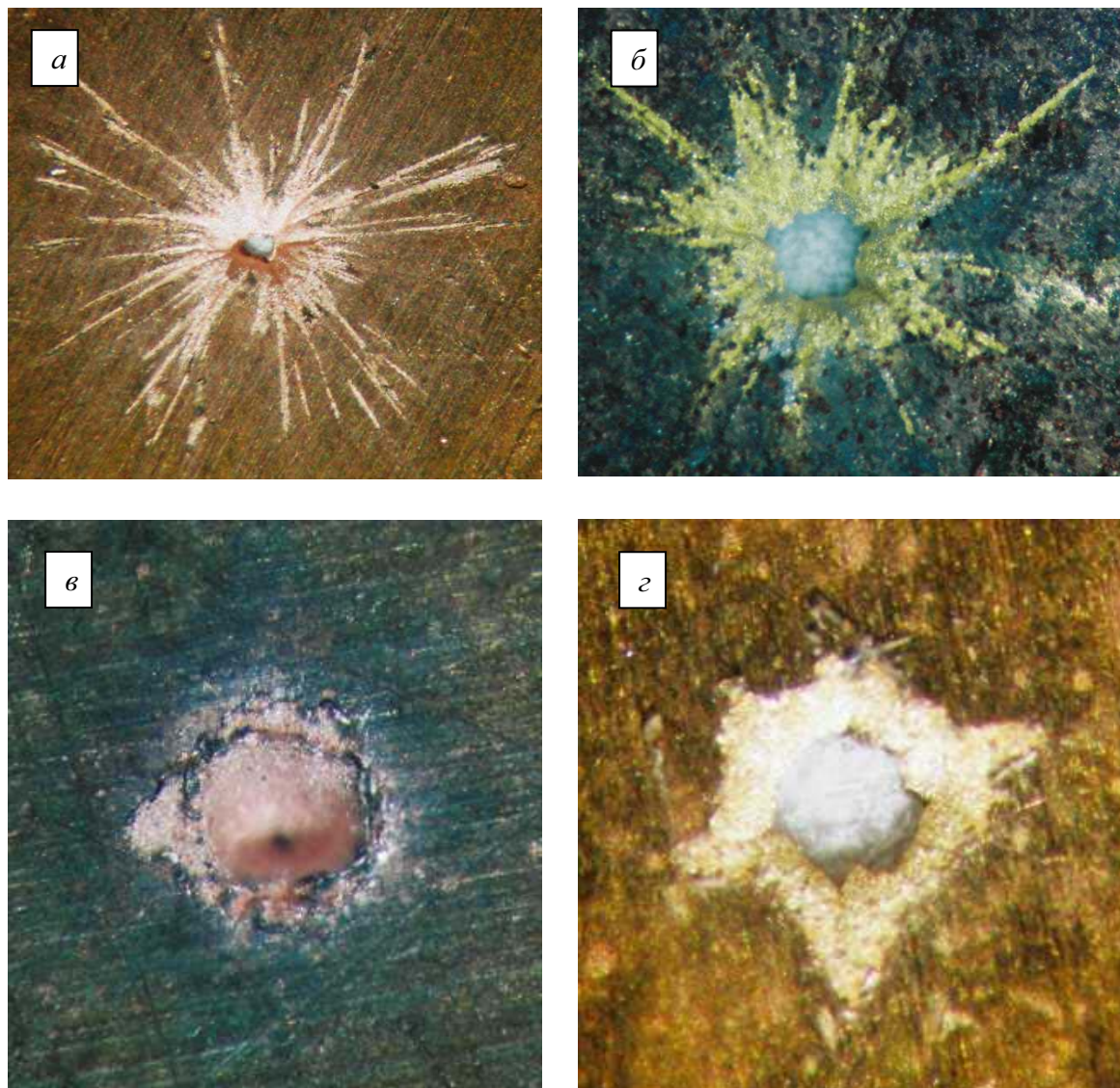


Рис. 3.3. Филаментация электронного пучка в опытах по фокусировке на ускорителе ГИИ-600 (0,45 МэВ, 2 кА, 25 нс):  
 а, б – фотографии эрозионных следов, образовавшихся на поверхности медного (а) и латунного (б) анодов за один импульс ускорителя:  $L = 120$  и  $60$  мкм;  $R = 3$  мм,  $d = 3$  мм;  $N = 1$ ; в, г – фотографии эрозионных следов, образовавшихся на поверхности медных анодов при многократном облучении: в –  $L = 0,5$  мм,  $R = 3$  мм,  $d = 3$  мм;  $N = 30$ ; г –  $L = 1,3$  мм;  $R = 3,5$  мм;  $d = 2,5$  мм;  $N = 60$ , где  $L$  – толщина анода;  $R$  – радиус полого цилиндрического катода;  $d$  – величина межэлектродного зазора;  $N$  – количество импульсов облучения. Диаметр фигур  $\sim 8$  мм



что естественно объясняется изменением пространственного расположения «лучей», образующихся при каждом последующем импульсе ускорителя и наложением их друг на друга.

Последовательное (через 0,3 мм) увеличение межэлектродного зазора  $d$  в диапазоне от 3 до 5 мм приводит к уменьшению диаметра «лучей», а затем к их исчезновению (рис. 3.4, а–г).



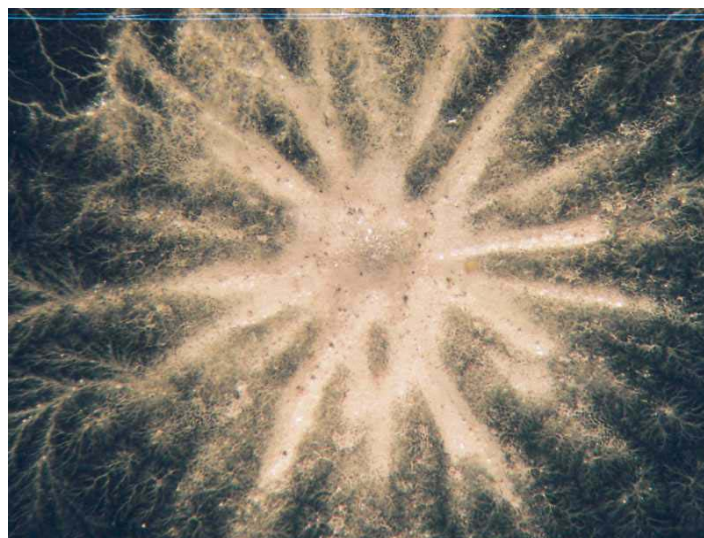
*Рис. 3.4. Фотографии эрозионных следов, образовавшихся на поверхности медного (а, в) и латунного (б, г) анодов при многократном облучении на ускорителе ГИН-600 (0,45 МэВ, 2 кА, 25 нс): а –  $L = 0,5$  мм,  $R = 3$  мм,  $d = 4$  мм;  $N = 30$ ; б –  $L = 0,5$  мм,  $R = 3$  мм,  $d = 4,5$  мм;  $N = 30$ , в –  $L = 0,5$  мм,  $R = 3$  мм,  $d = 5$  мм;  $N = 30$ , г –  $L = 60$  мкм,  $R = 3$  мм,  $d = 4,5$  мм;  $N = 10$ , где  $L$  – толщина анода;  $R$  – радиус полого цилиндрического катода;  $d$  – величина межэлектродного зазора;  $N$  – количество импульсов облучения. Диаметр кратера  $\sim 1$  мм*

Центральное эрозионное пятно (кратер) при этом остается, что свидетельствует о стабильности процесса фокусировки электронного пучка при увеличении межэлектродного зазора вплоть до 5 мм.

Изучение облучаемых поверхностей металлических мишеней (медь, латунь, вольфрам) в отраженном свете позволило обнаружить фигуры (рис. 3.5), подобные эрозионным.



*Рис. 3.5. Автограф электронного пучка на поверхности латуни*



*Рис. 3. 6. Фотография полиметилметакрилата после облучения электронным пучком (1 импульс) через тонкую (~10 мкм) алюминиевую фольгу*

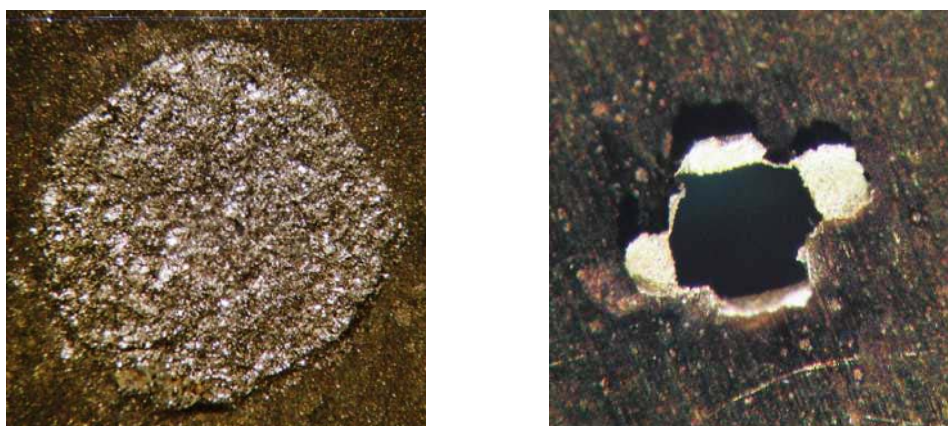


Однако эрозии металла в области локализации «лучей» не обнаружено. Этот факт свидетельствует о том, что процесс фокусировки в диоде ускорителя ГИН-600 (как и в диодах сильноточных ускорителей) развивается в плазме, образующейся при испарении адсорбированного на поверхности анода газов, диэлектрических и полупроводниковых пленок различного происхождения. Вышесказанное также подтверждает следующий экспериментальный факт.

Если в качестве анода использовать тонкую (~ 10 мкм) алюминиевую фольгу, за которой расположить мишень (например, полиметилметакрилат), то образованная на его поверхности структура разрушений практически повторяет структуру «звезды» (рис. 3.6).

При уменьшении межэлектродного зазора до 2,5 мм на медной пластине, после многократного облучения, формируется дополнительная к «лучам» фигура – «кольцо», диаметр которого был несколько меньше диаметра «звезды» (рис. 3.3, з).

*Разрушение мишеней при облучении электронным пучком.* При взаимодействии сфокусированного электронного пучка с мишенью вследствие большой объемной плотности энергии, выделяющейся в тонком слое образца, происходит взрыв ее поверхности, формируется разлетающаяся навстречу пучку плазменная струя, вызывающая вследствие импульса отдачи возникновения ударной волны. При выходе ударной волны на тыльную поверхность мишени происходит ее разрушение. На рис. 3.7 приведены фотографии разрушений, которые формируются в тонких (~ 60 мкм) металлических фольгах (медь, латунь) и геологическом образце – пирите, толщиной ~ 3,5 мм.



*Рис. 3.7. Фотографии разрушения образцов пирита ( $FeS_2$ ) и латунной фольги: а – кратер, образующийся на тыльной поверхности пирита; б – «розетка» разрыва латунной фольги*

Видно, что на тыльной поверхности металлических образцов наблюдается «розетка» разрыва, раскрывающаяся в направлении распространения электронного пучка, а для пирита характерным является откол тонкого приповерхностного слоя.

Необычная форма разрушений обнаружена на образце алюминиевого сплава толщиной 120 мкм. В этом случае «розетка» разрыва одновременно формируются на двух поверхностях (на тыльной и облучаемой), причем «розетка», которая формируется на облучаемой поверхности образца, раскрывается навстречу электронному пучку.

Объяснить наблюдаемую структуру разрушений можно влиянием плотности мишени на глубину зоны энерговыделения. При малой глубине зоны поглощения энергии (Pb, Cu) происходит быстрый разлет нагретой области, что ограничивает уровень давления в пятне фокусировки электронного пучка.

Алюминий существенно отличается плотностью, что приводит к увеличению глубины зоны максимального энерговыделения. Термический взрыв в этом случае развивается в объеме образца и сопровождается выбросом эрозионной плазмы через облучаемую и тыльную поверхность мишени с одновременным формированием двух «розеток».

Наблюдаемое явление представляет интерес для получения высоких давлений в конденсированных средах и изучения физических свойств вещества в экстремальных условиях [25].

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что эрозионные следы в виде «звезды» наблюдались ранее на поверхности анода в процессе фокусировки тока в диоде сильноточного ускорителя АНГАРА-1 (1 МэВ, 200 кА, 60 нс) с энергией в пучке на уровне 10–15 кДж [14]. Автографы сохранялись благодаря снятию напряжения с диода через 20–25 нс после начала импульса.

Филаментацию электронного пучка наблюдали также на ускорителе КАЛЬМАР (500 кВ, 250 кА, 150 нс) при малом уровне предимпульса, недостаточном для предварительного образования катодной плазмы до подачи на диод основного напряжения.

В этих исследованиях, наряду с острой фокусировкой РЭП в виде центрального пятна вокруг него, была обнаружена азимутальная неоднородность ореола рентгеновского излучения, идущего с анода и наблюдавшаяся в течение 30–40 нс, а также зарегистрирована дискретная структура свечения острой кромки катодного выступа в видимом и ВУФ-диапазоне. На рентгеновском снимке анода ускорителя КАЛЬМАР отчетливо был виден ореол диаметром 7 мм с ярким пятном в центре причем ореол распадается на 11 лучей – «спиц» [14].

Сопоставление дискретной структуры свечения кромки катода в ВУФ-диапазоне с азимутальной неоднородностью ореола в рентгеновских снимках анода было произведено для многих опытов.

Наблюдалось полное соответствие числа центров свечения катода с числом «спиц» на аноде. Согласно [14] образование филаментов в сильноточных ускорителях электронов происходит в случаях малого уровня предымпульса, недостаточного для образования плотной катодной плазмы (АНГАРА-1, КАЛЬМАР).

Идентичность автографов электронных пучков, полученных на ускорителе электронов ГИН-600 и на сильноточных ускорителях электронов АНГАРА-1 и КАЛЬМАР, в начальной фазе пинчевания, позволяет сделать заключение о том, что физические процессы, ответственные за филаментацию электронного пучка и его фокусировку в обоих случаях, одинаковы.

На основании экспериментальных данных, полученных при исследовании фокусировки электронного пучка на ускорителе ГИН-600 и сильноточных ускорителях электронов АНГАРА-1 и КАЛЬМАР, можно предположить следующую последовательность развития физических процессов, ответственных за филаментацию электронного пучка и его фокусировку.

Под действием сильного электрического поля, приложенного к катод-анодному зазору, на торцевой поверхности полого цилиндрического катода возникают центры взрывной электронной эмиссии, приводящие к формированию электронного пучка, имеющего геометрическую форму, близкую к форме полого цилиндра.

Воздействие такого пучка на анод приводит к интенсивной десорбции газа и испарению диэлектрических покрытий с последующей их ионизацией. В результате этого в межэлектродном зазоре возникает плазма с высокой проводимостью, достаточной для зарядовой компенсации электронного пучка. Нарушение токовой компенсации приводит к появлению силы сжатия тока собственным магнитным полем и расслоению пучка на отдельные нити (филаменты). Поскольку ток каждой филаменты лишь частично компенсируется плазменным током, то они притягиваются друг к другу и сливаются в один токовый канал в точке анода, расположенной на оси симметрии полого катода [26].

Главный вывод проведенных нами исследований заключается в том, что магнитная самофокусировка происходит не только в диодах сильноточных ИЭУ с током ( $I > I_{кр}$ ), но и в сравнительно слаботочных, ток которых значительно (почти на порядок) меньше тока Альфвена.

Наличие самофокусировки электронного пучка в ИЭУ с током  $\sim 2$  кА создает принципиальную возможность получения эрозионной плазмы при энергозапасе в накопителе порядка 60–80 Дж, что является необходимым условием реализации электронно-пучкового метода атомно-спектрального анализа.

## 3.2. Воздействие сфокусированного электронного пучка на твердые тела

### 3.2.1. Теплофизические процессы и образование кратера

Воздействие сфокусированного электронного пучка на мишень расположенную на аноде приводит к ее быстрому нагреву и тепловому взрыву поверхностного слоя, сопровождающемуся формированием сверхзвукового анодного факела и выбросом вещества в виде плазменных струй, расплавленных капель и раскаленных микрочастиц.

В результате на поверхности исследуемого образца возникает кратер, размеры которого зависят как от характеристик электронного пучка, так и от физических свойств материала.

Для оценки параметров электронного пучка, который можно применять в атомном спектральном анализе, необходимо определить пороговые скорости нарастания плотности потока мощности, требуемые для нагрева мишеней из различных материалов до температуры сублимации  $T_c$ .

Для этого воспользуемся методикой расчета, приведенной в [10]. Зависимость температуры поверхности испаряемой мишени от времени, при ее облучении электронным пучком с энергией 100–400 кэВ и длительностью импульса тока  $\leq 50$  нс описывается следующим выражением:

$$T(x=0,t) = T_0 + \dot{q} \cdot t^2 / 2x \cdot c \cdot \rho, \quad (3.4)$$

где  $T(x,t)$  – температура поверхности анода к концу импульса возбуждения, К;  $T_0$  – начальная температура анода, К;  $\dot{q}$  – скорость нарастания плотности потока мощности электронного пучка на поверхности мишени, Вт/см<sup>2</sup> с;  $t$  – длительность импульса возбуждения, с;  $c$  и  $\rho$  – соответственно, удельная теплоемкость и плотность мишени, Дж/г · К; г/см<sup>3</sup>;  $x$  – глубина пробега электронов в веществе мишени, см. Зависимость  $x \cdot \rho$  от  $E$ , где  $E$  – средняя энергия электронов из энергетического спектра пучка, МэВ; описывается хорошо известным полуэмпирическим соотношением Катца-Пенфольда:

$$x \cdot \rho = 0,412 E^{1,265 - 0,0954 \ln E}. \quad (3.5)$$

Формула (3.4) справедлива при условии, что потери энергии на испарение несущественны и температура поверхности мишени мало отличается от температуры глубинных слоев и удовлетворяет неравенству:

$$x \gg \sqrt{a \cdot t} \quad (3.6)$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности, см<sup>2</sup>/с;  $\sqrt{a \cdot t}$  – глубина проникновения теплоты в мишень благодаря теплопроводности.

Для электронных пучков с энергиями электронов 100–400 кэВ и длительностью импульса тока  $t < 25$  нс условие (3.6) выполняется.

Оценки  $\dot{q}_c$  для различных материалов при  $T_0 = 300$  К и  $E = 200$  кэВ представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

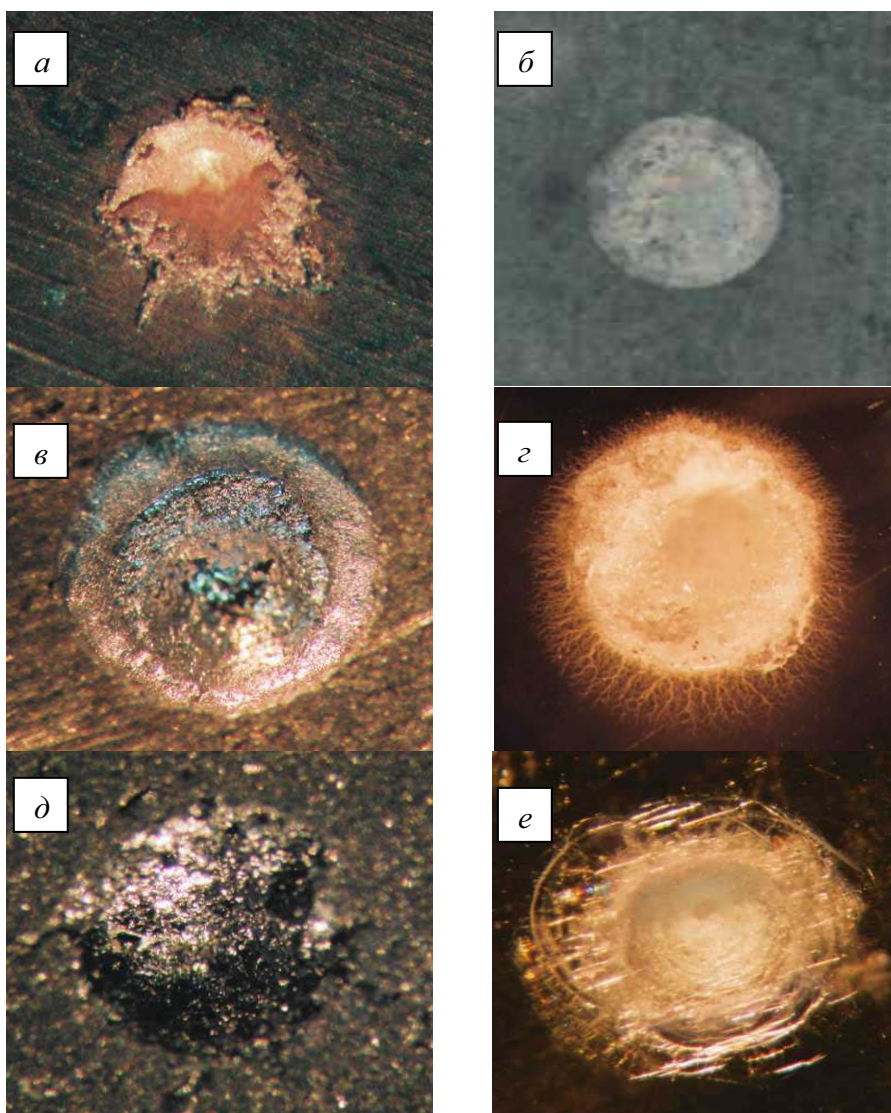
*Рассчитанные значения  $\dot{q}_c$  для различных материалов*

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$C$ , Дж/г·К	$T_c$ , К	$X$ , 10 <sup>-3</sup> см	$\dot{q}_c$ , 10 <sup>17</sup> Вт/с см <sup>2</sup>
Al	2,7	0,896	2820	15,55	13,12
Bi	9,78	0,127	1852	4,29	1,15
Cu	8,96	0,385	2843	4,69	5,71
Fe	7,8	0,465	3172	5,3	7,67
Mo	10,22	0,251	5000	4,1	6,86
Pb	11,34	0,13	2045	3,7	1,32
Sn	5,85	0,218	2750	7,18	3,12
W	19,1	0,134	5980	2,2	4,44
Zn	7,13	0,389	1206	5,83	2,03
CdS	4,82	0,328	1680	8,71	2,64
SiO <sub>2</sub>	2,26	0,729	2297	8,60	3,93

Как следует из табл. 3.1, средние значения скорости нарастания плотности потока мощности, необходимые для испарения большинства материалов, заключены в пределах  $10^{17}$ – $10^{18}$  Вт/см<sup>2</sup>·с. При достижении на поверхности материала температуры  $T_c$  начинается его интенсивное испарение и формирование плазменной струи (анодного факела).

Критические значения  $\dot{q}_c$  тем выше, чем больше удельная теплоемкость  $C$  и меньше удельная плотность  $\rho$  испаряемого материала.

Для большинства аналитических задач, решение которых предусматривается данной работой, необходима максимальная чувствительность определения элементов, что обеспечивается испарением достаточного количества вещества. С этой целью была исследована зависимость величины испаряемой массы вещества от параметров электронного пучка и геометрических характеристик вакуумного диода.



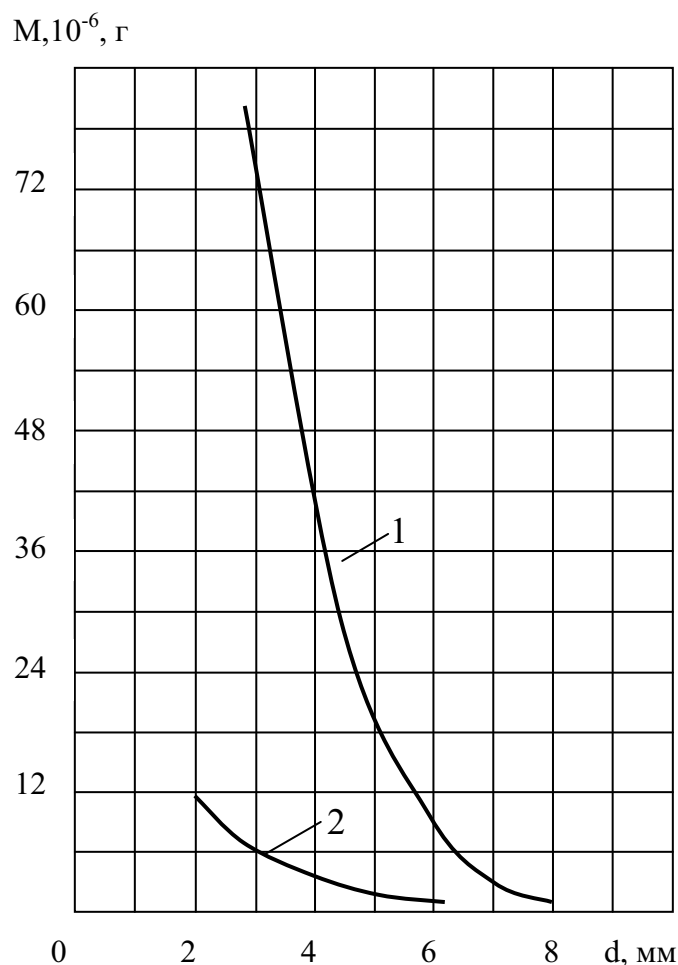
*Рис. 3.8. Фотографии эрозионных следов, образовавшихся на поверхности твердых тел при многократном (10 импульсов) облучении электронным пучком, выведенным через отверстие в аноде: а – е – соответственно: медь, вольфрам, свинец, полиметилмета-к рилат, пирит и фторид кальция*

На рис. 3.8 представлены фотографии кратеров, образующихся на поверхности различных материалов при их облучении сфокусированным электронным пучком, выведенным через отверстие в медном аноде (диаметр отверстия  $\sim 1$  мм, количество импульсов облучения – 10).

На рис. 3.9 приведены зависимости вынесенной из кратера массы  $M$  алюминия за единичный импульс облучения от величины катод-анодного зазора  $d$  при радиусе катода  $R = 5,5$  мм и параметрах элек-



тронного пучка: 1)  $W = 12$  Дж;  $t_u = 25$  нс;  $E_{cp} = 200$  кэВ; 2)  $W = 6$  Дж;  $t_u = 12$  нс;  $E_{cp} = 200$  кэВ.



*Рис. 3.9. Зависимость вынесенной из кратера массы ( $M$ ) алюминия за единственный импульс облучения от величины катод-анодного зазора ( $d$ ) при радиусе катода  $R = 5,5$  мм и различных параметрах электронного пучка:  
1 –  $W = 12$  Дж,  $t = 25$  нс,  $E = 200$  кэВ; 2 –  $W = 6$  Дж,  $t = 12$  нс,  $E = 200$  кэВ*

Из приведенных данных следует, что эффективным средством управления поступлением вещества в аналитическую зону является увеличение энергии электронного пучка, уменьшение радиуса катода и величины катод-анодного зазора. Параметры кратера (его диаметр, глубина и форма) при неизменных характеристиках электронного пучка сильно зависят от теплофизических свойств материала.

### **3.2.2. Спектральные характеристики свободно расширяющегося в вакуум анодного факела**

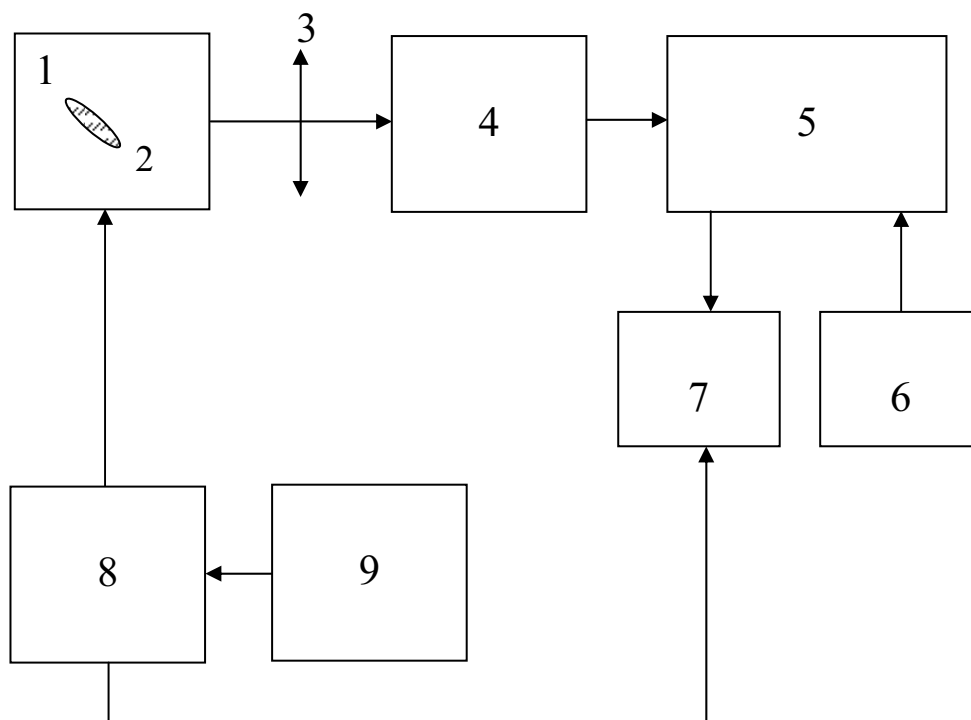
Вторая часть поставленной задачи, а именно определение возможности использования ГИН-600 (450 кэВ, 2 кА, 25 нс) в качестве источника света в атомном спектральном анализе металлов и электропроводящих геологических объектов решалась нами поэтапно.

В исследованиях использовались спектрографический и фотоэлектрический методы регистрации излучения анодного факела. Фотографическая регистрация позволяла получать спектрограммы излучения АФ и изучать пространственное распределение интенсивности сплошного и линейчатого излучения при резкой проекции факела на щель спектрографа. Интегральные по времени спектры излучения плазмы в диапазоне 250–600 нм регистрировались на чувствительную фотопленку РФ-3 с помощью спектрографа ИСП-30 и монохроматора МДР-23 с открытой выходной щелью и специальной фотографической приставкой. Исследование динамики разлета АФ и измерение его спектрально-кинетических характеристик проводилось с помощью импульсного спектрометра, блок-схема которого приведена на рис. 3.10.

При этом изображение АФ проецировалось на входную щель монохроматора МДР-23. Сигнал с выходной щели монохроматора последовательно регистрировался ФЭУ-97 и запоминающим осциллографом Tektronix TDS 2022.

В качестве анализируемых проб использовались металлы со сравнительно низкой (Cd, Bi, Zn, Pb, In) и средней (Cu, Al, Fe) температурой сублимации и электропроводящие образцы горных пород (галенит, пирит, антимонит и др.).

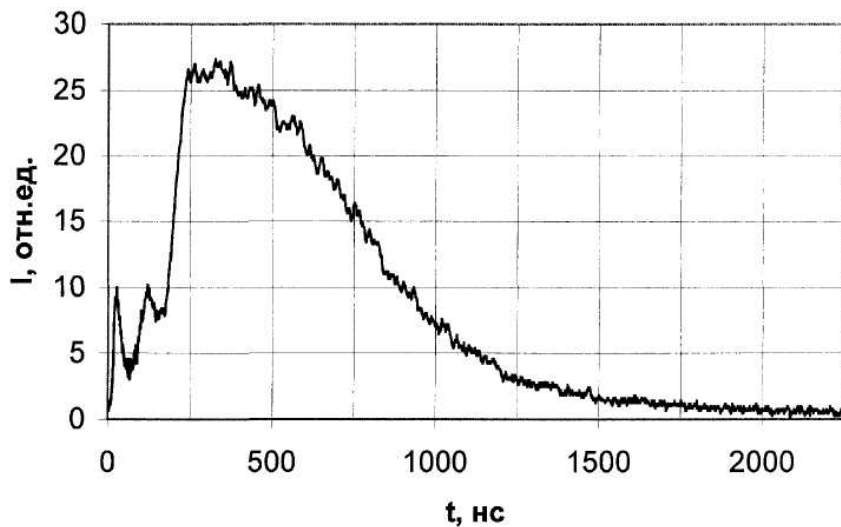
Вначале была изучена возможность проведения качественного элементного анализа проб по спектру свободно расширяющегося в вакуум АФ, формируемого в геометрии: острие (катод)-плоскость (анод). В результате проведенных исследований установлено, что яркость анодного факела, образующегося на начальной стадии разлета, настолько мала, что получить спектрограмму не удавалось даже в режиме накопления сигнала на чувствительную фотопленку РФ-3 используя для этого 10 – 20 импульсов возбуждения пробы. Применение более чувствительного фотоэлектрического метода регистрации позволило установить в спектре АФ наличие сильного сплошного фона, на котором удавалось просмотреть только линии принадлежащие основному элементу, входящему в состав пробы. Так, например, при испарении образцов меди наблюдались самообращенные линии CuI 510,55; и 515,32 нм.



*Рис. 3.10. Блок-схема импульсного оптического спектрометра:  
 1 – вакуумный диод; 2 – эрозионный плазменный факел; 3 – линза;  
 4 – монохроматор МДР – 23; 5 – ФЭУ – 118; 6 – блок питания ФЭУ;  
 7 – осциллограф Tektronix TDS-2014; 8 – ГИН-600;  
 9 – блок питания ускорителя*

Осциллограмма свечения одной из них ( $\lambda = 515,32$  нм) приведена на рис. 3.11. В момент импульса возбуждения свечения плазмы не обнаружено. Первый пик на осциллограмме связан с воздействием интенсивного рентгеновского излучения, формируемого в вакуумном диоде, на фотоэлектронный умножитель. Свечение эрозионного АФ меди начинается после окончания импульса облучения и достигает максимума через 250 нс при величине межэлектродного зазора  $d = 3$  мм.

Таким образом, свободно расширяющийся в вакуум анодный факел, имеющий высокую плотность и скорость расширения, для аналитической практики интереса не представляет в виду малой яркости излучения и наличия сплошного фона.



*Рис. 3.11. Оциллограмма свечения анодного факела возникающего при испарении меди:  $\lambda = 515,32$  нм,  $d = 3$  мм*

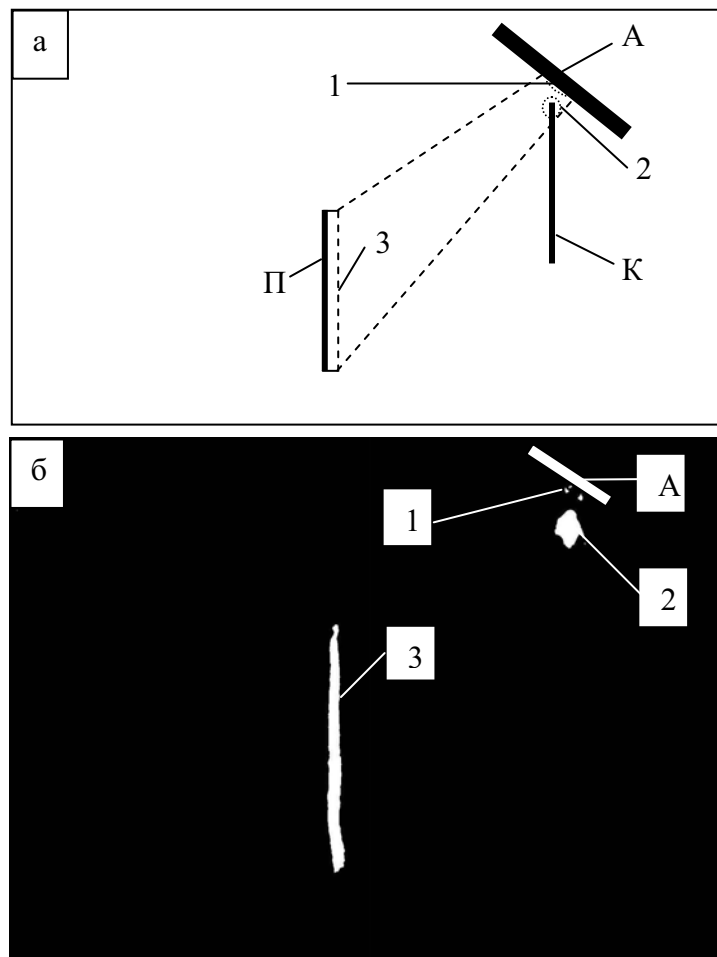
Известно, что снизить спектральный фон и увеличить интенсивность и четкость спектральных линий факела, возникающего при испарении материалов лазерным импульсом, можно с помощью дополнительного возбуждения облака паров искровым разрядом [27–29]. Однако, применение дополнительных источников возбуждения плазмы приводит к попаданию в нее элементов, содержащихся в электродах, усложнению конструкции устройства, увеличению стоимости и энергетических затрат на получение спектрограммы.

### **3.2.3. Спектральные характеристики сверхзвуковых плазменных струй, взаимодействующих с преградами**

Другим методом воздействия на оптические характеристики свободно расширяющейся в вакуум сверхзвуковой плазменной струи (независимо от способа ее формирования – лазер, магнитоплазменный компрессор и др.) является ее торможение при взаимодействии с неподвижной преградой [30]. Интенсификацию свечения связывают с процессами, протекающими вблизи фронта ударной волны, где изменяются гидродинамические параметры плазмы, такие как плотность и температура электронов.

Для нахождения оптимальной, с точки зрения формирования аналитического сигнала (абсорбции или эмиссии) конфигурации преграды, нами были изучены оптические характеристики плазменных образований, формируемых с помощью преград различных конфигураций (плоскость, конус, полый цилиндр и др.) при неизменных параметрах ускорителя и теплофизических свойствах мишени.

Влияние осевого ограничения разлета АФ олова плоской преградой, находящейся под потенциалом земли, на интенсивность излучения АФ, в геометрии острие (катод)-плоскость (анод), качественно иллюстрирует рис. 3.12, а, б.



*Рис. 3.12. Схема расположения электродов и преграды (а) и фотография зон свечения (б), формируемых анодным факелом при его распространении в геометрии острие (катод) – плоскость (анод): 1 – анодный факел; 2 – ударно-сжатая область плазмы вблизи катода; 3 – ударно-сжатая область плазмы вблизи преграды; А, К, П – анод, катод, преграда*

На рис. 3.12, а приведена схема расположения электродов вакуумного диода и преграды, а на рис. 3.12, б – соответствующая этой схеме интегральная по времени фотография, на которой видны три зоны свечения, отличающиеся по интенсивности и имеющие различную конфигурацию. Первая из них, зона малой интенсивности, расположена вблизи испаряемой поверхности и соответствует свободно расширяющейся в вакуум плазме АФ. Вторая, ярко светящаяся зона, – вблизи поверхности катода,

третья – прилегает непосредственно к поверхности преграды (плоскость ее расположена перпендикулярно плоскости фотографии).

Анализ осциллограмм излучения АФ олова из ударно-сжатых зон, образующихся вблизи преград, тормозящих плазменный поток, свидетельствует о том, что форма импульса излучения и время его появления определяются расстоянием  $L$  от поверхности испаряемой мишени до соответствующей преграды. Зная время задержки появления вспышки свечения из ударно-сжатой зоны и расстояние до преграды, можно определить скорость разлета АФ, которая для олова составила  $\sim 5 \cdot 10^5$  см/с. Увеличение  $L$  приводит к увеличению длительности импульса излучения на полувысоте и уменьшению его интенсивности.

Исследования показали, что наибольшая интенсивность свечения и лучшие спектроаналитические характеристики плазменного факела достигаются при использовании в качестве преграды полого цилиндра.

Для упрощения конструкции устройства, позволяющего реализовать способ атомного спектрального анализа с испарением пробы электронным пучком, в качестве преграды был использован основной элемент вакуумного диода – взрывоэмиссионный катод.

Изменяя форму катода (острие, конус, цилиндр и др.) можно было формировать различные излучающие плазмодинамические конфигурации. Некоторые из них приведены на рис. 3.13.

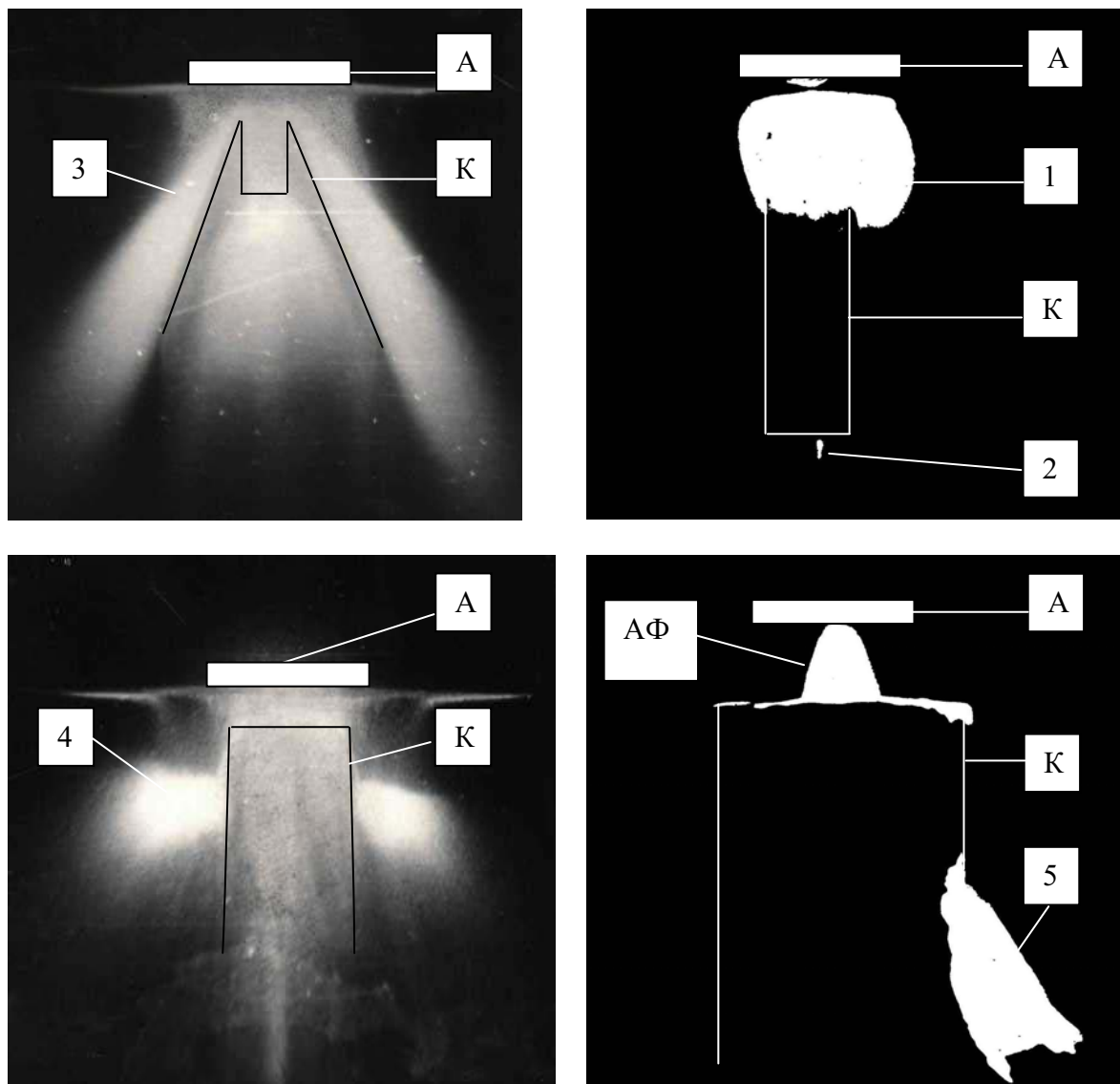
Конструкция полого цилиндрического катода представлена на рис. 3.14. Принцип работы устройства заключается в следующем.

Полый цилиндрический взрывоэмиссионный катод позволяет сфокусировать электронный пучок на поверхности анализируемой пробы, помещенной в анодный узел, в пятно диаметром  $\sim 1$  мм и сформировать эрозионную плазменную струю из исследуемого вещества, расширяющуюся в полость цилиндрического катода.

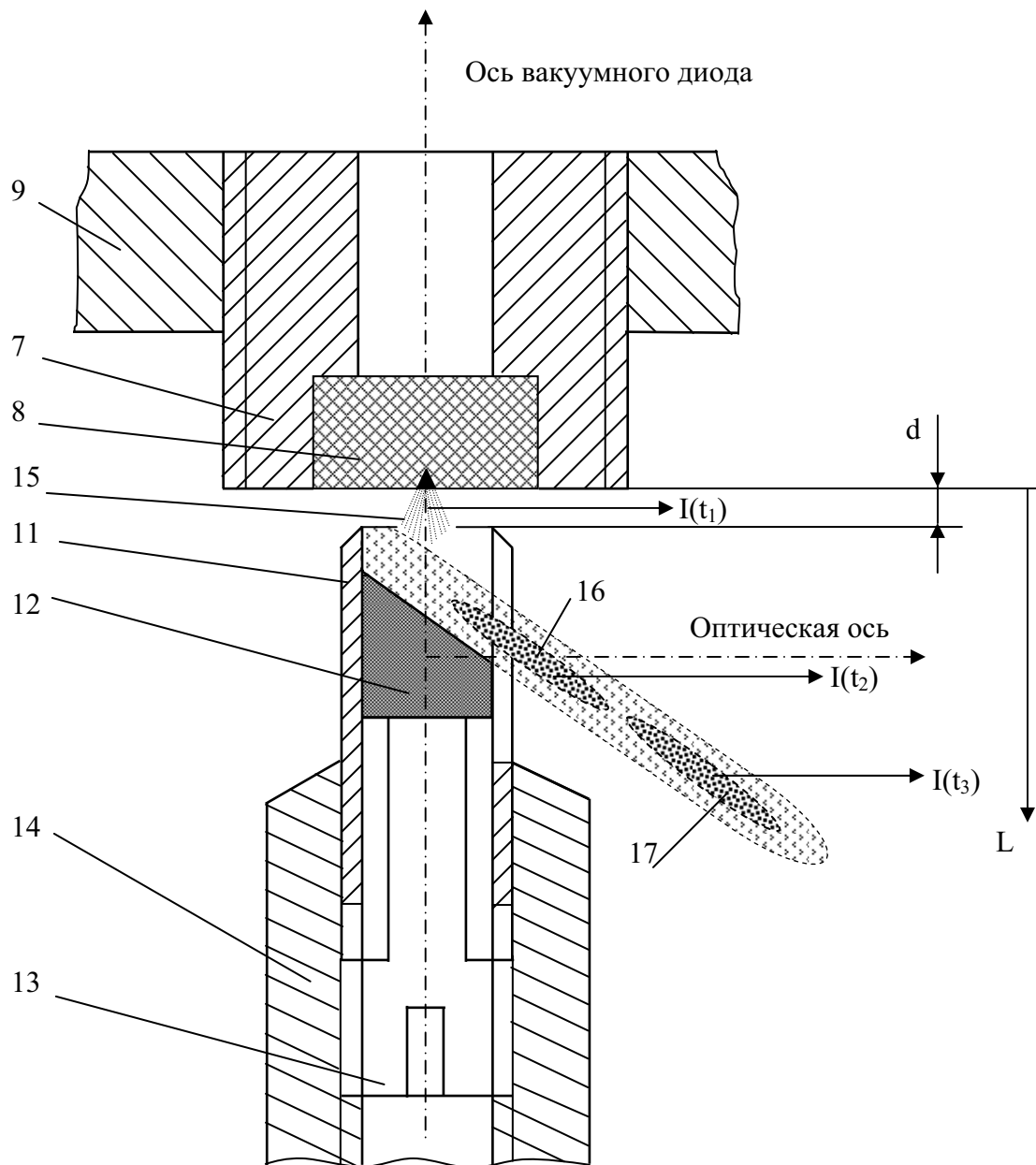
Выполнение катода ИЭУ в виде ударной трубы с соплом позволяет затормозить сверхзвуковую плазменную струю и трансформировать ее кинетическую энергию в энергию ударно-сжатой плазмы.

Изменяя угол наклона преграды (плоскости поверхности дна катода) относительно оси вакуумного диода можно получать плазменные излучающие конфигурации различной формы и располагать их под различными углами к оси наблюдения. В результате проведенных исследований установлено, что при уменьшении расстояния  $L$  от поверхности испаряемой пробы до преграды, интенсивность излучения вблизи преграды начинает резко возрастать и при достижении некоторого порогового значения  $L_{пор}$  увеличивается  $\sim 10^2$  раз по сравнению со свободным

разлетом АФ. В результате этого становится возможной регистрация спектра излучения плазмы из ударно-сжатой зоны и прилегающих к ней областей на чувствительную фотопленку РФ-3 за один (или несколько) импульсов возбуждения пробы.



*Рис. 3.13. Фотографии плазодинамических излучающих конфигураций, формируемых с помощью катодов различной формы: 1–5 – аналитическая плазма; А – анод; К – катод; АФ – анодный факел*



*Рис. 3.14. Конструкция катодного и анодного узлов вакуумного диода электронного ускорителя, эволюция газодинамической структуры анодного факела и схема регистрации спектра плазменной струи, образующейся вблизи преграды*

На рис. 3.15, 3.16 приведены фрагменты спектров излучения АФ различных материалов, полученных при резкой проекции среза щелевого сопла на входную щель спектрографа ИСП-30.

Из представленных фрагментов спектрограмм следует, что линейчатый спектр поглощения атомов, входящих в состав проб (абсорбци-



онный спектр), регистрируется на фоне интенсивного непрерывного излучения. Уточним, что в данном варианте метода атомно-абсорбционного анализа отсутствует внешний источник зондирования плазмы, который необходим в традиционной схеме проведения абсорбционных измерений. Его роль выполняет ударная волна (имеющая сплошной спектр излучения), которая формируется в момент удара сверхзвуковой плазменной струи о дно полого катода.

Приведенные спектры характерны для оптически плотной, неоднородной вдоль направления наблюдения плазмы, имеющей разделенные в пространстве горячую (ударно-сжатую зону) и более холодную зону, которая формируются при расширении АФ через щелевое сопло в полом цилиндрическом катоде.

Из приведенных спектрограмм следует, что спектроаналитические характеристики плазменной струи, истекающей из сопла, не являются однородными, а испытывают изменения вдоль направления ее распространения, причем полуширина и интенсивность различных линий поглощения изменяется с расстоянием индивидуально для каждой линии.

Это объясняется тем, что источником излучения является движущаяся под углом  $\sim 45^\circ$  к оси наблюдения плазменная струя, что позволяет получить пространственно-временную развертку абсорбционного спектра эрозионной плазмы на фотопленке, установленной за выходной щелью спектрографа без применения времяразрешенной спектроскопии.

Уменьшение угла наклона плазменной струи к оптической оси спектрографа приводит к ухудшению пространственно-временной селекции спектра АФ, а его увеличение (при изменении профиля преграды, к уменьшению к.п.д. преобразования кинетической энергии АФ в энергию излучения). Как правило, лучшие аналитические характеристики абсорбционных спектров достигаются на некотором расстоянии от среза сопла (0,5–1,0) мм по направлению истечения плазменной струи.

Так как аналитическая зона абсорбции расположена вблизи ударно-сжатой области плазмы, то зондирование атомных паров (непрерывным излучением из ударно-сжатой области) можно осуществлять в различных фазах разлета плазмы путем изменения расстояния от поверхности пробы до плоской преграды или изменением профиля преграды.

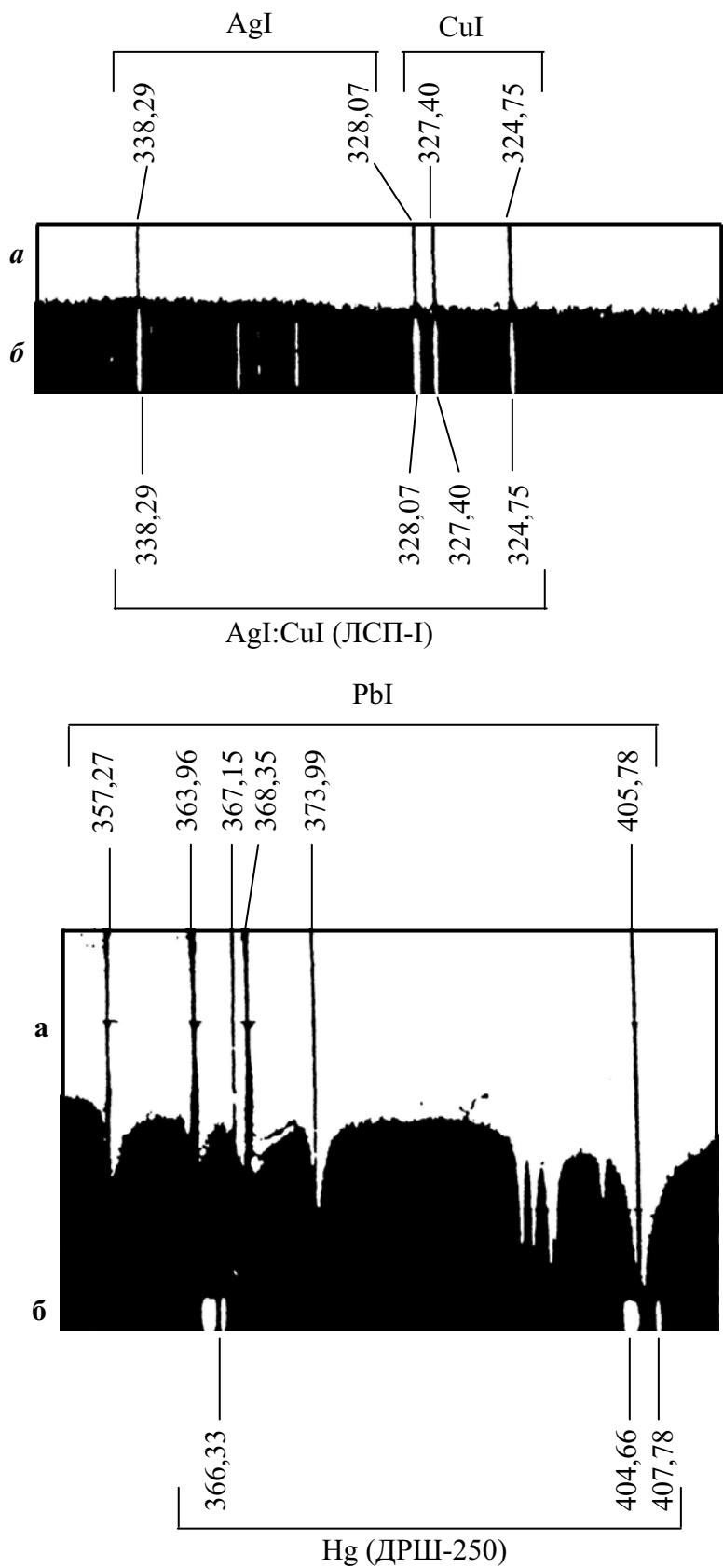


Рис. 3.15. Спектры поглощения эрозионной плазмы галенита (а) и испускания ламп ДРШ-250 и ЛСП-I (Ag) (б)

Начало зондирования определяется временем пролета плазменной струи до преграды и самосинхронизовано с моментом формирования слоя холодного атомного пара, прилегающего к ударно-сжатой зоне.

При увеличении расстояния от поверхности пробы до преграды увеличивается длительность зондирующего излучения и изменяются оптические характеристики слоя холодного атомного пара, что дает дополнительную возможность управлять параметрами излучающего и поглощающего плазменных слоев, а следовательно аналитическими характеристиками эрозионного факела.

На рис. 3.15 приведены фрагменты спектра поглощения эрозионной плазмы галенита (*a*, *б*) и (необходимые для расшифровки абсорбционных спектров) спектры испускания ламп ДРШ-250 и ЛСП-1 (*в*).

Видно, что абсорбционные спектры хорошего качества, линии получаются узкими с хорошим разрешением. Анализ спектрограмм показывает, что линии поглощения принадлежат в основном нейтральным и однократно ионизированным атомам с энергией возбуждения до 8 эВ. Например, CaI 422,67 (2,93); CaII 396,85 (3,12); 393,37 (3,15); CuI 327,4 (3,78); 324,75 (3,82); AgI 338,29 (3,66); 328,07 (3,78); PbI 405,78 (4,38); 373,99 (5,97); 368,35 (4,34); 357,27 (6,12); 283,31 (4,37); 282,32 (5,70); 280,2 нм (5,74 эВ).

Наличие нескольких линий поглощения одного элемента позволяет проводить корреляционный анализ по всем этим линиям, что увеличивает достоверность обнаружения и идентификацию элемента. Линии поглощения имеют небольшую полуширину, что позволяет разрешать линии поглощения с разницей в десятые доли нанометра, например, линии MnI (403,08; 403,31; 403,45 нм) в спектре анодного факела стали.

Исследование спектров излучения плазменных струй свинца, истекающих из полого катода, в заключительной фазе разлета показало, что по мере расширения струи происходит ее охлаждение. Плотность плазмы и ее скорость уменьшаются, в результате чего плазма просветляется и на расстоянии 3–5 мм от среза сопла формируется эмиссионный спектр пробы (рис. 3.16, *в*).

Таким образом, изменяя параметры электронного пучка, путем изменения амплитуды и формы импульса высокого напряжения, поступающего на катод ИЭУ, форму преграды и расстояние от поверхности испаряемой пробы до преграды, можно в широких пределах варьировать газодинамические параметры плазменной струи (давление, температуру, скорость), а следовательно оптические и спектроаналитические характеристики аналитической плазмы получать как атомно-абсорбционные, так и атомно-эмиссионные спектры исследуемых проб.

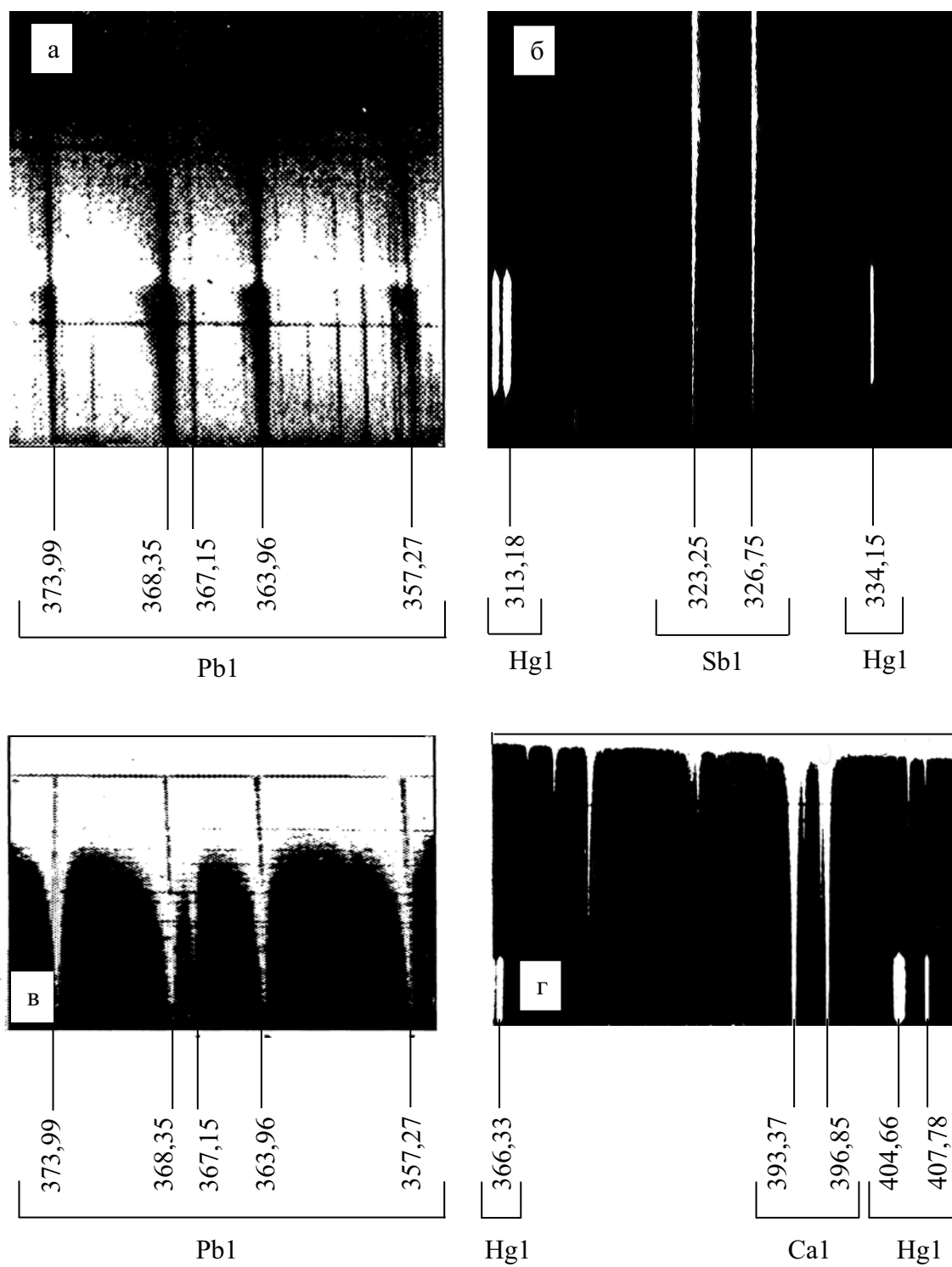
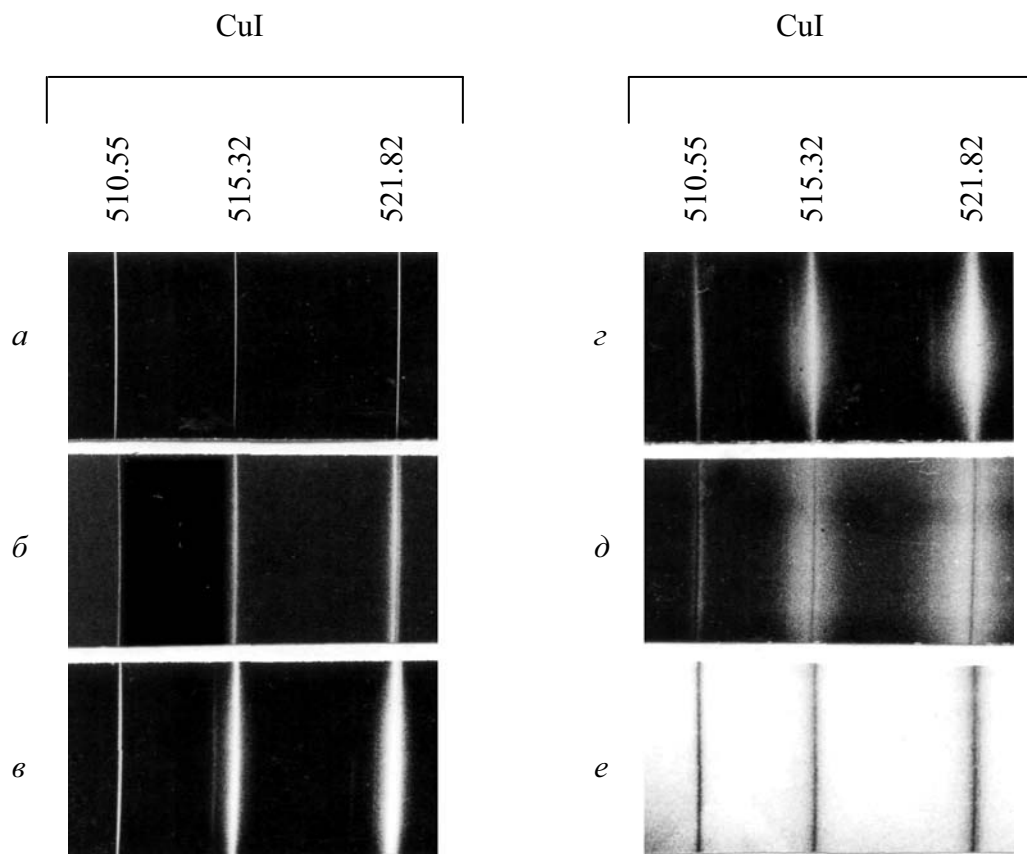


Рис. 3.16. Фрагменты спектра эрозионной плазмы свинца PbI (а, в) и антимонита ( $Sb_2S_3$ ) (б, г)

Вышесказанное подтверждает рис. 3.17, на котором приведены фрагменты спектра эрозионной плазмы меди, полученные в диоде ускорителя ГИН-600 (б–г) при последовательном увеличении оптической плотности плазмы в зоне зондирования и для сравнения эмиссионный спектр меди, полученный с помощью спектральной лампы ЛСП-1 (а).



*Рис. 3.17. Фрагмент спектра испускания лампы ЛСП-1 (Cu) (а) и спектры эрозионного факела меди при увеличении оптической плотности плазмы в аналитической зоне (б–е)*

Способ электронно-пучкового атомно-абсорбционного спектрального анализа элементного состава вещества обеспечивает по сравнению с лазерным атомно-абсорбционным спектральным анализом следующие преимущества.

1. Увеличение чувствительности более чем на порядок. Использование электронного пучка в качестве источника энергии для испарения пробы позволяет получить более высокую мгновенную плотность поглощающих паров за счет объемного характера испарения, уменьшения эффекта экранировки электронного пучка (по сравнению с экранировкой лазерного излучения) встречным потоком эрозионной плазмы и

сжатия плазмы вблизи преграды. Кроме того, увеличить чувствительность позволяет пространственно-временная селекция абсорбционного спектра плазменной струи.

2. Увеличение достоверности результатов анализа за счет:

а) уменьшения несоответствия концентраций отдельных компонентов сложной (с неоднородными оптическими характеристиками) пробы по отношению друг к другу в аналитической зоне и в исходном образце, т. к. на поглощение электронного пучка не влияют оптические свойства испаряемого образца;

б) возможности одновременной (или поочередной) регистрации как абсорбционного, так и эмиссионного спектра пробы.

3. Увеличение экономической эффективности. Низкая стоимость электронно-пучкового атомизатора, большой ресурс работы, высокий к.п.д. преобразования энергии электронного пучка в энергию оптического излучения аналитического плазменного факела, малые затраты на его эксплуатацию и обслуживание обеспечивают повышение экономичности способа.

4. Упрощение аппаратной реализации. Лазеры сложны в изготовлении и требуют более квалифицированного обслуживания, в то время как импульсный сильноточный ускоритель электронов можно изготовить в любой механической мастерской.

### **3.3. Принципиальная схема устройства, реализующего способ атомно-абсорбционного спектрального анализа**

Устройство, реализующее способ атомно-абсорбционного спектрального анализа, состоит (рис. 3.18. и 3.14) из вакуумной камеры 1, диафрагм 2, окон 3, линзы 4, спектрографа 5, генератора импульсных напряжений 6, который подключен к высоковольтному вакуумному диоду ускорителя, содержащему соосно расположенные анодный и катодный узлы, причем подвижный вдоль оси диода анод 7 имеет полость для заполнения исследуемым веществом 8 и соединен с заземленным корпусом ускорителя 9, а катодный узел отделен от корпуса проходным изолятором 10 и состоит из катода 11, выполненного в виде полого цилиндра с острой торцевой кромкой и щелью вдоль его образующей, подвижного дна 12, плоскость поверхности которого составляет угол  $45^\circ$  с осью цилиндра, винта 13 и катододержателя 14. Торцевая поверхность цилиндра является эмиттером электронов, а внутренняя поверхность со щелью и дном выполняет роль ударной трубы с соплом и служит для преобразования кинетической энергии сверхзвукового анодного факела из исследуемого вещества во внутреннюю энергию ударно-сжатой плазмы и формирования плазменной струи с изменяющимися вдоль ее оси спектроскопическими характеристиками.

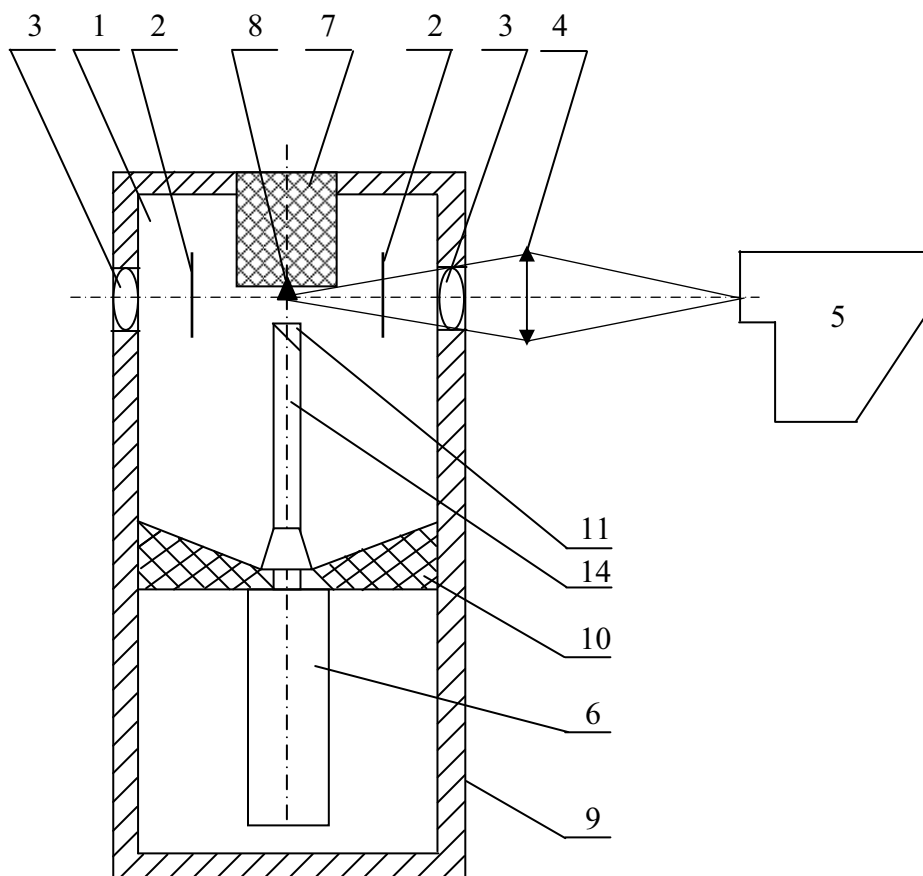


Рис. 3.18. Устройство для атомного спектрального анализа

*Устройство работает следующим образом.*

По результатам предварительных экспериментов, проведенных на контрольных образцах, определяют оптимальные параметры электронного пучка (максимальную энергию электронов в энергетическом спектре пучка, энергию импульса, длительность импульса тока), параметры его фокусировки  $R$  и  $d$ , а также расстояние  $L$  от поверхности испаряемой пробы до дна полого катода путем вращения анода 7 и винта 13 по соответствующим винтовым резьбам (рис. 3.14).

С помощью генератора импульсных напряжений 6 формируют отрицательный импульс высокого напряжения, который поступает на катод вакуумного диода 11. При достижении критической напряженности электрического поля происходит взрыв микроострий на катоде в результате чего с острой торцевой кромки цилиндра эмитируется электронный пучок. В результате филаментации электронного пучка происходит его фокусировка на анод в месте пересечения его поверхности с осью цилиндрического полого катода, где установлено исследуемое вещество 8. За время ( $10^{-12}$ – $10^{-11}$  с) поглощенная энергия передается веществу вследствие неупругих столкновений электронов с ионами.

В поверхностном слое испаряемого вещества (глубина которого определяется его плотностью и энергетическим спектром электронного пучка) начинает действовать мощный тепловой источник, который нагревает его до температуры испарения. Происходит тепловой взрыв вещества, в результате чего генерируется анодный факел 15, расширяющийся со сверхзвуковой скоростью  $\sim(5-9)\cdot 10^5$  см/с в вакуум по направлению к катоду. Анодный факел 15 инжектируется в полость катода 11 и сталкивается с его стенками и дном 12. При этом формируется ударная волна, в результате чего направленная кинетическая энергия АФ трансформируется во внутреннюю энергию ударно-сжатой плазмы.

Это приводит к повышению температуры, давления, дополнительной атомизации анодного факела и росту интенсивности его свечения. При выбросе анодного факела из полого цилиндра через щелевое сопло, под углом  $45^\circ$  к оптической оси спектрографа, формируется плазменная струя с изменяющимися вдоль ее оси спектроскопическими характеристиками. При этом образуются две области интенсивного излучения (аналитические зоны), разделенные в пространстве и во времени.

Первая из них, оптически плотная (зона абсорбции) 16 расположенная вблизи среза сопла, имеет самообращенный спектр (линии поглощения на фоне непрерывного спектра излучения).

Вторая, оптически прозрачная (зона эмиссии) 17 формируется на некотором расстоянии от первой. Изображение плазменной струи, включающее аналитические зоны 16 и 17, проецируют с помощью линзы 4 на входную щель спектрографа, регистрируют спектры абсорбции (эмиссии) на фотопленке. Оценку состава исследуемого вещества проводят путем сравнения полученного спектра абсорбции со спектрами предварительно снятых эталонов.

**Пример.** Источником электронного пучка служил ИЭУ с энергией в импульсе 12 Дж, длительностью импульса тока на полувысоте 25 нс и средней энергией электронов в энергетическом спектре пучка 300 кэВ. Анализируемый образец висмута марки ТУ 6-09-3616-87 изготавливался в виде пластины (площадь  $\sim 1$  см<sup>2</sup>, толщина  $\sim 3$  мм) и устанавливался в полость анода так, чтобы испаряемая поверхность пробы составляла единое целое с поверхностью анода. Конструкционный материал катода – сталь, анода – графит. С целью выбора оптимальных условий получения спектров поглощения предварительно исследовались зависимости интенсивности сплошного спектра и интенсивности линий поглощения от условий возбуждения пробы.

По результатам предварительных экспериментов определяют и устанавливают радиус катода  $R = 2,5$  мм, величину межэлектродного зазора  $d = 2,5$  мм, расстояние  $L = 3,5$  мм от поверхности пробы до дна полого катода, угол между оптической осью спектрографа и осью плазменной струи  $\alpha = 45^\circ$ , который задается соответствующим профилем преграды, тормозящей анодный факел.



После установки катода и исследуемой пробы экспериментальная камера, совмещенная с вакуумным диодом ускорителя, откачивалась до давления  $10^{-3}$  Тор. Затем проба возбуждалась сфокусированным электронным пучком. Увеличенное в два раза изображение плазменной струи, истекающей через щелевое сопло в цилиндрическом катоде, фокусировалось с помощью кварцевой линзы (диаметр 4 см, фокусное расстояние 14 см) на входную щель спектрографа ИСП-30 (ширина щели  $\sim 30$  мкм).

Разрешенный в пространстве и проинтегрированный за вспышку спектр поглощения исследуемого вещества, наблюдаемый на фоне сплошного спектра излучения ударно-сжатой зоны, регистрировался на фотопленку РФ-3. Необходимая экспозиция набиралась за 1...5 импульсов возбуждения пробы. Абсорбционные спектры записывались на микрофотометре МФ-2 с выходом на самопишущий прибор ЛКС4-003. Предварительно выбиралась область спектрограммы, где интенсивность идентифицируемых линий поглощения была максимальной.

Определения проводились в спектральном диапазоне чувствительности фотопленки 280–650 нм. Для расшифровки спектрограмм использовались таблицы спектральных линий и спектры излучения металлов, которые получали с помощью спектральных ламп типа ЛСП-1. В табл. 3.2 приведены результаты определения. Из приведенных данных следует, что при концентрации меди  $10^{-2}$  % оптическая плотность в максимуме линии CuI 324,75 нм составила  $\sim 0,5$ , что свидетельствует о хорошей концентрационной чувствительности для этой линии.

Таблица 3.2

*Линии поглощения элементов, обнаруженных в висмуте марки  
ТУ 6-09-3616-87*

Элемент	Длина волны, нм	Массовая доля,	Оптическая плотность
Висмут	472,28	97,5	0,70
	472,24		
	472,22		
	412,181		0,39
	412,15		
	359,61		
	351,09		
339,72	0,30		

Продолжение табл. 3.2

Элемент	Длина волны, нм	Массовая доля,	Оптическая плотность
Свинец	405,78	2,0	0,46
	373,99		0,15
	368,35		0,24
	363,96		0,19
	357,27		0,10
Серебро	338,29	0,4	0,24
	328,07		0,37
Медь	327,40	0,001	0,20
	324,75		0,54

### Контрольные вопросы

1. Объясните устройство и принцип работы импульсного электронного ускорителя на основе взрывной электронной эмиссии.
2. Дайте определение взрывной электронной эмиссии.
3. Что такое вакуумный диод, из каких частей он состоит?
4. Приведите параметры электронных пучков, формируемых в вакуумных диодах сильноточных электронных ускорителей.
5. Перечислите основные физические процессы, которые развиваются в вакуумном диоде при поступлении на катод высоковольтного импульса напряжения.
6. Каковы причины образования и свойства катодной плазмы?
7. Перечислите физические причины, приводящие к формированию анодного факела.
8. В чем заключается механизм фокусировки электронных пучков в вакуумных диодах сильноточных ускорителей электронов?
9. Какие физические явления развиваются при ударном взаимодействии высокоскоростных плазменных потоков, формируемых мощным электронным пучком, с твердыми преградами.
10. В чем заключается способ атомно-абсорбционного анализа с испарением пробы импульсным электронным пучком?
11. Опишите конструкцию устройства, реализующего способ электронно-пучкового атомного спектрального анализа. Какую роль выполняет катод вакуумного диода в этом устройстве.
12. Как изменяются оптические и спектроаналитические характеристики эрозивной плазмы на поздних стадиях ее разлета.

13. Перечислите основные достоинства электронно-пучкового метода атомного спектрального анализа по сравнению с лазерным.

### **Заключение**

Импульсные электронные пучки являются уникальным видом физического поля и позволяют реализовать различные виды контроля материалов: оптический, электрический, механический, тепловой и радиационный. В основу каждого вида контроля положены физические процессы, возникающие при взаимодействии электронного пучка с объектом контроля. Основным преимуществом электронных пучков генерируемых в диодах импульсных электронных ускорителей является их мощность, что позволяет варьировать плотность энерговыделения в контролируемом объекте в широких пределах, инициировать различные физические процессы и таким образом реализовать как неразрушающие, так и разрушающие методы контроля. Воздействие мощного электронного пучка на твердое тело эквивалентно одновременному приложению различного рода динамических нагрузок: тепловой, механической, электрической, оптической, радиационной и др.

Регистрация отклика материала на такое воздействие позволяет получить всесторонние сведения о физических и химических свойствах контролируемого объекта. С помощью интенсивных электронных пучков можно не только контролировать качество материала, но и проводить испытания на надежность (деградационную стойкость) с различным режимом жесткости, путем постепенного увеличения мощности электронного пучка и дозы облучения.

Некоторые из методов контроля (ударно-волновой, атомно-спектральный) могут быть реализованы только с помощью сильноточных электронных пучков мощность которых превышает  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>.

Полученные к настоящему времени экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности применения мощных импульсных пучков электронов в аналитической атомной спектроскопии.

В 2000 г. получен патент на один из вариантов метода: способ атомно-абсорбционного спектрального анализа элементного состава вещества с фотографической регистрацией спектра.

Одно из направлений дальнейшего развития метода – использование фотоэлектрической регистрации атомных эмиссионных спектров. Преимуществом этого варианта является возможность осуществления пространственно-временной селекции линейчатого и сплошного спектров аналитической плазмы, более высокая чувствительность и экспрессность.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайдель А.Н., Прокофьев В.Е., Райский С.М. и др. Таблицы спектральных линий. – М.: Наука, 1977. – 782 с.
2. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа. – М.: МГУ, 1990. – 213 с.
3. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 375 с.
4. Тарасевич Н.И., Семененко К.А., Хлыстова А.Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. – М.: МГУ, 1973. – 275 с.
5. Бабушкин А.А., Левшин В.Л. Методы спектрального анализа. – М.: МГУ, 1962. – 509 с.
6. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. Ч.1 М.: Мир, 1982. – 286 с.
7. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Наука, 1966. – 392 с.
8. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. – 144 с.
9. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. – М.: Химия, 1982. – 223 с.
10. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме. – Новосибирск: Наука, 1984. – 256 с.
11. Месяц Г.А., Бугаев С.П., Проскуровский Д.И. Катодный и анодный факелы при импульсном разряде в вакууме в наносекундном диапазоне // ДАН СССР. 1969. Т. 186, № 5. С.1067–1069.
12. Бакшт Р.Б., Ратахин Н.А., Кабламбаев В.А. Скорость анодного пара при импульсном вакуумном пробое // ЖТФ. 1982. Т. 52, № 9.– С. 1778–1782.
13. Бакшт Р.Б., Ратахин Н.А., Тимофеев М.Н. Исследование прианодной плазмы, возникающей в сильноточном диоде // Письма в ЖТФ. 1975. Т.1, № 20. – С. 922–926.
14. Тарумов Э.Э. Получение и фокусировка сильноточных релятивистских электронных пучков в диодах // Генерация и фокусировка сильноточных релятивистских электронных пучков / под ред. Л.И. Рудакова. М., 1990. С. 122–181.
15. Рухадзе А.А., Богданкевич Л.С., Росинский С.Е. Рухлин В.Г. Физика сильноточных релятивистских пучков. – М.: Атомиздат, 1980. – 168 с.
16. Брейзман Б.Р., Рютов Д.Д. К теории фокусировки релятивистского электронного пучка в диоде // ДАН СССР. 1975. Т. 225, № 6. – С. 1308–1311.

17. Королев В.Д. Ликсонов В.Д., Лукин А.А. и др. Исследование формирования и динамики плазмы в сильноточном диоде // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10, вып. 1. – С. 8–12.
18. Ликсонов В.Д., Сидоров Ю.Л., Смирнов В.П. Генерация и фокусировка сильноточного электронного пучка в низкоимпедансном диоде // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т.19, вып. 8. – С. 516–520.
19. Ионас Дж. Успехи физических наук. 1981, Т. 133, вып. 1. – 159 с.
20. Goldstein S.A., Davidson R.C., Siambis J.G., Roswell L. Focused-Flow Model of Relativistic Diodes // Phys. Rev. Lett. 1974. v. 33, № 25 P. 1471–1474.
21. Миллер Р.Б. Введение в физику сильноточных пучков заряженных частиц: пер.с англ. / под ред. А.А. Коломенского – М.: Мир, 1984. – 432 с.
22. Бабыкин В.М., Рудаков Л.И., Скорюпин В.А. и др. Инерционный термоядерный синтез на основе сильноточных генераторов РЭП // Физика плазмы. 1982. Т. 8, вып. 5. – С. 901–914.
23. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника. М.: Наука, 2005 г.
24. Пат. 2157988 Россия. МКИ G01N 21/62. Способ атомного спектрального анализа элементного состава вещества и устройство для его осуществления / В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, В.И. Олешко. Заявлено 15.06.1998; опубл. 20.10.2000, Бюл. № 29. – 20 с.: 15 ил.
25. Афанасьев Ю.А., Крохин О.Н. Физика высоких плотностей энергии / под ред. П. Кольдирола и И. Кнорфеля: пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 320 с.
26. Абрамян Е.А., Альтеркоп Б.А., Кулешов Г.Д. Интенсивные электронные пучки.– М.: Энергоатомиздат, 1984. – 232 с.
27. Аналитическая лазерная спектроскопия: пер. с англ. / под ред. Н. Оменетто. – М.: Мир, 1982. – 606 с.
28. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.
29. Менке Г., Менке Л. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ: пер. с нем. – М.: Мир, 1968. – 250 с.
30. Плазменные ускорители и ионные инжекторы. / под ред. Н.П. Козлова и А.И. Морозова. – М.: Наука, 1984. – 272 с.

Учебное издание

ОЛЕШКО Владимир Иванович

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ

Учебное пособие

Научный редактор  
доктор физ.-мат. наук,  
профессор

*В.М. Лисицын*

Редактор

*С.П. Барей*

Верстка

*Д.В. Сотникова*

Дизайн обложки

*О.Ю. Аршинова  
О.А. Дмитриев*

Подписано к печати 01.12.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».


Печать RISO. Усл.печ.л. 5,58. Уч.-изд.л. 5,05.

Заказ 824. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.