

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Я. ВЯТСКИН и И. М. НАГИБИНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ШИРИНЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ
В ДУГОВОМ ИСТОЧНИКЕ СВЕТА**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 IV 1954)

1. Современные методы количественного спектрального анализа основываются на эмпирической зависимости интенсивности спектральных линий в газовом облаке источника света от концентрации примеси в исследуемой пробе. Эта зависимость определяется формулой Ломакина

$$I = aC^b, \quad (1)$$

где I — интенсивность линии; C — концентрация примеси; a и b — коэффициенты, природа которых до конца еще не выяснена и значения которых зависят от многих и не всегда постоянных во времени факторов.

Применяемые методы эмиссионного спектрального анализа обладают рядом недостатков. Обратим внимание на некоторые из них: при проведении анализа необходимо всегда иметь эталоны, сложные в изготовлении и дорогостоящие; большие затруднения в проведении анализа создает присутствие в исследуемом веществе «третьих» составляющих, которые часто меняют вид градуировочного графика. Эти недостатки ограничивают возможность точных количественных определений. Естественна мысль об исследовании новых закономерностей, которые позволили бы в некоторой мере решить задачи, стоящие перед практической спектроскопией.

В связи с этим, как нам кажется, имеет серьезный физический и практический интерес исследование контуров спектральных линий в плазме дугового и искрового разрядов в зависимости от концентрации исследуемого вещества. Этот вопрос до сих пор изучен недостаточно.

В теоретическом исследовании С. Л. Мандельштама ⁽¹⁾, в работах Н. Н. Соболева, Э. М. Межеричер и Г. М. Родина ⁽²⁾, Кована и Дика ⁽³⁾ внимание уделялось преимущественно исследованию и теоретическому анализу «кривой роста», хотя изучалась также и ширина линии ^(2, 3), в частности, в пламени ⁽²⁾.

2. В данной работе экспериментально изучалась ширина спектральных линий в дуговом разряде переменного тока в зависимости от концентрации примеси. Насколько нам известно, такие исследования применительно к техническим источникам света не проводились.

Естественно исходить из предположения, что в расширении спектральных линий серьезную роль играют процессы столкновений возбужденных атомов (или ионов) с атомами и электронами в разрядной области дуги. Имеющиеся опытные данные ⁽⁴⁾ говорят о том, что сечения для столкновений с однородными атомами значительно больше сечений столкновений с чужими атомами (возможность «резонансной

связи»). Происходящие в разряде столкновения могут быть как тушащими, так и не тушащими.

Как следует из общих теоретических соображений, расширение спектральных линий, обусловленное столкновениями, должно линейно зависеть от сечения столкновений возбужденных атомов (или ионов) с однородными невозбужденными атомами, а следовательно, должно быть пропорционально концентрации атомов в облаке источника света.

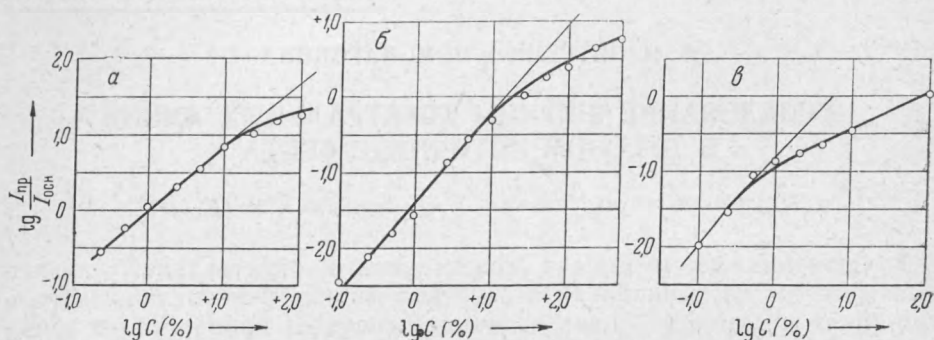


Рис. 1. Градуировочные графики для аналитических пар линий. а — $\lg \frac{I_{\text{Mn}}}{I_{\text{Cu}}}$, Мп 2949 Å — Cu 2961 Å; б — $\lg \frac{I_{\text{Pb}}}{I_{\text{Cu}}}$, Pb 2873 Å — Cu 2961 Å; в — $\lg \frac{I_{\text{Cd}}}{I_{\text{Zn}}}$, Cd 3261 Å — Zn 3075 Å

Как на основе классической, так и квантово-механической теории расширения спектральной линии ширина линии γ , обусловленная столкновениями, связана с сечением Q соотношением:

$$\frac{\gamma}{\bar{v}} = Q = Q'N; \quad (2)$$

здесь N — концентрация невозбужденных атомов примеси; $\bar{v}$ — средняя скорость движущегося и испытывающего столкновения возбужденного атома (или иона); Q' характеризует вероятность столкновения.

Таким образом

$$\gamma = AN; \quad A = \bar{v}Q' *. \quad (3)$$

Расширение линии, вызванное столкновениями с электронами, также линейно зависело бы от N в том случае, если электроны возникают в результате ионизации атомов примеси в дуге. Выяснение удельного веса каждого из видов расширения возможно, естественно, лишь опытным путем.

3. Работа выполнена при помощи спектрографа ИСП-22 и эталонов Фабри ИТ-17 и ИЗА-9. В качестве исследуемых линий были выбраны линии Мп II 2949 Å ($a^5S - z^5P^o$); Pb I 2873 Å ($7P_{1/2} - 9D_{1/2}$); Cd I 3261 Å ($6^3P_1 - 5^1S_0$). Построены градуировочные графики зависимости интенсивности указанных спектральных линий от концентрации примеси.

Введение исследуемого вещества в разряд было осуществлено путем нанесения эталона-раствора на поверхность графитового электрода, покрытого тонким слоем полистирола с последующим высушиванием. Эта методика, как выяснено нами, исключает взаимодей-

* Заметим, что опытные данные, относящиеся к газовому разряду, говорят о наличии зависимости $\gamma \sim N$, хотя в отдельных случаях наблюдались зависимости вида $\gamma \sim \sqrt{N}$.

ствие исследуемого вещества с углем и дает правильные значения интенсивности. Время экспозиции определялось полным выгоранием исследуемого вещества. Фотографирование велось при такой ширине входной щели спектрального аппарата, которая соответствует полной интенсивности спектральной линии. Эталонные растворы готовились из солей соответствующих металлов, растворимых в воде. Концентрации рассчитывались по отношению к весовому количеству внутреннего стандарта. Предварительными специальными опытами было установлено, что существует линейная связь между концентрацией вещества в твердой пробе и концентрацией атомов в газовом облаке.

Условия опыта: возбуждение спектра от генератора ДГ-1; сила тока 3а; ширина щели 0,04 мм; экспозиция разная для разных линий и разных концентраций, менялась в пределах от 1 до 10 мин.

Полученные градуировочные графики приведены на рис. 1 (а, б и в). Здесь по оси абсцисс отложены логарифмы концентрации примеси в процентах $\lg C$, а по оси ординат — логарифмы отношений интенсивностей линии примеси и линии основы $\lg \frac{I_{np}}{I_{осн}}$.

Графики показывают, что $\lg \frac{I_{np}}{I_{осн}}$ пропорционально $\lg C$ в пределах концентраций: от 0,01 до 10% для Мп, от 0,1 до 10% для Рb и от 0,1 до 1% для Сd. При дальнейшем увеличении концентраций начинается «загиб» прямой.

Далее измерялась ширина исследуемых спектральных линий при различных значениях концентрации примеси. Для этой цели использовались эталоны ИТ-17 и ИЗА-9 в сочетании со спектрографом ИСП-22. Спектр возбуждался генератором ПС-39. Сила тока 3а, ширина щели спектрографа 0,15 мм. Постоянная эталона 2 мм в случае Мп, 3 мм в случае Рb и Сd. Методика нанесения раствора в разряд та же. Фотографирование велось на пластинках для научных целей (тип II).

Полученные интерференционные кольца обрабатывались методом фотографического фотометрирования. Строились контуры и определялась ширина линии. На рис. 2 в качестве примера представлены контуры линии Рb 2873 Å при различных значениях концентраций свинца в растворе. В табл. 1 представлены измеренные ширины линий Мп II 2949 Å и Сd I 3261 Å. Здесь приведены значения, усредненные по 4—5 измерениям. Из табл. 1 и рис. 2 видно, что расширение исследуемых линий начинается примерно вблизи тех значений концентраций, которые отвечают отклонению градуировочного графика от прямой.

Рис. 3 иллюстрирует зависимость ширины γ рассматриваемых линий от концентрации в той области концентраций, где наблюдается

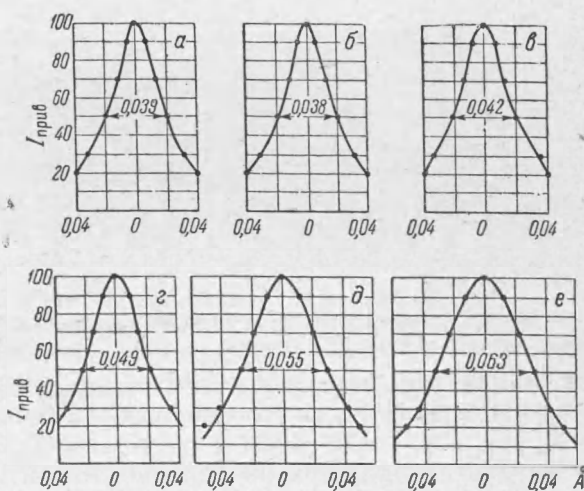


Рис. 2. Контуры линии Рb 2873 Å при различных концентрациях свинца в растворе. а — $C = 2,5\%$; б — $5,0\%$; в — 15% ; г — 25% ; д — 35% ; е — 50%

		Mn 2949 Å							
C, %	0,05	0,10	0,25	0,50	1,00	2,50	5,0	10,0	
Ширина в Å	0,052	0,050	0,049	0,050	0,050	0,050	0,054	0,052	
C, %	25,0	35,0	50,0	60,0	75,0	80,0	100,0		
Ширина в Å	0,059	0,069	0,072	0,075	0,080	0,085	0,094		
		Cd 3261 Å							
C, %	0,25	0,50	1,00	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0	
Ширина в Å	0,043	0,044	0,044	0,046	0,049	0,053	0,058	0,064	

расширение линий. Здесь по оси ординат отложена измеренная ширина спектральной линии, из которой вычиталась доплеровская ширина при учете инструментальной ширины. Допплеровская ширина была вычислена и оказалась равной 0,02 Å в случае Mn, 0,01 Å в случае Pb и 0,014 Å в случае Cd. Температура измерялась по интенсивности линий железа в угольной дуге и оказалась равной 5100°.

Как видно, для исследуемых линий действительно существует линейная зависимость вида (3) в интервале концентраций: от 10 до 100% для Mn, от 10 до 50% для Pb, от 1 до 20% для Cd. При больших концентрациях наблюдается самообращение.

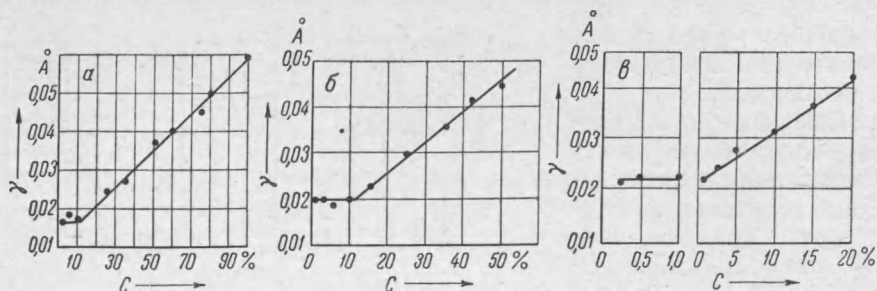


Рис. 3. Зависимость ширины линии от концентрации. а — Mn 2949 Å; б — Pb 2873 Å, в — Cd 3261 Å

4. Из полученных опытных данных вытекают следующие выводы:
а) Установлено, что ширина спектральных линий Mn II 2949 Å, Pb I 2873 Å и Cd I 3261 Å в дуговом источнике света в определенном диапазоне концентраций линейно зависит от концентрации атомов примеси в плазме дуги, что можно объяснить столкновением возбужденных атомов (или ионов).

б) Установлено, что расширение исследованных спектральных линий начинается приблизительно при концентрациях, отвечающих точке «загиба» градуировочного графика.

в) Можно полагать, что обнаруженная линейная зависимость ширины линии от концентрации примеси в дуговом разряде даст новый метод количественного спектрального анализа.

Автор выражает глубокую благодарность проф. В. К. Прокофьеву за ценные советы и внимание к работе.

Ленинградский институт
точной механики и оптики

Поступило
10 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Л. Мандельштам, Изв. АН СССР, сер. физ., 4, № 1, 150 (1940).
- ² Н. Н. Соколов, Э. М. Межеричер, Г. М. Родин, ЖЭТФ, 21, 350 (1951).
- ³ R. D. Cowan, C. H. Dieke, Rev. Mod. Phys., 20, 418 (1948). ⁴ Ф. А. Королев, Спектроскопия высокой разрешающей силы, 1953.