

ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВЕЩЕСТВЕ

В. Крутиков, д.т.н., Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии; А. Белоусов, ВНИИОФИ; В. Кошеров, А. Фрунзе ННТП "Термоконт"

С помощью оптической спектроскопии можно определить химический состав твердых веществ. Однако для выбора технологических способов обработки материала намного важнее определить в нем соотношение массовых долей химических включений. Предложена идея метода измерения массовых долей химических элементов с использованием спектров излучения в тлеющем разряде. Метод не требует предварительной калибровки оборудования по образцам с известными массовыми долями элементов.

Итак, использование тлеющего разряда для спектрального анализа по-прежнему остается весьма актуальным. Традиционно лампы с полым катодом (ЛПК) используются в качестве источников характеристического излучения аналитических линий. Линии в спектре тлеющего разряда создают условия для качественного и количественного определения химических элементов методом атомно-абсорбционного анализа. Плазма, возникающая в тлеющем разряде, является низкотемпературной. Благодаря этому в ней можно возбудить большое количество энергетических состояний, уровни которых характерны для каждого химического элемента.

При регистрации интегрального линейчатого спектра тлеющего разряда обычно используется оптико-электронный измерительный преобразователь (ОЭИП). В его состав входит дисперсионная система, разлагающая сигнал на составляющие в диапазоне чувствительности используемого ОЭИП. Дисперсионная система позволяет наблюдать суммарный (интегральный) сигнал в виде развертки по длине волны на приемной площадке ОЭИП. Функция интенсивности I этого сигнала зависит от времени. Представим ее в виде $I = f(t)$ или $I = f(\lambda)$, что – то же самое. Интенсивность I пропорциональна общему числу фото-

тонов $\sum N$, чья энергия составляет спектр излучения тлеющего разряда, возникающего в ЛПК.

Спектр тлеющего разряда образуют спектральные линии, относящиеся к процессу рекомбинации. Процесс сопровождается излучением фотонов возбужденными атомами и ионами инертного газа и материала катода. Возбужденные атомы и ионы инертного газа, заполняющего трубку ЛПК, определяют собственно сам тлеющий разряд, который выносит в межэлектродный промежуток возбужденные атомы и ионы материала катода. Общее число фотонов $\sum N$ определяется, как

$$\sum N = N_{ig} + N_x + \dots + N_n,$$

где N_{ig} – число фотонов, возникших в результате рекомбинации возбужденных атомов и ионов инертного газа; N_x, \dots, N_n – число фотонов, возникших в результате рекомбинации возбужденных атомов и ионов элементов материала катода.

Чтобы выделить полезную составляющую, связанную с рекомбинацией только возбужденных атомов и ионов материала катода, из суммарного спектра вычитается спектр излучения инертного газа:

$$N_x + \dots + N_n = \sum N - N_{ig}.$$

Доля сигнала конкретного химического элемента с обозначением X в общем сигнале будет составлять

$$U_x = N_x / (\sum N - N_{ig}).$$

Процесс рекомбинации в тлеющем разряде может быть стационарным и не стационарным. Для стационарного процесса рекомбинации количество фотонов с энергией, соответствующей конкретной спектральной линии, можно считать постоянным.

Таким образом, равновесные концентрации центров рекомбинации с большой долей вероятности можно считать постоянными за все время наблюдения Δt . Это позволяет предположить, что доля сигнала, сформированного на ОЭИП всеми спектральными линиями определяемого элемента материала катода за все время наблюдения, будет пропорциональна доле атомов этого элемента в материале катода. Соответственно надо учесть коэффициент катодного распыления при заданных параметрах возбуждения в тлеющем разряде.

Важной задачей при реализации предлагаемого метода является идентификация линий спектра, т.е. определение их принадлежности к спектру определяемого элемента. Использовать для этих целей табличные данные, опубликованные в справочной литературе, например [1],

надо с осторожностью, так как приведенные в них значения получены при различных условиях возбуждения (дуга, искра, ВЧ-разряд и т.п.).

При измерении массовой доли элементов в твердых веществах с использованием спектров излучения в тлеющем разряде необходимо добиться минимальной неопределенности. Для этого надо учесть все спектральные линии определяемого элемента, различаемые ОЭИП. Поскольку количество спектральных линий некоторых элементов достигает нескольких тысяч, задача интегрирования такого спектра представляется не тривиальной. Но при современном уровне вычислительной техники ее можно решить.

Отметим известный факт – уровень уширения спектральных линий излучательных приборов на основе тлеющего разряда минимален. Исследования [2, 3] показали, что основной вклад в уширение спектральных линий в лампах с полым катодом вносит эффект Доплера. В этом

случае он возникает из-за теплового движения атомов и ионов. Как показано, например в [4], распределение спектральной плотности мощности по частотам в уширенной линии определяется соотношением:

$$P_v(v - v_0) = P_v(v_0) \cdot e^{-\frac{(v-v_0)^2 \cdot c^2}{v_0^2 \cdot V_{\text{вер}}^2}}, \quad (1)$$

где наиболее вероятная скорость частиц $V_{\text{вер}}$ определяется как

$$V_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{M}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}. \quad (2)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, T – температура, k – константа Больцмана, μ – атомный вес частиц, v_0 – центральная частота спектральной линии, c – скорость света.

Обозначим

$$\Delta v_c = v_0 \frac{V_{\text{вер}}}{c}. \quad (3)$$

Тогда (1) можно записать в виде:

$$P_v(v - v_0) = P_v(v_0) e^{-(v-v_0)^2 / \Delta v_c^2}. \quad (4)$$

Соотношение (4) можно также записать с использованием функции $S_D(v)$:

$$S_D(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot \Delta v_c} e^{-(v-v_0)^2 / \Delta v_c^2}, \quad (5)$$

При этом, особенностью функции $S_D(v)$ является то, что

$$\int_0^{\infty} S(v) dv = 1. \quad (6)$$

Перепиывая (4) с учетом (5), получаем:

$$P_v(v - v_0) = P(v_0) \sqrt{\pi} \Delta v_c \cdot S_D(v). \quad (7)$$

Интегрируя (7) по частоте, получаем с учетом (6):

$$\int P_v(v - v_0) dv = P(v_0) \sqrt{\pi} \Delta v_c. \quad (8)$$

Поскольку энергия фотона равна $h\nu_0$, то количество фотонов $N(v_0)$, сформировавших рассматриваемую спектральную линию с частотой ν_0 , может быть определено делением (8) на $h\nu_0$ с учетом выражений (3) и (2):

$$\begin{aligned} N(v_0) &= P_v(v_0) \sqrt{\pi} \Delta v_c / h\nu_0 = \\ &= P_v(v_0) \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \frac{1}{hc}. \end{aligned}$$

Учтем, что в химический состав полого катода входят несколько элементов. Один химический элемент "X" материала катода испускает столько фотонов, сколько определяет сумма всех фотонов, сформировавших все спектральные линии, присутствующие данному элементу в тлеющем разряде с конкретными характеристиками:

$$N_x = \sum N_x(v_i) = \frac{\sqrt{2\pi RT}}{hc} \cdot \frac{1}{\sqrt{\mu_x}} \sum P_x(v_i).$$

С учетом соответствующего коэффициента катодного распыления k_x можно перейти к количеству Z_x атомов элемента "X" в материале катода, возбуждаемого плазмой тлеющего разряда:

$$Z_x = N_x / k_x.$$

Общее число атомов всех элементов материала катода, участвующих в процессе катодного распыления в тлеющем разряде, равно сумме атомов отдельных элементов:

$$\sum Z_{el} = Z_x + \dots + Z_n.$$

Доля атомов искомого элемента "X" составит:

$$U_x = Z_x / \sum Z_{el} = \frac{1}{k_x \sqrt{\mu_x}} \sum P_x(v_i) \Big/ \left(\frac{1}{k_x \sqrt{\mu_x}} \sum P_x(v_i) + \dots + \frac{1}{k_n \sqrt{\mu_n}} \sum P_n(v_j) \right).$$

Переходя к массовым характеристикам, отмечаем, что масса элемента "X" определяется как

$$M_x = N_x \mu_x m,$$

где m – атомная единица массы. Расчетное значение массовой доли элемента "X" получается следующим образом:

$$U_x(\text{масс}) = \frac{\frac{\sqrt{\mu_x}}{k_x} \sum P_x(v_i)}{\frac{\sqrt{\mu_x}}{k_x} \sum P_x(v_i) + \dots + \frac{\sqrt{\mu_n}}{k_n} \sum P_n(v_j)}.$$

Аналогичным образом можно рассчитать массовые доли других элементов в составе материала катода ЛСП.

Таким образом, задача определения массовой доли элементов в материале катода сводится к измерению спектра тлеющего разряда, идентификации спектральных линий для присутствующих элементов и расчету по приведенным выше формулам.

Строго говоря, описанный метод измерения массовой доли элементов в твердых веществах с использованием спектров излучения в тлеющем разряде занимает промежуточное положение между абсолютными и относительными методами. С абсолютными методами его сближает то качество, что он не требует предварительной калибровки оборудования по образцам с известными массовыми долями материалов, измерения которых предстоит выполнять. К сожалению, в расчетные формулы метода,

помимо результатов измерений и фундаментальных констант, входят коэффициенты катодного распыления $k_x \dots k_n$. На сегодняшний момент их невозможно выразить через известные физические константы, и они должны быть определены экспериментально [5]. Указанные обстоятельства не позволяют приписать описанный метод к абсолютным. Но – по крайней мере до тех пор, пока не будет установлена теоретическая связь между коэффициентами $k_x \dots k_n$ и фундаментальными физическими константами.

В настоящей статье описана основная идея предлагаемого метода. Для практической его реализации с метрологически значимыми результатами необходимо учесть помимо доплеровского уширения спектральных линий вклад иных механизмов уширения [3], а также вклад тех фотонов, энергия которых находится вне спектрального диапазона чувствительности используемого ОЭИП.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зайдель А. и др.** Таблицы спектральных линий. – М.: Изд-во Наука, 1977.
2. **Жиглинский А., Кучинский В.** Реальный интерферометр Фабри-Перо. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1983.
3. **Ельяшевич М.** Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.
4. **Лебедева В.** Техника оптической спектроскопии. – М.: Изд-во Московского университета, 1977.
5. **Плешивцев Н.** Катодное распыление. – М.: Атомиздат, 1968.

ЛАЗЕРНЫЕ ДИОДЫ НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 1060 НМ

ФИАН анонсировал разработку мощных лазерных диодов, излучающих на длине волны $\lambda=1060$ нм. Важное преимущество лазерных диодов – это возможность плавной перестройки длины волны излучения для попадания в определенные полосы поглощения материалов. Такие подстройки достигаются простыми способами изменения температуры теплоотводящего

элемента и тока накачки. Новые устройства отличает высокая эффективность. Лазерные диоды имеют непрерывную мощность до 10 Вт при токе накачки 10 А.

Ожидается, что они будут наиболее перспективны, как имитаторы излучения мощных твердотельных лазеров диапазона 1047–1064 нм. Планируется предложить их для рынка ме-

дицинского оборудования. Работы ведутся также по повышению надежности мощных диодных лазеров за счет применения особых систем крепления (Submount) с высокой теплопроводностью (до 2000 Вт/мК) на основе искусственных алмазов, выращенных по технологии "plasma-CVD".

По материалам АНИ "ФИАН-информ"