

Академия наук  
СССР



Я. Д. Райхбаум

ФИЗИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ  
СПЕКТРАЛЬНОГО  
АНАЛИЗА

Издательство · Наука ·



Академия наук СССР  
Сибирское отделение  
Институт геохимии им. А.П. Виноградова

Я. Д. Райхбаум

548.42

ФИЗИЧЕСКИЕ  
ОСНОВЫ  
СПЕКТРАЛЬНОГО  
АНАЛИЗА

3105



Издательство  
"Наука"  
Москва  
1980

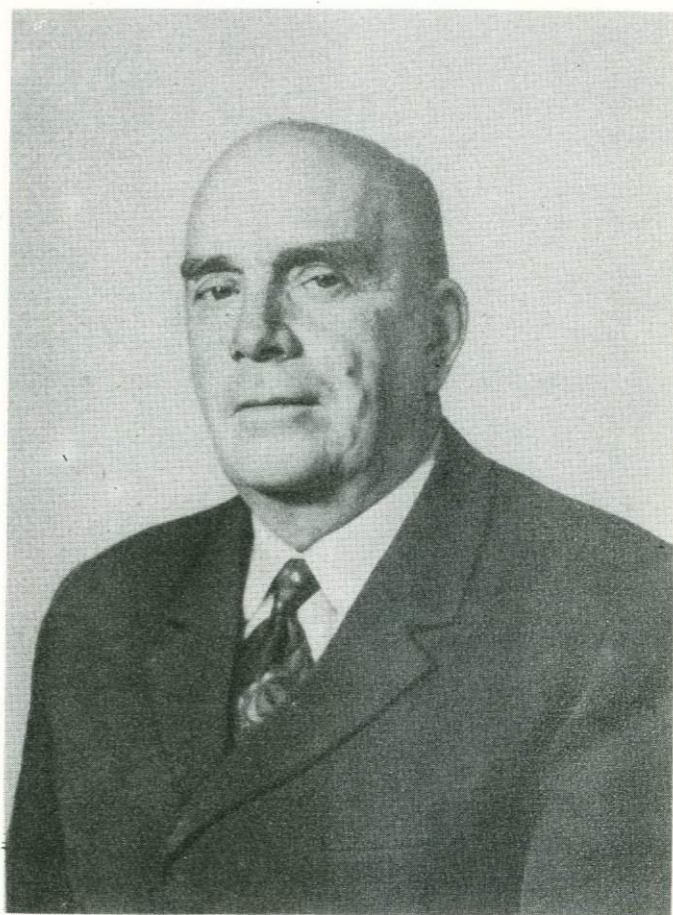


**Физические основы спектрального анализа.** Райхбаум Я.Д., М.: Наука, 1980.

В монографии рассматриваются вопросы теории эмиссионного оптического спектрального анализа. Основное внимание уделено процессам формирования аналитического сигнала: парообразованию вещества, переносу паров и возбуждению атомов, их физическому и математическому моделированию. Обсуждаются возможности применения методов кибернетики и теории информации для улучшения метрологических показателей спектроаналитических измерений.

Илл. 57. Табл. 41. Библ. 118 назв.

Ответственный редактор  
доктор химических наук  
С.В. ЛЮНЦИХ



## ПАМЯТИ Я.Д. РАЙХБАУМА

Монография "Физические основы спектрального анализа" — последняя из работ Якова Давыдовича Райхбаума, увидевшая свет, когда ее автора уже не было в живых.

Я.Д. Райхбаум родился 6 августа 1913 г. в Иркутске в семье преподавателя физики высших учебных заведений. В 1936 г. закончил физико-математический факультет Иркутского университета. Вся его научная и педагогическая деятельность была связана с Иркутском. С 1934 до 1967 г. он работал в Иркутском государственном научно-исследовательском институте редких металлов (Иргиредмет), где прошел путь от лаборанта до организатора и руководителя лаборатории физических методов анализа. За эти годы лаборатория превратилась в один из крупнейших исследовательских центров спектрального анализа минерального сырья.

Перейдя в 1967 г. в Институт геохимии СО АН СССР, Я.Д. Райхбаум становится одним из организаторов лаборатории физических методов анализа, а затем заведует лабораторией оптического спектрального анализа. Преподавательская деятельность Я.Д. Райхбаума в вузах Иркутска началась в 1936 г. и продолжалась до последних дней его жизни, которая скоростно оборвалась 20 марта 1979 г.

Уже одна из первых работ Я.Д. Райхбаума — "Количественное определение вольфрама в минеральных фракциях и минералах методом сравнения спектральных энергий" (1939) получила высокую оценку руководителя отечественной школы спектроскопии академика Г.С. Ландсберга. С этого времени работы талантливого исследователя были посвящены развитию теории и совершенствованию методов спектрального анализа горных пород, руд и продуктов их переработки.

Одним из основных направлений, развиваемых Я.Д. Райхбаумом, являлось изучение процессов массообмена в газовом разряде и влияния их на интенсивность линий в спектре разряда. Под руководством Я.Д. Райхбаума были разработаны спектроскопические методы исследования кинетики испарения вещества в дуговой плазме и переноса в ней паров. Эти методы позволили установить основные закономерности испарения частиц вещества в плазме, получить формулы для расчета скорости и времени испарения. Были проведены измерения коэффициентов диффузии паров различных металлов в дуговом разряде и плазменных струях. Важным результатом исследований явилось создание моделей переноса атомов в канале угольного электрода и в источниках возбуждения спектров

На основе изучения процессов в источниках возбуждения спектров Я.Д. Райхбаумом развита теория спектрального анализа и созданы новые способы анализа, в том числе сцинтилляционный, позволяющий существенно снизить пределы обнаружения элементов.

Научные интересы Я.Д. Райхбаума в последние годы были связаны с проблемой формирования аналитических сигналов при эмиссионном и атомно-абсорбционном спектральном анализе, с развитием нового подхода к управлению результатами измерений концентраций определяемых элементов за счет повышения различными приемами информативности сигнала. Я.Д. Райхбаум стоял у истоков развития нового научного направления — метрологии анализа веществ и материалов. Значительный интерес представляют его работы "Способ повышения точности спектрального анализа порошковых проб, вдуваемых в дуговой разряд", "Актуальные вопросы метрологии анализа геологических проб", "Правильность спектрального анализа", "Способ корректировки результатов спектрального анализа" и многие другие исследования, выполненные в указанном направлении.

Большую роль сыграл Я.Д. Райхбаум в решении проблемы создания стандартных образцов сложных поликомпонентных веществ и материалов для градуирования при спектральном анализе. Я.Д. Райхбаум обладал чувством нового. Он умел находить пути актуальных исследований и новые направления в применении спектрального анализа. В настоящей монографии впервые использован кибернетический подход к изучению сложных систем в основных звеньях аналитического процесса.

Исследования Я.Д. Райхбаума внесли существенный вклад в теорию и практику спектрального анализа и широко известны среди советских и зарубежных ученых. Ему принадлежит около 200 научных работ, в том числе монографии "Спектральный анализ металлометрических проб" (1959), "Спектральный анализ при поисках рудных месторождений" (1969), "Эмиссионный спектральный анализ в геохимии" (1976), написанные в соавторстве с другими исследователями.

Теоретические исследования Я.Д. Райхбаума тесно связаны с практикой спектрального анализа. Под его руководством разработаны многочисленные методики спектрального анализа разнообразных материалов, организованы спектральные лаборатории на предприятиях нашей страны и Монголии.

Доктор физ.-мат. наук, профессор, заслуженный деятель науки РСФСР, коммунист Я.Д. Райхбаум вел большую научно-организационную и общественную работу. Он являлся членом ученых советов ряда институтов и вузов, председателем экспертно-технического совета по аттестации стандартных образцов, государственной экзаменационной комиссии физического факультета Иркутского университета, Сибирского отделения Научного совета по аналитической химии АН СССР, а также членом Научного совета по спектроскопии АН СССР.

Замечательные человеческие качества — чуткость, доброжелательность, любовь к людям, простота и внимательность, высокая интеллектуальность — Якова Давыдовича снискали уважение и любовь его многочисленных друзей, коллег, учеников.

*С.В. Лонцих*

Многочисленные и разнообразные характеристики вещества находятся в прямой или косвенной зависимости от его состава. Как отмечал М. Планк, все физические и химические свойства веществ могут быть выведены из их химического состава. Связь свойств вещества с составом широко используется в научных исследованиях и технологии при получении новых материалов. Она же составляет основу аналитической химии — науки о методах определения химического состава вещества. Химический состав веществ и материалов определяют путем измерения соответственно выбранных свойств, которые обусловлены искомыми компонентами в образцах и достаточно чувствительны к изменению содержания компонент. Такие свойства вещества при ведении анализа реализуются в виде аналитических сигналов. Методы определения состава веществ условно классифицируют в зависимости от природы используемых аналитических сигналов. При химических методах анализа измеряют величины, связанные с химическими превращениями анализируемых материалов: масса осадка, появляющегося в результате реакции, расход реагента, скорость протекания реакции, выделяемое при реакции электричество и т.п. Эти методы анализа требуют предварительной химической подготовки пробы, перевода пробы в раствор, где химическое взаимодействие наиболее интенсивно. Для методов, основанных на использовании физических свойств пробы — спектрального анализа, масс-спектрологии, ядерно-физических методов, такая химическая подготовка проб не требуется.

Среди физических методов наибольшее распространение получил спектральный анализ, основу которого составляет взаимодействие вещества с электромагнитным полем. Излучение электромагнитных волн веществом, их поглощение и рассеяние имеют отчетливо выраженную резонансную форму, т.е. характеристичны и однозначны, и являются главным средством получения информации о строении и составе веществ.

Развитие спектральных методов анализа связано с метрологией, математической статистикой, теорией информации и кибернетики. Это позволяет улучшить показатели точности методов, оценивать и сопоставлять различные способы измерений с самых общих позиций.

Автором данной монографии сделана попытка рассмотреть с этих позиций эмиссионный оптический спектральный анализ, когда состав вещества устанавливается измерением электромагнитного излучения вещества в сравнительно узком диапазоне длин волн (от 200 до 1000 нм).

Физические основы эмиссионного спектрального анализа являются предметом многочисленных исследований [2, 6, 7, 24, 27]. Однако сложность процессов, определяющих образование аналитического сигнала в источниках спектров, требует дальнейшего развития теории метода. Один из возможных путей для такого развития представляет кибернетика — наука о преобразовании информации в сложных системах и управлении такими системами. Поэтому, рассматривая физические основы эмиссионного спектрального анализа, автор стремился в той или иной мере использовать кибернетический подход к изучению сложных систем — физическое и математическое моделирование. При моделировании изучению подвергается не сам процесс, а некоторый его образ, в котором сохранены только наиболее существенные и важные для решения поставленной задачи свойства.

Кибернетика в теории и практике эмиссионного спектрального анализа применяется пока еще весьма ограниченно, поэтому при изложении отдельных глав автор встретился с определенными трудностями, что в какой-то степени отразилось на содержании монографии, полноте рассмотрения некоторых вопросов, практических рекомендациях.

Монография состоит из четырех глав. В первой главе дан обзор современного состояния теории эмиссионного спектрального анализа и описана работа аналитических устройств. Процесс анализа рассматривается как процесс преобразования сигналов, несущих информацию о составе пробы. Во второй главе описываются и обсуждаются схемы образования сигнала для способа спектрального анализа, основанного на испарении вещества пробы в канале дугового электрода. Третья глава содержит аналогичный материал для способа прямого введения порошковых проб в плазму или пламя. Четвертая глава посвящена процессам, протекающим непосредственно в самом источнике возбуждения спектров. В монографии приведен также материал по практической реализации основных выводов, полученных на основе моделирования аналитического сигнала.

Основные положения, содержащиеся в монографии, являются результатом исследований, выполненных автором или под его руководством. В работе над рукописью монографии активное участие принимала его ближайший друг и соратник Е.С. Костюкова, а также сотрудники лаборатории оптического спектрального анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО АН СССР Л.А. Сомина, Е.В. Смирнова и аспирантка В.Д. Мамбетова.

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАК ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ВЕЩЕСТВА

### ОБЩАЯ СХЕМА ПЕРЕДАЧИ ИНФОРМАЦИИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ СОСТАВА ВЕЩЕСТВА

Анализ вещества имеет целью получение сведений о содержании в нем тех или иных компонентов. Спектральный анализ в том виде, в котором он рассматривается нами, является существенно элементарным анализом: он дает информацию главным образом о концентрациях в пробе различных элементов. Только в некоторых частных случаях этот метод применяется для обнаружения компонентов в молекулярной форме.

Первичным источником информации служит аналитическая навеска, отобранная от анализируемого материала по определенным правилам пробоотбора, которая должна отвечать основному требованию, иметь представительность, т.е. необходимую по условиям задачи степень соответствия состава и свойств исходному материалу.

Аналитическая навеска вводится в измерительное аналитическое устройство (АУ), представляющее некоторую систему — совокупность аппаратуры и операций, необходимых для получения результатов анализа. Средством передачи или носителем информации о составе, является сигнал — величина, изменяющаяся во времени и подлежащая измерению.

В соответствии с этим введение в АУ некоторого количества  $m$  определяемого элемента можно интерпретировать как входной, химический сигнал. В АУ происходит преобразование этого сигнала в выходной аналитический сигнал, являющийся проявлением используемого свойства определяемого элемента. В спектральном эмиссионном методе таким сигналом служит интенсивность спектральной линии, а в атомной абсорбции — поглощательная способность. Основу анализа составляет однозначная связь между составом и свойством или входного химического и выходного аналитического сигналов. Характер и форма связи предварительно устанавливаются расчетами или эмпирически и часто представляются в виде градуировочного графика или программы для ЭВМ. С точки зрения теории информации такой график играет роль декодирующего устройства, с помощью которого аналитик выполняет обратное преобразование и производит восстановление выходного сигнала  $S$ .

Обнаружение выходного аналитического сигнала  $X$  является условием, подтверждающим наличие элемента в пробе, а величина  $X$  служит

мерой концентрации определяемого компонента. Схема преобразования сигнала при анализе в общем виде согласно [1] показана на рис. 1. Более детально эта схема обсуждается нами в главе 2, а пока ограничимся только некоторыми замечаниями, касающимися этого метода.

Величина аналитической навески при спектральном анализе невелика, поэтому существенную роль играет операция пробоотбора, обеспечивающая требуемую представительность навески.

Блоку предварительного преобразования соответствует подготовка навески перед введением ее в АУ. Для химических методик анализа подготовка более сложна и включает операции сплавления, растворения, концентрирования. При спектральном анализе подготовка может быть исключена или сводится к перемешиванию навески с угольным порошком и буферной смесью. В работе [20] перед введением распыленной пробы в источник возбуждения спектра аэрозоль предварительно пропускалась через дуговой разряд, так что в ВЧ-плазму поступали только образующиеся в дуге пары.

Роль АУ или канала связи выполняет спектральная установка, где протекают разнообразные и сложные по природе процессы. Аналитическая навеска частично или полностью испаряется, образующиеся пары переносятся в зону образования сигнала, где они атомизируются, и атомы возбуждаются к свечению.

С помощью диспергирующей системы выделяется аналитический сигнал, величина которого определяется фотографическим или фотоэлектрическим методом. В эмиссионном спектральном анализе измеряют энергию излучения спектральной линии, а при атомно-абсорбционном — поглощательную способность паров.

Известные трудности встречаются при декодировании сообщения, т.е. при переходе от измеренной величины аналитического сигнала к концентрации элемента в аналитической навеске. Имеющаяся теория спектрального анализа дает возможность только в самой общей форме представить необходимый для этой операции код, или связь, между входным и выходным сигналами. Так, для зависимости энергии излучения спектральной линии от количества определяемого элемента в аналитической навеске используют формулу

$$I = \int_0^t J(t) dt = B \gamma \tau m (1 - \bar{x}) \exp(-E/k\bar{T}), \quad (1.1)$$

где:  $B$  — константа, учитывающая свойства элемента и спектральной линии;  $\gamma$  — коэффициент использования атомов элемента при образовании сигнала;  $\tau$  — среднее время нахождения атомов элемента в зоне образования сигнала;  $m$  — масса элемента в навеске;  $E$  — энергия возбуждения линии;  $\bar{x}$ ,  $\bar{T}$  — средние эффективные значения степени ионизации атомов и температуры возбуждения;  $k$  — постоянная Больцмана.

Ограничения этой формулы состоят в следующем: а) она не учитывает некоторые побочные процессы (реабсорбция линии, возможное связывание атомов в молекулы и др.) и б) трудно рассчитывать и использовать при выполнении анализа величину ряда параметров, и прежде всего  $\gamma$  и  $\tau$ .

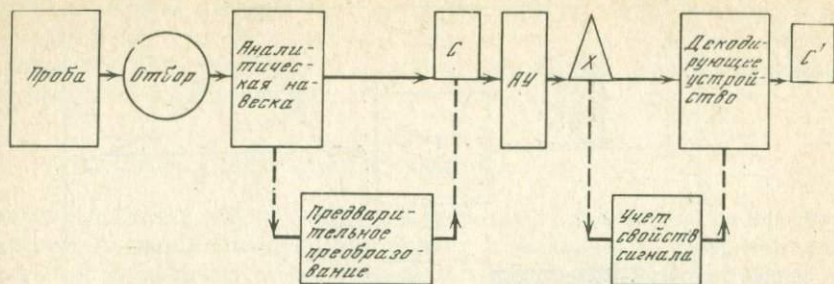


Рис. 1. Схема преобразования сигнала и передачи информации при анализе вещества

Аналогичные ограничения имеют место и для основных зависимостей, используемых при атомно-абсорбционном анализе. Так, при способе "раствор – пламя" связь поглощательной способности с концентрацией элемента в растворе описывается соотношением

$$D = Bk\nu l C(F\epsilon\beta^* n_R / TQn_T), \quad (1.2)$$

где  $C$  – концентрация элемента в растворе;  $F$  – скорость подачи раствора в пламя (расход егс в единицу времени);  $\epsilon$  – эффективность использования раствора при образовании паров;  $\beta^*$  – коэффициент атомизации;  $n_R$  и  $n_T$  – число молей газа в пламени при комнатной температуре и температуре пламени;  $Q$  – скорость потока газа;  $k_\nu$  – коэффициент поглощения;  $l$  – толщина поглощающего слоя. И в этом случае измерение, расчет или учет значений параметров в формуле представляют большие затруднения.

Формулы (1.1) и (1.2) выражают прямую пропорциональность между входным и выходным сигналами (концентрацией или массой элемента и аналитическим сигналом). В действительности, такая связь, особенно при эмиссионном спектральном анализе, представляет исключение. Как правило, имеют место нелинейные градуировочные кривые. Источником нелинейности служит прежде всего то обстоятельство, что некоторые параметры, например  $\gamma$  и  $\tau$  в (1.1),  $\epsilon$  и  $\beta^*$  в (1.2), могут зависеть от концентрации элемента  $C$  или его массы в аналитической навеске. При эмиссионном спектральном анализе причиной нелинейности графиков может служить и проявление реабсорбции линии.

Сложный характер связи между концентрацией элемента и величиной аналитического сигнала приводит к тому, что практически декодирование производится эмпирическим путем. С этой целью применяют градуировочные кривые, построенные с помощью стандартных образцов. Образцы представляют собой пробы, содержание определяемого элемента в которых установлено с доверительными интервалами значительно более узкими, чем требуемые при выполнении данного вида анализа. Стандартные образцы должны соответствовать по общему химическому составу и свойствам анализируемым пробам. Допустимы только такие различия, при которых расхождение результатов лежит в пределах принятых доверительных интервалов.

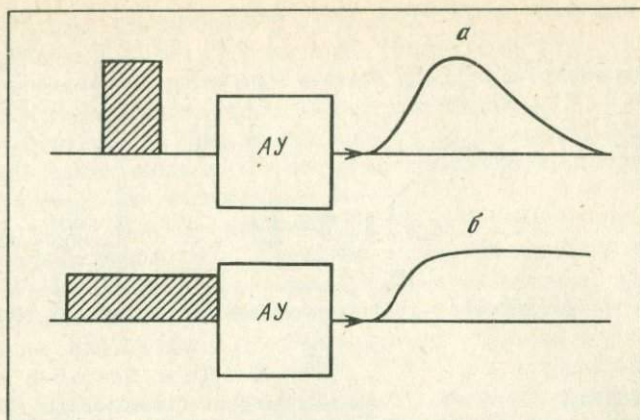


Рис. 2. Модель входного и выходного сигналов при импульсном (а) и непрерывном (б) введении пробы в аналитическое устройство

При эмиссионном спектральном анализе эмпирические градуировочные кривые описываются, как правило, формулой Ломакина — Шейбе [2]. Для широких интервалов изменения концентрации  $C$  определяемого элемента (1,5–2 порядка) эти кривые в логарифмических координатах представляют прямые линии, описываемые уравнением

$$\log I = \log a + b \log C, \quad (1.3)$$

где  $I$  — величина аналитического сигнала. Параметры  $a$  и  $b$  характеризуют положение и наклон кривой. Исследование кривых дает возможность получить ценные сведения о процессах, протекающих в аналитическом устройстве.

Форма и свойства аналитического сигнала зависят от способа введения навески анализируемого вещества в АУ. Входной химический сигнал можно рассматривать как внешнее воздействие на АУ, а выходной аналитический — как отклик системы на это воздействие. На рис. 2 показаны два часто встречаемых вида внешнего воздействия на систему — импульсное и ступенчатое. В спектральном анализе импульсному воздействию соответствует одномоментное введение навески в АУ, например помещение ее целиком в канал дугового электрода или печь—атомизатор. Тогда выходной аналитический сигнал  $I$  представляет некоторый импульс, форма которого характеризует динамические свойства системы АУ. В практике спектрального анализа такие импульсы носят название "кривых испарения—возбуждения". Площадь под кривой соответствует количеству энергии изучения спектральной линии. Если аналитическая навеска непрерывно вводится в течение определенного отрезка времени в аналитическое устройство с постоянной скоростью, то входной химический сигнал скачком меняется от нулевого значения до постоянной величины. Это имеет место при равномерном вдувании порошковых проб в дуговой разряд (или плазменную струю) или распыление раствора в пламя. Аналитический сигнал — интенсивность спек-

тральной линии, или поглощательная способность, после некоторого переходного периода достигает постоянного значения, величина которого измеряется. Переходная характеристика сигнала при этом также зависит от динамических свойств АУ.

### ТОЧНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Основу действия аналитического устройства составляет закон преобразования входного химического сигнала в выходной — аналитический. Этот закон выражает связь измеряемого сигнала  $I$  с концентрацией  $C$  элемента в пробе

$$I = WC.$$

Его можно рассматривать как некоторый код — однозначное взаимное соответствие между величинами  $I$  и  $C$ , где  $W$  — передаточная функция.

Кодирование обеспечивается управляющим воздействием основными процессами, протекающими в АУ. Вместе с этим воздействием в устройстве всегда реализуются дополнительные связи, вторичные процессы, приводящие к возмущающим воздействиям или помехам. В результате наложения вторичных процессов нарушается осуществление основной связи. Если в устройстве действуют помехи, то принятый аналитический сигнал отличается от переданного. Сигнал  $I_i$ , соответствующий концентрации  $C_i$ , может быть воспринят как сигнал  $I_k$ , и при декодировании, используя (1.4), аналитик получит концентрацию  $C_k$ . Разности между найденными значениями

$$\Delta = C_k - C_i \quad (1.4)$$

составляют погрешности анализа и характеризуют точность измерения состава.

Можно выделить четыре типа помех, имеющих важное значение при спектральном анализе: 1) инструментальные, связанные с несовершенством используемой аппаратуры; 2) шумы, вызываемые внешними и внутренними случайными возмущающими воздействиями; 3) перекрестные помехи, возникающие в АУ при одновременном поступлении входных сигналов от различных компонентов и элементов, содержащихся в пробе; 4) влияние формы нахождения определяемого элемента в пробе или характера и вида входного химического сигнала. Мы не станем останавливаться здесь на обсуждении помех первого типа, хотя их роль в некоторых случаях и может быть велика. Инструментальные погрешности зависят от уровня техники спектрального анализа и во многом также от опыта работы аналитика.

Обратимся к помехам второго типа, которые обусловлены случайными возмущающими воздействиями. Уровень этих помех определяет важнейшую характеристику методики анализа — воспроизводимость результатов.

Случайные сигналы возникают в результате случайных процессов в АУ, которые взаимодействуют с основным полезным сигналом и искажают его. Эти случайные сигналы произвольной формы и величины, по-

являющиеся в различные моменты времени, приводят к тому, что полезный аналитический сигнал будет содержать в себе не только результаты закономерного преобразования входного, но и составляющие случайного характера. Поэтому аналитик при многократном повторении анализа одной и той же пробы получает различные значения аналитического сигнала  $I_i$  и после декодирования — различные результаты для  $C_i$ , т.е. измеренные величины сигнала и концентрации трансформируются в некоторые статистические совокупности случайных величин  $\{I_i\}$  и  $\{C_i\}$ . Случайные величины изучаются методами теории вероятности и математической статистики, указывающими оптимальные способы обработки результатов измерения с целью извлечения нужной информации [3–5].

Случайная величина полностью характеризуется функцией ее распределения

$$F(x) = P(\xi \leq x), \quad (1.5)$$

равной вероятности того, что случайная величина принимает значение, не превосходящее  $x$ , а  $F(x)$  является монотонно возрастающей (или неубывающей) функцией, и если случайная величина непрерывна, эту функцию можно выразить интегралом

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \varphi(x) dx, \quad (1.6)$$

где  $\varphi(x)$  носит название плотности распределения.  $F(x)$  дает исчерпывающее описание поведения случайной величины, но использование ее не всегда целесообразно. При решении многих вопросов проще пользоваться некоторыми числовыми характеристиками случайной величины и ее распределения.

Строиную систему характеристик случайной величины образуют начальные и центральные моменты распределения различных порядков  $s$ . Для непрерывно изменяющихся величин начальные  $\alpha_s$  и центральные  $\mu_s$  моменты рассчитываются по формулам

$$\alpha_s = \int_A^B x^s \varphi(x) dx / \int_A^B \varphi(x) dx, \quad (1.7)$$

$$\mu_s = \int_A^B (x - \alpha_1)^s \varphi(x) dx / \int_A^B \varphi(x) dx, \quad (1.8)$$

где  $A$  и  $B$  пределы возможных значений случайной величины и

$$\int_A^B \varphi(x) dx = 1.$$

Моменты распределения представляют математические ожидания соответствующих степеней  $s$  случайной величины  $x$ . Так, начальный момент первого порядка

$$\alpha_1 = \int_A^B x \varphi(x) dx / \int_A^B \varphi(x) dx \quad (1.9)$$

равен среднему значению случайной величины или ее математическому ожиданию. Второй центральный момент

$$\mu_2 = \int_A^B (x - \alpha_1)^2 \varphi(x) dx / \int_A^B \varphi(x) dx, \quad (1.10)$$

или математическое ожидание квадрата величины  $(x - \alpha_1)$ , численно характеризует рассеяние случайной величины относительно среднего значения или ее дисперсию.

Третий и четвертый центральные моменты применяются для описания формы распределения.

Аналитик, оценивая точность анализа, имеет дело с опытными распределениями случайных величин. Многократно повторяя определения, он получает некоторое конечное число значений случайной величины, называемое выборкой. Выборка дает возможность приближенно оценить свойства изучаемого сигнала, причем приближение будет тем лучшим, чем больше количество параллельных определений.

Наиболее распространенный способ статистической обработки результатов анализа, составляющих выборку, заключается в расчете моментов распределения. Поскольку аналитик располагает только рядом отдельных значений случайной величины, вместо формул (1.7) и (1.8) используется приближенное выражение моментов в форме конечных сумм

$$\alpha_s = \sum x_i^s / n, \quad (1.11)$$

$$\mu_s = \sum (x - \alpha_1)^s / (n - 1). \quad (1.12)$$

По этим формулам находятся средние значения

$$\alpha_1 = \sum x_i / n = \bar{x} \quad (1.13)$$

и выборочная дисперсия

$$s^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1), \quad (1.14)$$

аппроксимирующие математическое ожидание в дисперсию.

При анализе выборка представляет собой совокупность многократных измерений содержания элемента в одной и той же пробе, и основным показателем воспроизводимости анализа служит дисперсия

$$s^2 = \sum (C_i - \bar{C})^2 / (n - 1). \quad (1.15)$$

Производными величинами, применяемыми в качестве основных метрологических характеристик методики анализа, являются отклонения: или стандартное

$$s = \sqrt{\sum (C_i - \bar{C})^2 / (n - 1)} \quad (1.16)$$

или относительное стандартное

$$s_r = s / \bar{C} \quad (1.17)$$

Воспроизводимость — важнейшая составная часть понятия точности анализа, и повышение ее, уменьшение  $s$  и  $s_r$  — одна из главных задач совершенствования методик анализа. Случайные возмущения и соответствующие им помехи могут иметь различный уровень для различных операций и процессов в АУ. Методы математической статистики позволяют выделять те звенья в схеме операций, для которых шумы относительно велики. Для этого служит дисперсионный анализ, применяемый в случаях, когда распределение случайной величины близко к нормальному и  $\varphi(x)$  в (1.6)

$$\varphi(x) \approx [\exp(-x^2/2s^2)]/s\sqrt{2\pi}, \quad (1.18)$$

и само распределение однородно.

При таких условиях используют закон сложения дисперсий

$$s^2 = \sum s_i^2 \quad (1.19)$$

и находят отдельные компоненты  $s_i$  общей дисперсии  $s$ , выявляя тем самым наиболее "шумящие" операции или процессы.

В табл. 1 приведены типичные результаты дисперсионного анализа, примененного к двум частным методикам спектрального анализа с фотографической регистрацией спектра. Как видно, основным звеном схемы анализа, определяющим величину случайных помех при анализе геологических проб, явились процессы в источнике возбуждения спектра. При спектральном анализе сплавов роль шумов в источнике света существенно снижается.

Требование к однородности полученных дисперсий имеет важное значение при обработке результатов анализа. Это связано прежде всего с тем обстоятельством, что воспроизводимость определений и его характеристики зависят от концентрации элемента в пробах. Поэтому при оценке воспроизводимости и дисперсии анализируемые пробы должны группироваться по определенным не очень широким интервалам изменения содержания в них элемента. Стандартное отклонение находится для каждого интервала и представляется как функция концентрации. На рис. 45 указанные зависимости приведены для одной из методик спектрального анализа.

Уровнем случайных помех определяется и наименьшее количество элемента, которое может быть обнаружено и измерено с помощью данной методики анализа. Это количество  $\delta$ , выраженное в граммах, носит название предела или границы обнаружения. Ему соответствует относительный предел обнаружения или предельная концентрация  $\underline{C}$ , связанная с соотношением

$$\delta = CM\gamma/100 = 0,01 \underline{C}M_{3ф}, \quad (1.20)$$

где  $M$  — масса аналитической навески и  $\gamma$  — доля атомов элемента, участвующая в образовании сигнала. Предельная концентрация равна

$$\underline{C} = 100\delta/M\gamma = 100\delta/M_{3ф},$$

и из (1.4) следует, что  $\underline{C}$  можно уменьшить, увеличивая аналитическую навеску  $M$ . В спектральном анализе этого достигают применением ка-

Таблица 1

## Результаты дисперсионного анализа

Звенья схемы анализа	Компоненты относительного стандартного отклонения $s/C$ при спектральном анализе	
	руд	сплавов
Неоднородность пробы	0,035	0,0164
Источник возбуждения	0,045	0,0073
Неоднородность эмульсии	0,01	0,0083
Фотометрия и расчет	0,003	0,0020
Общее относительное стандартное отклонение	0,077 (0,058)	0,017

мерного электрода, испарительных камер или используют операцию — предварительное концентрирование и обогащение пробы. Во всех этих случаях нужно учитывать степень использования атомов элемента  $\gamma$ .

Иногда показателем качества методики может служить обратная величина, называемая способностью обнаружения

$$P = 1/S$$

возрастающей при снижении границы обнаружения. Действие механизма, ограничивающего возможности обнаружения и измерения малых количеств элемента, уже рассматривалось в начале этой главы. С уменьшением концентрации элемента величина аналитического сигнала падает и становится сопоставимой с величиной случайных ложных сигналов. Существенное значение имеют также флуктуации самого аналитического сигнала, относительная величина которых становится большой.

Для количественной оценки предела обнаружения необходимо изучение и измерение величин сигналов как ложных, так и случайных флуктуаций аналитического сигнала. Практически такие измерения сводятся к оценке воспроизводимости результатов измерения вблизи предела обнаружения. Для характеристики ложных сигналов находят первые два момента распределения и вычисляют средние величины ложного сигнала  $x_{хол}$  и стандартное отклонение  $s_{хол}$ . С этой целью проводят не менее 20 анализов пробы, которая не содержит в заметных количествах определяемого элемента. Выбор этой пробы должен производиться тщательно, проба по составу должна соответствовать анализируемым образцам. В известных случаях можно использовать искусственные смеси, составленные из чистых веществ. Анализ в этом случае, называемый холостым опытом, проводится при сохранении всех условий и требований методики. Статистические свойства самого аналитического сигнала измеряются путем анализа проб, содержание элементов в которых мало и близко к пределу обнаружения. По результатам измерения находят стандартное отклонение или, что еще лучше, изменение  $s_x$  с концентрацией в области малых содержаний. Минимальный аналитический сигнал,

который при выбранных доверительных вероятностях можно будет отличить от ложного, выразится соотношением

$$x_{\text{пред}} = \bar{x}_{\text{хол}} + u_{p_1} s_{x_{\text{хол}}} + u_{p_2} s_x, \quad (1.21)$$

где  $u_{p_1}$  и  $u_{p_2}$  — квантили, соответствующие выбранной доверительной вероятности для холостого и аналитического сигналов [6].

Оценка предела обнаружения, выполненная для различных методик, показывает, что характер изменения стандартного отклонения в области, близкой к этому пределу, такой, что

$$s_{x_{\text{хол}}} \approx s_{x_{\text{min}}}.$$

Поэтому формулу (1.21) можно упростить, представив в виде:

$$\bar{x}_{\text{пред}} = \bar{x}_{x_{\text{хол}}} + k s_{x_{\text{хол}}}. \quad (1.22)$$

Выбор коэффициента  $k$  в известной мере зависит от условий решаемой аналитической задачи, и величина его в различных случаях принимается в пределах 4–6. При этом следует учесть, что высокое значение доверительной вероятности на самом деле может далеко не соответствовать статистике измерения сигналов, так как а) возможно, когда распределение случайных возмущений и флуктуаций сигнала отличается от нормального; оно может быть, например, асимметричным, что приводит к существенному уменьшению доверительной вероятности для заданного значения  $k$ ; б) величины  $x_{x_{\text{хол}}}$ ,  $s_{x_{\text{хол}}}$  и  $s_x$  находятся из сравнительно небольшого числа измерений с малой точностью; это может привести к неправильным результатам даже в том случае, если распределения близки к нормальному; в) опыт работы показывает, что соответствия расчетов и визуальных наблюдений линии в спектре обычно имеет место при  $k > 4$ ; при  $k = 3$  вероятность обнаружения равна 0,5, т.е. линия видна только в половине спектров [7].

После вычисления предельной величины сигнала по формуле (1.22) находится предел обнаружения  $\underline{C}$ , для чего используется градуировочный график. Если график имеет форму (1.3), то

$$\log \underline{C} = [\log(\bar{x}_{x_{\text{хол}}} + k s_{x_{\text{хол}}}) - \log a] / b. \quad (1.23)$$

В выражении для предела обнаружения учитывается не только влияние шумов ( $s_{x_{\text{хол}}}$ ) и наложений ( $\bar{x}_{x_{\text{хол}}}$ ), но и свойства самого сигнала — аналитической линии, характеризуемые параметрами градуировочного графика  $\log a$  и  $b$ .

Количественная оценка предела обнаружения имеет смысл только для определенных, частных методик анализа, характеризуемых заданными условиями и операциями. Тем не менее изучение действия различных факторов на величину аналитического сигнала, например интенсивности спектральной линии, позволяет устанавливать общие тенденции изменения границ обнаружения элементов при вариациях условий анализа [8].

Часто при статистической обработке результатов анализа аналитик ограничивается нахождением среднего значения и выборочной дисперсии. Этого не всегда достаточно, так как два распределения с одинако-

выми  $\bar{x}$  и  $s^2$  могут быть далеко не равноценными в метрологическом отношении. При более детальном изучении свойств применяемой методики оценивают и другие моменты, например  $\mu_3$  и  $\mu_4$ . С их помощью рассчитывают коэффициент асимметрии

$$A = \mu_3 / \mu_2^{3/2} = \mu_3 / s^3 \quad (1.24)$$

и эксцесс

$$E = (\mu_4 / \mu_2^2) - 3. \quad (1.25)$$

Эти величины определяют степень приближения найденного распределения к нормальному, для которого  $A = E = 0$ . Нормальное распределение, выраженное формулой (1.18), играет важную роль при изучении точности анализа. Оно наиболее детально изучено в теоретическом отношении, и многие таблицы и формулы, применяемые при расчете результатов анализа, можно использовать при условии достаточной близости опытного распределения к нормальному. Как правило, это имеет место, когда случайные помехи вызываются действием большого числа факторов, оказывающих в АУ примерно одинаковые влияния. Если же один из этих факторов доминирует, то распределение отклоняется от нормального. Так, неоднородность анализируемых проб может быть причиной появления распределения с большим эксцессом. Недостаточное измельчение проб при вздувании их в плазму приводит к асимметрии распределения. Такой же эффект дает нестабильность источника возбуждения спектра.

Случайные возмущения проявляются не только при измерении аналитического сигнала, но и при его декодировании. Роль декодирующего устройства выполняет градуировочный график, с помощью которого по измеренному значению аналитического сигнала восстанавливается исходное сообщение — входной химический сигнал. В методиках спектрального анализа порошковых проб график получают во время выполнения анализа, проводя измерения сигнала для проб и стандартов. Как правило, график соответствует формуле (1.3) и представляется прямой линией. Применяя способ наименьших квадратов, можно оценить параметры графика  $a$  и  $b$  и стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость графика. Расчет ведется по схеме, приводимой, например, в [3].

Положение и наклон графика определяются, как коэффициент регрессии

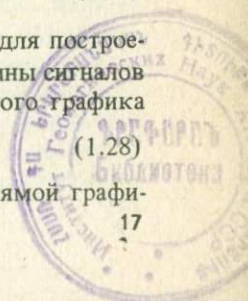
$$\log a = \frac{\sum \log x_i \sum (\log C_i)^2 - \sum \log C_i \sum \log x_i \log C_i}{m \sum (\log C_i)^2 - (\sum \log C_i)^2}, \quad (1.26)$$

$$b = \frac{m \sum \log x_i \log C_i - \sum \log C_i \sum \log x_i}{m \sum (\log C_i)^2 - (\sum \log C_i)^2}, \quad (1.27)$$

где  $m$  — количество стандартных образцов, использованных для построения графика,  $C_i$  и  $x_i$  — соответственно концентрации и величины сигналов для этих образцов. Стандартное отклонение для построенного графика

$$s_0 = \sqrt{\sum (\log x_i - \log x_{0i})^2} / \sqrt{m - 2}, \quad (1.28)$$

где  $x_{0i}$  — значения сигнала, соответствующие точкам на прямой графика



ка, и разности  $(\log x_i - \log x_{0i})$  равны отклонениям экспериментальных точек от этой прямой.

Воспроизводимость параметров графика характеризуется стандартными отклонениями

$$s_a = s_0 \sqrt{\Sigma (\log C_i)^2} / \sqrt{m \Sigma (\log C_i)^2 - (\Sigma \log C_i)^2}, \quad (1.29)$$

$$s_b = s_0 \cdot m^{1/2} / \sqrt{m \Sigma (\log C_i)^2 - (\Sigma \log C_i)^2}. \quad (1.30)$$

Обратимся теперь к рассмотрению третьего типа помех [9]. Они создаются в канале связи вследствие возмущающих влияний соседних каналов. Каждый входной сигнал производит некоторое воздействие на аналитическое устройство. В той или иной мере он изменяет протекающие в нем процессы и тем самым меняет условия прохождения и преобразования других поступающих на вход сигналов.

Важное свойство спектрального анализа заключается в его "многоканальности" — возможности одновременного определения целого ряда элементов. Введение в АУ аналитической навески соответствует тому, что в устройство поступает групповой химический сигнал — совокупность сигналов от всех компонентов пробы. Они преобразуются и передаются совместно, и в спектре источника света появляются линии различных элементов. Это существенное достоинство метода связано, однако, с ограничениями точности измерений. Каждый сигнал от отдельного элемента проходит по своему каналу, но в аналитическом устройстве могут иметь место взаимодействия между каналами, что и выражается в различного рода эффектах влияния общего химического состава (или отдельных "третьих" элементов) на величину выходного аналитического сигнала для определяемого элемента. Возможно, что при измерениях некоторые каналы не могут быть разделены и сигналы от различных элементов взаимно перекрываются (наложения спектральных линий).

Перекрестные помехи действуют вполне закономерно, и если не учитывать их и не исключать, то в результатах анализа появляются систематические погрешности. Характер перекрестных помех сходен с характером помех, обусловленных вариациями формы нахождения и химической связи определяемого элемента в пробе. В теории информации аналогом их служат изменения формы входного сигнала, отражающиеся на величине и свойствах выходного сигнала. Типичным примером служит изменение дисперсности пробы, вдвухаемой в плазму. Аналитический сигнал (излучение спектральной линии) существенно зависит от размеров частиц пробы, содержащих определяемый элемент.

В общем случае исследование систематических ошибок находится вне компетенции математической статистики, но она позволяет установить наличие ошибок и при некоторых условиях ориентировочно оценивать их величину.

О наличии систематических погрешностей судят, рассчитывая доверительные интервалы  $\Delta$ , для чего, задаваясь доверительной вероятностью  $P$ , оценивают возможную предельную величину случайных помех. Если наблюдаемые расхождения результатов анализа выходят за пределы доверительного интервала, можно с принятой вероятностью делать вывод

о наличии систематических ошибок. Если распределение случайных помех близко к нормальному, то оценку доверительных интервалов производят по известным правилам, применяя  $t$ -критерий. При анализе проб с установленным содержанием  $C_0$ , доверительный интервал находят по формуле

$$\Delta = \bar{C} - C_0 = t(P, n)s/\sqrt{n}, \quad (1.31)$$

где  $\bar{C}$  — среднее значение концентрации — найдено по результатам определений,  $s$  — стандартное отклонение,  $t(P, n)$  — табличное значение  $t$ -критерия при принятой доверительной вероятности (обычно  $P = 0,95$ ) и числе степеней свободы  $n$ .

В табл. 2 для примера приведены результаты расчетов, выполненных при сравнении двух методик определения Sn, Pb, Zn в геологических пробах разнообразного состава. Методика 2 отличается от методики 1, где используется коррекция сигнала [10], процесс изменения сигнала несколько усложняется, и по закону сложения случайных ошибок [3] воспроизводимость снижается и  $s$  возрастает. При этом, однако, значительно снижаются систематические погрешности, и расхождения между найденными и установленными содержаниями элемента становятся незначимыми.

Этот пример, так же как и формула (1.31), предполагает, что для установленных содержаний  $C_0$  доверительные интервалы пренебрежимо малы. Такое предположение не всегда допустимо и в общем следует учитывать величину  $\Delta$  для обеих сравниваемых концентраций. Если же оценивается значимость расхождений между двумя найденными средними значениями концентрации  $C_1$  и  $C_2$ , то величину доверительного интервала принимают равной

$$\Delta = \bar{C}_1 - \bar{C}_2 = t(P, n)s_d \sqrt{(n_1 + n_2)/n_1 n_2}, \quad (1.32)$$

где  $n_1, n_2$  — соответственно число параллельных определений при измененных  $C_1$  и  $C_2$ , а  $n = n_1 + n_2 - 2$  и

$$s_d^2 = [s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)]/(n_1 + n_2 - 2).$$

Если уровнем случайных помех характеризуют воспроизводимость результатов анализа, то с величиной систематических ошибок связывают правильность результатов анализа. Воспроизводимость и правильность являются различными аспектами точности методики анализа и могут изменяться независимо. С одной стороны, достаточно точная градуировка аналитического устройства, хорошо поставленное декодирование аналитического сигнала обуславливают правильные результаты, но шумы могут привести к большому разбросу найденных концентраций. С другой стороны, недостатки градуировки и при высокой воспроизводимости дадут неточные результаты.

Для некоторых аналитических задач систематические ошибки рандомизируются, и разделение погрешностей на случайные и систематические становится условным. При спектральном анализе геологических проб анализу могут подвергаться партии проб разнообразного состава, для которых перекрестные помехи приводят к погрешностям разных по величине и по знаку. В таких случаях ошибки, связанные с влиянием сос-

Таблица 2

Сопоставление результатов анализа при определении Sn, Pb, Zn ( $10^{-4}$  %) в горных породах и минералах способом просыпки

Проба	Sn			Pb			Sn		
	C	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
Диопсид	4,4	4,6	4,5	8,2	12,0	8,2	23,0	37,8	27,5
Диорит	5,0	6,0	5,1	20,0	21,5	20,8	54,0	89,0	56,0
Гранит	13,2	12,6	12,6	32,0	31,0	28,2	65,0	85,0	66,0
Пироксен	6,3	5,4	5,9	5,0	8,9	6,3	55,0	62,0	50,0
Альбит	11,0	12,5	11,5	230,0	240,0	222,0	270,0	308,0	255,0
Габбро-диорит	3,7	4,9	3,6	18,0	11,3	13,0	129,0	135,0	125,0
Трапш	3,5	5,3	3,7	5,8	4,3	5,5	150,0	169,0	155,5
Диорит	6,0	6,7	6,0	20,0	22,0	21,4	122,0	132,0	119,0
Мусковит	54,0	78,0	55,0	110,0	115,0	112,0	85,0	74,0	73,0
Агат	2,3	1,6	2,0	3,4	4,5	3,1			
Биотит	2,9	4,3	3,6	4,8	6,8	6,0	354,0	270,0	300,0
Скарн	3,5	3,4	3,7	7,1	10,0	9,1			
Биотит	66,0	76,0	45,6	6,3	8,7	7,2	580,0	690,0	675,0
Базальт	3,0	3,4	3,1	5,5	7,2	5,6			
Биотит	45,0	79,0	49,0	10,0	20,0	14,8			
Диорит	25,7	19,5	22,0	25,1	28,5	26,5	46,8	37,0	47,4
Гранит	50,0	42,6	55,5	11,0	12,3	11,5			
Гранит	130,0	113,5	127,5	52,5	58,3	53,7	29,0	38,5	29,4
Средняя отн. погрешность, %		23,8	8,1		29,8	12,2		25,0	9,4

Примечание. С — содержание установлено другими методами анализа; C<sub>1</sub> — найдено без поправки; C<sub>2</sub> — определено с поправкой.

тава, носят случайный характер, и точность анализа можно оценивать суммарной дисперсией

$$s^2 = s_1^2 + s_2^2, \quad (1.33)$$

где  $s_1^2$  и  $s_2^2$  — соответственно дисперсии, характеризующие воспроизводимость измерений и влияние состава.

Повышение правильности спектрального анализа — учет и исключение влияния перекрестных помех и формы нахождения определяемого элемента в пробе — должно основываться на теории метода. Недостаточность теоретических представлений определили разработку и применение в спектральном анализе эмпирических и полумпирических приемов снижения величины систематических ошибок. К таким приемам относятся: а) рациональный выбор стандартных образцов для градуировки аналитического устройства; б) специальная подготовка проб для усреднения их состава и свойств; в) использование внутреннего стандарта; г) способ добавок; д) совершенствование самого аналитического устройства, применение специальных источников возбуждения спектра.

Каждый из этих приемов имеет свои преимущества и ограничения. В настоящее время возможности всех этих приемов в значительной мере

исчерпаны и требуется разработка новых способов улучшения правильности спектрального анализа. Поиск таких способов связан прежде всего с развитием теории спектрального анализа с привлечением методов кибернетики и теории информации.

## АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА И ТЕОРИЯ ИНФОРМАЦИИ

Анализ вещества имеет целью получение некоторых новых сведений о содержании в анализируемом материале тех или иных компонентов. В этом аспекте его можно отнести к типичным процессам, изучаемым в теории информации — науке о сборе, передаче, хранении и вычислении информации. Эффективность использования этой теории в аналитической химии подтверждается все возрастающим числом публикаций.

Теория информации придает единую количественную меру разнообразной и разнородной информации, с которой приходится иметь дело при научном исследовании и производстве. Соответственно ее можно применять для сравнительного изучения и оценки различных методов и способов измерения состава и рационального выбора оптимальной методики для решения той или иной аналитической задачи. Расчет количества информации, получаемой при производстве анализа, служит ценным дополнением к статистическим способам описания метрологических качеств методик анализа [1, 7, 11].

Носителем информации является сигнал, свойства которого изучаются в теории информации. Количество сведений, переносимых сигналом, далеко не исчерпывается его величиной, мощностью или энергией. Измеряя, как это обычно делается, только величину сигнала, аналитик в неполной мере использует возможности своей методики. Методы теории информации весьма перспективны в отношении улучшения использования содержащихся в сигнале сведений о химическом составе пробы.

Способы изучения и представления сигнала, разрабатываемые в теории информации, позволяют учитывать его особенности, обусловленные индивидуальными свойствами анализируемых проб. Это обстоятельство может служить основой для учета и исключения систематических погрешностей и управления аналитическим устройством.

Вместе с кибернетикой, составной частью которой она является, теория информации представляет исходные положения для разработки автоматизированных способов анализа, интенсивно развивающихся во всех областях измерения состава вещества.

Понятие информации как совокупности сведений о процессе, явлении или объекте само по себе ничего не дает для построения соответствующей теории. Необходимо такое определение понятия, которое содержало бы указание на способ получения этих сведений. Это достигается тем, что количество информации  $P_{inf}$ , получаемое при осуществлении некоторого события  $x$ , связывают с вероятностью появления события  $P(x)$ .

В сообщении о высоковероятном событии содержится мало информации, новых сведений. Сообщение, например, о том, что солнце восходит на востоке, не дает никакой информации, поскольку вероятность такого события  $P(x) = 1$ , и всякий знает, что это верно. Чем неожиданнее собы-

тие и меньше его вероятность, тем больше его информационная содержательность, больше  $P_{\text{inf}}$ . Таким образом, количество информации, получаемой в результате появления события, находится в обратной зависимости от вероятности его появления. Если событие достоверно [ $P(x) = 1$ ], оно доставляет нулевую информацию, когда событие невозможно [ $P(x) = 0$ ], то его появление связано с бесконечно большим количеством информации. Такому характеру связи удовлетворяет логарифмическая функция величины, обратной вероятности, и в теории информации полагают:

$$P_{\text{inf}} = \log_2 [1/P(x)]. \quad (1.34)$$

Использование логарифма по основанию, равному двум, обусловлено применением двоичной системы счисления в вычислительной технике. По уравнению (1.34) единицей количества информации будет  $P_{\text{inf}}$ , получаемое при появлении события, для которого  $P(x) = 1/2$ . Эта единица носит название двоичной, или бита. Такое количество мы получаем, подбрасывая монету. Аналогичный опыт с игральным кубиком ( $P(x) = 1/6$  для отдельной грани) обеспечивает получение

$$P_{\text{inf}} = \log_2 6 \approx 2,6 \text{ бит},$$

а количество информации, получаемое от межпланетной автоматической станции, достигает  $10^{10}$  бит.

Выполняя расчеты подобного рода, следует учитывать, что теория информации не занимается вопросами, связанными с воздействием информации на систему, ее принимающую, и вопросами субъективной ценности получаемых человеком сведений от источника сообщений.

Рассмотрим теперь представление о количестве информации  $P_{\text{inf}}$  применительно к процессу измерения состава. В этом случае источником сообщений служит анализируемая проба. Аналитик определяет в ней содержание некоторого элемента в возможном интервале  $C_{\text{max}} - C_{\text{min}}$ . Если среднее значение ошибки анализа в этом интервале составляет  $s$ , то в результате анализа могут реализоваться различные события, соответствующие возможным результатам определений

$$C_1, C_2, \dots, C_m.$$

Каждая из этих концентраций отличается от соседней на величину  $s$ , и общее число событий равно

$$m = (C_{\text{max}} - C_{\text{min}})/s.$$

Различным результатам анализа  $C_i$  соответствует вероятность их реализации  $P(C_i)$ . Процессу же анализа соответствует ансамбль событий с распределением вероятности их осуществления

$$C = \begin{pmatrix} C_1, C_2, \dots, C_m \\ P(C_1), P(C_2), \dots, P(C_m) \end{pmatrix}. \quad (1.35)$$

Количество информации для  $C_i$ , согласно (1.34), равно

$$P_{\text{inf}} = \log_2 [1/P(C_i)].$$

Простейшее предположение, которое можно сделать из (1.35), сводится к тому, что события, описываемые (1.35), независимы, несовместимы и равновероятны. Тогда

$$P(C_1) = P(C_2) = \dots = P(C_m) = 1/m. \quad (1.36)$$

В этом случае, используя (1.34), определим

$$P_{\text{inf}} = \log_2 m = \log_2(C_{\text{max}} - C_{\text{min}})/s. \quad (1.37)$$

Формула (1.37) дает максимальное количество информации, получаемое при единичном определении.

Допустим, например, что измеряется концентрация элемента в пробах, где его содержание может меняться от 0,1 до 1%. Стандартная ошибка для методики составляет  $s = 0,02$ . Используя (1.37), найдем

$$P_{\text{inf}} = \log_2(1 - 0,10)/0,02 = 5,5 \text{ бит.}$$

Если использовать более точную методику, для которой  $s = 0,005$ , количество получаемой информации возрастает

$$P_{\text{inf}} = \log_2(1 - 0,10)/0,005 = 7,3 \text{ бит.}$$

Такого порядка величину имеет  $P_{\text{inf}}$  для многих обычных методов анализа. В общем случае расчет  $P_{\text{inf}}$  более сложен, так как вероятность получения в результате анализа различных концентраций может быть неодинаковой. Поэтому и  $P_{\text{inf}}$ , получаемое при разных значениях  $C_i$ , различно. Для решения некоторых важных аналитических задач вычисляют среднее количество информации, приходящееся на одно событие. Это среднее значение находят как математическое ожидание

$$H(C) = - \sum_{i=1}^m P(C_i) \log_2 P(C_i). \quad (1.38)$$

По аналогии с соотношениями в термодинамике величину  $H(C)$  называют энтропией источника сообщений. Очевидно, что

$$H(C) \leq \log_2 m$$

и

$$H(C)_{\text{max}} = \log_2 m.$$

Если в рассмотренном выше примере вероятность получения различных концентраций элемента не равна и заранее известна, то с учетом числа возможных реализаций событий по формуле (1.38) найдем энтропию

$$H(C) = 3,82 \text{ бит.}$$

Таким образом, энтропия анализируемой пробы как источник сообщений максимальна и равна  $\log_2 m$ , если содержание в интервале  $C_{\text{max}} - C_{\text{min}}$  неопределенно. Минимальное значение  $H(C) = 0$  имеет место для противоположной ситуации, если известно, что анализ с вероятным  $P(C_i) = 1$  даст концентрацию  $C_i$  и вероятность получения какого-либо иного результата равна нулю  $P(C_i) = 0$ . Относительная величина разности

$$r = |H_{\text{max}} - \sum P_i \log_2(1/P_i) H_{\text{max}}| \quad (1.39)$$

называется избыточностью. Она характеризует возможность представления сообщения в более экономной, сжатой форме и показывает, какая доля информации может быть устранена при передаче этого сообщения.

В рассматриваемом примере избыточность равна

$$r = (5,50 - 3,82)/5,50 = 0,38.$$

Чем определеннее предварительные сведения о составе пробы и в большей мере различаются вероятности  $P(C_i)$  получения в результате анализа той или иной концентрации, тем больше избыточность. При большей  $r$  аналитик, выполняя анализ, получает сравнительно меньшее количество новых сведений. В то же время наличие избыточности часто является полезным обстоятельством, повышающим помехоустойчивость передачи информации и обеспечивающим более высокую надежность результатов измерения.

Перспективно также применение теории информации к основным операциям анализа, и прежде всего к измерению аналитического сигнала. Если величина сигнала может меняться в пределах  $0-I$  и точность его измерения характеризуется стандартной ошибкой  $s_I$ , то максимальное количество информации, получаемое при измерении определяется, так же как и в (1.37):

$$P_{\text{inf}} = \log_2(I/s_I). \quad (1.40)$$

Оно рассчитывается в предположении, что все значения сигнала в указанном интервале равновероятны. В общем случае нужно учитывать различную вероятность появления той или иной величины  $I$  и находить энтропию по формуле (1.38). Когда при спектральном анализе используют одновременно несколько линий элемента, то по (1.39) можно получить избыточную информацию, а избыточность обеспечивает исключение действия таких помех, как, например, наложение линий других элементов.

Теория информации позволяет далее перейти от количества информации, получаемой при измерении отдельного аналитического сигнала, к оценке информационной способности методов анализа и частных методик [7]. Для этого должны быть учтены возможности самого аналитического устройства, которые характеризуются общим числом каналов и временем, необходимым для регистрации сигнала. Для спектрального анализа с каналами связан интервал частот спектра, используемый при анализе. Минимальное время измерения сигнала составляет

$$\Delta t = R/\nu,$$

где  $R = \nu/\Delta\nu$  — разрешающая способность устройства (спектрального прибора).

Учет свойств аналитического устройства приводит к величине, определяющей информативность метода:

$$V_{\text{inf}} = (R \Delta\nu/\nu) \cdot \log_2(I_\nu/s_{I\nu}). \quad (1.41)$$

Как разрешающая способность, так и точность измерения зависят от частоты  $\nu$ , и если при анализе используют интервал частот спектра от  $\nu_a$  до  $\nu_b$ , то

$$V_{\text{inf}} = \int_{\nu_a}^{\nu_b} R(\nu) \log_2(I\nu/s_I) \cdot d\nu/\nu. \quad (1.42)$$

Это выражение имеет общий характер, так как для любого другого метода анализа можно установить адекватные параметры. Введя некоторые средние значения  $\bar{R}$  и  $(I/s_I)$ , проинтегрировав (1.42):

$$V_{\text{inf}} = \bar{R} \log_2(I/s_I) \cdot \ln(\nu_b/\nu_a). \quad (1.43)$$

Из (1.43) следует, что эффективность методики анализа связана прежде всего с разрешающей способностью аналитического устройства. На  $V_{\text{inf}}$  значительно сильнее сказывается возрастание  $\bar{R}$ , чем изменение точности и интервала, в котором производятся измерения  $(\nu_b - \nu_a)$ , так как  $V_{\text{inf}}$  пропорциональна не самим величинам этих параметров, а их логарифмам.

Для спектрального анализа с применением спектрографа с  $R = 10\,000$ , рабочим интервалом длин волн 200–1000 нм и относительным стандартным отклонением  $s_r = 0,1$  расчетное значение  $V_{\text{inf}}$  составляет примерно 50 000 бит. Применяя прибор с более высоким разрешением, можно получить  $V_{\text{inf}}$  до  $\sim 1$  млн. бит.

При фотоэлектрической регистрации спектров (квантометры, полихроматоры) измерения проводятся только для дискретного ряда частот. В таких случаях

$$V_{\text{inf}} = \sum \log_2(I/s_I) \text{ бит}. \quad (1.44)$$

Расчеты по формулам (1.42) и (1.43) полезны для оценки возможности методов анализа. Однако, сопоставляя получаемые значения  $V_{\text{inf}}$ , нужно учитывать, что в целом для методики информационная способность зависит не только от измерительного прибора, но и от других операций анализа и процессов формирования сигнала. Имеются различные приближения для оценки  $P_{\text{inf}}$ . Так, в [1] расчет количества информации, получаемой аналитиком за время  $t$ , производят исходя из соотношения

$$P_{\text{inf}} = t(I_0 - I) \log_2(C_{\text{max}} - C_{\text{min}}) \sqrt{n}/t_A \Delta I s \sqrt{2\pi e}, \quad (1.45)$$

где  $t_A$  — время, затрачиваемое на одно определение;  $I_0 - I$  — интервал измерения сигнала;  $\Delta I$  — полуширина сигнала;  $C_{\text{max}} - C_{\text{min}}$  — интервал концентраций;  $n$  — число параллельных определений;  $s$  — стандартное отклонение.

Важно также то обстоятельство, что обычно при выполнении рядовых анализов практически необходимое среднее количество информации значительно меньше максимального, обеспечиваемого методом. В таких случаях велика избыточность, что повышает помехоустойчивость.

Из формул (1.42)–(1.44) следует, что фотографический способ регистрации спектров обеспечивает большую величину  $V_{\text{inf}}$ , чем фотоэлектри-

ческий, при котором регистрация производится по небольшому числу дискретных частот спектра. Это преимущество может быть реализовано путем совершенствования и автоматизации методов обработки спектрограмм.

Примером сравнительно эффективного использования информации может служить приближенно-количественный спектральный анализ. Проводя интерпретацию спектрограмм, аналитик получает сведения о содержании в пробе нескольких десятков элементов. При этом он учитывает несколько линий одного и того же элемента и визуально оценивает концентрации по шкале с 10–15 ступенями. Количество получаемой информации в этом случае измеряется сотнями бит.

Оценка  $V_{inf}$  позволяет сопоставить эффективность различных методов анализа. Большинство классических методов аналитической химии (весовой, объемный анализ, титрование, кулонометрия и т.д.) имеет только один канал, для них  $R = 1$ , а информационная способность не выше 5–10 бит.

Увеличение числа каналов связи, или разрешающей способности измерительного устройства, — не единственный путь повышения информационной способности методов анализа. Сигнал имеет различные свойства и характеристики, измерение и учет которых значительно улучшает использование информации, которую несет сигнал. К важным параметрам сигнала относятся его величина, время запаздывания, ширина, форма и статистические свойства.

Во время анализа, как правило, ограничиваются измерением только величины сигнала. В спектральном анализе ей соответствует энергия излучения линии

$$I = \int_0^t J(t) dt,$$

где  $J(t)$  — интенсивность линии. При интегрировании утрачиваются все сведения о свойствах сигнала, заключенные в изменениях интенсивности линии во времени и отражающие в той или иной мере индивидуальные особенности анализируемой пробы.

Методы теории информации дают возможность учитывать различные параметры аналитического сигнала и оценивать дополнительную информацию, связанную с ними. Тем самым эта теория представляет основу для разработки способов анализа, при которых можно было бы учитывать помехи, имеющие закономерный характер и приводящие к систематическим погрешностям.

Соответственно можно предполагать, что задача повышения правильности анализа в принципе должна решаться на основе теории информации, путем улучшения использования тех сведений, которые содержатся в аналитическом сигнале. Простейший способ, применяемый для изучения свойств сигнала, сводится к делению сигнала на части и их измерению. Результаты измерения показывают соотношение частей сигнала и характеризуют его пространственное или временное распределение. Как легко убедиться, при такой операции существенно возрастает  $P_{inf}$ , получаемое аналитиком [12].

Если сигнал делится на  $k$  частей так, что

$$I = \sum_{i=1}^k I_i,$$

то измерение каждой отдельной части даст количество информации

$$P_{inf} = \log_2(I_i/s_i)$$

и общее количество получаемой информации составит

$$P_{inf} = \sum (\log_2 I_i/s_i),$$

где  $s_i$  — стандартное отклонение измерения части сигнала. Предполагая, что воспроизводимость измерения, относительное стандартное отклонение при измерении самого сигнала и отдельных его частей сопоставимы и близки:

$$I/s \approx I_i/s_i,$$

получим

$$P_{inf} \approx k \log_2(I_i/s_i) = -k \log_2 \nu. \quad (1.46)$$

Таким образом, деление сигнала в первом приближении оказывает на количество информации, получаемое при анализе, примерно такое же действие, что и соответствующее увеличение разрешающей способности аналитического устройства.

В настоящее время уже имеются примеры эффективного использования этого приема в практике спектрального анализа [10, 12]. Внедрение его связано с разработкой специальных схем и способов регистрации аналитического сигнала и переработки получаемой информации

## ОПИСАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Аналитический сигнал является материальным воплощением сообщения о химическом составе анализируемой пробы. Такое сообщение при эмиссионном спектральном анализе содержится в излучении спектральных линий, в атомно-абсорбционном — в их поглощении.

Обычно аналитик имеет дело с динамическими сигналами, представляющими процесс изменения некоторой величины во времени. Так, при испарении аналитической навески в канале дугового электрода или печи-атомизаторе интенсивность линии или поглощательная способность непрерывно меняются, представляя некоторую функцию времени.

Во время анализа сигнал измеряется и производится его декодирование с целью восстановления входного воздействия, определения количества или концентрации элемента, поступающего с аналитической навеской в АУ. Теория метода должна обеспечивать достижение требуемой точности измерения сигнала и его декодирование. Эта задача решается путем:

а) создания рациональной модели сигнала в зависимости от закономерностей процессов формирования сигнала;

б) характеристики сигнала — представления сигнала с помощью величин, качественно и количественно описывающих его свойства;

в) выделения таких параметров сигнала, которые в наибольшей мере связаны с переносимой сигналом информацией о составе.

Основываясь на пунктах а—в, можно разработать рекомендации по способам измерения и декодирования сигнала.

Примеры моделирования аналитического сигнала мы находим в многочисленных работах по спектральному анализу. Здесь мы останавливаемся лишь на свойствах сигналов, применяемых при экспериментальных исследованиях.

Для выявления динамических свойств сигналов широко используются фотоэлектрическая регистрация, фотографирование спектра на перемещающейся пластинке, киносъемка, аппаратура с высоким временным разрешением. При таких исследованиях необходимо, помимо получения данных качественного характера, более детальное количественное описание сигнала. Представление измеряемого сигнала в аналитической форме, в виде функции  $f(t)$ , является сложной задачей, решение которой и не всегда необходимо. Полное описание сигнала и его свойств может быть достигнуто с помощью системы некоторых числовых характеристик. В теории сигналов с этой целью используют различные методы.

Рассмотрим в качестве примера метод моментов распределения. Он основан на аналогии между закономерностями распределения случайных величин и поведением динамических систем [13]. Отклик системы на внешнее воздействие, выходной сигнал, рассматривается как некоторая функция, аналогичная функции распределения случайной величины. Мгновенное значение сигнала, например интенсивность спектральной линии  $J$ , соответствует плотности вероятности  $\varphi(x)$  распределения.  $\int_0^t J(t) dt$  — энергия излучения линии, представляется аналогом интегральной функции распределения.

Аналогия позволяет заимствовать многие способы, применяемые в теории вероятности и математической статистике. Важно то обстоятельство, что экспериментальные кривые  $J(t)$  сопоставляются с распределением для генеральной совокупности и отпадают ограничения, связанные в статистике с конечностью объема выборки испытаний.

В математической статистике свойства случайной величины могут быть установлены нахождением моментов ее распределения, рассчитываемых по формулам (1.7) и (1.8). Применительно к изучению сигналов эти формулы можно представить в виде

$$\alpha_s = \int_0^t t^s f(t) dt / \int_0^t f(t) dt, \quad (1.47)$$

$$\mu_s = \int_0^t (t - \alpha_1)^s f(t) dt / \int_0^t f(t) dt, \quad (1.48)$$

где  $\alpha_s$  и  $\mu_s$  — соответственно начальные и центральные моменты различ-

ных порядков ( $s = 0, 1, 2, \dots$ );  $f(t)$  — величина сигнала как функция времени;  $t$  — время существования сигнала. Величина моментов нормирована по площади под кривой  $f(t)$  так, что  $\alpha_0 = 1$ .

Моменты могут быть использованы для описания стационарных сигналов, например, распределения излучения спектральной линии в зоне возбуждения. В этом случае время  $t$  в формулах (1.47) и (1.48) заменяется координатами зоны.

Достоинство способа заключается в его наглядности: моменты распределения находятся в простой связи со свойствами сигнала и легко интерпретируются.

Рассмотрим в качестве примера первый начальный момент:

$$\alpha_1 = \frac{\int_0^t t f(t) dt}{\int_0^t f(t) dt} = t_m. \quad (1.49)$$

Он численно равен математическому ожиданию, или среднему значению величины  $t_m$ , и носит название среднего времени запаздывания сигнала.

Если аналитическое устройство приближается по своим свойствам к линейной системе, т.е. основные процессы, ответственные за формирование сигнала в нем, с достаточной точностью описываются линейными уравнениями, то  $\alpha_1 = t_m$  связан простой зависимостью с постоянными времени  $\tau_i$  этих процессов

$$\alpha_1 = \sum \tau_i. \quad (1.50)$$

Изменения кинетики процессов в АУ непосредственно сказываются на времени запаздывания сигнала.

Важным свойством сигнала является ширина, численной характеристикой которой служит второй центральный момент

$$\mu_2 = \frac{\int_0^t (t - \alpha_1)^2 f(t) dt}{\int_0^t f(t) dt}. \quad (1.51)$$

В статистике он соответствует дисперсии, а в теории сигналов может быть определен как разброс среднего времени запаздывания.

Для линейных систем

$$\mu_2 = \sum \tau_i^2 \quad (1.52)$$

значительно изменяется при вариации постоянных времени основных процессов. Ширина сигнала растет с замедлением процессов в АУ. Время запаздывания и ширина наиболее часто применяются при описании сигналов, однако эти величины неполностью характеризуют сигнал и при более детальных исследованиях применяются моменты высших порядков.

Численной мерой формы сигнала служат третий и четвертый центральные моменты. Третий центральный момент определяет асимметрию формы сигнала кривой  $f(t)$ . Его обычно приводят к безразмерной форме и применяют в виде коэффициента асимметрии, вычисляемого по (1.24). Мерой островеершинности или крутости формы сигнала служит четвертый центральный момент, с помощью которого также вычисляют по формуле (1.25) эксцесс.

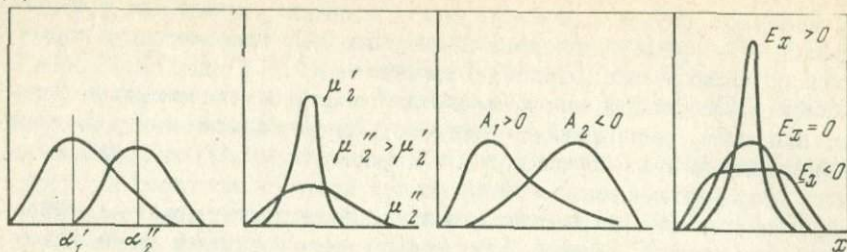
$f(x)$ 

Рис. 3. Форма сигналов при различных значениях моментов распределения и коэффициентов  $A$  и  $E$

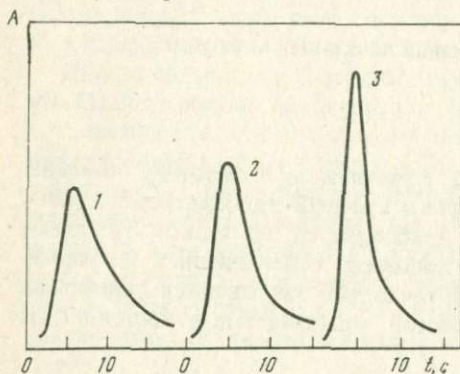


Рис. 4. Изменения поглощательной способности  $A$  для Рb 283,3 нм при различных режимах нагрева атомизатора

Предельная температура  $T_m$ : 1 — 1400°С, 2 — 1600°С, 3 — 2000°С

При расчетах свойств сигнала используют соотношения моментов различных порядков. Центральные моменты могут быть найдены из начальных, причем расчетные формулы имеют вид [14]

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= 0, \\ \mu_2 &= \alpha_2 - \alpha_1^2, \\ \mu_3 &= \alpha_3 - 3\alpha_2\alpha_1 + 2\alpha_1^3, \\ \mu_4 &= \alpha_4 - 4\alpha_1\alpha_3 + 6\alpha_1^2\alpha_2 - 3\alpha_1^4. \end{aligned} \right\} (1.53)$$

На рис. 3 показана форма сигналов при различных значениях моментов распределения и коэффициентов  $A$  и  $E$ .

Расчет моментов распределения позволяет выявлять закономерности формирования сигнала и влияние различных факторов на его величину. Изменение условий в аналитическом устройстве влияет на многие свойства сигнала, характеризующиеся моментами. Примером может служить изучение сигналов при атомно-абсорбционном анализе по методу печи-пламя. Анализ подвергались порошковые пробы, помещаемые в угольную лодочку, нагреваемую электрическим током [15]. Лодочка помещалась в пламя газовой горелки, и образующиеся пары поступали в зону образования сигнала. При анализе применялся спектрофотометр фирмы Перкин-Эльмер, модель 503. Получаемые сигналы (рис. 4) измерялись, и по программе производился расчет моментов распределения коэффициента асимметрии и эксцесса (табл. 3).

Аналитический сигнал при спектральном анализе часто имеет сложную форму. Если аналитическая навеска испаряется в канале электрода,

Таблица 3

Моменты распределения для аналитических сигналов, представленных на рис. 4

Предельная температура испарителя $T^{\circ}\text{C}$	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\mu_2$	$A$	$E$
1400	1,94	7,92	29,4	1,36	1,88
1600	1,75	6,80	18,9	1,70	3,04
2000	1,66	5,88	10,8	1,91	3,84

то на кривой изменения интенсивности линии во времени возможно появление вторичных максимумов.

Эта форма кривой соответствует полимодальному распределению. Расчет моментов таких распределений производится по "правилу смешения". Сигнал разделяется на части и для каждой части сигнала ходят моменты. Свойства всего сигнала описываются результирующими моментами, рассчитывают которые по формуле:

$$\mu_s = (\mu_{s_1} I_1 + \mu_{s_2} I_2) / (I_1 + I_2), \quad (1.54)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — площади, ограниченные кривыми для отдельных частей.

Применяя метод моментов распределения, рассматриваем сигнал как функцию времени  $f(t)$ , и для количественного ее описания используем совокупность этих моментов. Наряду с таким представлением сигнала, называемым временным, применяется частотное представление. Свойства сигнала при частотном представлении задаются также набором величин, называемым спектром сигнала. Математическую основу способа составляет гармонический анализ, использующий ряды и преобразования Фурье [16, 17].

Рассмотрим прежде всего периодические сигналы, для которых выполняется условие

$$f(t) = f(t + T),$$

где  $f(t)$  — мгновенное значение сигнала, а  $T$  — период.

В эмиссионном спектральном анализе это условие может выполняться, если а) источником возбуждения спектра служит газовый разряд переменного тока и б) величина входного химического сигнала постоянна, определяемый элемент поступает в аналитическое устройство с постоянной скоростью.

Чаще всего эти условия реализуются при анализе металлов и сплавов, когда воздействию разряда подвергается поверхностная часть электродов и химический состав этого слоя постоянен. Если проба помещается в канал электрода дуги переменного тока, то интенсивность линии элемента обычно ослабевает по мере уменьшения количества элемента и сигнал затухает. Периодический характер имеет сигнал при атомно-абсорбционном анализе, когда для просвечивания зоны поглощения применяется модулированное излучение.

Периодический сигнал всегда может быть представлен в виде соответственно подобранной суммы синусоид и косинусоид

$$f(x) = (a_0/2) + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n \omega_0 t + b_n \sin n \omega_0 t), \quad (1.55)$$

где коэффициенты  $a_n$  и  $b_n$  находятся из формул

$$a_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} f(t) \cos n \omega_0 t dt,$$

$$b_n = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{+T/2} f(t) \sin n \omega_0 t dt.$$

Величина  $\omega_0 = 2\pi/T$  является основной частотой, умножение ее на целые числа  $n$  дает гармоники. Ряд (1.55), с помощью которого представляется сигнал, можно преобразовать к часто применяемой форме

$$f(x) = \sum c_n \exp(in \omega_0 t), \quad (1.56)$$

где

$$c_n = 1/T \int_{-T/2}^{+T/2} f(t) [\exp(-in \omega_0 t)] dt.$$

Коэффициенты  $c_n$  представляют комплексные числа, связанные с коэффициентами  $a_n$  и  $b_n$  следующим образом:

$$|c_n|^2 = \frac{1}{4} (a_n^2 + b_n^2).$$

Величина фазы  $\varphi_n$  для гармоники определяются из условия

$$\varphi(n) = \text{arctg}(b_n/a_n).$$

Пользуясь частотным представлением, мы полностью задаем сигнал с помощью его спектра — совокупности чисел  $n\omega_0$  и соответствующим им амплитуд и фаз. Спектр периодического сигнала можно изобразить графически в виде вертикальных линий, причем высота каждой линии пропорциональна амплитуде, соответствующей частотной составляющей.

Разложение сигнала и определение его спектра производится по схеме, описанной в [16]. Интервал времени, соответствующий периоду  $T$ , разделяется на  $2m$  интервалов. Для расчета целесообразно, чтобы это число было кратным 4 (12, 24, 36, 72). По графику находят значения ординат  $Y_i$ .

После этого расчет производят по формулам

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= \left( \sum_{i=0}^{2m-1} Y_i \right) / 2m; \\ a_n &= \frac{1}{m} \sum_{i=0}^{2m-1} Y_i \cos(n_i/m) \quad n = 1, 2, \dots, m, \\ b_n &= \frac{1}{m} \sum_{i=0}^{2m-1} Y_i \sin(n_i/m) \quad n = 1, 2, \dots, (m-1). \end{aligned} \right\} \quad (1.57)$$

Разлагая периодический сигнал в ряд Фурье, мы получаем его элементарные составляющие гармоники с частотой  $n\omega_0$ . Такая операция соответствует переходу от временного представления сигнала, при котором он выражается как функция времени  $f(t)$ , к частотному. Частотное представление характеризует относительные амплитуды и фазы его составляющих, совокупность дискретных значений частот и соответствующих им амплитуд и фаз. Таким образом полностью определяется сигнал.

Точность расчета растет с увеличением  $m$ . Для выполнения расчета используются различного рода программы и устройства. Имеются механические и электрические анализаторы спектра сигналов, широко применяемые при гармоническом анализе.

Производя разложения сигналов в ряды Фурье, легко убедиться, что по мере увеличения периода сигнала  $T$  или уменьшения основной частоты число гармоник быстро растет, спектр становится плотнее, а амплитуда его составляющих уменьшается. При  $T \rightarrow \infty$  получаем аperiodический сигнал. В отличие от периодического этот сигнал имеет сплошной спектр и в частном представлении описывается интегралом Фурье.

$$f(t) = \frac{1}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{i\omega t} dt. \quad (1.58)$$

где

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{i\omega t} dt. \quad (1.59)$$

Преобразование Фурье (1.58) дает возможность получать частотное представление для любого аperiodического сигнала. Для экспериментальных сигналов нахождения функции  $f(t)$  не всегда возможно с требуемой точностью и рационально изучать такие сигналы путем разложения их в ряд Фурье.

Для этого аperiodический сигнал заменяют периодической моделью с конечным периодом  $T$  (рис. 5). Разлагая такую периодическую функцию в ряд Фурье, мы получаем дискретный спектр, с помощью которого аппроксимируют сплошной спектр исходного аperiodического сигнала. Точность аппроксимации будет тем выше, чем меньше отношение  $T_0/T$ , где  $T_0$  — длительность аperiodического сигнала и  $T$  — период периодического сигнала, используемого в качестве модели.

Существенный интерес в теории и практике спектрального анализа могут представлять статистические свойства аналитического сигнала. Когда источником возбуждения спектров служит дуга переменного тока или искра, интенсивность линии элемента изменяется периодически с частотой тока. Каждому полупериоду тока будет соответствовать вспышка линии, величину которой можно характеризовать амплитудой или энергией. Обработка результатов измерений дает возможность получать соответствующие гистограммы, характеризующие распределение вспышек по величине. Гистограммы дают представление о функции распределения, описывающей статистические свойства сигнала. Они зависят от состава и свойств пробы и позволяют получать дополнительную ценную информацию.

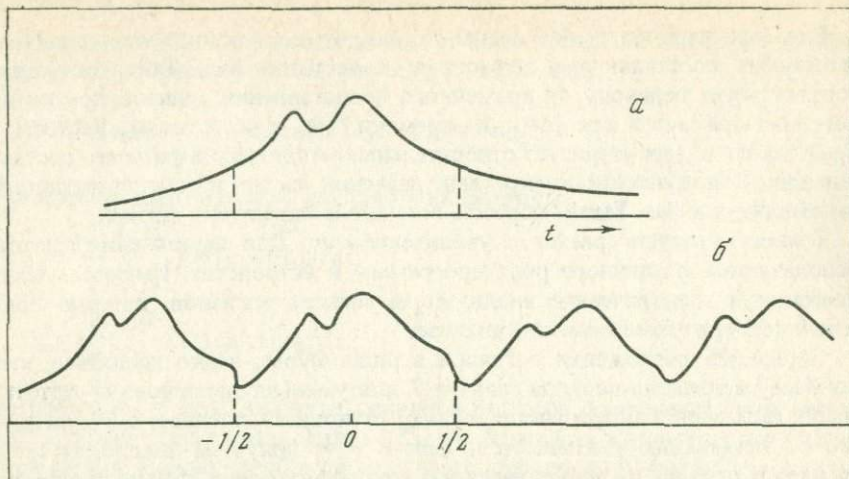


Рис. 5. Аперриодический сигнал (а) и представление его в виде периодической функции (б)

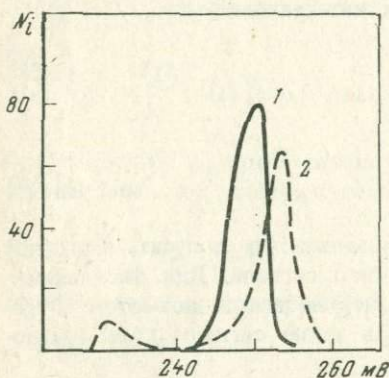


Рис. 6. Распределение вспышек  $N_i$  спектральной линии по величине при анализе стали

1 — стандартный образец; 2 — проба

На рис. 6 показаны результаты обработки 1800 отдельных вспышек линии марганца при анализе стали [12]. Гистограмма, полученная для анализируемой пробы, имеет два максимума (двухмодальное распределение) и существенно отличается от гистограммы, полученной для стандартного образца. Это указывает на несоответствие пробы и стандарта, использованного для градуировки. При воздействии разряда на пробу наряду с интенсивными вспышками появляются более слабые, образующие второе распределение.

Такие статистические свойства сигнала распределения амплитуд и энергий вспышек, а также временных интервалов между ними имеют важное значение при вдувании проб в плазму при сцинтилляционном способе спектрального анализа [18]. Изучение этих свойств дает возможность контролировать результаты анализа и судить о характере и форме нахождения определяемого элемента в пробе и о равномерности его распределения.

Измерение величины и свойств аналитического сигнала имеет целью декодирование, т.е. восстановление величины входного химического сигнала и получение результата анализа.

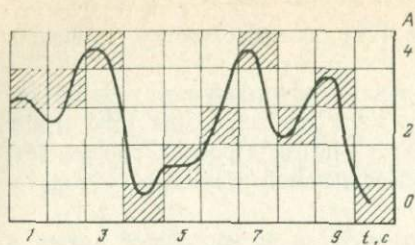


Рис. 7. Схема аналогово-цифрового преобразования сигнала  $A$

Цифровой форме соответствует последовательность чисел 3340124230

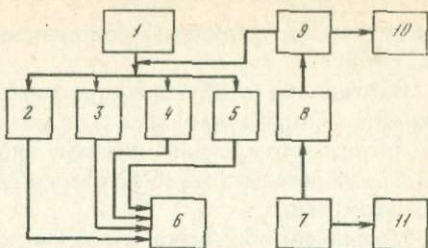


Рис. 8. Блок-схема установки для анализа золы [20]:

1 — источник тока; 2 — установка для введения пробы; 3 — Вг-генератор; 4 — поджиг генератора; 5 — микродуговой генератор; 6 — Вг-плазма; 7 — спектрометр; 8 — аналогово-цифровой преобразователь; 9 — ЭВМ; 10 — блок печати; 11 — аналоговый интегратор

Моделирование процессов формирования сигнала и самого сигнала дает возможность установить корреляционные соотношения между величиной аналитического сигнала, его свойством и особенностями анализируемой пробы и использовать эти соотношения для уточнения результатов.

При таком способе улучшения использования информации о составе, содержащейся в сигнале, производится деление сигнала измерения его частей и по выработанной на основе модели программе уточняется декодирование (рис. 1, блок учета свойств сигнала).

Наиболее эффективным является машинная обработка аналитического сигнала с помощью компьютера. Пока еще наиболее распространены цифровые компьютеры, требующие предварительного аналогоцифрового преобразования сигнала [19]. Для преобразования используется цифровая сетка, масштаб которой определяется длительностью сигнала или шириной полосы его частот  $\delta_{0t} = 1/\delta\nu$  и возможной ошибкой измерения амплитуды сигнала  $\delta A$  [7]. С помощью этой сетки аналоговый сигнал, например изменение силы тока или напряжения во времени, представляется, как это показано на рис. 7, в виде последовательности цифр, поступающих в компьютер.

Компьютер, параметры которого должны быть согласованы со свойствами сигнала, производит следующие основные операции:

- предварительную обработку, усреднение поступающих данных;
- преобразование к требуемой форме в соответствии с используемым кодом или зависимостью между входным и выходным сигналом;
- восстановление по заданной программе химического сигнала и выдачу результатов анализа.

ЭВМ, включаемая в схему операций анализа, может одновременно производить с помощью обратных связей управление входными параметрами (стабилизация работы источника возбуждения спектра, введение аналитической навески в устройство и т.п.). Примером может служить

аналитическое устройство, описанное в [20], схема которого приведена на рис. 8.

Источником возбуждения служит высокочастотный плазменный генератор, и проба вводится в плазму в виде аэрозоля. Для того чтобы уменьшить возмущения плазмы, вносимый поток аэрозоля пропускается предварительно через вспомогательный дуговой разряд, где происходит атомизация.

Машинная обработка сигналов используется в настоящее время в основном при фотоэлектрических способах спектрального анализа. Перспективно применение машинной обработки и при фотографировании спектров, но встречающиеся при этом дополнительные трудности пока еще ограничивают применение компьютеров для переработки большого объема информации, содержащейся в спектрограммах.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В КАНАЛЕ ДУГОВОГО ЭЛЕКТРОДА И ПЕЧИ—АТОМИЗАТОРА

### ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Основу метода анализа составляет закон преобразования сигнала в аналитическом устройстве

$$X = WC. \quad (2.1)$$

Он выражает однозначное соответствие входного химического сигнала выходному аналитическому. Для различных методов анализа этот закон представляют в виде функциональной зависимости, расчетной формулы, градуировочного графика и т.п. Его можно рассматривать и как операторное соотношение, причем  $W$  определяет совокупность операций, которые нужно применить к входному сигналу, чтобы получить выходной.

В спектральном анализе нахождение аналитического выражения (2.1) представляет сложную задачу. Аналитическое устройство для этого метода может служить примером плохо организованной, диффузной системы [21]. В его действии нельзя выделить какой-либо доминирующий процесс, главную связь, определяющую с достаточным приближением соотношение (2.1). На величину сигнала оказывают сопоставимое по величине влияние многие процессы различной природы. К ним относятся нагревание пробы, химические и фазовые превращения, тепло- и массообмен, диссоциация молекул, ионизация атомов и возбуждение их и др. Все эти процессы находятся во взаимосвязи и взаимодействии. Изучением сложных систем и законов преобразования в них информации занимается кибернетика, основным методом которой является моделирование. Суть этого метода заключается в том, что исследованию и испытанию подвергается не сам изучаемый объект, а некоторый его образ, называемый моделью. Модель более проста и отражает только некоторые свойства объекта исследования, свойства наиболее существенные для решения поставленной задачи. Различные аспекты объекта описываются различными моделями. Пригодность модели, ее соответствие объекту, устанавливается с помощью признаков и критериев подобия.

Замена объекта моделью связана с известным снижением требований, предъявляемых к описанию процесса или системы. Э то же время допускаемые упрощения способствуют выявлению главных определяющих связей, и хорошая модель позволяет лучше понимать поведение системы. С помощью модели мы не только интерпретируем уже известные

факты, но и обнаруживаем не замеченные ранее явления. Это дает возможность исследователю ставить новые вопросы и проблемы. Наконец, нужно отметить, что рационально разработанная модель служит основой для управления сложными системами.

Для изучения процессов формирования сигнала при спектральном анализе применимо как физическое, так и математическое моделирование. В первом случае исследуемый процесс для модели и объекта должен иметь одинаковую природу. Примером может служить моделирование переноса паров в зоне формирования сигнала, применявшееся в работе [22]. Для изучения полей концентрации атомов в разрядном промежутке использовались пары йода, выходящие из отверстия канала в отсутствие разряда. Известное количество металлического йода помещалось в канал, и электрод нагревался небольшой электрической печкой до нужной температуры. Распределение паров в межэлектродном промежутке регистрировалось фотографированием в проходящем свете, для чего промежуток освещался параллельным пучком света от лампы накаливания со стабилизированным питанием. Пары йода имеют интенсивную окраску, обусловленную поглощением света молекулой  $J_2$  в видимой области спектра 500–650 нм. При фотографировании использовался интерференционный светофильтр с  $\lambda_{\text{max}} = 585$  нм. На полученные фотографии (рис. 9) наносили сетку координат и фотометрированием находили распределение оптической плотности, принимавшейся пропорциональной количеству молекул йода в слое; по результатам измерений строились графики распределения паров.

Соответствие модели изучаемому процессу устанавливалось с помощью критерия Пекле, характеризующего подобие процессов массообмена в условиях конвективной диффузии

$$P_e = vd/D, \quad (2.2)$$

где  $v$  — скорость конвекционного переноса;  $D$  — коэффициент диффузии;  $d$  — величина, характеризующая размеры системы.

Экспериментальные данные и расчеты [22] показывают, что в дуговом разряде скорости переноса паров примерно на 1,5 порядка больше, чем в модели. Во столько же раз увеличивается коэффициент диффузии  $D$  вследствие возрастания температуры в межэлектродном промежутке. Учитывая, что линейные размеры и геометрия для модели и объекта одинаковы, можно считать, что значение критерия  $P_e$  сохраняется, и модель может быть использована при изучении движения паров в разряде. Конечно, в модели не учитывалось влияние ряда других факторов, например, ионизации и электрического поля, но моделирование позволило получить важные сведения о характере струйного течения паров, образовании застойных зон и т.п. Результаты моделирования были проверены и подтверждены опытами с дуговым разрядом и использованы при разработке методики анализа.

И в эмиссионном и в атомно-абсорбционном анализах часто используются математические модели процессов и аналитического сигнала, основанные на математическом подобии. В математически подобных явлениях физические процессы могут иметь совершенно различную

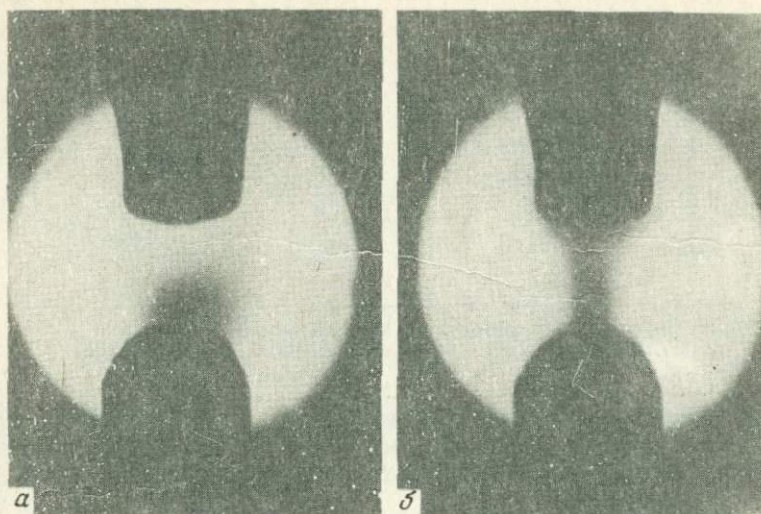


Рис. 9. Распределение паров йода при выходе из камеры  
Температура камеры: а — 100° С, б — 300° С

природу, но их можно описать одинаковыми уравнениями, связывающими переменные величины.

Рассмотрим простейшее соотношение между такими переменными

$$Y = kX, \quad (2.3)$$

Допустим, что  $X$  представляет некоторое внешнее воздействие на систему, входной сигнал, а  $Y$  — отклик системы на это воздействие. Тогда (2.3) описывает закон преобразования сигнала в системе. Если до некоторого момента времени  $t = 0$   $X = 0$ , а затем мгновенно возрастает до  $X = X_0$ , то внешнее воздействие представляется ступенчатой функцией (рис. 10, а). Отклик системы также будет ступенчатой функцией, копирующей входной сигнал без запаздывания и искажения. Поэтому формулу (2.3) можно рассматривать как математическую модель безынерционной системы, в которой выходной сигнал повторяет входной, меняя величину в  $k$  раз. Коэффициент  $k$  носит название коэффициента усиления. Системы, поведение которых следует (2.3), называются также усилительными.

Другим примером может служить математическая модель в виде линейного дифференциального уравнения первого порядка

$$\tau \cdot (dY/dt) + Y = kX. \quad (2.4)$$

Соответствующая этой модели система будет иначе откликаться на такое же ступенчатое воздействие. Если  $X = 0$  при  $t < 0$  и  $X = X_0$  при  $t > 0$ , то решение уравнения (2.4) имеет вид

$$Y = kX_0(1 - e^{-t/\tau}). \quad (2.5)$$

Выходной сигнал не следует мгновенно за изменением внешнего воздействия, а асимптотически приближается к предельному значению

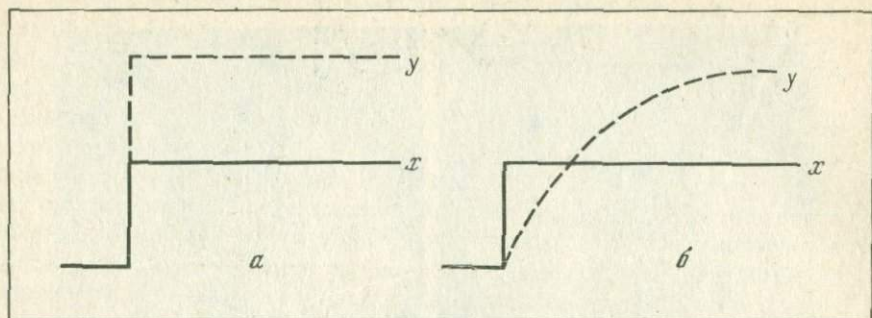


Рис. 10. Отклик системы на ступенчатый входной сигнал  
*а* — усилительная система; *б* — инерционная система первого порядка

(рис. 10, *б*), характеристиками системы служат  $\tau$  и  $k$ . Динамические свойства системы определяются величиной  $\tau$ . По мере уменьшения  $\tau$  инерционность системы падает и стремится к чисто усилительной с тем же коэффициентом  $k$ .

Обе математические модели (2.3) и (2.4) пригодны для изучения систем любой физической природы. Особенности системы проявляются в размерности величин  $Y$ ,  $X$  и  $k$ , в характере и пределах их изменений.

При математическом моделировании предпочитают пользоваться линейными моделями, предполагающими наличие пропорциональности между входными и выходными переменными. Модели в этом случае имеют форму линейных дифференциальных уравнений различного порядка. Соответственно порядку уравнения различают системы первого, второго и более высоких порядков. Часто более точный учет свойств системы приводит к нелинейным зависимостям, но исследование нелинейных уравнений несравненно сложнее. Кроме того, во многих случаях упрощение (линеаризация математической модели) не оказывает существенного влияния на результаты исследования. Учитывается также и то, что многие сложные системы имеют линейные характеристики в определенных интервалах изменения входных переменных.

Исследование математических моделей производится с применением соответствующего математического аппарата. Особенно эффективно использование интегральных преобразований, и прежде всего преобразования Лапласа [13, 23]. Прямое преобразование Лапласа дает возможность представить математическую модель в форме алгебраического уравнения. После решения этого уравнения, посредством обратного преобразования получают решение поставленной задачи. Для прямых и обратных преобразований используют соответствующие таблицы [23]. Применив, например, преобразование Лапласа к уравнению (2.4), получим

$$p\tau Y(p) + Y(p) = kX(p), \quad (2.6)$$

где  $p$  — новая комплексная переменная.

Уравнение (2.6) простое алгебраическое, и, решая его, найдем

$$Y(p) = [kX(p)] / (p\tau + 1) = W(p) X(p). \quad (2.7)$$

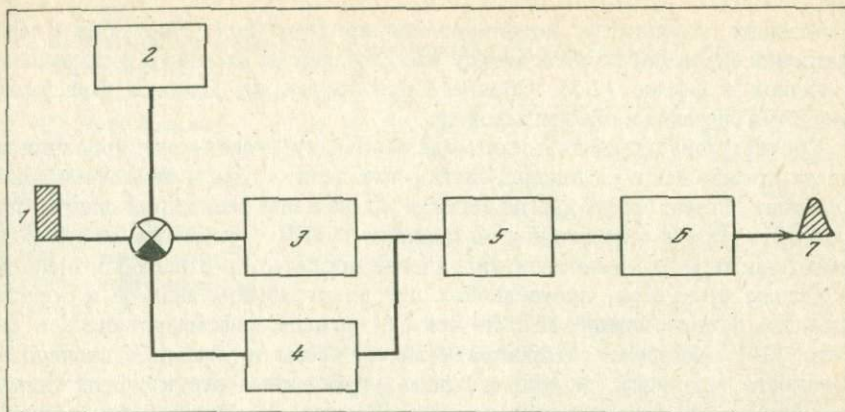


Рис. 11. Структурная схема процессов в случае испарения пробы в канале электрода  
 1 — входной сигнал; 2 — нагревание пробы; 3 — испарения; 4 — потери в канале; 5 — перенос паров в зоне возбуждения; 6 — возбуждение атомов; 7 — выходной сигнал

Здесь  $X(p)$  и  $Y(p)$  представляют изображение переменных  $X$  и  $Y$  по Лапласу. Связь между изображениями имеет алгебраическую форму, и функция  $W(p)$  называется передаточной. Изображение выходного сигнала получается простым умножением входного сигнала на передаточную функцию. После того как алгебраическое уравнение решено и получена связь между изображениями входных и выходных переменных (2.7), применяют обратное преобразование Лапласа и получают закон действия системы (закон преобразования сигнала). Например, в рассмотренном примере, когда  $X$  представляет ступенчатую функцию  $X(p) = X_0/p$ , (2.7) принимает вид

$$Y(p) = kX_0/p(p\tau + 1). \quad (2.8)$$

Обращаясь к таблицам преобразования Лапласа, получаем (2.5). Метод Лапласа особенно эффективен при моделировании сложных систем. Систему разделяют на отдельные звенья, соответствующие различным протекающим в ней процессам. После этого составляют структурную схему системы, включающую звенья с учетом последовательности протекания процессов. Для упрощения и выявления основных связей и свойств системы второстепенные (несущественные) процессы в схему могут не включаться. Следующий этап моделирования сводится к нахождению передаточных функций  $W_i$  для отдельных звеньев. Когда эта задача решена, составляется общая передаточная функция всей системы. При этом исходят из следующих правил:

а) передаточные функции для последовательно протекающих процессов перемножаются

$$W(p) = W_1(p) W_2(p), \quad (2.9)$$

б) для одновременно параллельно протекающих процессов передаточные функции складываются

$$W(p) = W_1(p) + W_2(p). \quad (2.10)$$

Конечным результатом моделирования является получение общей передаточной функции и связи между изображениями входного и выходного сигналов в форме (2.7). Обратное преобразование Лапласа дает закон действия системы в обычной форме.

Соответствие математической модели объекту и успех моделирования зависят прежде всего от правильности составления структурной схемы. Для сложных систем это не всегда простая задача и при решении ее следует руководствоваться определенными правилами [13]. Существенное значение имеет также рациональное представление процессов в отдельных звеньях.

Схемы процессов, протекающих при спектральном анализе и определяющих формирование аналитического сигнала, рассматривались в работе [24]. Исключая второстепенные процессы и учитывая последовательность основных, можно получить упрощенные структурные схемы для выявления главных зависимостей. На рис. 11 показана такая схема для способа спектрального анализа, основанного на испарении аналитической навески в канале дугового электрода. В этом разделе описаны и сопоставлены с экспериментальными данными простейшие линейные модели для звеньев такой схемы.

#### НАГРЕВАНИЕ ПРОБЫ

Первичное воздействие на пробу, вводимую в аналитическое устройство при спектральном анализе, — нагревание пробы. В рассматриваемом нами способе, когда проба помещается в канал дугового электрода, или испаритель, нагревание протекает за счет притока тепла от стенок электрода или печи.

Температура стенок определяется балансом энергии для электрода. Если используется дуга постоянного тока и аналитическая навеска помещается в канал анодного угольного или графитового электрода, то общее представление о балансе энергии для этого случая дает табл. 4.

Температурное поле и его изменение во время горения дуги рассматривались в работах [25, 26]. Применение соответствующих уравнений позволяет достаточно точно решать связанные с этим вопросом задачи. Мы ограничиваемся упрощенной математической моделью, записывая уравнение теплового баланса в форме

$$MC(d\theta/dt) + \alpha S(T - T_0) = Q(t). \quad (2.11)$$

Подводимое к электроду с пробой тепло  $Q$ , характеризуемое первым слагаемым в левой части уравнения, расходуется на нагревание электрода и на потери тепла, зависящие от коэффициента теплообмена и разности температур электрода  $T$  и окружающей среды  $T_0$ .

Используя уравнение (2.11), мы рассматриваем электрод как систему с сосредоточенными параметрами. Масса электрода с пробой  $M$  представляется локализованной в одной точке, и не учитывается градиент температур вдоль него. Такая система имеет один точечный вход, через который поступает поток тепла  $Q$ . Величины  $T_0$ ,  $c$ ,  $S$  соответственно представляют собой некоторые усредненные эффективные значения начальной температуры, теплоемкости и поверхности теплообмена;

Таблица 4

Баланс мощности для анодного электрода дуги постоянного тока в воздухе  
(сила тока 10 А)

Источник энергии	Вт	%	Потери	Вт	%
Кинетическая энергия электронов ( $iV_a$ )	270	81,7	Излучение	36	41
Работа выхода электронов $i\varphi$	45	13,5	Теплопроводность	108	32,4
Теплота сгорания электрода	13	3,9	Конвекция	85	26,0
Нагревание излучением плазмы разряда	3	0,9	Нагревание электрода	2	0,6
			Испарение материала		< 0,1
Всего	331	100	Всего	331	100

$\alpha$  представляет результирующий коэффициент теплопередачи, учитывающий отдачу тепла за счет излучения ( $\alpha_1$ ), теплопроводности ( $\alpha_2$ ), конвекции ( $\alpha_3$ )

$$\alpha = 1/(1/\alpha_1 + 1/\alpha_2 + 1/\alpha_3). \quad (2.12)$$

Модель требует экспериментальной проверки, но согласно общим приемам моделирования она может значительно упростить выявление главных закономерностей процесса нагревания пробы.

Если преобразовать уравнение (2.11), введя обозначения

$$\Theta = T - T_0, \quad \tau_1 = MC/\alpha S,$$

то его можно представить в форме

$$\tau_1 d\Theta/dt + \Theta = Q(t)/\alpha S. \quad (2.12)$$

Уравнение (2.12) аналогично уравнению (2.4) и представляет модель инерционной системы первого порядка. Применяя преобразование Лапласа, получим по формулам (2.6) и (2.7) связь между изображением входной переменной, потоком тепла  $Q$  и температурой

$$\Theta(p) = [1/\alpha S(p\tau_1 + 1)] Q(p). \quad (2.13)$$

Для рассматриваемой системы инерционность определяется постоянной времени нагревания

$$\tau_1 = MC/\alpha S, \quad (2.14)$$

а коэффициент усиления

$$k = 1/\alpha S. \quad (2.15)$$

Множитель в правой части (2.13) перед  $Q(p)$  представляет передаточную функцию  $W_1(p)$ .

Рассмотрим простейший случай, когда разряд, разогревающий электрод, включается в момент  $t = 0$  и тепловой поток скачкообразно меняется от  $Q = 0$  до  $Q = Q_0$ .

$$Q(t) = Q_0 = \text{const}. \quad (2.16)$$

Для постоянной величины изображение по Лапласу составляет  $Q_0/p$  и в (2.13) получим

$$\Theta(p) = Q_0 / [\alpha S p (p\tau_1 + 1)]. \quad (2.17)$$

Применяя обратное преобразование, находим по таблицам закон преобразования сигнала в системе

$$T = T_0 + T_m (1 - e^{-t/\tau_1}), \quad (2.18)$$

где  $T_m$  — предельное значение температуры электрода, равное

$$T_m = Q_0 / \alpha S. \quad (2.19)$$

Температура электрода после включения разряда растет по экспоненциальному закону, и ее изменение во времени изображено на графиках рис. 10, б.

Испытание такой упрощенной модели проводилось при различных значениях параметров уравнения (2.12), различной форме и размерах электрода, менялся также состав проб, помещаемых в канал. После зажигания дуги температура электрода регистрировалась фотопирометрическим способом и термопарой. При фотопирометрических измерениях электрод при экранированном излучении самого разряда фотографировался через известные промежутки времени с помощью кинокамеры. На этой же пленке регистрировалось изображение вольфрамовой ленточной лампы СИ-6-100. После проявления пленки с помощью микрофотометра МФ-2 измерялись почернения изображений и строился график зависимости почернения изображений ленточной лампы от температуры. Для градуировки применялся оптический пирометр ОППИР-17, позволявший определять температуру ленты при различной силе тока лампы. Полученный график использовался для перехода от почернений изображения электрода к его температуре.

Одновременно применялась Pt—PtRh термопара, спай которой вводился в определенном месте электрода в высверленное отверстие, диаметром 1 мм. Ток термопары и падение потенциала на электродах дуги записывалось шлейфовым осциллографом Н-102. Таким же путем производилась градуировка термопары, когда спай ее нагревался до известной температуры.

Оба способа обеспечивали воспроизводимость измерений температуры, характеризуемой относительным стандартным отклонением, равным 0,04—0,05 (4—5%). В табл. 5 в качестве примера приведены результаты измерений температуры фотопирометрическим методом. Угольный спектральночистый электрод диаметром 5,5 мм без канала нагревался в процессе горения дуги постоянного тока (сила тока 11,5 А) и служил анодом, катодный электрод изготавливали из того же материала и затачивали на конус. Дуговой промежуток составлял 5 мм. Через 20 секунд после зажигания дуги делали три снимка при времени экспозиции 0,01 секунды. На проявленной пленке фотометрировалось изображение электрода и определялась температура в точке на расстоянии 3 мм от торца электрода. Измерения были повторены с десятью одинаковыми по размеру электродами. Результаты усреднялись ( $T = 1866^\circ\text{C}$ ), и вычислялись

Таблица 5

Воспроизводимость измерений температуры ( $^{\circ}\text{C}$ ) электродов фотопирометрическим методом

Номер измерения	Номера исследуемых электродов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1835	1890	1795	1830	1830	1990	—	1785	1813	2065
2	1850	1840	1770	1770	1785	1010	2000	1785	1807	1940
3	1840	1840	1765	1807	1850	1910	1990	1845	1880	2000

стандартное отклонение ( $s = 83^{\circ}\text{C}$ ) и относительное стандартное отклонение ( $s_r = 0,045$ ) (табл. 5). Значимых систематических расхождений между результатами измерения температуры фотопирометрическим и термоэлектрическим способами отмечено не было.

Критерием соответствия модели и ее пригодности служило вытекающее из (2.5) спрямление графиков  $T = f(t)$  в координатах  $\log(1 - \Theta/T_m)$ ,  $t$ . На графиках рис. 12 показаны результаты такого спрямления для электродов различной формы. Разброс точек на таких графиках носил случайный характер, относительное стандартное отклонение 0,05–0,06 соответствовало точности, требуемой при моделировании. Таким образом можно прийти к выводу, что линейная модель с достаточным для практики спектрального анализа приближением описывает процесс нагревания электрода с пробой.

Модель не учитывает изменений  $T_m$  и  $\tau_1$  в зависимости от расстояния от торца электрода. Эти изменения исследовались экспериментально. Падение предельной температуры  $T_m$  с увеличением расстояния от торца электрода аппроксимируется экспонентой. Постоянная времени разогревания при этом возрастает. Следовательно, для получения сопоставимых данных надо проводить измерения на определенных расстояниях от торца электрода.

Из выражения для основных параметров модели (2.13) и (2.14) следует, что  $T_m$  и постоянная времени  $\tau_1$  зависят от количества тепла  $Q$ , выделяемого на электроде за единицу времени, коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  и  $M$  — величины сосредоточенного параметра.

Рассмотрим влияние теплоотдачи в электроде. Так как, по данным табл. 4, теплоотдача за счет теплопроводности играет существенную роль в балансе энергии, результирующее значение коэффициента  $\alpha$  можно изменять в известных пределах, подбирая геометрию и размеры электрода. При спектральном анализе часто применяется электрод с шейкой. В месте сужения сечение электрода уменьшается в 2–3 раза.

По измерениям (табл. 6) максимальная температура для такого электрода повышается на 25–30% за счет уменьшения теплопроводности. Одновременно значительно падает постоянная времени, что связано с уменьшением величины сосредоточенного параметра  $M$ . Эффективное значение разогреваемой части электрода снижается за счет теплоизоляции канала от остальной части электродного стержня. Аналогичный эф-

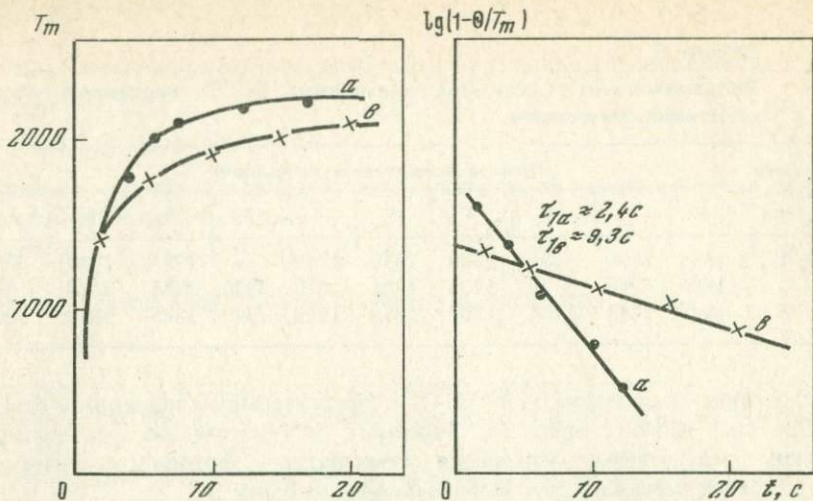


Рис. 12. Изменения температуры электрода во времени  
 а — электрод с шейкой, в — обычный

факт имеет место при снижении толщины стенок канала электрода (табл. 6).

Другим важным фактором, контролирующим процесс нагревания электрода с пробой, является поток тепла  $Q$ , поступающий на электрод из разряда. Согласно табл. 4, величина теплового потока определяется в основном кинетической энергией электронов, поступающих на анодный электрод, и зависящей от падения потенциала  $V_a$  в анодной области дуги. Последнее определяется химическим составом плазмы разряда, составом атмосферы, в которой происходит разряд, и мощностью, реализуемой в разрядном промежутке. Для дуги постоянного тока (сравнительно небольшой силы тока), применяемой в спектральном анализе, оба фактора в значительной мере взаимосвязаны. Падение потенциала на электродах дуги и его распределение в разрядном промежутке есть функция эффективного потенциала ионизации атомов в плазме. Поэтому мощность, реализуемая в разряде, и поток тепла  $Q$ , поступающий на электрод дуги, зависят от свойств паров в разрядном промежутке.

Проводились соответствующие опыты, в которых с помощью шлейфового осциллографа одновременно регистрировались сила тока и дуги  $i$ , падение потенциала на электродах  $V$  и ток термопары, помещаемой в отверстие в стенке электрода на расстоянии 8,5 мм от торца; ток дуги при измерениях поддерживался реостатом примерно на одном и том же уровне [27]. Градуировка позволяла по результатам измерения осциллограммы находить все три величины. Мощность дуги определялась перемножением  $i$  и  $V$ . В канал электрода вводились смеси различного химического состава. Электрод с каналом в 3,5 мм глубиной имел толщину стенок 0,75 мм. Во всех случаях наблюдалось возрастание мощности дуги с ростом потенциала ионизации металла, вводимого в канал электрода. Одновременное измерение температуры электрода  $T_m$  и постоян-

Таблица 6

Результаты измерения  $T$  анода и постоянной нагревания  $\tau_1$ 

Размеры электрода*, мм	Расстояние от торца анода, мм	$T_m$ , °C	$\tau_1$ , с	Условия измерения**
2 × 10 (электрод без канала)	1,9	2000	3,5	$i = 3A$ ; $l = 5$ мм
3 × 5 × 0,75	2,0	2240	4,6	$i = 11 A$ ; $l = 5$ мм; в электроде чистый угольный порошок
3 × 5 × 2,5 × 2	1,5	2600	2,4	То же
3 × 5 × 1,25	2,2	2160	9,5	"
4 × 5 × 0,75	2,2	2060	7,4	$i = 11A$ , $l = 5$ мм; в верхнем электроде угольный порошок + 10% NaCl, в нижнем – чистый угольный порошок
1,5 × 5 × 2	2,2	2100	9,3	То же
3,5 × 0,75	10,0	870	15,3	$i = 10 A$ ; $l = 3$ мм; дуга в парах натрия
3 × 10 × 1,5 × 4,5	12,0	1250		$i = 10 A$ ; $l = 3$ мм, в электроде проба гранитного состава
4 × 6,5 × 1 × 2,5	8,5	1110		То же
6 × 6 × 2,5 × 2,5	5,0	1250		"

\* Диаметр × глубина канала × толщина стенок × диаметр шейки.

\*\*  $i$  – сила тока;  $l$  – расстояние между электродами.

ной времени его разогревания позволили установить связь этих величин с мощностью разряда  $P$ . По мере возрастания последней предельная температура анодного электрода с пробой в канале росла, а постоянная времени падала. Регрессионным анализом были найдены эмпирические соотношения для условий, при которых проводились измерения

$$\log T_m = 0,48 \log P + 1,85, \quad (2.20)$$

$$\tau_1 = -10,8 \log P + 34,4, \quad (2.21)$$

где выражены мощность – в ваттах, а время – в секундах.

Коэффициенты в (2.20) и (2.21) зависят от условий измерения. Поскольку мощность  $P$  является функцией потенциала ионизации основных компонентов пробы, помещаемой в канал электрода, температура последнего и скорость разогрева также коррелированы с величиной этого потенциала. Таким образом реализуется взаимосвязь процесса нагревания пробы с ее химическим составом.

#### ПАРООБРАЗОВАНИЕ ПРОБЫ

Следующим звеном в структурной схеме основных процессов спектрального анализа является перевод атомов элемента в газовую фазу.

В практике анализа могут иметь место два механизма испарения анализируемой навески: а) электроэрозийный, когда вследствие прямого воздействия газового электрического разряда на поверхности пробы разви-

ваются явления, свойственные анодному или катодному механизму [28]; б) термическое парообразование пробы, протекающее в результате притока тепла от стенок канала электрода или печи атомизатора.

Рассматривая методики спектрального анализа, основанные на помещении аналитической навески в канал дугового электрода, исходим из термического механизма испарения, отождествляя канал электрода с печью, нагреваемой разрядом. Многочисленные исследования показывают, что кинетика парообразования элементов в этом случае определяется температурой канала, теплофизическими свойствами пробы и содержащимися в ней элементами.

Такое представление о процессе испарения пробы в канале электрода было развито А.К. Русановым [24]. Он установил, что это представление с достаточным приближением, применимо к самым разнообразным по составу и свойствам образцам. Выводы, полученные А.К. Русановым, подтвердились последующими исследованиями Л.Н. Филимонова [29], Н.М. Макулова [30] и др. Наблюдаемая кинетика парообразования, фракционированное поступление элементов в дуговой разряд из канала в основном соответствовали закономерностям равновесных фазовых превращений. Это было использовано при разработке спектроскопических способов изучения термодинамических свойств некоторых расплавов [31].

Различные модели процесса термического испарения вещества в печах были предложены в атомно-абсорбционном анализе, когда фазовые превращения происходят при более низких температурах и при более простых условиях, близких к условиям термодинамического равновесия. Но даже в этом случае математическое описание процесса представляет значительные трудности. Поэтому целесообразно начинать рассмотрение механизма испарения с упрощенных случаев, когда вещество имеет простой состав и отсутствуют химические реакции, постоянна температура, при которой протекает процесс, и т.п.

Примером может служить модель парообразования тела на нагретой подложке, описанная в [32]. Нижняя поверхность тела, имеющая форму линзы, находится в тепловом контакте с поверхностью канала электрода, нагретой до высокой температуры  $T_2$  (рис. 13). Согласно расчетам [32], поток тепла, подводимого к телу, пропорционален радиусу поверхности контакта и составляет

$$Q = 4\alpha r(T_2 - T_1), \quad (2.22)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплообмена;  $T_1$  — температура образца. Предполагается, что  $T_1$  и  $T_2$  постоянны, и все тепло, подводимое к телу, расходуется на испарение. Для стационарных условий скорость испарения можно записать:

$$-dm/dt = -\rho(dV/dt) = 4\alpha r(T_2 - T_1)/\lambda, \quad (2.23)$$

где  $\rho$  — плотность вещества,  $V$  — объем образца,  $\lambda$  — скрытая теплота испарения.

Объем линзы и ее радиус связаны соотношением

$$V = A \cdot r^B, \quad (2.24)$$

где  $B$  — фактор формы, величина которого лежит в пределах  $2 \leq B \leq 3$ .

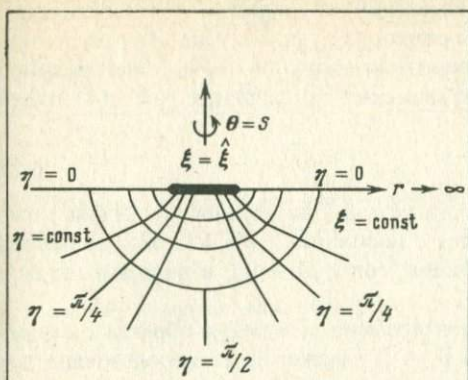


Рис. 13. Нагрев образца линзообразной формы на поверхности испарителя [32]

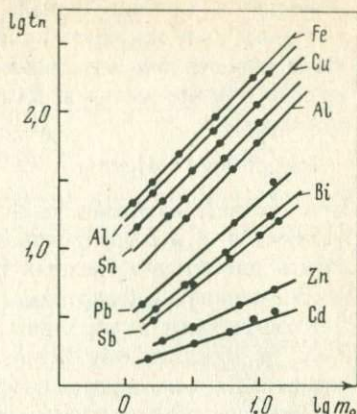


Рис. 14. Зависимость  $t_n$  от  $m_0$  для различных металлов

Дуга переменного тока, 15А, глубина канала электрода 3 мм

При этом  $B = 3$ , когда толщина образца  $d$  во время испарения остается пропорциональной ее радиусу. Если  $d$  сохраняется постоянной, то  $B = 2$ . Фактор формы оказывает существенное влияние на кинетику процесса.

Интегрирование уравнения (2.23) с учетом (2.24) дает

$$(r/r_0)^{B-1} = 1 - At/r_0^{B-1} = 1 - ct, \quad (2.25)$$

где

$$r_0 = (m_0/A\rho)^{1/B}$$

представляет начальный радиус образца. Величина  $c$  носит название константы скорости испарения и равна

$$c = 4\alpha(B-1)(T_2 - T_1)/\lambda\rho AB. \quad (2.26)$$

Из (2.25) можно найти время полного испарения образца при  $r = 0$ :

$$t_n = \lambda B(A\rho)^{1/B} m_0^{(B-1)/B} / 4\alpha(T_2 - T_1)(B-1) = am_0^b. \quad (2.27)$$

Для двух предельных случаев, когда  $B=3$ , имеем  $t_n = a_1 m_0^{2/3}$  и  $B = 2$ ,  $t_n = a_2 m_0^{1/2}$ .

Проверка применимости такой упрощенной модели к испарению проб в канале дугового электрода проводилась ранее [27, 33]. Время полного испарения  $t_n$  измерялось спектроскопическим путем. Для этого визуально производились наблюдения спектра дуги и секундомером отмечались моменты появления и исчезновения наиболее интенсивных линий элементов. Аналогичные измерения можно производить, регистрируя спектр на перемещающейся пластинке или применяя фотоэлектрическую регистрацию, но затраты времени при этом возрастают. Для опытов брались образцы исследуемого вещества с различными массами  $m_0$  начиная с десятых долей миллиграмма до десятков мг. Масса образцов измерялась взвешиванием с точностью до сотых долей мг. Образцы помещались в канал угловых электродов, имеющих стандартные размеры толщины стенок,

диаметра и глубины канала. Измерения проводились при постоянных условиях, силе тока дуги и длине разрядного промежутка. По результатам измерения строились графики зависимости  $\log t_n$  от  $\log m_0$ . Эти градуировочные кривые имели в логарифмических координатах (рис. 14) линейную форму

$$\log t_n = \log a + b \log m_0. \quad (2.28)$$

При соответствующей стабильности условий измерений величины коэффициентов  $a$  и  $b$  воспроизводятся с точностью 3–5%, и их можно использовать для количественных расчетов, сопоставлений и делать выводы о закономерностях испарения.

Коэффициент  $a$  численно равен времени испарения образца с массой 1 мг, и обратная ему величина  $\bar{v} = 1/a$  может быть использована для характеристики скорости процесса.

Предварительными измерениями было показано, что значительное влияние на кинетику процесса оказывает сила тока дуги. В табл. 7 приведены результаты одного из опытов, проведенных с дугой постоянного тока.

Опыты показали связь возрастания  $\bar{v}$  с силой тока по экспоненциальному закону

$$\bar{v} = Ce^{Wi}, \quad (2.29)$$

где  $i$  — сила тока,  $C$  и  $W$  — параметры, зависящие от свойств вещества, размеров и формы электрода и канала электрода. При термическом механизме парообразования скорость испарения в канале анода в несколько раз выше, чем в канале катода.

Зависимость кинетики испарения материала от полярности электрода учитывается при производстве анализов: В большинстве случаев в качестве "печи" используется канал анодного электрода, что обеспечивает испарение многих элементов за более короткое время. Важное значение имеют форма и размер электрода, определяющие скорость разогрева и предельную температуру канала.

Измерение  $t_n$  позволяет связывать кинетику процесса с теплофизическими свойствами вещества. Кривые (2.28), построенные для различных металлов (рис. 14), показывают, что величина  $a$  возрастает с увеличением удельной теплоты испарения  $\lambda$ . Обработка результатов дает возможность коррелировать  $\log a$  и теплофизические характеристики металла.

Представляет интерес изменение параметров в (2.28) в зависимости от вида химической связи элемента (табл. 8). Величина  $\bar{v} = 1/a$  для хлоридов и сульфидов, не диссоциирующих в канале электрода, уменьшается в последовательности  $PbCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $LiCl$ ,  $HgS$ ,  $PbS$ ,  $ZnS$  по мере возрастания удельной теплоты испарения этих соединений.

Кроме того, измерения  $t_n$  могут дать сведения и о химических превращениях в канале электрода. Если для соединений свинца, разлагающихся в канале и дающих металлический свинец, учесть содержание металла, то получается один график. Графики для  $PbS$ ,  $PbCl$ , испаряющихся в молекулярной форме, имеют другой характер, и параметр  $\log a$  меняется для них в соответствии с изменением величины  $\Delta H$ .

Таблица 7

## Испарение ртути и кварца при различных силах тока

Параметры	Ртуть	Кварц	
	Канал анода	Канал анода	Канал катода
C	0,275	0,050	0,005
W	0,046	0,060	0,003

Примечание. Глубина канала 4 мм, толщина стенок 1 мм, диаметр канала 3 мм.

Таблица 8

Мера скорости испарения  $1/a$  цинка в различных смесях

Исследуемые смеси	$a$ , с/мг	$v$ , мг/с	Относительная величина
Сфалерит в отдельных зернах	13,3	0,075	1
Измельченный сфалерит с угольным порошком (1:1)	10,8	0,093	1,23
Смесь сфалерита с $\text{NaHCO}_3$ (1:1)	19,5	0,051	0,68
Смесь сфалерита с $\text{NaHCO}_3$ и с угольным порош- ком (1:12)	17,0	0,060	0,79

Было установлено, что (2.28) применима при фракционированном парообразовании отдельных компонентов в пробах сложного состава. Это позволяет изучать влияние состава материала на поступление паров элемента из отверстия канала в разряд. В табл. 8 приведены результаты измерения времени полного испарения цинка для сфалерита в различных смесях. Добавление в смеси элементов с низким потенциалом ионизации снижает температуру разряда и приводит к возрастанию параметра  $\log a$ . Измельчение минерала и разведение пробы угольным порошком сопровождаются уменьшением  $t_n$  и возрастанием скорости испарения. Это иллюстрирует действие угольного порошка, используемого при анализе для разведения проб.

Результаты измерения времени полного испарения позволяют сделать вывод, что рассмотренная модель может служить основой для исследования процесса. Способ измерения времени полного испарения достаточно прост и эффективен и дает возможность выявлять основные закономерности поступления атомов элементов в дуговой разряд.

В то же время как модель, так и способ измерения имеют ряд существенных ограничений. При расчетах принимаются стационарные условия, когда  $T_2$  постоянна. В действительности  $T_2$  возрастает в начале горения дуги, и парообразование, например, летучих элементов и соединений происходит при растущей температуре канала. Это приводит к тому, что процесс ускоряется и для больших  $m_0$  время полного испарения сокращается. В результате наклон кривых (2.28), наблюдающийся для элементов с большой упругостью паров для рассмотренной модели снижается и становится меньше минимального ( $b = 0,5$ ). На основе последней нельзя также интерпретировать большие значения наклона ( $b > 2/3$ ), имеющие

место для элементов с высокими точками кипения. Существенный недостаток уравнения (2.23) состоит в том, что в уравнении не учитываются потери тепла образцом и влияние конвективного тепло- и массообмена. Этот недостаток отмечается и в [32]. Не учтены также другие процессы, протекающие в канале электрода, например диффузия атомов в стенки канала.

Изучение испарения путем измерения времени существования линий элемента в спектре дуги имеет некоторые недостатки — оно дает результаты только для элементов с высокой и средней летучестью. Когда скорость испарения мала и  $t_n$  велико, сказываются сгорание электрода, уменьшение толщины и разрушение стенок канала. Оценка  $t_n$  не дает сведений о диффузии атомов в стенки канала и о вторичных максимумах, часто наблюдаемых при регистрации спектров проб, помещаемых в канал электрода.

Дальнейшим этапом развития спектроскопического способа изучения процесса поступления паров элемента из отверстия канала в зону возбуждения спектра является анализ кривых "испарения — возбуждения", которые показывают изменение во времени интенсивности линий  $J(t)$  элементов в спектре рязряда. Обычно для получения кривых применяют фотопластинку, перемещаемую с кассетой спектрографа через определенные интервалы времени. После фотометрирования пластинки и расчета интенсивности линий с учетом фона, имеющегося на спектрограмме, строятся соответствующие графики. Можно использовать и фотоэлектрическую регистрацию [33]. Так, на рис. 15 показана регистрограмма кривой, полученной таким способом. Одновременно на ней записан ток термопары, введенной в электрод.

Такие кривые дают представление о поступлении атомов в зону возбуждения спектра, но количественная их интерпретация должна производиться с учетом возможных отклонений от прямой пропорциональности интенсивности и числа атомов, находящихся в этой зоне. Чтобы такими отклонениями можно было пренебречь, концентрация атомов в зоне не должна быть высокой. Иначе возможно искажение формы кривой  $J(t)$  вследствие реабсорбции. Обычно ограничиваются условием, чтобы концентрация элемента в пробе была мала (не выше 0,1%). Во время регистрации кривой условия возбуждения должны быть постоянными.

Исходным служит уравнение баланса числа атомов в зоне возбуждения

$$dN_2/dt = -\gamma_2 dN_1/dt - \beta N_2, \quad (2.30)$$

где  $N_1$  — число атомов, содержащихся в образце, помещенном в канал электрода;  $N_2$  — число атомов в зоне возбуждения;  $\gamma_2$  — коэффициент использования паров, или доля атомов, поступающих в зону;  $\beta$  — вероятность выхода атомов из зоны.

При постоянных  $\beta$  и  $\gamma_2$  интегрирование уравнения дает

$$N_1(t) = N_1(0) \left[ 1 - N_2(t) / \gamma_2 \beta \int_0^t N_2 dt - \int_0^t N_2(t) dt / \int_0^{t_n} N_2(t) dt \right], \quad (2.31)$$

где  $t_n$  — время полного испарения элемента. Измерения среднего време-

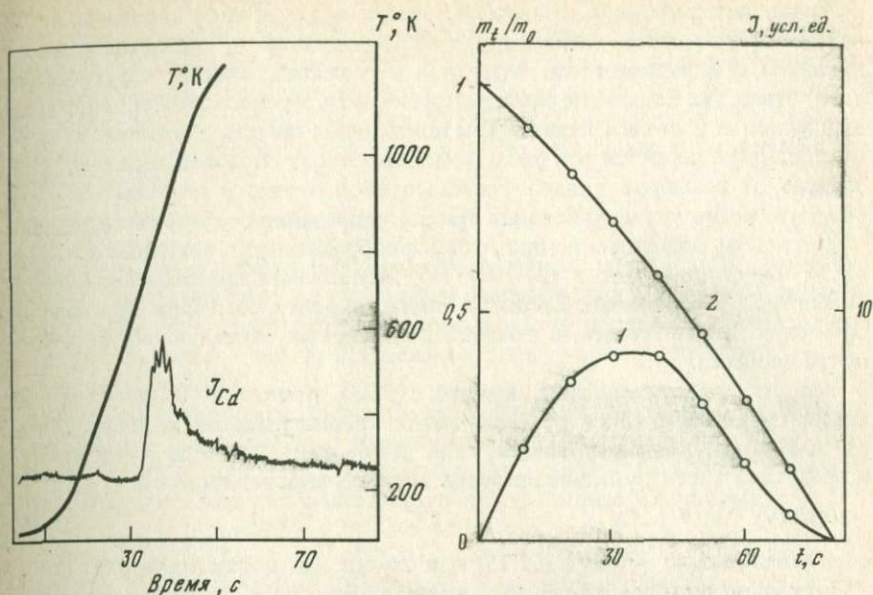


Рис. 15. Регистрограммы интенсивности линии и температуры; Cd 463 нм; испарение из канала дугового электрода

Рис. 16. Преобразование кривой испарения (1) и изменение массы элемента в канале (2)

ни нахождения атомов в зоне возбуждения показывают, что величина  $\beta$  достаточно велика и составляет  $100-1000 \text{ с}^{-1}$  [34, 35]. Вследствие этого второе слагаемое в скобках в правой части (2.31) пренебрежимо мало, и (2.31) с достаточной точностью можно представить так:

$$m(t) = m_0 \left[ 1 - \int_0^t N_2(t) dt / \int_0^{t_n} N_2(t) dt \right], \quad (2.32)$$

где  $m_0$  — начальная масса элемента в канале электрода,  $m$  — масса его в момент времени  $t$ . Формула (2.32) используется для преобразования кривой  $J(t)$ . Полагая  $J$  пропорциональным  $N_2$ , получаем

$$m_t = m_0 \left[ 1 - \int_0^t J(t) dt / \int_0^{t_n} J(t) dt \right]. \quad (2.33)$$

Интегралы в правой части (2.33) соответствуют площадям под кривой  $J(t)$ ; их отношение находят, измеряя эти площади (рис. 16). Получаемые графики описывают уменьшение массы элемента во времени. Соответственно

$$1 - m_t/m_0 = \int_0^t J(t) dt / \int_0^{t_n} J(t) dt \quad (2.34)$$

определяет относительную долю атомов, вышедших из отверстия канала.

Такая интерпретация кривых  $J(t)$  имеет одно важное ограничение. В исходном уравнении коэффициент использования  $\gamma_2$  полагался постоянным. Он определяет относительное количество атомов, переносимых через отверстие канала. Возможны другие пути переноса атомов, например диффузия их в стенки канала. Как показывают опыты, соотношение между потоками переноса в канале электрода носит сложный характер. Оно зависит от размеров канала, состава проб и меняется от времени. Это обстоятельство нужно учитывать при интерпретации получаемых кривых.

Детальное исследование процесса парообразования с помощью (2.33) и (2.34) было проведено в [34–39]. При выполнении измерений применялся контроль получаемых данных с помощью рентгенографии электродов. Это позволило получить достаточно достоверные сведения о закономерности процесса.

Анализ преобразованных кривых (2.33) привел к выводу, что за исключением начального нестационарного периода графики, построенные по этой формуле, спрямляются, если левую часть возвести в степень  $2/3$  и представить как функцию времени. Мы получаем зависимость

$$(m/m_0)^{2/3} = 1 - At, \quad (2.35)$$

соответствующую формуле (2.25) для случая, когда фактор формы  $B = 3$ .

Ее можно получить также из закона сохранения энергии, рассматривая теплообмен сферической частицы в нагретой среде

$$-4\pi r^2 k(dT/dr) = 4\pi r^2 \rho[\lambda + c_p(T_\infty - T_s)] dr/dt = 4\pi r^2 \rho \lambda \bar{\varphi} dr/dt \quad (2.36)$$

где  $k$  — коэффициент теплопроводности;  $T_\infty$ ,  $T_s$  — температуры среды и поверхности частицы;  $c_p$  — удельная теплоемкость образующегося пара.

Левая часть уравнения — тепло, подводимое к частице из среды, а в правой — первое слагаемое — тепло, расходуемое на испарение частицы, и второе — на нагревание образующегося пара.

Интегрирование (2.36) для стационарных условий приводит к закону изменения радиуса частицы во времени

$$r^2(t) = r_0^2 - ct, \quad (2.37)$$

где

$$c = 2k(T_\infty - T_s) \bar{\varphi} / \rho \lambda.$$

Когда энергия, расходуемая на нагревание образующихся паров, мала по сравнению с  $\lambda$ , то  $\bar{\varphi} \rightarrow 1$  и

$$c = 2k(T_\infty - T_s) / \rho \lambda. \quad (2.38)$$

Это имеет место при высоких температурах кипения вещества частицы, когда  $(T_\infty - T_s)$  невелико.

Уравнения (2.37) и (2.35) тождественны и (2.37) можно записать в форме

$$(r/r_0)^2 = 1 - ct/r_0^2. \quad (2.39)$$

Сопоставляя (2.39) с (2.35), получим

$$c = Ar_0^2. \quad (2.40)$$

Величина  $c$  носит название константы скорости испарения частицы, она зависит от свойств вещества и температуры окружающей среды. В начале процесса зависимость  $c$  от  $r_0^2$  нелинейна, вследствие нестационарности условий испарения. Для учета нестационарности использовалась функция  $\operatorname{erf}(a)$  и зависимость хорошо описывалась эмпирической формулой [44]

$$(m/m_0)^{2/3} = 1 - Ac + B \operatorname{erf}(at), \quad (2.41)$$

которая по мере возрастания времени переходит в (2.35). По наклону линейного участка графика находится величина  $A$ , а по (2.40) определяется константа скорости испарения. Оценка воспроизводимости измерений показала, что относительное стандартное отклонение для  $c$  составляет 0,09–0,11.

Описанным способом было изучено влияние силы тока и формы электрода на величину  $c$  и зависимость этой величины от теплофизических свойств вещества. Обработка экспериментального материала методами регрессионного анализа привела к эмпирической формуле

$$\log c = \log \alpha - \beta \log l, \quad (2.42)$$

где  $\log \alpha = 4,53 \pm 0,4$ ;  $\beta = 2,07 \pm 0,22$ . Коэффициент линейной корреляции  $r$  составил 0,964.

Константа скорости испарения хорошо коррелируется с положением металлов в рядах летучести А.К. Русанова и служит количественной характеристикой распределения элементов и их соединений в этих рядах.

Как уже отмечалось, спектроскопический способ изучения процесса позволяет регистрировать только те атомы, которые поступают в зону возбуждения. Он не дает прямых данных о возможных потерях и диффузии атомов в стенку канала. Поэтому рационально одновременно использовать и другие независимые приемы изучения фазовых превращений в канале электрода. В работах [37, 40] с этой целью применялась абсорбционная рентгенография электрода дуги с пробой. Во время испарения вещества электрод просвечивался узким параллельным пучком рентгеновских лучей, и на перемещаемой рентгеновской пленке через определенные промежутки времени получались теневые изображения электрода и вещества в канале. Эти снимки позволяли следить за процессами, протекающими в канале. Если проба в канале принимала правильную сферическую или линзообразную форму, можно было оценивать объем и строить графики изменения его во времени. Оптимизация условий регистрации обеспечивала необходимую точность измерений.

Синхронно с теневой рентгенографией производилось фотографирование спектра дуги на перемещающуюся через определенные интервалы времени фотопластинку. Исполнительный механизм обеспечивал одновременность получения снимков спектра и рентгенограмм. Сочетание обоих методов позволило контролировать получаемые результаты и выводы, а также их достоверность.

Используя такую экспериментальную установку, А.И. Черненко [37] выполнил ряд измерений, представляющих существенный интерес для те-

ории процесса и практики спектрального анализа. Он измерял скорость испарения образцов металла, вводя их в уже разогретый до постоянной температуры канал — печь, и показал, что скорость испарения соответствует уравнению Аррениуса

$$\bar{v} = v e^{-E/kT} \quad (2.43)$$

Так для ртути было получено выражение  $\bar{v} = 7,15 e^{-230/T}$  мг/с.

Для практики спектрального анализа представляет интерес парообразование сложных по составу веществ. В этом случае в большей или меньшей мере имеет место выраженное фракционированное поступление паров различных компонентов в зону возбуждения спектра.

Взаимное влияние отдельных компонентов на скорость испарения является одной из причин рассмотренных перекрестных помех. Представление о характере этого влияния мы получаем, используя закон Рауля [41]. Согласно этому закону, давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем. Относительное понижение давления равно мольной доле растворенной компоненты

$$(p_{10} - p_1)/p_{10} = n_2/(n_1 + n_2) = N_2, \quad (2.44)$$

где  $p_{10}$  и  $p_1$  — давления пара для чистого растворителя и раствора, а  $n_1$  и  $n_2$  — мольные концентрации компонентов.

Из (2.44) следует, например, что для бинарного идеального раствора парциальные давления паров пропорциональны их мольным долям

$$p_1 = p_{10}N_1; \quad p_2 = p_{20}N_2; \quad p_1/p_2 = p_{10}/p_{20} = N_1/N_2. \quad (2.45)$$

Газовая фаза будет обогащена компонентом с большей упругостью паров  $p_0$ .

Для реальных растворов имеют место отклонения от закона Рауля. Эти отклонения учитываются введением величины  $a_i$ , называемой активностью:

$$a_i = p_i/p_{i0} = \gamma_i N_i, \quad (2.46)$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности. Активность пропорциональна давлению пара и характеризует тенденцию компоненты выйти из конденсированной фазы. Для идеального раствора  $a_i = N_i$  и  $\gamma_i = 1$ . При  $\gamma_i > 1$  давление пара компоненты повышено и отклонения от закона Рауля считаются положительными. Если отклонения отрицательные при  $\gamma_i < 1$ , то давление пара ниже, чем при идеальном растворе.

Коэффициент разделения  $\alpha = p_{10}\gamma_1/p_{20}\gamma_2$  показывает различие в составе газовой и конденсированной фазах, обогащение газовой фазы летучей компонентой. Величиной коэффициента  $\alpha$  определяются последовательность и скорость испарения отдельных элементов или соединений из образцов сложного состава.

Когда значения активности компонентов известны, скорость парообразования рассчитывают по формулам для чистых веществ, вводя в них величины  $a_i$  или  $\gamma_i$ .

Измерение активности — важная задача при изучении поведения растворов и расплавов, для ее выполнения применяют различные методы [31].

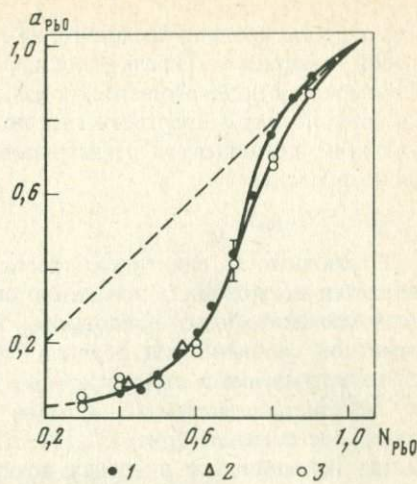
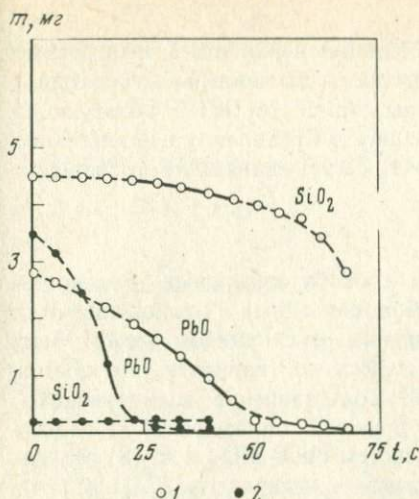


Рис. 17. Изменение массы компонентов системы PbO-SiO<sub>2</sub>  
1 - исходный состав  $N_{PbO} = 0,4$ ; 2 -  $N_{PbO} = 0,8$

Рис. 18. Зависимость активности PbO в системе PbO-SiO<sub>2</sub> от состава расплава  
1-3 - методы: 1 - электрохимический; 2 - спектроскопический ("кинетический"); 3 - квазиравновесный

Наиболее точные и простые из них основываются на измерении скоростей испарения. Распространение получили варианты Кнудсена, Ленгмюра, способ струи и их комбинации. Все эти методы осложняются определением состава пара и расчетом скоростей испарения. В последние годы для подобных расчетов используют эмиссионный и атомно-абсорбционный спектральный анализы.

Эмиссионный спектральный анализ был применен в двух вариантах: "кинетическом" и "квазистационарном" [31].

Первый вариант применялся к расплавам, образовавшим в канале электрода каплю, размер которой контролировался и измерялся с помощью синхронной теневой рентгенографии и методом закалки. Скорость испарения и изменения массы компонентов устанавливалась по кривым испарения  $J(t)$  и преобразованию этих кривых по формуле (2.34). Кинетика процесса соответствовала (2.35) и (2.41), расчет активности проводился по формуле

$$a_i = J_i r_i / J_{i0} r_{i0}, \quad (2.47)$$

где  $J_i$  и  $J_{i0}$  - интенсивности линии компоненты в спектре исследуемого расплава и стандартного расплава (чистой компоненты);  $r_i$  и  $r_{i0}$  - соответствующие радиусы капель расплава. Температура зоны определялась по предварительно установленной зависимости скорости испарения чистых веществ от температуры электрода. На рисунках 17 и 18 показаны результаты измерений для системы PbO-SiO<sub>2</sub>.

Во втором варианте образец помещали в небольшой тигель из стеклографита или алунда; при нагревании тигля образец заполнял тигель так,

что парообразование протекало на свободной поверхности  $S$ , величина которой измерялась. Тигель находился в ячейке с платиновым нагревателем. Температура поддерживалась и измерялась прибором ВРТ-3. Образующиеся пары потоком инертного газа подавались в СВЧ-плазму и интенсивности линий компонентов регистрировались. Расчет активности производился по формуле

$$a_i = J_i S / J_{i0} S_0.$$

Ограничением спектроскопического способа измерения активностей является возможность появления ошибок, связанных с отклонениями от термодинамического равновесия. Величина этих ошибок может быть заметной особенно для первого "кинетического" варианта; это обстоятельство отмечается и обсуждается в [42]. Сопоставление "кинетического" и "квазистационарного" методов с другими показывает удовлетворительное согласие (рис. 17, 18). Для систем  $PbO-SiO_2$  и  $Al-Si$  расхождения находились в пределах доверительных интервалов [31]. К преимуществам спектроскопических измерений относятся возможность одновременного определения активностей нескольких компонентов, применимость способа при высоких температурах и простота.

#### ПАРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Если процесс парообразования вещества протекает в нестационарных условиях, то возрастают трудности в изучении парообразования вещества. С этим связано появление разнообразных моделей процесса, предложенных в последнее время для теоретической интерпретации действия атомизаторов в атомно-абсорбционном анализе [42–45]. Каждая из этих моделей имеет свои преимущества и ограничения и применима к тем или иным вариантам общей задачи.

Для способа эмиссионного спектрального анализа, основанного на испарении проб в канале дугового электрода, представляет интерес кинетическая модель, описанная в [43–44]. При разработке этой модели принимаются следующие упрощения: а) предполагается, что атомы элемента равномерно распределены монослоем на поверхности  $S$  испарителя, причем число атомов на единицу поверхности составляет  $q$ , а доля поверхности, покрытая ими, равна  $\theta$ , б) испаритель представляет открытую систему. Газовая фаза над поверхностью испарителя безгранична, и атомы, покинувшие поверхность, не возвращаются обратно.

Исходное уравнение, описывающее поступление атомов в газовую фазу, имеет вид

$$N(t) = -Sq d\theta/dt = KSq\theta. \quad (2.48)$$

Здесь  $K$  — константа скорости процесса, зависящая от температуры по закону Аррениуса

$$K = Ae^{-E/RT}, \quad (2.49)$$

где  $E$  — энергия активации процесса.

Принимается, что температура испарителя меняется по закону

$$1/T = \alpha + \gamma/t = x$$

или

$$T = t/(\alpha t + \gamma) = 1/x.$$

Тогда из (2.48) следует

$$\frac{1}{\gamma} (x - \alpha)^2 d\theta/dx = A\theta e^{-Ex/R}$$

и интегрирование (2.48) приводит к решению

$$N(t) = ASq\theta_0 \mu(t) \exp \left\{ A [\mu_0 t_0 - \gamma \nu \lambda E_i(\lambda \gamma / t_0) - \mu(t)t + \gamma \nu \lambda E_i(\lambda \gamma / t)] \right\}, \quad (2.50)$$

где  $\lambda = -E/R$ ;  $\mu(t) = e^{\lambda x}$ ;  $\mu_0 = e^{\lambda x_1}$ ;  $\nu = e^{\lambda \alpha}$ ;

$E_i$  — табулированная интегральная показательная функция.

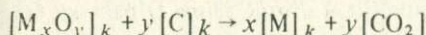
Расчеты  $N(t)$  по формуле (2.50) производятся с помощью ЭВМ. Для сопоставления с экспериментальными данными используются положения максимума функции  $N(t)$ . Дифференцируя (2.50) по времени, можно получить соотношения

$$\log \gamma - 2 \log [1/(T_m - \alpha)] = E/2, 3RT_m + \log(E/AR), \quad (2.51)$$

где  $T_m$  — температура испарителя, соответствующая положению максимума для аналитического сигнала. Выражение (2.51) дает прямую линию в координатах  $\log \gamma - 2 \log [1/(T_m - \alpha)]$ ,  $1/T_m$ , и по наклону линии определяется величина  $E$ . Анализ зависимостей (2.51), полученных экспериментально, позволяет делать выводы о действии различных факторов на величину и форму сигнала. Причинами расхождения между расчетами и экспериментом, могут служить процессы переноса атомов, не учитываемые в формулах (2.48) — (2.50).

Закон изменения температуры во времени принят в условной форме, упрощающей уравнения. Использование модели ограничивается малым количеством сведений о константах в формулах.

В работе [45] более детально рассматривается влияние химических реакций в печи атомизатора на поступление атомов в зону регистрации сигнала. Если в печи протекает реакция восстановления окислов в присутствии углерода



с последующим поступлением атомов металла  $M$  в газовую фазу, то при первом порядке реакции число связанных атомов элемента убывает по закону

$$N_c(t) = N_{c_0} e^{-k_1 t}$$

Изменение общего числа атомов металла в конденсированной фазе находится из уравнения

$$(dN/dt) = k_1 N_{c_0} e^{-k_1 t} - k_2 N.$$

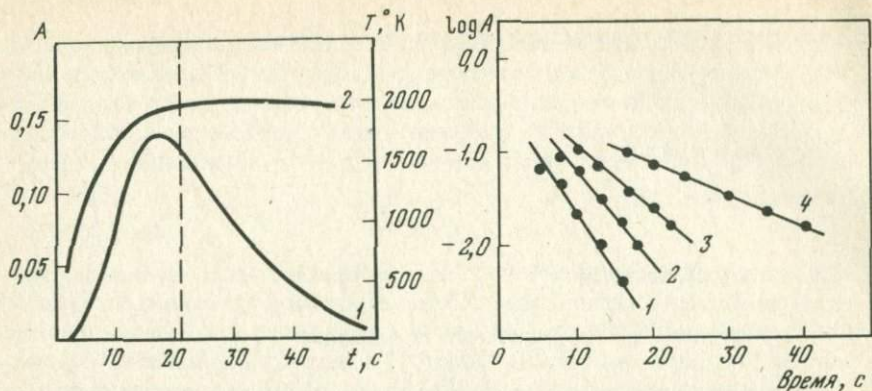


Рис. 19. Изменение поглощательной способности  $A$  (1) и температуры испарителя во времени (2)

Рис. 20. Изменение поглощательной способности для  $\text{Cu}$  при различных условиях  
 1 -  $T = 2200^{\circ}\text{K}$ ,  $m_0 = 2 \cdot 10^{-9}$  г; 2 -  $T = 2100^{\circ}\text{K}$ ,  $m_0 = 4 \cdot 10^{-9}$  г; 3 -  $T = 1990^{\circ}\text{K}$ ,  
 $m_0 = 1 \cdot 10^{-9}$  г; 4 -  $T = 1860^{\circ}\text{K}$ ,  $m_0 = 2 \cdot 10^{-8}$  г

Это уравнение дает убыль числа атомов в конденсированной фазе или число их, поступающих в газовую фазу. Константа  $k_2$  характеризует скорость испарения свободных атомов. Решение уравнения имеет вид

$$N(t) = K_1 N_{c_0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1). \quad (2.52)$$

При сопоставлении расчетных данных с экспериментальными в (2.52) вводится параметр  $p$ , зависящий от температуры и определяемый последовательными приближениями.

На рис. 19, 20 и в табл. 9 приведены результаты применения модели для атомно-абсорбционного определения меди с помощью электротермического атомизатора.

Для выявления основных связей в сложном механизме испарения пробы полезно применение динамической модели. Динамическое моделирование часто используется для исследования сложных технологических процессов и обеспечивает требуемую точность [46].

Применяя этот метод к решению задачи об испарении вещества в канале электрода или печи-атомизатора, мы исходим из законов сохранения энергии и массы и принимаем следующие упрощения:

1. Предполагается, что весь подводимый поток тепла  $Q$  расходуется на испарение элемента

$$Q = \alpha_1 S_1 (\theta_1 - \theta_0) = -\lambda (dm/dt), \quad (2.53)$$

где  $\theta_1$  - температура стенок канала или испарителя;  $\theta$  и  $m$  - температура образца и масса элемента;  $\alpha_1$  - коэффициент теплопередачи;  $S_1$  - поверхность образца, через которую поступает тепло. Удельная теплота испарения  $\lambda$  постоянна.

2. Температура образца постоянна и равна температуре кипения элемента.

Таблица 9

Влияние температуры и начальной массы меди ( $m_0$ ) на кинетику атомизации

Температура $T^{\circ}\text{K}$	$m_0 \cdot \text{г} \cdot 10^6$	$\tau_1, \text{с}$	$\tau_2, \text{с}$	$\rho \cdot 10^{-3}$
1720	60	25,0	0,8	0,34
1720	40	25,0	0,8	0,29
1860	20	13,9	0,8	0,83
1860	10	13,7	0,8	0,78
1990	6	6,6	0,9	1,18
1990	4	6,4	0,9	1,29
2100	6	4,2	0,9	1,47
2100	4	4,1	0,9	1,44
2220	4	3,1	1,0	1,78
2220	2	3,2	1,0	1,84

3. Поток тепла  $Q$ , подводимый к образцу, убывает с уменьшением размеров образца и массы элемента  $m$ . Эта зависимость имеет сложный характер и связана с изменением поверхности  $S_1$ , через которую поступает поток тепла. Для линеаризации уравнений принимается, что  $S_1 = am$  и тогда

$$\partial Q / \partial m = (\partial Q / \partial S_1)(\partial S_1 / \partial m) = \alpha_1(\theta - \theta_0)_a, \quad (2.54)$$

где  $a$  — некоторый фактор формы.

Первые два допущения делаются на том основании, что в энергетическом балансе процесса доля энергии, расходуемая на нагревание образца, и потери тепла образцом сравнительно невелики. Третье упрощение необходимо для линеаризации уравнения. Анализ условия (2.54) показывает, что оно выполняется для некоторых предельных случаев. Так, например, когда образец заполняет в канале цилиндрический объем, высотой  $h$  и радиусом  $r$ , равным радиусу канала, то  $a = 2(1 + h/r)/\rho$ , где  $\rho$  — постоянная плотность образца. В процессе испарения величину  $\bar{a}$  можно будет принимать постоянной, если  $h/r$  достаточно мало.

В динамической модели изучаются изменения выходных величин при отклонениях входных от стационарных с индексом 0. Соответственно в линейном приближении уравнение (2.53) запишется

$$\Delta Q = (\partial Q / \partial \theta_1)_0 \Delta \theta_1 + (\partial Q / \partial m)_0 \Delta m = -\lambda [d(\Delta m) / dt]. \quad (2.55)$$

Перейдем, как это принято в [46], к безразмерным функциям, характеризующим относительные изменения величин

$$\varphi_{\theta_1} = \Delta \theta_1 / \theta_{10}; \quad \varphi_m = \Delta m / m_0 = -\varphi_S,$$

где  $\varphi_S$  определяет долю элемента, перешедшего в газовую фазу.

Из (2.54) и (2.55) после простых преобразований получим

$$\tau' (\partial \varphi_S / \partial t) + \varphi_S = c_1 \varphi_{\theta_1}, \quad (2.56)$$

где

$$c_1 = \theta_{10} / (\theta_{10} - \theta_0); \quad \tau' = \lambda / \alpha a (\theta_{10} - \theta). \quad (2.57)$$

Эти величины можно считать постоянными, если процесс протекает при постоянной температуре  $\theta_{10}$ , соответствующей стационарному состоянию, а отклонение  $\Delta\theta$  невелико по сравнению с отклонением  $\theta_{10}$ .

При таком условии, применяя преобразование Лапласа, приведем (2.56) к алгебраической форме

$$\varphi_S(p) = c_1 \varphi_{\theta_1}(p)/(p\tau' + 1) = W_1(p)\varphi_{\theta_1}(p), \quad (2.58)$$

где  $W_1(p)$  — передаточная функция, связывающая изменения температуры испарителя с изменениями количества элемента в газовой фазе.

Если изменение  $\Delta\theta_1$  происходит в момент  $t = 0$  скачком, то

$$\varphi_{\theta_1}(p) = \Delta\theta_1/p\theta_{10}$$

и

$$\varphi_S(p) = c_1 \Delta\theta_1/p\theta_{10}(p\tau' + 1) = \Delta\theta_1/(\theta_{10} - \theta_0)(p\tau' + 1)p.$$

Переходя с помощью таблиц преобразования к оригиналу, получим

$$m(t) = \Delta m = m_0 \Delta\theta_1 (1 - e^{-t/\tau})/(\theta_{10} - \theta_0).$$

Скачок температуры приводит к возрастанию количества пара в газовой фазе. Это возрастание протекает с тем большим запаздыванием, чем больше  $\tau$ .

Первичной входной величиной для парообразования служит тепловой поток  $Q$ , подводимый к самому электроду или к испарителю. От  $Q$  зависит температура стенок испарителя  $\theta_1$ , как это следует из (2.13). Перепишем формулу (2.13) применительно к решаемой задаче

$$\varphi_{\theta_1}(p) = Q_0 \varphi_Q(p)/\alpha_2 S_2 (p\tau'' + 1) = W_2(p)\varphi_Q(p), \quad (2.59)$$

причем, согласно (2.15),  $\tau'' = MC/\alpha_2 S_2$ ;  $\varphi_Q = \Delta Q/Q_0$  и  $M$  — сосредоточенная масса электрода,  $C$  — его теплоемкость,  $\alpha_2$  и  $S_2$  — соответственно коэффициент теплоотдачи и площадь поверхности, через которую электрод отдает тепло в окружающую среду.

Для двух последовательно протекающих процессов — нагревание электрода и испарение образца — общая передаточная функция, согласно (2.9), равна произведению передаточных функций  $W_1$  и  $W_2$  для каждого из процессов. Учитывая это и используя (2.58) и (2.59), получим уравнение, связывающее количество испарившегося элемента с потоком тепла, выделяемым в испарителе:

$$\varphi_S(p) = Q_0 \varphi_Q(p)/\alpha_2 S_2 (\theta_{10} - \theta_0)(p\tau' + 1)(p\tau'' + 1). \quad (2.60)$$

Если в момент  $t = 0$ , соответствующий включению дугового разряда или испарителя, поток тепла возрастает скачком на величину  $\Delta Q_1 = \alpha_2 S_2 (\theta_{10} - \theta_0)$ , то  $\varphi_Q(p) = \alpha_2 S_2 (\theta_{10} - \theta_0)/p Q_0$ , и подставляя это значение в (2.60), найдем

$$\varphi_S(p) = 1/p(p\tau' + 1)(p\tau'' + 1). \quad (2.61)$$

Обратное преобразование, переход от изображения к оригиналу, приводит к линейной модели закона испарения, к формуле, описывающей поступление паров элемента в газовую фазу

$$\Delta m = m(t) = m_0 [1 - (\tau' e^{-t/\tau'} - \tau'' e^{-t/\tau''}) / (\tau' - \tau'')], \quad (2.62)$$

где  $m(t)$  — количество элемента, перешедшего в пар к моменту времени  $t$ .

Кинетика процесса характеризуется двумя постоянными времени, из которых  $\tau'$ , согласно (2.57), зависит от свойств испаряющегося элемента и его массы, а  $\tau''$  — от параметров испарителя. Количество элемента в газовой фазе меняется от  $m = 0$  до  $m = m_0$ , и типичная кривая, описываемая формулой (2.62), показана на рис. 21.

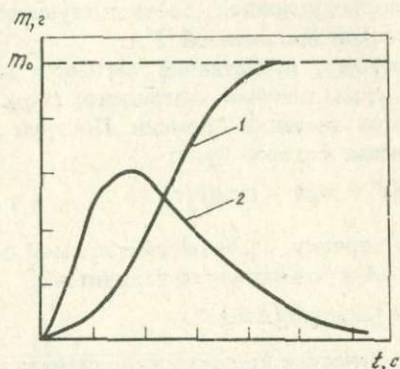


Рис. 21. Графики функций  
1 — (2.62), 2 — (2.63)

Дифференцируя (2.62) по времени, получим скорость испарения

$$dm/dt = m_0 (e^{-t/\tau'} - e^{-t/\tau''}) / (\tau' - \tau''). \quad (2.63)$$

Из уравнения баланса числа атомов (2.30) следует, что для квазистационарных условий число атомов в зоне образования сигнала составит

$$N(t) = \gamma / \beta M_a \cdot (dm/dt) = m_0 \gamma (e^{-t/\tau'} - e^{-t/\tau''}) / \beta (\tau' - \tau''), \quad (2.64)$$

где  $M_a$  — масса атома.

Обычно исходят из предположения, что величина сигнала в момент времени  $t$  пропорциональна  $N(t)$ , и эта формула представляет модель сигнала. Так же, как и в (2.52), сигнал аппроксимируется разностью двух экспонент, только постоянные времени имеют иную интерпретацию.

Главное ограничение линейной модели заключается в том, что некоторые параметры в уравнениях ( $C_1, a, \theta_1$ ) принимаются постоянными. Это справедливо только для стационарных условий или при достаточно малых отклонениях от стационарности. Поэтому, производя расчеты, мы получим тем лучшее соответствие с опытом, чем стабильнее условия образования сигнала. Во многих случаях процесс образования сигнала можно разделить на две стадии (см. рис. 19). Первая имеет место, когда температура испарителя меняется, модель не обеспечивает достаточной точности и необходима ее модификация. Вторая стадия протекает при

постоянной температуре, и модель может быть непосредственно использована для описания процесса.

Применительно к рис. 19 обработка экспериментально полученного сигнала и математическое его описание производятся следующим путем. В качестве исходной используется формула (2.64), которая записывается в виде

$$Y(t) = A [e^{-t/\tau'} - e^{-t/\tau''}],$$

где  $Y(t)$  — значения сигнала, измеренные для различных моментов времени.

Если  $\tau' > \tau''$ , а с возрастанием  $t$  времени  $Ae^{-t/\tau''}$  убывает быстрее, то  $Y(t) \rightarrow Ae^{-t/\tau'} = Y'$ , т.е. на второй стадии процесса, протекающего при стационарных условиях, соответствующая часть сигнала должна описываться простой экспонентой  $Y'$ .

Поэтому, представляя сигнал в полулогарифмических координатах  $\log Y'$ ,  $t$ , мы получим спрямление точек конечной его части для достаточно больших значений времени. По этим точкам проводится прямая линия, уравнение которой будет

$$\log Y' = \log A - t \log(e/\tau'). \quad (2.65)$$

По отрезку, отсекаемому прямой по оси ординат, определяется значение  $\log A$  и по наклону ее находится  $\tau'$

$$\tau' = (\Delta t \log e) / (\Delta \log Y').$$

Графическое представление сигнала к этой прямой показано на рис. 22.

Для переднего фронта сигнала и первой стадии его формирования следует ожидать расхождений с формулой (2.64). Поэтому, анализируя начало сигнала, рационально записать эту формулу в более общем виде

$$Y = Ae^{-t/\tau'} - Af(t) = Y' - Af(t); \quad (2.66)$$

где  $f(t)$  — функция времени, вид которой нужно определить.

Для этого по прямой (2.65) находят значения  $Y'$  для различных моментов времени в нестационарной стадии и соответствующие им разности  $(Y' - Y)$ . Тогда, согласно (2.66), искомая функция может быть представлена в логарифмической форме

$$\log f(t) = \log(Y' - Y) - \log A$$

(кривая 3 на рис. 22).

Если бы форма сигнала полностью соответствовала модели и выражению (2.64), мы получили бы в этом случае для  $\log f(t)$  также прямую линию, по наклону которой нашли значение второй постоянной времени  $\tau''$ .

Для экспериментальных сигналов зависимость  $\log f(t)$  нелинейна. Для описания ее применяется кусочно-линейная аппроксимация. Кривая  $\log f(t)$  разбивается на отрезки, соответствующие интервалам времени  $\Delta_i t$  (рис. 22), и каждый отрезок заменяется хордой. По наклону хорды определяется значение  $\tau''$  для этого интервала времени

$$\tau'' = [\Delta_i(t) \log e] / [\Delta_i \log f(t)].$$

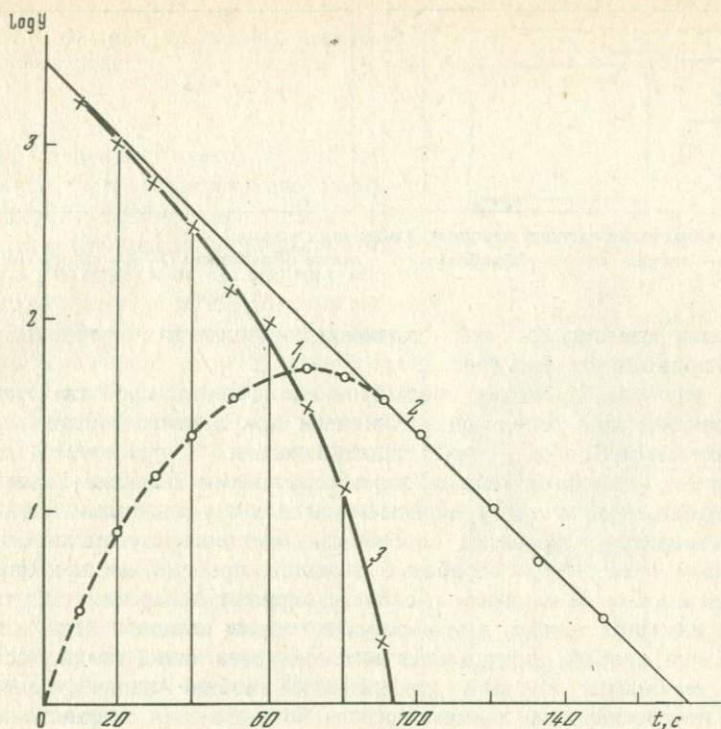


Рис. 22. Графический анализ сигнала  
1 —  $\log Y$ ; 2 —  $\log Y'$ ; 3 —  $\log f(t)$

Полученные значения  $\tau_i''$  для различных интервалов времени используются для представления этой величины как функции времени  $\tau'' = \varphi(t)$ . Таким образом, при описании экспериментального сигнала в дальнейшем используется формула, аналогичная (2.64), только во второй экспоненте величина  $\tau''$  будет меняться по найденному закону  $\varphi(t)$ . В итоге мы получаем выражение для сигнала.

Точность такой аппроксимации зависит от точности оценки параметров  $A$ ,  $\tau'$  и  $\varphi(t)$ . Критериями точности аппроксимации служит достижение минимальных значений интеграла

$$\int_{t_1}^{t_2} (Y_a - Y)^2 dt$$

или

$$\int_{t_1}^{t_2} (Y_a - Y) dt,$$

где  $Y_a$  — измеренные значения сигнала и  $Y$  — рассчитанные по формуле (2.66).

Перед тем как производится аппроксимация сигнала формулами, необходима предварительная обработка сигнала, усреднение полученных при

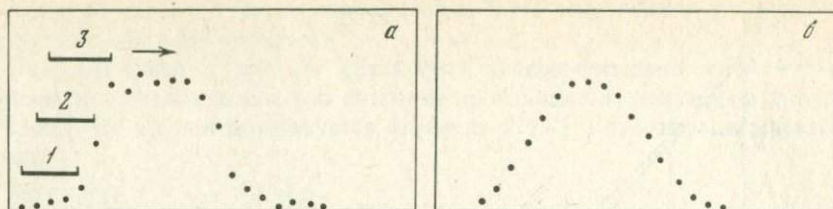


Рис. 23. Обработка сигнала методом "подвижного окна"

*a, б* – сигнал: *a* – до обработки, *б* – после обработки; 1–3 – положение окна

измерении величин. Для этого применяют различные способы, например способ подвижного окна (рис. 23).

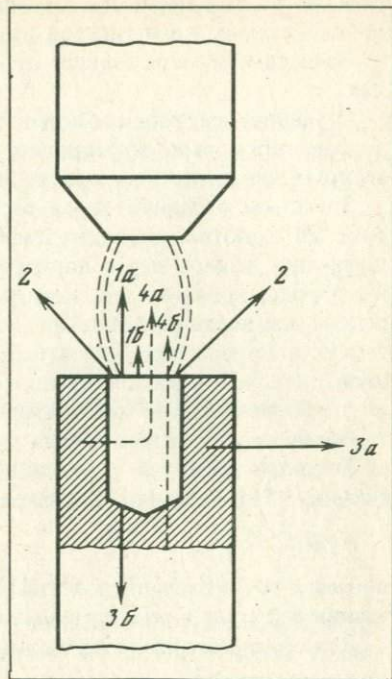
При изучении процессов формирования сигнала, свойств сигнала и при практическом использовании модели при анализе найденные значения параметров  $A$ ,  $\tau'$  и  $\tau'' = \varphi(t)$  сопоставляются с условиями работы испарителя, теплофизическими характеристиками анализируемых проб, т.е. устанавливается связь величины сигнала с различными факторами и производится разработка способов коррекции результатов анализа. Примером может быть обработка сигналов, проведенная при изучении влияния ниобия на величину и свойства кривых испарения, получаемых при определении тантала в минералах и горных породах. Если в пробах содержится ниобий, интегральная интенсивность линий тантала ослабляется и тем больше, чем выше концентрация ниобия. Анализ кривых испарения, построенных по линиям тантала, был проведен описанным способом. Он показал, что с увеличением концентрации ниобия в пробах процесс испарения тантала замедляется, увеличивается значение  $\tau'$ , а уменьшение  $\tau''$  происходит медленно. Замедление испарения тантала приводит к возрастанию потерь, имеющих место при переносе атомов, и уменьшению коэффициента их использования при формировании сигнала.

Рассмотренный способ моделирования сигнала непосредственно применим для случая, представленного на рис. 19. Способ усложняется, когда образование сигнала полностью протекает при нестационарных условиях – изменяющейся температуре испарителя. Обработка таких сигналов должна проводиться другими способами аппроксимации. По-видимому, более эффективным исследованием будет метод моментов распределения, описанный в главе 1.

#### ПЕРЕНОС АТОМОВ В КАНАЛЕ ЭЛЕКТРОДА

После включения разряда и разогревания электрода вещество, помещенное в канал электрода, постепенно переходит в окружающую среду. Массообмен электрода со средой носит сложный характер. На рис. 24 показаны возможные пути переноса атомов элемента из канала [47]. Каждому из них соответствует поток атомов, который можно характеризовать коэффициентом  $\gamma_i$  или отношением количества атомов в потоке  $N_i$  к общему их числу  $N$ , переносимому из канала, т.е.  $\gamma_i = N_i/N$ .

Рис. 24. Схема потоков переноса атомов в канале электрода



Как следует из схемы, атомы элемента могут непосредственно поступать в зону возбуждения спектра через отверстие канала. Одна доля этих атомов находится в свободном состоянии и участвует в образовании сигнала, а другая — проходит через разряд в связанной форме (твердые частицы, капли расплава, молекулы), не излучая аналитической линии (рис. 24, 1, а и 1, б). Возможен выход атомов из отверстия канала как в свободном, так и связанном состоянии, помимо зоны возбуждения (рис. 24, поток 2). В практике анализа принимают соответствующие меры для уменьшения распыления и выброса пробы из канала. С этой целью подбирают состав буферной смеси, которой предварительно разбавляют аналитическую навеску, прогревают канал, пропуская ток при замкнутых электродах, снабжают канал дополнительным узким боковым отверстием. Эти приемы имеют целью снижение доли атомов в потоках 1, б, 2.

Диффузия в стенки и дно канала составляет другой основной путь массообмена (3, а и 3, б). Атомы элемента, поступившие в тело электрода, стенки и дно канала, переходят в окружающую атмосферу или сорбируются в электроде. По мере уменьшения концентрации атомов элемента в канале, повышения температуры электрода, его сгорания возможно поступление таких сорбированных атомов в разряд.

Потоки 4, а, 4, б этих атомов составляют "возвратимые" потери. Они служат одной из причин усложнения формы аналитического сигнала, появления дополнительных максимумов.

С учетом этих основных процессов доля атомов, используемых при образовании сигнала, составит

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_4. \quad (2.67)$$

Механизм переноса атомов в электроде дуги или электротермическом атомизаторе сравнительно мало изучен. В отдельных работах рассматривались вопросы, связанные с возможной величиной потерь атомов при образовании аналитического сигнала [47, 48, 50].

На распределение атомов в потоках переноса оказывают влияние различные факторы: размеры и геометрия канала и испарителя, их температура, химический состав пробы. Возможны дополнительные усложнения

сигнала за счет перераспределения вещества в самом канале, осаждение более тяжелых компонентов на дно канала [37]. Характер массообмена в значительной мере зависит от химической реакции в канале и его стенках.

Изучение переноса атомов в этих случаях представляет практический интерес, поскольку этот процесс определяет величину в свойства аналитического сигнала и параметры градуировочного графика.

Здесь мы ограничиваемся рассмотрением потоков переноса  $3, a, 3, б$  (рис. 24), соответствующих диффузии атомов и тело электрода. Процесс диффузии атомов через пористый материал, как и многие процессы такого рода, подчиняются закону Аррениуса. Интенсивность процесса определяется величиной энергии активации и температурой. В электротермических атомизаторах для атомной абсорбции этот процесс играет меньшую роль, чем в канале дугового электрода, разогреваемого, как правило, до более высокой температуры.

Интенсивность массообмена тела с окружающей средой характеризуется потоком вещества  $q$ , уходящим с единицы поверхности тела за одну секунду [51]. Величина потока равна

$$q = \beta(C' - C''),$$

причем  $\beta$  носит название константы скорости диффузии и  $C', C''$  — концентрации вещества в теле и среде соответственно.

Для описания диффузии в самом электроде используется закон

$$i = -D(dC/dx),$$

где  $i$  — величина потока частиц за единицу поверхности в секунду,  $D$  — коэффициент диффузии,  $C$  — концентрация,  $x$  — координата.

Основные характеристики кинетики диффузионного массообмена можно получить с помощью динамической модели, аналогичной соответствующей модели для переноса тепла [46]. При моделировании достаточно рассмотреть диффузию элемента через плоско-параллельную пластинку толщиной  $\delta$ . Обозначим через  $C_1, C_2$  и  $C_s$  концентрации элемента соответственно в областях, разделенных стенкой и в самой стенке, полагая в начале процесса, что  $C_1 > C_s > C_2$ . Тогда для обеих поверхностей стенки получим

$$q_1 = \beta_1(C_1 - C_s), \quad (2.68)$$

$$q_2 = \beta_2(C_s - C_2). \quad (2.69)$$

Величины  $\beta_1$  и  $\beta_2$  характеризуют условия массообмена на поверхностях пластинки.

Разность этих двух потоков определит изменение концентрации элемента в пластинке

$$q_1 - q_2 = \delta [dC_s/dt]. \quad (2.70)$$

Этих трех условий достаточно для описания процесса и нахождения величин  $q_1, q_2$  и  $C_s$ .

Используя метод динамического моделирования, мы рассматриваем отклонения величин от стандартных значений и образуем безразмерные

функции  $\varphi$ , пропорциональные этим отклонениям. Так, например, поток на первой поверхности можно представить в форме

$$q_{10} = q_0 + \Delta q_1,$$

где  $q_0$  — стационарное значение и  $\Delta q_1$  — отклонение и соответствующая ему функция  $\varphi_{q_1} = \Delta q_1 / q_0$ . В свою очередь, возможное отклонение потока от  $q_0$  может быть обусловлено изменением концентрации  $C_1$  как в первой области, так и в пластинке  $\Delta q_1 = \beta_1 \Delta C_1 - \beta_2 \Delta C_s$ .

Переходя к функциям  $\varphi$ , получим

$$\varphi_{q_1} = \varphi_{q_1}^* - K_1 \varphi_{C_s}, \quad (2.71)$$

причем

$$\varphi_{q_1}^* = \beta_1 \Delta C_1 / q_0; \quad \varphi_{C_s} = \Delta C_s / C_{s_0}; \quad K_1 = \beta_1 C_{s_0} / q_0.$$

Преобразуя аналогичным путем уравнения (2.68) и (2.70), найдем

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{q_2} &= \varphi_{q_2}^* + K_2 \varphi_{C_s}, \\ \varphi_{q_1} - \varphi_{q_2} &= I_q (d\varphi_{C_s} / dt), \end{aligned} \right\} \quad (2.72)$$

где

$$K_2 = \beta_2 C_{s_0} / q_0 \quad \text{и} \quad I_q = \delta (1/\beta_1 + 1/\beta_2) C_{s_0} / (C_{10} - C_{20}).$$

Совместное решение этой системы уравнений упрощается, если применить преобразование Лапласа, приводящее к алгебраическим уравнениям для искомых величин

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{q_1}(p) &= \varphi_{q_1}^*(p) - K_1 \varphi_{C_s}(p), \\ \varphi_{q_2}(p) &= \varphi_{q_2}^*(p) + K_2 \varphi_{C_s}(p), \\ \varphi_{q_1}(p) - \varphi_{q_2}(p) &= I_q p \varphi_{C_s}(p) \end{aligned} \right\} \quad (2.73)$$

при условии  $\varphi_{C_s}(+0) = 0$ .

Этой системе уравнений соответствует структурная схема, показанная на рис. 25.

Решая (2.73) и переходя от изображений к оригиналам, мы получаем зависимость изучаемых величин от времени. Так, например, при ступенчатом возрастании концентрации  $C_1$  на величину  $\Delta C_1$  изменение потока диффузии на внешней поверхности пластинки составит

$$\Delta C_2 / C_2 = \beta_2 \Delta C_1 (1 - e^{-t/\tau}) / C_1 (\beta_1 + \beta_2).$$

Кинетика процесса в этой модели характеризуется постоянной времени

$$\tau = I_q / (1/\beta_1 + 1/\beta_2) = \delta (1/\beta_1 + 1/\beta_2). \quad (2.74)$$

Скорости изменения величин будут тем больше, чем тоньше пластинка и интенсивнее протекает массообмен на ее поверхностях.

Достоинством такой модели и структурной схемы (рис. 25) является возможность учета взаимодействия между средами и пластинкой. В частности, накопление атомов в стенке и изменение соотношений между  $C_s$  и  $C_1$  может приводить к инверсии потоков диффузии и появления потоков 4, а и 4, б (рис. 24).



Таблица 10

Параметры градуировочных графиков при различной толщине стенок электрода при определении бария Ва-307,1 нм

Толщина стенок электрода, мм	C, %	$\log(J_{\text{Ba}} - J_{\text{ф}})$	b	$\log a$
0,5	0,037	0,3	1,40	2,25
	0,11	0,87		
	0,33	1,76		
	1,0	2,24		
0,75	0,037	0,41	1,35	2,30
	0,11	0,95		
	0,33	1,81		
	1,0	2,30		
1,0	0,037	0,60	1,27	2,40
	0,11	1,12		
	0,33	1,86		
	1,0	2,42		
1,5	0,037	0,67	1,25	2,47
	0,11	1,22		
	0,33	1,91		
	1,0	2,47		

В свою очередь, из закона диффузии Фика следует

$$\Delta q_2(\infty) = D(\Delta C_{s_1} - \Delta C_{s_2})/2.$$

Производя подстановку, найдем  $\Delta C_{s_1}(\infty)$  и затем  $\Delta M_s(\infty)$ . После этого определим значение постоянной времени

$$\tau' = \delta(1/\beta_2 + \delta/2D). \quad (2.75)$$

Таким образом, влияние свойств пластинки и коэффициента диффузии атомов элемента в ней тем больше, чем меньше  $D$ . При увеличении  $D$  скорость процесса будет определяться удалением атомов с внешней поверхности пластинки.

Если же  $\beta_2$  сравнительно велико, то

$$\tau' = \delta^2/2D \quad (2.76)$$

и потеря атомов, величина потока их через стенку  $\varphi_3$ , существенно зависят от коэффициента диффузии.

Полученная модель позволяет интерпретировать важные для практики анализа влияния геометрических параметров канала электрода на величину аналитического сигнала и градуировочные графики. Изучение таких эффектов проводилось в работах [48, 50]. Уменьшение толщины стенок канала и возрастание диффузионного потока через них сопровождается значительным снижением величины аналитического сигнала (табл. 10). На рис. 26 приведены градуировочные графики для определения Zn в горных породах.

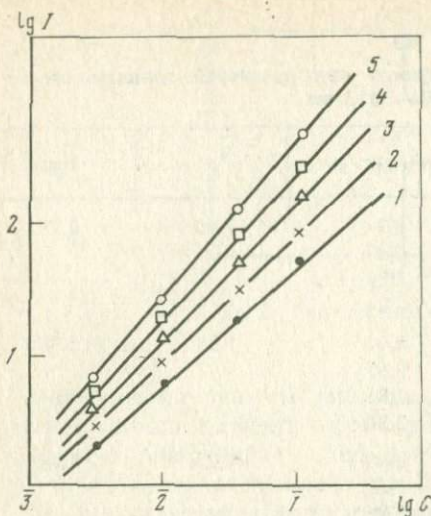


Рис. 26. Градуировочные графики для определения цинка (Zn 334,5 нм) при различной толщине стенок канала  $d$ , мм: 1 - 0,5, 2 - 1, 3 - 1,5, 4 - 2, 5 - 2,5; глубина канала 4 мм

Расчет показывает, что диффузионные потери через стенку канала могут достигать высоких значений. Так, например, для получения аналитического сигнала одной и той же величины в канал диаметром 1 мм и глубиной 3 мм при толщине стенок  $\delta = 2,5$  мм нужно поместить 2 мкг цинка, а при тех же условиях и при  $\delta = 0,5$  мм - 8,4 мкг.

Подобное ослабление сигнала имеет место, если возрастает глубина канала  $h$ . Обращает на себя внимание то обстоятельство, что изменение параметров канала электрода не только приводит к смещению градуировочных кривых, но и сказывается на наклоне этих кривых (рис. 26). Это указывает на зависимость диффузионных потерь от концентрации. Подобные эффекты могут иметь место, когда уравнение диффузии становится нелинейным и коэффициент диффузии зависит от концентрации диффундирующей компоненты [49].

#### ВЛИЯНИЕ ПЕРЕНОСА АТОМОВ НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ

Моделирование массообмена в канале электрода дает возможность уточнить формулу (2.64). Коэффициент  $\gamma$  в ней характеризует долю атомов элемента, используемых при образовании аналитического сигнала. Согласно (2.67), он равен относительной величине потоков атомов, соответствующих прямому поступлению их в свободном состоянии и дополнительному выходу их из тела электрода в зону возбуждения.

Для установления основных факторов, определяющих величину  $\gamma$ , можно воспользоваться линейной моделью, принимая следующие упрощения: а) атомы элемента, помещенные в канал электрода, переносятся только по двум потокам - выходят из отверстия канала или диффундируют в стенки и дно канала; б) процессы протекают при стационарных условиях; в) кинетика процессов соответствует реакции первого порядка.

При таких условиях мы получаем систему уравнений, связывающих количества элементов, переносимые в потоках [50]

$$\left. \begin{aligned} m_1(t) + m_2(t) + m_3(t) &= m_0, \\ dm_1/dt &= K_1 m_3 = m_3/\tau_1', \\ dm_2/dt &= K_2 m_3 = m_3/\tau_2', \end{aligned} \right\} \quad (2.77)$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  - масса элемента, перенесенного к моменту  $t$  соответствен-

но через отверстие канала в зону и диффундировавшего в стенки,  $m_3$  — масса элемента, находящегося в этот момент в канале и  $m_0$  — начальная масса элемента в канале при  $t=0$ ,  $K_1$  и  $K_2$  — константы скорости или постоянные времени  $\tau'_1$  и  $\tau'_2$  характеризуют скорости процессов.

Решение системы (2.77) приводит к зависимости величин  $m_1$ ,  $m_2$  и  $m_3$  от времени

$$\left. \begin{aligned} m_3(t) &= m_0 e^{-t/\tau} = m_0 e^{-(K_1 + K_2)t} = m_0 e^{-Kt}, \\ m_1(t) &= \tau'_2 m_0 (1 - e^{-t/\tau}) / (\tau'_1 + \tau'_2), \\ m_2(t) &= \tau'_1 m_0 (1 - e^{-t/\tau}) / (\tau'_1 + \tau'_2), \end{aligned} \right\} \quad (2.78)$$

Количество элемента в канале  $m_3(t)$  убывает по экспоненциальному закону, а константа скорости процесса возрастает и равна  $K = K_1 + K_2$ . Соответственно уменьшается постоянная времени, она составит

$$\tau = 1/K = \tau'_1 \tau'_2 / (\tau'_1 + \tau'_2). \quad (2.79)$$

Из (2.78) следует, что распределение атомов элемента в потоках переноса, связанных с различными процессами, пропорционально константам скоростей этих процессов или обратнопропорционально постоянным времени

$$m_1(t) / m_2(t) = K_1 / K_2 = \tau'_2 / \tau'_1.$$

Для анализа этого соотношения можно воспользоваться формулами (2.57) и (2.76), полученными ранее для постоянных времени процессов парообразования и диффузии. Постановка дает

$$m_1(t) / m_2(t) = \delta^2 \alpha a (\theta_{10} - \theta_0) / 2D\lambda. \quad (2.80)$$

Формула качественно позволяет намечать пути воздействия на массообмен для увеличения доли атомов, поступающих в зону возбуждения. Усилению сигнала должно способствовать увеличение толщины стенок канала  $\delta$ .

Это находится в соответствии с рассмотренными ранее экспериментальными данными (рис. 26 и табл. 10).

Повышение эффективности использования атомов можно получить, увеличивая температуру канала. При этом возрастают скорость парообразования и выход атомов из отверстия канала. Но зависимость от  $\theta_{10}$  в (2.80) носит более сложный характера, так как с ростом температуры увеличивается также коэффициент диффузии  $D$ . Моделируя, мы учитываем только два основных пути переноса атомов, и если остальные потоки в схеме на рис. 24 пренебрежимо малы, то из (2.67) следует, что коэффициент использования атомов составит

$$\gamma = m_1(t) / [m_1(t) + m_2(t)] = \tau'_2 / (\tau'_1 + \tau'_2) = K_1 / (K_1 + K_2).$$

Система уравнений (2.77) описывает одновременное протекание двух процессов, один из которых приводит к усилению, а другой — к ослабле-

нию аналитического сигнала. Если применить к этой системе преобразование Лапласа, то получим алгебраические уравнения

$$\left. \begin{aligned} m_1(p) + m_2(p) + m_3(p) &= m_0/p, \\ p m_1(p) &= K_1 m_3(p), \\ p m_2(p) &= K_2 m_3(p). \end{aligned} \right\} \quad (2.81)$$

Решая эти уравнения совместно и применяя обратное преобразование, мы также приходим к формулам (2.78), но уравнения (2.81) позволяют представить процессы структурной схемой (рис. 27). Основной процесс поступления атомов через отверстие канала, которому соответствует сигнал  $m_1(t)$ , сопровождается их диффузией в стенки канала. Диффузия приводит к ослаблению выходного сигнала и протекает одновременно, но в противоположном направлении. Такое соединение звеньев называется антипараллельным или отрицательной обратной связью [13]. Общая передаточная функция равна

$$W(p) = W_1(p) / [1 + W_1(p) W_2(p)], \quad (2.82)$$

причем в нашем случае

$$W(p) = [\tau'_2 / (\tau'_1 + \tau'_2)] / p(p\tau + 1).$$

Отрицательная обратная связь приводит к уменьшению постоянной времени и коэффициента усиления. Время формирования выходного сигнала сокращается и одновременно происходит ослабление его.

Из (2.78) следует, что при возрастании времени, когда оно приближается к времени полного испарения  $t_n$ ,  $e^{-t/\tau} \rightarrow 0$ , полное количество элемента, поступившего через отверстие канала, составит

$$m_1(t_n) = \tau'_2 m_0 / (\tau'_1 + \tau'_2).$$

Если предположить, что величина аналитического сигнала, интегральная интенсивность спектральной линии  $I$ , пропорциональна количеству элемента, поступившего в зону возбуждения, то получим выражение для градуировочного графика

$$\log I = \log \alpha + \log [\tau'_2 / (\tau'_1 + \tau'_2)] + \log m, \quad (2.83)$$

причем коэффициент  $\alpha$  учитывает условия возбуждения и переноса атомов, уже вышедших из отверстия канала. Как и следовало ожидать, простая линейная модель дает наклон кривых с  $b = 1$ . В то же время она приводит к важному результату — возможности объяснения параллельного смещения графика. Это смещение может происходить как в результате изменений условий в зоне возбуждения (коэффициент  $\alpha$ ), так и вследствие перераспределения атомов в рассмотренных потоках переноса. На положении кривой должно сказываться соотношение скоростей выхода паров элемента через отверстие канала и диффузии атомов в стенки канала, характеризующее вторым слагаемым в правой части формулы (2.83).

Соответствие модели и экспериментальных данных изучалось в [50, 52]. Исследование переноса атомов в канале электрода представляет

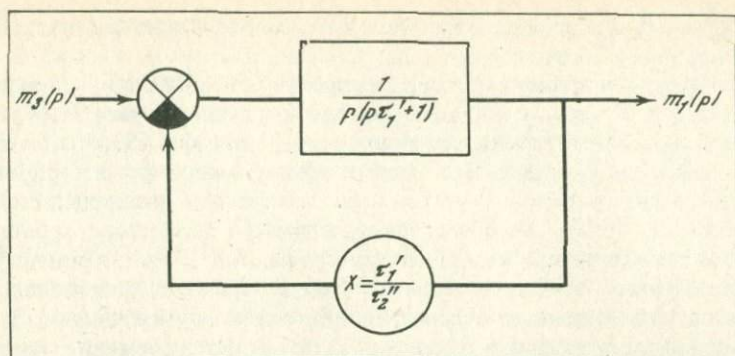


Рис. 27. Структурная схема для одновременного протекания процессов испарения и диффузии атомов

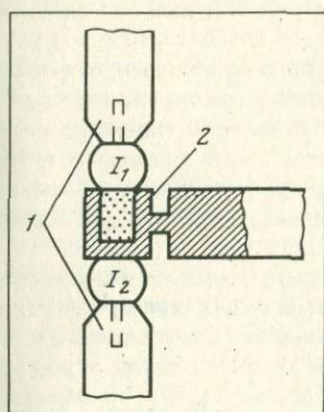


Рис. 28. Двойная дуга

1, 2 – электроды: 1 – основные, 2 – промежуточные

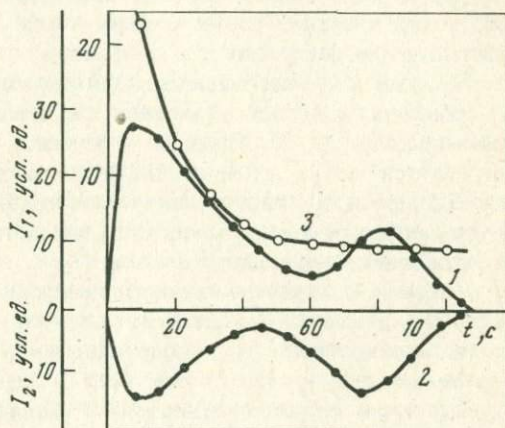


Рис. 29. Изменение во времени интенсивности линии Cd 325,7 нм в верхней (1) и нижней (2) частях двойной дуги

Содержание кадмия в пробе 0,1%; 3 –  $I_1/I_2$  для Sr 460,7 нм (0,004% Sr)

сложную задачу. Для этого применялись двойная дуга и электрод с закрытой камерой [50, 52]. Более детальные опыты проводились с двойной дугой, получаемой от генератора ДГ-2 [50]. Дуга зажигалась между двумя основными электродами и промежуточным электродом с каналом диаметром 3 мм и глубиной 3–4 мм (рис. 28). В канал помещалась исследуемая проба. Основные электроды имели каналы (диаметр 1 мм и глубина 6 мм), заполненные фтористым натрием и угольным порошком, смешанными по весу в отношении 1 : 1. Этим достигались примерно одинаковые возбуждения в обеих частях разряда. Электроды изготавливались из спектральных углей диаметром 6 мм. В зависимости от условий опыта менялись толщина стенок и дна канала промежуточного электрода и сила

тока дуги. Длина дугового промежутка для обеих частей разряда сохранялась равной 2,5 мм.

Спектры регистрировались спектрографом ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм, в первом порядке при ширине щели 18 мкм. Изображение двойной дуги проектировалось на щель спектрографа, и через гартмановскую диафрагму с двумя отверстиями одновременно фотографировались спектры обеих ее частей: с учетом фона измерялись интенсивности линий элемента  $I_1$  и  $I_2$  на обеих спектрограммах. Измерения проводились как при неподвижной касете спектрографа, так и при перемещении ее через известные интервалы времени. Подъем кассеты производился так, чтобы спектрограммы отдельных частей дуги не перекрывались. Это позволяло получать графики изменения  $I_1$  и  $I_2$  во времени (рис. 29). Поскольку условия возбуждения в обеих частях дуги были близкими, соотношения интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  и их интегральные величины могли служить мерой относительных значений потоков атомов  $m_1$  и  $m_2$ , поступающих соответственно через отверстие канала в верхнюю часть дуги и через его дно в нижнюю.

Результаты таких исследований нельзя полностью распространить на обычную дугу, где условия тепло- и массообмена в канале электрода несколько иные. Необходимо учитывать, что при измерениях не регистрируется поток атомов, диффундирующих через боковые стенки канала промежуточного электрода. Несмотря на это, опыты с двойной дугой позволяют сделать выводы, представляющие интерес для теории и практики спектрального анализа.

Измерения, проведенные с различными элементами и пробами, показали, что формулы (2.78) могут служить основой для описания переноса атомов в канале электрода, однако они имеют ряд ограничений: не учитывают разогревания электрода в начале горения, когда с ростом температуры меняется отношение величин  $K_1$  и  $K_2$ , и происходит перераспределение атомов в потоках  $m_1$  и  $m_2$ .

Если исходить из применимости в этом случае закона Аррениуса [42], то отношение  $m_1/m_2$  меняется с изменением температуры электрода  $T$  по формуле

$$m_1/m_2 = K_1/K_2 = B e^{(E_2 - E_1)/kT},$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — энергии активации процессов,  $k$  — постоянная Больцмана.

Длительность нестационарной части составляла 20–30 секунд, после чего распределение атомов в потоках в соответствии с (2.80) становилось постоянным (рис. 29).

Требуется развитие модели и уравнений для описания вторичных максимумов на кривых "испарения—возбуждения". Когда концентрация элемента в канале становится малой, диффузионный поток меняет направление, и атомы, абсорбированные в теле электрода, возвращаясь в канал, могут поступать в разряд. Причиной второго максимума может служить также сгорание стенок канала, содержащих диффундировавшие в них атомы.

Важным являлось то обстоятельство, что распределение атомов в потоках переноса зависело от начальной массы элемента  $m_0$  в пробе. В связи

с этим для описания процесса недостаточно линейных уравнений (2.77). Для различных элементов наблюдалось закономерное возрастание или уменьшение доли атомов, диффундирующих через дно канала с увеличением содержания атомов элемента в пробе.

Применительно к обычным условиям спектрального анализа такие эффекты должны влиять на наклон градуировочной кривой. Если последнюю представить в форме

$$\log I = \log a + b \log C,$$

то возрастание доли потерь с ростом  $m_0$  приводит к  $b < 1$ . При увеличении  $m_1/m_2$ , как это имеет место, например, для стронция, доля диффундирующих атомов уменьшается с увеличением концентрации стронция в пробе, что соответствует  $b > 1$  [50].

Следовательно, характер массообмена может оказывать существенное влияние на градуировочные кривые.

Опытами было также установлено влияние общего химического состава проб на массообмен. Для проб различного состава менялись кинетика процессов и распределение атомов в потоках переноса. Замедление паробразования элемента, связанное с изменением химического состава пробы, приводило к увеличению доли атомов, диффундирующих в стенки канала.

Все проведенные с двойной дугой измерения приводят к выводу, что процессы переноса атомов в канале электрода позволяют объяснить и качественно интерпретировать некоторые важные для спектрального анализа эффекты. С распределением атомов по возможным путям их переноса в значительной мере связаны наблюдаемые изменения градуировочных кривых — их наклон и зависимость от химического состава проб. Применительно к анализу с обычной дугой этот вывод требует проверки и более детального изучения, но имеющиеся в литературе данные [47, 48] в этом отношении согласуются с данными опытов.

Исследование массообмена в канале электрода может служить основой для разработки новых способов улучшения точности анализа. Применяя двойную дугу, суммируют излучение обоих потоков и строят градуировочные кривые в форме

$$\log [(I_1 + I_2)/(I'_1 + I'_2)] = \log a + b \log C,$$

где  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I'_1$ ,  $I'_2$  — соответственно интенсивности линий определяемого элемента и внутреннего стандарта в спектрах обеих частей дуги. График в таком виде дает возможность полнее учитывать атомы элемента, содержащиеся в пробе, измеряя излучение потоков, выходящих из отверстия канала и через его, дно. Неучтенным остается только поток диффузии через боковые стенки.

Двойная дуга применялась при определении бария и стронция в горных породах и минералах.

Одновременное измерение сигналов от потоков атомов  $m_1$  и  $m_2$  заметно снижает влияние состава на величину аналитического сигнала и позволяет вести анализ различных по составу проб с помощью одного комплекта стандартов — образцов гранитоидов с известными содержаниями Ba и Sr [50].

В эмиссионном спектральном анализе широко используется способ внутреннего стандарта, в котором аналитическим параметром, мерой концентрации определяемого элемента, служит функция двух случайных величин

$$\log R = \log I_1 - \log I_2, \quad (2.84)$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — энергии излучения линий определяемого элемента и элемента сравнения или внутреннего стандарта. Если измерение аналитического сигнала  $I_1$  дает информацию о содержании определяемого элемента, то второй сигнал  $I_2$  несет сведения об условиях, имевших место в аналитическом устройстве при образовании  $I_1$ . Количество этих сведений будет тем больше, чем больше корреляция между обоими сигналами.

Корреляция — наиболее простой и практически важный вид вероятностной или статистической связи между случайными величинами или событиями. Количественно такая связь между двумя случайными величинами  $X$  и  $Y$  характеризуется моментом связи, или ковариацией

$$\text{Cov}(XY) = \mu_{XY} = M[(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})],$$

равной математическому ожиданию произведения отклонений величин от их средних значений [53].

Более удобно применять безразмерный показатель, рассчитывая ковариацию нормированных величин

$$X^* = (X - \bar{X})/\sigma_X; \bar{Y}^* = (Y - \bar{Y})/\sigma_Y,$$

для которых средние значения равны нулю, а дисперсии  $\sigma_X^2 = \sigma_Y^2 = 1$ .

Момент связи для  $X^*$  и  $Y^*$  называется коэффициентом корреляции

$$r_{XY} = \text{Cov}(X^* Y^*) = \text{Cov}(XY)/\sigma_X \sigma_Y. \quad (2.85)$$

С помощью этого коэффициента можно найти дисперсию различных линейных функций от  $X$  и  $Y$ . В практическом отношении важными являются дисперсии суммы и разности двух коррелируемых случайных величин

$$\sigma_{X \pm Y}^2 = \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 \pm 2r_{XY} \sigma_X \sigma_Y. \quad (2.86)$$

Когда случайные величины независимы и  $r_{XY} = 0$ , то  $\sigma_{X \pm Y}^2 = \sigma_X^2 + \sigma_Y^2$ .

Для нормированных величин  $X^*$  и  $Y^*$

$$\sigma_{X^* \pm Y^*}^2 = 1 + (1 \pm 2r_{XY}) = 2(1 \pm r_{XY}).$$

Поскольку дисперсия не может быть отрицательной, значения коэффициента корреляции ограничены пределами  $-1 \leq r_{XY} \leq 1$ .

Рассмотрим предельный случай полной корреляции, когда  $r_{XY} = 1$  и  $\sigma_{X^* Y^*} = 0$ . Это означает, что во всех случаях с вероятностью, равной единице, реализуется равенство  $X^* = Y^*$  или  $(X - \bar{X})/\sigma_X = (Y - \bar{Y})/\sigma_Y$ .

Преобразуя это выражение, мы получим уравнения, связывающие  $X$  и  $Y$ :

$$Y = a_1 + b_1 X; \quad X = a_2 + b_2 Y,$$

причем

$$a_1 = \bar{Y} - \bar{X} \sigma_Y / \sigma_X; \quad b_1 = \sigma_Y / \sigma_X;$$

$$a_2 = \bar{X} - \bar{Y} \sigma_X / \sigma_Y; \quad b_2 = \sigma_X / \sigma_Y.$$

К аналогичному результату мы приходим, если  $r_{XY} = -1$ . Из этих уравнений следует, что когда коэффициент корреляции возрастает, приближаясь к единице, связь между  $X$  и  $Y$  становится линейной. Более общий вывод приводит к аналогичным уравнениям

$$\left. \begin{aligned} Y - \bar{Y} &= r_{XY} \sigma_Y (X - \bar{X}) / \sigma_X = b(X - \bar{X}), \\ X - \bar{X} &= r_{XY} \sigma_X (Y - \bar{Y}) / \sigma_Y = b'(Y - \bar{Y}). \end{aligned} \right\} \quad (2.87)$$

Уравнения (2.87) носят названия уравнений регрессии, а величины  $b$  и  $b'$  — коэффициентов регрессии. В полученных уравнениях коэффициенты  $r$  и  $b$  характеризуют соответственно силу и форму стохастической связи между случайными величинами. Учитывая из (2.87) значения коэффициента регрессии, формулу (2.86) можно представить в виде

$$\sigma_X^2 + Y^2 = (1 - r^2) \sigma_Y^2 + (1 - b)^2 \sigma_X^2. \quad (2.88)$$

Линейные уравнения регрессии имеют место, если для обеих случайных величин  $X$  и  $Y$  распределения нормальные. Значение и роль нормального распределения в математической статистике уже рассматривались ранее. Поэтому при решении многих практических задач ограничиваются описанным способом изучения статистических связей, производя по соответствующим правилам вычисление коэффициентов корреляции и регрессии [3].

Если некоторая величина  $Z$  представляет собой функцию двух случайных величин  $X$  и  $Y$  с нормальным распределением, то плотности вероятности  $P(Z)$  соответствует некоторая поверхность, называемая поверхностью нормального распределения (рис. 30). Сечение этой поверхности плоскостью  $Z = Z_0$  дает эллипсы [53]:

$$(X - \bar{X})^2 / \sigma_X^2 + (Y - \bar{Y})^2 / \sigma_Y^2 - 2r_{XY} (X - \bar{X})(Y - \bar{Y}) / \sigma_X \sigma_Y = C_0,$$

где  $C_0$  — постоянная, соответствующая выбранной величине  $Z_0$ .

При полной независимости  $X$  и  $Y$ , когда  $r_{XY} = 0$ , главные оси эллипса параллельны осям координат. Если  $r_{XY}$  возрастает, главные оси поворачиваются и при  $r_{XY} = 1$  эллипс вырождается в прямую. С такими эллипсами связаны диаграммы рассеяния, применяемые в корреляционном анализе (рис. 31). Диаграммы представляют двухмерное распределение, полученное из значений  $Z$ , когда  $X$  и  $Y$  меняются в широких интервалах.

Корреляционный анализ находит применение в спектральном анализе для выявления связей между различными параметрами, при изучении градуировочных графиков и выборе внутреннего стандарта [3, 54]. Для этого используются формулы (2.86) и (2.87) и диаграммы рассеяния.

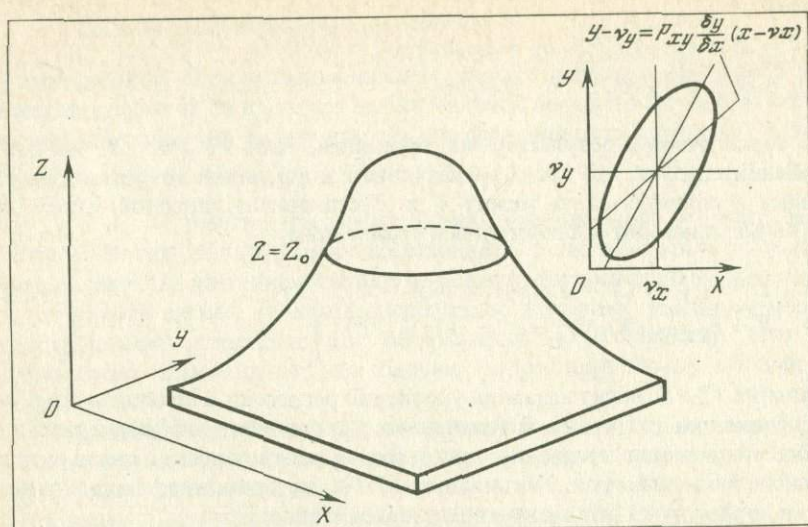


Рис. 30. Поверхность нормального распределения и сечение ее плоскостью  $Z = Z_0$

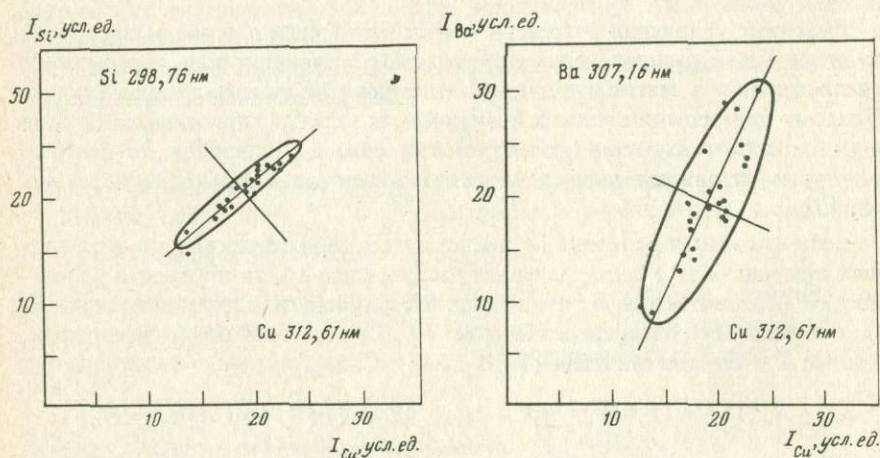


Рис. 31. Диаграммы рассеяния для двух пар аналитических линий

Для решения практических задач следует учитывать, что расчеты производятся при конечном, часто небольшом, числе измерений. Поэтому формула (2.88) записывается в виде

$$s^2 = s_1^2 (1 - r^2) + s_2^2 (1 - b)^2, \quad (2.89)$$

и используя ее следует производить оценку значимости получаемых значений дисперсий и коэффициентов одновременно [55]. Это обстоятельство принимается во внимание и при обсуждении диаграмм рассеяния.

Возвращаясь к формуле (2.84), составляющей основу способа внутреннего стандарта, нужно прежде всего отметить, что стохастическая связь

между сигналами  $I_1$  и  $I_2$  устанавливается в процессах формирования сигналов — испарении обоих элементов, переносе и возбуждении их атомов. Она зависит от сходства поведения элементов в этих различных по природе и кинетике процессах. Образование сигналов протекает при нестационарных условиях, когда скорости процессов и условия возбуждения меняются. Очевидно, что все это сказывается на силе и форме статистической связи между сигналами.

В формуле (2.89) мы имеем некоторые усредненные эффективные значения  $r$  и  $b$ , получаемые за все время образования сигналов. В [3] отмечается, что практический интерес представляет оценка корреляционной связи в различные интервалы времени после включения дугового разряда. При спектральном анализе сплавов возможные изменения корреляции между сигналами учитывают рациональным выбором времени регистрации, применением предварительного обжига или обыскривания электродов. Оптимальное время регистрации устанавливалось эмпирическим путем также и в работе [56] при автоматизированном анализе порошковых проб.

Для выявления временных изменений связей между сигналами  $I_1$  и  $I_2$  был корреляционный анализ применен к отдельным частям этих сигналов, получаемым для различных интервалов времени [57].

Опыты проводились применительно к методике спектрографического определения металлов в сточных водах. Использовался спектрограф ДФС-13 (решетка 600 шт/мм, ширина щели 25 мк, первый порядок), освещение щели с помощью трехлинзовой системы. Источник возбуждения спектров — дуга постоянного тока, 10А, фотопластинки тип П, 15 ед. ГОСТа.

Аналитическая навеска 30 мг помещалась в канал анодного электрода. Применялись электроды двух видов: а) обычный (диаметр канала 3 мм, глубина — 5 мм и толщина стенок — 1,2 мм); б) электрод с уменьшенной теплоотдачей [58] (диаметр канала 3 мм, глубина — 3 мм, толщина стенок — 0,7 мм).

Определяемые элементы вводились в виде солей и окислов в пробы, состав которых изменялся в очень широких пределах. Пробы предварительно проверялись на наличие в них вводимых элементов. В качестве внутреннего стандарта испытывались Pd, Ge, In, Bi. Пробы разбавлялись по весу в отношении 1 : 1 буферной смесью, состоящей из графитового порошка (80%), углекислого стронция (10%), хлористого натрия (10%) и элемента сравнения (0,05%).

Время регистрации, соответствующее полному испарению проб, делось на интервалы перемещением кассеты спектрографа. По каждой спектрограмме фотометрированием находились величины частей  $I_1$  и  $I_2$  с учетом интенсивности фона.

Корреляционному анализу подвергались выборки, составленные для отдельных частей сигналов  $I_1$  и  $I_2$ , соответствовавших одинаковым интервалам времени и одной и той же концентрации элемента. В выборку включались результаты измерений пяти повторных спектрограмм для пяти проб различного состава (графит, альбит, кварц, сернистый кадмий и NaCl). Таким образом, обработке подвергались 25 значений частей

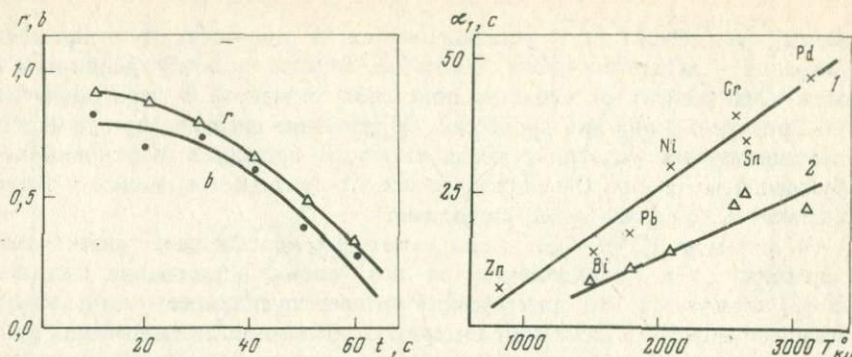


Рис. 32. Изменение коэффициентов корреляции  $r$  и регрессии  $b$  в процессе испарения пробы

Аналитическая пара Sn 317,5 нм, Pd 302,7 нм

Рис. 33. Среднее время запаздывания сигналов  $\alpha_1$  в зависимости от температуры кипения металлов

1 — диффузия через стенку канала; 2 — поступление через отверстие канала

$I_1$  и  $I_2$ . При таком объеме выборки имеет место значимое улучшение точности при использовании внутреннего стандарта ( $s^2/s_1^2 < 1$ ), если выборочные значения  $r > 0,7$  и  $0,3 < b_{k_1} < 2$  [55]. Расчеты проводились с помощью ЭВМ и по результатам расчета строились графики изменения статистических параметров. Во всех случаях отмечалось ослабление связи между частями сигналов  $I_1$  и  $I_2$  во времени (рис. 32).

Наличие в буферной смеси элементов с низким потенциалом ионизации и кинетика их поступления в дуговой разряд обеспечивали достаточную стабилизацию условий возбуждения во время испарения проб. Поэтому был сделан вывод, что вариации коэффициентов  $r$  и  $b$  связаны с процессами переноса атомов в канале. В развитие работы [50] проводилось дальнейшее изучение распределения атомов в потоках массообмена. С этой целью использовались электроды с закрытой камерой [52, 59] и вспомогательный дуговой. Во время испарения пробы дуга постоянного тока через известные интервалы времени отключалась и зажигалась вспомогательный разряд от генератора ДГ-2 между стенкой канала и боковым дополнительным электродом. По линиям в спектре этого разряда также изучался выход атомов элемента через стенки канала и производилось сопоставление кривых изменения интенсивности линий во времени для обоих потоков.

В дополнение к выводам, полученным в [50], было установлено, что изменение химического состава пробы в большей мере сказывается на диффузионных процессах, чем на прямом выходе атомов через отверстие канала (рис. 33). Таким образом, помехи, связанные с влиянием состава, проявляются прежде всего в переносе атомов в стенки канала.

В то же время анализ кривых изменения интенсивности линии показал, что процесс диффузии атомов в стенках канала как более инерционный запаздывает по отношению к их прямому выходу через отверстие канала.

Таблица 11

Параметры двумерного распределения величины  $\log R$  для сигналов и их частей

Параметры распределения	Регистрация от начала испарения (30 с)					Регистрация до полного испарения				
	Ni-Pd	V-Pd	Mo-Pd	Sn-Bi	Pb-Bi	Ni-Pd	V-Pd	Mo-Pd	Sn-Bi	Pb-Bi
$r$	0,98	0,92	0,70	0,89	0,91	0,72	0,50	0,29	0,82	0,80
$b$	1,03	1,16	0,89	0,84	0,89	0,66	0,65	0,44	0,63	0,67
$s^2$	0,005	0,013	0,005	0,034	0,038	0,016	0,033	0,062	0,05	0,031

Были проведены изучения кривых и расчет среднего времени запаздывания сигналов  $\alpha_1$ . На рис. 33 приведены значения этих величин для различных металлов. Для диффузионных потоков время запаздывания возрастает в 1,5–2 раза.

Из полученных результатов был сделан вывод, что корреляцию между поведением определяемого элемента и элементом внутреннего стандарта можно усилить, если в формуле (2.84) использовать части сигналов  $I_1$  и  $I_2$ . Эти части должны соответствовать интервалам времени в начале образования сигналов, пока диффузионные процессы вследствие запаздывания не получили развития.

Применяя такое деление сигналов, следует рационально выбирать форму и размеры электродов. Преимущества в этом отношении имеет электрод с пониженным теплоотводом [58], обеспечивающий испарение значительной доли элемента, прежде чем вторичные процессы начинают сказываться на аналитическом сигнале.

При испытании такого электрода применительно к анализу сухих остатков сточных вод и минералов проводился корреляционный анализ и изучались диаграммы рассеяния для различных частей сигналов. Было установлено, что для большинства определяемых элементов наилучшие результаты дает использование частей сигнала, соответствующих первым 30 секундам от начала горения дуги.

В табл. 11 в качестве примера приведены данные корреляционного анализа для пяти пар элементов. Расчеты проводились при содержаниях в пробах (в %): Ni – 0,0013, V – 0,0004, Mo – 0,0037, Sn – 0,0004, Pb – 0,0013. Элементы сравнения Pd и Bi содержались в пробах в концентрации 0,025. Использовались линии Ni – 305,0; V – 318,5; Mo – 317,0; Sn – 317,5; Pb – 283,3; Pd – 302,7; Bi – 298,9 нм.

Таким образом, рациональное деление сигналов, основанное на изучении процессов их формирования и применении корреляционного анализа, служит эффективным средством для улучшения способа внутреннего стандарта.

НЕПРЕРЫВНОЕ ВВЕДЕНИЕ ПРОБ  
В АНАЛИТИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО

## СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ВВЕДЕНИЯ АНАЛИЗИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА

Нами была рассмотрена схема образования аналитического сигнала для распространенного варианта спектрального анализа, основанного на паровыделении пробы в канале дугового электрода или в печи атомизатора. Аналитический сигнал в этом случае носит импульсный характер и представляет некоторую кривую изменения интенсивности линии определяемого элемента или поглощательной способности во времени. Имеются большие возможности для управления скоростью перевода атомов в газовую фазу и переносом их в зону возбуждения. Аналитик имеет в своем распоряжении различные приемы снижения и учета влияния состава и свойств проб и улучшения правильности результатов.

В то же время то обстоятельство, что образование сигнала происходит при нестационарных условиях, сказывается на воспроизводимости результатов. Схема операций анализа затрудняет проведение механизации и автоматизации работы аналитического устройства.

Поэтому в практике спектрального анализа не меньшее применение находят методики, основанные на непрерывном введении аналитической навески в зону, где протекают процессы образования сигнала.

Впервые этот прием использовался еще на первых этапах развития спектрального анализа, когда анализируемые растворы в форме аэрозоля вводились в пламя газовой горелки. В последующем способ в различных вариантах был распространен на спектральный анализ порошковых проб. Пробы транспортировались в дуговой разряд на угольных пластинках [60], бумажных полосах, пропитанных раствором сернистого аммония [61], вращающихся металлических кольцах [62], специальных лентах [63]. Наибольшее распространение получило введение порошков газовой струей в плазму дуги, дугового плазматрона в ВЧ и СВЧ плазму [20, 64]. В нашей стране в результате работ В.В. Недлера [65], А.К. Русанова [24, 61], Ю.А. Копейкина [66], Г.И. Кибисова [67] способ стал основным при спектральном анализе геологических проб. Были созданы различные варианты установок для введения порошков в дуговой разряд. Установки частично автоматизированы и обеспечивают высокую производительность, простоту операций и экспрессность анализа.

Успешному внедрению этого приема анализа способствовало изучение процессов, протекающих в плазме при поступлении в нее аэрозоля. Иссле-

дования позволили установить важные закономерности в образовании аналитического сигнала и использовать их при совершенствовании методики анализа. Одновременно были выявлены и ограничения способа. Основное ограничение связано со сложностью управления парообразованием частиц пробы в плазме. Дисперсность и химический состав оказывают существенное влияние на скорость и полноту испарения определяемого элемента. По этой причине результаты анализа при хорошей воспроизводимости могут иметь большие систематические погрешности. Поток аэрозоля, вводимый в плазму, вызывает в ней возмущения, отрицательно сказывающиеся на работе генератора плазмы. Эти возмущения могут затруднять ведение анализа, особенно при использовании ВЧ и СВЧ плазматонов [20].

В связи с этим способ непрерывного введения проб в аналитическое устройство требует дальнейшего развития и совершенствования. Это относится прежде всего к прямому спектральному анализу порошковых проб. При геологических работах и геохимических исследованиях в нашей стране способ вдувания проб в дуговой разряд является основным, и с его помощью ежегодно выполняется анализ миллионов проб. Это обусловлено высокой производительностью установок для спектрального анализа. Но при этом получаемые результаты носят приближенно-количественный характер, и от аналитика требуется тщательный подбор стандартов для интерпретации спектрограмм.

Детальное описание способа вдувания порошков в дуговой разряд, аппаратуры и приемов анализа приводится в соответствующих руководствах по спектральному анализу геологических проб [24, 27]. Простота операций, высокая производительность и хорошая воспроизводимость результатов позволяют применять способ в качестве основного для приближенно-количественного анализа больших партий однотипных геохимических проб. Способ эффективно используется и для предварительной оценки содержания элементов примесей в различных по составу пробах. В любом из применяемых вариантов важной задачей остается совершенствование способа, обеспечение требуемой правильности результатов, вполне сопоставимой в этом отношении с результатами, получаемыми при полном испарении проб в канале дугового электрода.

Обычно для массовых анализов применяются установки типа УСА-5 или АИ-3 [24]. Подготовка проб сводится к их измельчению до крупности, меньшей 0,075 мм (–200 меш), и просушиванию. Избыточная влажность отрицательно сказывается на поступлении проб в разряд, на режиме горения дуги, приводит к ослаблению линий [68].

В некоторых случаях рекомендуется перед введением проб в разряд разводить их чистым угольным порошком крупностью 0,07–0,05 мм.

Пробы разводят порошком в отношении 1 : 1 по объему, помещают в капсулы и перемешивают в течение 3–5 минут с помощью вибратора, в котором одновременно может быть установлено 50 капсул. Эта операция применяется при анализе тонко истертых проб и при определении элементов-примесей в некоторых типах горных пород (песчаники, сланцы, карбонатные породы). Угольный порошок уменьшает комкование проб и обеспечивает более равномерное их поступление в разряд. Этого же можно

достигнуть, используя более совершенные устройства для введения проб в плазму — транспортирующие ленты, брикеты и щетки, инжекторы, но применение таких устройств обычно снижает производительность аналитического устройства.

Для приближенно-количественного анализа большого количества проб применяется спектрограф ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм (трехлинзовое освещение щели, ширина щели 0,015 мм). Количество сведений о составе элементов-примесей значительно может возрасти, если для регистрации спектров используются одновременно два спектрографа — например, прибор ИСП-51 с камерой УФ-85 для определения малых концентраций бария и стронция по линиям Ba 455,4 нм, Sr 460,7 нм.

В установке УСА-5 пробы помещаются в мерки (0,2–0,25 г) и время экспозиции составляет 30 секунд. На одной пластинке регистрируются спектры 60–80 проб и, как правило, в начале и в конце анализа фотографируется спектр контрольной пробы, представляющей стандартный образец или смесь, полученную добавлением к горной породе определенного количества минералов. Контрольный образец содержит определяемые элементы-примеси в известных концентрациях. Получать контрольные образцы добавлением в породу реактивов, солей или других химических соединений анализируемых элементов нежелательно. Это относится прежде всего к таким элементам, как мышьяк, стронций, бор, рубидий, цезий, редкие земли, цирконий.

Основное ограничение способа вдувания проб в дугу заключается в зависимости величины сигнала и его формы (распределения интенсивности линий вдоль оси разряда) от скорости и полноты испарения элементов-примесей в частицах пробы. Это ограничение является источником расхождений между результатами, полученными при вдувании проб и при испарении их из канала электрода.

При анализе следует обращать внимание на условия освещения щели спектрографа. Проектируя изображение разряда на щель и регистрируя распределение излучения вдоль щели, мы получаем информацию о  $J(z)$  и можем использовать ее для учета особенностей испарения элемента в пробах. Но такой способ трудоемок и не пригоден для массовых анализов. Если в этом случае применить диафрагму перед щелью и фотографировать спектр излучения только некоторого участка разряда, то могут возникать значительные ошибки, обусловленные изменением  $J(z)$  в отдельных пробах. Поэтому при анализе используют трехлинзовую систему освещения щели, когда полностью регистрируется излучение линии. Но при таком варианте освещения щели мы не получаем никаких дополнительных сведений об особенностях испарения элемента в пробе.

Зависимости наиболее общего характера, которые следует учитывать при рассмотрении способа непрерывного введения проб в плазму, выявляются с помощью модели, разработанной для динамики гетерогенной смеси [46].

В зону, соответствующую в нашем случае зоне образования сигнала, объемом  $V$ , с потоком твердых частиц или капель вводится элемент. Он может содержаться в частицах в той или иной форме, но влияние

размера и состава частиц на переход атомов элемента в газовую фазу в такой общей модели не рассматривается. В зоне, где протекает парообразование элемента, величина сигнала связывается с давлением  $p$  паров элемента. Одновременно происходит вынос вещества, и из законов сохранения массы и энергии применительно к элементу следуют соотношения

$$\left. \begin{aligned} M_1 - M_2 &= dm/dt, \\ M_1 i_1 - M_2 i_2 + Q &= dU/dt, \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — массы элемента поступающего и уходящего из зоны за единицу времени;  $m$  — масса его в объеме зоны;  $i_1$  и  $i_2$  и  $U$  — соответственно величины энтальпий и внутренней энергии. Величина  $M_1$  определяется расходом пробы, вводимой в зону, и концентрацией элемента.  $Q$  представляет количество тепла, выделяемого в зоне и расходуемого на нагревание и испарение элемента.

Уравнения (3.1) преобразуются таким же методом, который применялся при моделировании испарения и диффузии в главе 2. Вводя функции относительных изменений параметров:  $\varphi_p = \Delta p/p_0$ ;  $\varphi_{M_1} = \Delta M_1/M_{10}$ ;  $\varphi_{M_2} = \Delta M_2/M_{20}$ ;  $\varphi_{\theta_1} = \Delta \theta_1/\theta_{10}$ ;  $\varphi_Q = \Delta Q/Q_0$ , из (3.1) мы получаем уравнение

$$\tau (d\varphi_p/dt) + C_p \varphi_p = C_1 \varphi_{M_1} - C_2 \varphi_{M_2} + C_3 \varphi_{\theta_1} + \varphi_Q, \quad (3.2)$$

связывающее давление паров элемента с входными величинами.

Преобразованием Лапласа это уравнение приводится к алгебраической форме

$$C_p(p\tau + 1) \varphi_p(p) = C_1 \varphi_{M_1}(p) + C_{\theta_1} \varphi_{\theta_1}(p) + \varphi_Q(p) - C_2 \varphi_{M_2}(p) \quad (3.3)$$

и может быть представлено в виде структурной схемы (рис. 34).

В уравнениях и схеме постоянная  $C_1$  характеризует влияние расхода пробы на давление паров элемента. Она равна

$$C_1 = \lambda \rho_1 / (\lambda + \delta i) (\rho_1 - \rho_2) - 1, \quad (3.4)$$

где  $\lambda$  — скрытая теплота испарения элемента;  $\delta i$  — изменение энтальпии пробы при нагревании ее в плазме;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотности элемента соответственно в конденсированной и газовой фазах.

Из (3.4) следует, что величина  $C_1$  может быть как положительной, так и отрицательной, когда  $\delta i$  достаточно велико, т.е. расход тепла на нагревание частиц до точки кипения составляет значительную долю от  $\lambda$ , что отрицательно сказывается на давлении паров элемента. В таких случаях увеличение расхода пробы  $\Delta M_1$  может приводить к подавлению процесса испарения, уменьшению давления паров элемента и ослаблению аналитического сигнала. Постоянная  $C_2$  связана с  $C_1$   $C_2 = C_1 + 1 = C_2 = C_1 + 1 = \lambda \rho_1 / (\lambda + \delta i) (\rho_1 + \rho_2)$ . Величина  $C_2$  всегда положительна, и увеличение выхода элемента из зоны приводит к падению давления паров элементов в зоне разряда. Величина  $C_{\theta_1} \approx c\theta_{10}/\lambda$ , где  $c$  — теплоемкость пробы, как и  $C_1$ , определяется состоянием пробы, вводимой в плазму. Из структурной схемы следует, что повышение температуры пробы оказывает благоприятное действие на давление паров элемента.

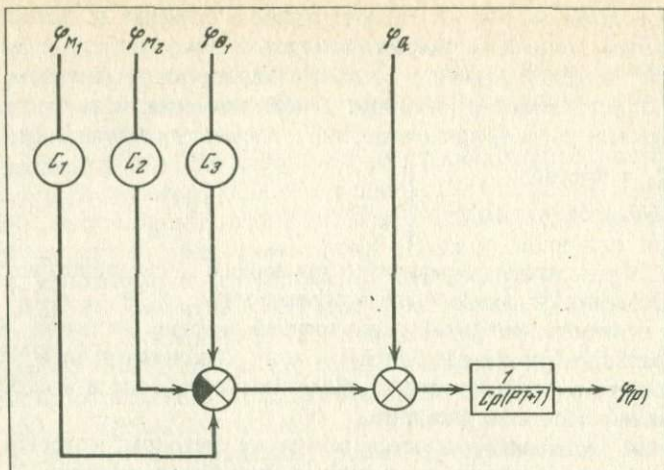


Рис. 34. Структурная схема для способа вдувания аэрозоля в плазму

Постоянная  $C_p$ , пропорциональная отношению  $p_0/(\lambda + \delta i)$ , не играет существенной роли при анализе процесса.

Таким образом, вариации входных величин — расход пробы, температура пробы, выход элемента из плазмы, мощность, выделяемая в плазме, сопровождаются соответствующими изменениями аналитического сигнала. Последние происходят не мгновенно, а с некоторым запаздыванием, зависящим от постоянной времени в формулах (3.2) и (3.4):

$$\tau = K(\lambda + \delta i) V / Q_0. \quad (3.5)$$

Запаздывание будет тем больше, чем больше объем плазмы и чем ниже ее температура. Оно уменьшается с увеличением мощности разряда. Процесс характеризуется одной постоянной времени и соответствует инерционной системе первого порядка. Допустим, например, что  $M_2$ ,  $\theta_{10}$  и  $Q_0$  остаются неизменными так, что  $\varphi_{M_2} = \varphi_{\theta_1} = \varphi_Q = 0$ . Тогда уравнение (3.3) упрощается и имеет вид

$$C_p(p\tau + 1) \varphi_p(p) = C_1 \varphi_{M_1}(p)$$

или

$$\varphi_p(p) = C_1 \varphi_{M_1}(p) / C_p(p\tau + 1). \quad (3.6)$$

Если в момент  $t = 0$  расход пробы изменится скачком на величину  $\Delta M_1$ , то

$$\varphi_{M_1}(p) = \Delta M_1 / p M_{10}.$$

Подставив это выражение в (3.6) и применив обратное преобразование Лапласа, получим

$$\Delta p / p_0 = C_1 M_1 (1 - e^{-t/\tau}) / C_p M_{10}.$$

Эта формула характеризует изменение во времени относительной величины давления или аналитического сигнала при возрастании расхода пробы. Если  $C_1 < 0$ , имеет место ослабление сигнала при  $\Delta M_1 > 0$ .

Качественный анализ выводов, следующих из применения модели, показывает, что модель находится в согласии с практикой эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа. Хорошо известно, что при прямом введении порошковой пробы или раствора особое внимание следует уделять оптимизации расхода пробы. Предварительный нагрев пробы или раствора оказывает благоприятное действие на формирование аналитического сигнала. Радикальным средством в этом отношении является предварительное пропускание пробы через вспомогательный дуговой разряд [20]. Возрастанию величины сигнала способствует увеличение мощности разряда или количества тепла  $Q_0$ , расходуемого в единицу времени. Из (3.5) следует, что при большом объеме плазмы постоянная времени  $\tau$  велика, давление паров элемента и аналитический сигнал должны быть более стабильны.

Инерционные свойства процесса формирования сигнала для стационарной плазмы непосредственно проявляются только в начале поступления пробы. Более существенно их влияние в тех случаях, когда плазма создается генератором переменного тока. Это имеет место, например, в установках для вдувания проб типа УСА-5 и АИ-3, где порошковая проба вводится в плазму дуги, получаемой от генератора ДГ-2. Применение упрощенной модели в этом случае позволяет также сделать некоторые выводы. Так, например, если в (3.2) положить  $\varphi_{M_1} = \varphi_{M_2} = \varphi_{\theta_1} = 0$ , т.е. считать неизменным расход пробы, ее температуру и выход элемента из зоны, то это уравнение для дуги переменного тока сводится к

$$\tau (d\varphi_p/dt) + C_p \varphi_p = Q \sin \omega t.$$

Правая часть в этом уравнении выражает периодические изменения количества тепла, выделяемого в разряде. Решение этого уравнения имеет вид

$$\Delta p/p_0 = \varphi_p = Q_0 e^{i(\omega t - \varphi)} / \sqrt{1 - \tau^2 \omega^2}.$$

Давление паров элемента и величина аналитического сигнала меняются периодически с той же частотой  $\omega$ , но величина сигнала уменьшается с ростом постоянной времени  $\tau$  и изменение его запаздывает во времени. Запаздывание описывается фазовой характеристикой  $\varphi = \arctg \tau \omega$  и увеличивается с ростом  $\tau$ .

#### ПАРООБРАЗОВАНИЕ ПРОБЫ В ПЛАЗМЕ

При более детальном рассмотрении механизма образования аналитического сигнала для способа непрерывного введения пробы в плазму или пламя необходимо принимать во внимание закономерности парообразования аэрозолей. Эти закономерности изучались в метеорологии, физике горения, плазмохимии, спектральном анализе [69, 70].

Нагрев частиц, инжектируемых в плазму, и протекающие при этом фазовые превращения вещества представляют сложную совокупность про-

цессов. Источником энергии служат удары электронов, ионов и атомов, а также протекающая на поверхности частицы рекомбинации атомов в молекулы, ионов и электронов в атомы.

Нагревание частицы излучением плазмы при давлениях, близких к атмосферному, пренебрежимо мало, но излучение самой нагретой частицы учитывается в энергетическом балансе.

Если  $W_a$  — мощность, выделяемая на единице поверхности частицы, и  $W_2$  — мощность излучения единицы поверхности, то полное количество энергии, полученное частицей за время нахождения ее в плазме, составит

$$\int_0^t S [W_a(\tau_1) - W_2(\tau_2)] dt = E_1 + E_2 + E_3 + E_4,$$

где  $S$  — поверхность частицы;  $T_2$  — ее температура;  $T_1$  — температура плазмы и  $E_1, E_2, E_3$  и  $E_4$  — энергии расходуемые соответственно на нагревание твердой частицы, ее плавление, нагревание жидкой капли и испарение. С одной стороны,  $T_1$  и  $T_2$  зависят от положения частицы в плазме и времени, и для вычисления интеграла в левой части формулы нужно знать распределение температуры в плазме и изменение  $T_2$  во время движения частицы. С другой стороны, расчет времени нахождения или существования частицы в плазме связан с решением уравнения ее движения в плазме при заданных силах, действующих на нее. Примеры решения такого рода задачи имеются в литературе [71], но вследствие сложности и громоздкости проводимых расчетов, мы не останавливаемся на обсуждении этих работ, ограничиваясь обсуждением только отдельных звеньев в общей схеме процессов.

Эксперимент и расчеты показывают, что применительно к условиям спектрального анализа движение частиц пробы в плазме характеризуются малыми значениями числа Рейнольдса

$$Re = (v_2 - v_1) D / \eta < 100,$$

где  $v_2$  и  $v_1$  — скорости газовых потоков в плазме и частиц соответственно,  $D$  — коэффициент диффузии и  $\eta$  — коэффициент кинематической вязкости [70].

При таком условии режим обтекания частиц газом близок к стоковому, и скорость испарения частиц контролируется в основном молекулярными процессами в области, непосредственно прилегающей к поверхности частицы. Величинами, которые характеризуют эти процессы, служит коэффициент диффузии атомов  $D$ , средняя длина их пробега  $\Delta$ , средняя скорость теплового движения атомов  $v$ , коэффициент испарения  $\alpha$ , служащий для учета обратного поступления атомов из газовой фазы в конденсированную. С учетом этих параметров скорость испарения сферической частицы описывается формулой

$$-dm/dt = -4\pi r^2 \rho (dr/dt) = 4\pi r^2 (C - C_\infty) / f(r), \quad (3.7)$$

где  $\rho$  — плотность частицы,  $C$  и  $C_\infty$  — плотности паров у поверхности частицы и в плазме на большом расстоянии от нее и

$$f(r) = r^2 / D(r + \Delta) + 4 / v\alpha. \quad (3.8)$$

В работе [38] показано, что для отдельных интервалов изменения  $r$ ,  $f(r)$  аппроксимируется зависимостью

$$f(r) = a r^n.$$

При достаточно большом радиусе частицы ( $r \gg \Delta$ )  $n$  близко к единице и интегрирование уравнения (3.7) приводит к рассмотренному ранее закону испарения по формуле (2.35):

$$r^2 = r_0^2 - K_1 t. \quad (3.9)$$

Если размеры частицы малы,  $n$  приближается к нулю и  $f(r)$  мало меняется с радиусом частицы. Интегрируя (3.7), получим

$$r = r_0 - K_2 t. \quad (3.10)$$

Для описания испарения частиц используются величины, получаемые из этих уравнений, — время полного испарения частицы  $t_n$  и коэффициент  $\gamma(t)$ , равный доле вещества, испарившегося к моменту времени  $t$ .

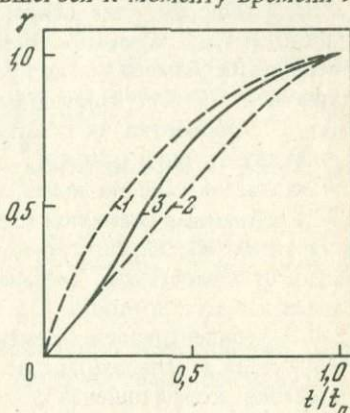


Рис. 35. Типичные режимы испарения частицы в нагретой среде

1 — формула (3.9); 2 — формула (3.10); 3 — формула (2.63)

Соответственно для режима испарения по формуле (3.10)

$$t_n = r_0 / K_1 = a_1 m^{1/3} / \gamma(t) = 1 - (1 - t/t_n)^3, \quad (3.11)$$

а для (3.9)

$$t_n = r_0^2 / K_2 = a_2 m^{2/3} / \gamma(t) = 1 - (1 - t/t_n)^{3/2}. \quad (3.12)$$

Как это показано на рис. 35, в первом случае для режима испарения малых частиц  $\gamma(t)$  возрастает со временем быстрее и при  $t = 0,5 t_n$  его величина достигает 0,875. В случае парообразования более крупных частиц процесс протекает относительно медленнее и при  $t = 0,57 t_n$  успевает испариться только 0,645 начальной массы.

При сопоставлении полученных формул с экспериментальными данными необходимо учитывать ряд ограничений в модельных представлениях и возможные уточнения формул. В работе [72] описаны результаты изучения парообразования аэрозолей в пламени газовой горелки при атомно-абсорбционном анализе.

Авторами использовалось специальное устройство для введения капель раствора в пламя. Устройство позволяло с высокой точностью дозировать

Таблица 12

Время полного испарения капель\* раствора хлористого кальция кон-  
центраций

$C$ , мкг/мл	20	40	60	80	100	200	500	1000	10000
$\log C$	1,30	1,60	1,78	1,90	2,0	2,3	2,7	3,0	4,0
$t_{\text{п}}$ , мкс $\pm 0,02$	0,81	1,03	1,17	1,43	1,88	2,39	3,51	4,11	10,57
$\log t_{\text{п}}$	1,91	0,01	0,07	0,155	0,274	0,370	0,545	0,612	1,02

\* Диаметр капель примерно одинаков и составляет 60 мкм.

число и размер капель, поступающих в зону парообразования. Измерения показали, что режимы испарения, описываемые формулами (3.9) и (3.10), в чистом виде обычно не реализуются. Чаще всего в начальной стадии процесс испарения описывается формулой (3.9), затем по мере уменьшения размера частиц происходит переход к режиму, описываемому формулой (3.10). Примером могут служить данные, приводимые в табл. 12. Обработка их показывает, что время полного испарения частиц в этом случае будет  $t_{\text{п}} = am_0^{0,43}$ .

Показатель степени имеет некоторое промежуточное значение между 0,33, требуемым формулой (3.9), и 0,66 – из формулы (3.10).

Важным обстоятельством является зависимость кинетики испарения частиц от химического состава частиц. В формуле (3.7) давление паров элемента и их плотность  $C$  у поверхности частиц определяется, согласно (2.46), концентрацией элемента и величиной активности. Активность варьируется в зависимости от состава частицы, что приводит к сложным изменениям коэффициента  $\gamma(t)$ , времени полного испарения элемента.

Для достижения лучшего соответствия модели с опытом были предложены полуэмпирические формулы для описания испарения частиц. В работе [73] для описания получаемых из эксперимента данных в качестве исходной была принята формула (2.27) для времени полного испарения частиц  $t = am^b$ , причем показатель степени  $b$  устанавливается из измерений. С помощью этого показателя можно выразить долю испарившегося вещества

$$\gamma = 1 - m/m_0 = 1 - (1 - t/t_{\text{п}})^{1/b}$$

и закон изменения радиуса частицы во времени

$$r^{3b} = r_0^{3b} - Kt.$$

При  $b = 1/3$  и  $b = 2/3$  получим соответственно формулы (3.10) и (3.9). В [74] для аппроксимации величины  $\gamma(t)$  используется формула (2.63) и принимается

$$\gamma(t) = 1 - (\tau_1 e^{-t/\tau_1} - \tau_2 e^{-t/\tau_2}) / (\tau_1 - \tau_2),$$

причем  $\tau_1 = \alpha_1 t_{\text{п}}$  и  $\tau_2 = \alpha_2 t_{\text{п}}$  и коэффициенты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  выбираются так,

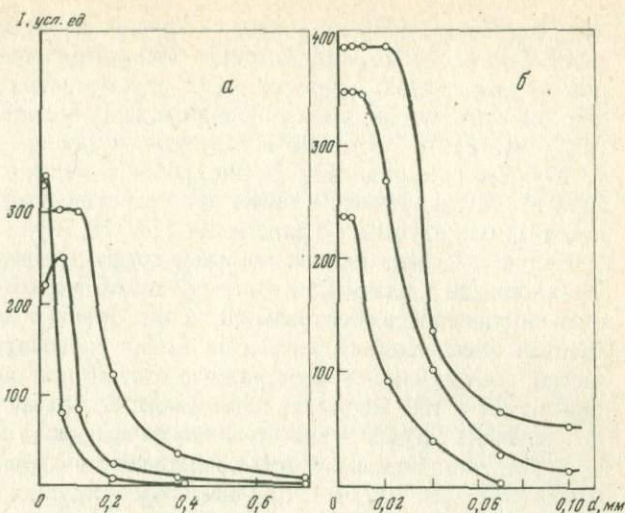


Рис. 36. Схематическое представление разрушения частиц в плазме и струйного выброса паров

Рис. 37. Зависимость интенсивности линии от размера частиц аэрозоля

а — установка АРВ-2: 1 — Pb 240,2 нм (галенит), 2 — Si 253,2 нм (кварц), 3 — Zr 287,0 нм (циркон); б — плазматрон: 1 — Ba 233,5 нм (барит), 2 — В — 249,6 нм (турмалин); 3 — Be 234,8 нм (берилл)

чтобы при  $t \rightarrow t_{п} \gamma(t) \rightarrow 1$ . Наличие двух постоянных времени дает возможность моделировать переходы от одного режима парообразования к другому, как это показано на рис. 35.

Ценную информацию о поведении частиц вещества в пламени дает изучение их следов, образуемых на пластинке, покрытой окисью магния и вводимой в пламя [72]. Применение этого метода позволило установить развитие процесса во время движения капли раствора в нагретой среде (рис. 36). Первый этап процесса сводится к испарению растворителя — воды. Размеры капли уменьшаются по закону (3.9). К концу этой стадии остается твердая частица, которая испаряется за время, зависящее от ее размера в соответствии с формулой (3.9) или по закону (3.10), причем на кинетику оказывает сильное влияние химический состав частицы. В то же время при испарении сухого остатка наблюдаются существенные отступления от рассмотренного механизма парообразования. Если частица достаточно велика, наряду с диффузией паров от ее поверхности возможны выбросы паров в виде отдельных струй, а также термическое разрушение частицы, деление ее на осколки той или иной величины. Такие же эффекты наблюдаются при введении твердых частиц в плазму [18].

Непрерывное введение аэрозоля в плазму, как правило, дает тем лучшие результаты при спектральном анализе, чем быстрее и полнее происходит испарение частиц. Для достижения полного испарения частиц необ-

ходимо, чтобы время их полного испарения было меньше пролетного времени  $t' = l/v$ , в течение которого частица должна проходить путь  $l$  в плазме при средней скорости  $v$ . Из рассмотренных соотношений видно, что для выполнения этого условия следует прежде всего уменьшать размеры частиц и достигать испарения по закону, приближающемуся к (3.1'). Влияние размеров частиц пробы на величину аналитического сигнала и градуировочные кривые при спектральном и атомно-абсорбционном анализе изучались в ряде работ [73, 75, 76].

На рис. 37 представлены типичные графики влияния дисперсности пробы, вводимой в плазму, на величину аналитического сигнала — интегральную интенсивность спектральной линии. Пробы с одной и той же концентрацией определяемых элементов имели различную среднюю крупность частиц. Они вводились в разрядную плазму при одинаковых условиях и при одном и том же расходе материала. Из графиков на рис. 37 следует, что величина сигнала в значительной мере зависит от дисперсности пробы. При введении порошков непосредственно в струю плазмы с помощью инжектора (рис. 37, а) при некоторой крупности частиц достигалось постоянство сигнала. Это указывает, что для частиц таких размеров достигается полнота испарения, и дальнейшее уменьшение частиц не влияет на интенсивность линий. Если скорость газовой струи, несущей аэрозоль, мала (рис. 37, б), то наблюдалось ослабление сигнала при очень малых размерах частиц.

Газовая струя частично обтекает дуговой разряд, и мелкие частицы уносятся потоком, не поступая в плазму. Элементы большой летучести могут испаряться в пограничных областях разряда, и образующиеся до поступления частиц в плазму пары переносятся вне зоны возбуждения спектра [24].

#### МОДЕЛЬ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Непрерывному введению пробы с постоянной скоростью и при неизменных условиях в плазме или пламени соответствует стационарный аналитический сигнал. Он представляет собой некоторое распределение интенсивности излучения спектральной линии элемента в зоне возбуждения спектра.

Распределение интенсивности излучения зависит от концентрации и многих факторов, влияющих на кинетику испарения частиц, их движение, перенос и возбуждение паров. Свойства сигнала выявляются с помощью моделирования процессов его формирования. Рассмотрим одну из моделей сигнала, предложенную в [74], основанную на следующих упрощениях и допущениях.

а. Плазма, в которой образуется сигнал, представляется в форме однородной цилиндрической трубки с радиусом  $R$ ; температура и скорость движения газа не меняются по оси и радиусу трубки; ось трубки совпадает с осью  $Oz$  и вдоль нее газ перемещается со скоростью  $v$ .

б. Частицы пробы, одинаковые по размерам и свойствам, поступают в плазму в начале координат  $z = 0$  и движутся параллельно оси  $Oz$  с той же скоростью.

в. Перенос образующихся паров осуществляется за счет их диффузии, характеризующейся постоянным коэффициентом диффузии  $D$ , и движения вместе с газом.

г. Расчет концентрации атомов элемента  $n(z)$  как функции координаты производится без учета ионизации атомов и связывания их в молекулы.

Расчеты производятся на основе уравнения переноса атомов, записываемого в форме

$$d^2n/dz^2 - \frac{v}{D} dn/dz - \beta n/D = -Q/D. \quad (3.13)$$

В уравнении (3.13)

$$\beta = (2,405)^2 D/R^2. \quad (3.14)$$

Эта величина характеризует потери атомов за счет их диффузии в радиальном направлении и выхода из плазмы через стенки трубки в окружающую среду. Она использовалась ранее в формуле (2.30).  $Q$  представляет мощность источников атомов, равная количеству атомов, испаряющихся с поверхности частиц за единицу времени, отнесенному к единице объема

$$Q = j q(z)/SM, \quad (3.15)$$

где  $j$  — поток пробы, количество частиц, поступающих в плазму за единицу времени;  $q(z)$  — скорость испарения элемента для одной частицы как функция координаты  $z$ ;  $S = \pi R^2$  — площадь сечения трубки и  $M$  — масса одного атома.

Скорость испарения элемента для отдельной частицы аппроксимируется формулой (2.63)

$$q(z) = -dm/dz = 1/v_0 (dm/dt) = m_0 (e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2})/v_0 (\tau_1 - \tau_2), \quad (3.16)$$

причем

$$\tau_1 = \alpha_1 t_n, \quad \tau_2 = \alpha_2 t_n.$$

Уравнение (3.13) решается при граничных условиях  $n(z) = 0$  и  $Q(z) = 0$ , когда  $z = 0$  и  $z = \infty$ .

С учетом (3.14) — (3.16) интегрирование дает

$$n(z) = m_0 j [a_1 e^{-\sigma_1 z} - a_2 e^{-\sigma_2 z} + (a_2 - a_1) e^{-k_2 z}] / M v_0 S (\alpha_1 - \alpha_2) t_n, \quad (3.17)$$

где

$$\sigma_1 = 1/v_0 \tau_1; \quad \sigma_2 = 1/v_0 \tau_2; \quad k_{1,2} = v/2D \pm \sqrt{v^2/4D^2 + \beta/D}; \\ a_1 = 1/(k_1 + \sigma_1)(k_2 + \sigma_1); \quad a_2 = 1/(k_1 + \sigma_2)(k_2 + \sigma_2).$$

В [74, 77] на основе этой модели производились расчеты распределения атомов  $n(z)$  вдоль оси  $Oz$  при значениях параметров, близких к тем, какие имеют место при введении порошков в дуговой разряд в установках УСА-5 и Аи-3. Эффективное значение коэффициента диффузии принималось равным  $D = 25 \text{ см}^2/\text{с}$ , радиус разряда  $R = 0,75 \text{ см}$ . Предполагалось, что скорость частиц пробы близка к скорости потока газа ( $v = v_0$ ) и

$J(z), n(z), \text{ усл. ед.}$

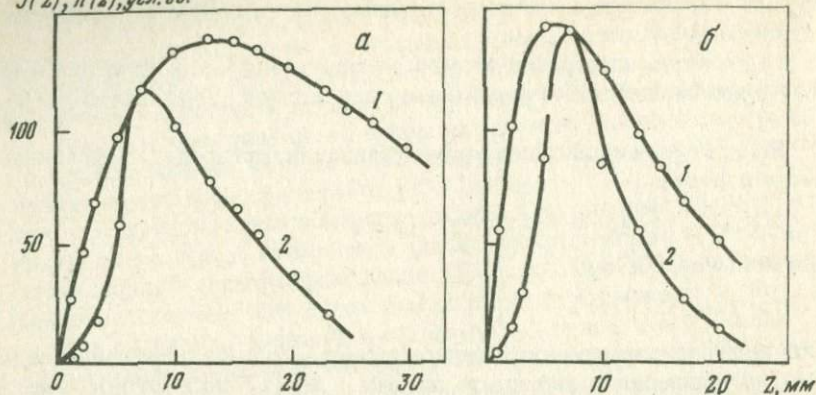


Рис. 38. Результаты расчетов распределения атомов и интенсивности линии при различных скоростях испарения элемента

1 -  $n(z)$ , 2 -  $J(z)$ ;  $E_B = 4 \text{ эв}$ ; а -  $\tau_1 = 0,02 \text{ с}$ ,  $\tau_2 = 0,002 \text{ с}$ ; б -  $\tau_1 = 0,01 \text{ с}$ ,  $\tau_2 = 0,001 \text{ с}$

менялась в пределах 1–10 м/с. Величины  $\tau_1$  и  $\tau_2$  варьировали в пределах 0,002–0,02 с. На рис. 38 приведены результаты расчетных  $n(z)$  для различных значений некоторых параметров.

Модель имеет упрощенный, идеализированный характер. В ней не учтена конфигурация зоны возбуждения, ее неоднородность. Скорость испарения частиц может претерпевать существенные изменения вследствие непостоянства температуры вдоль траектории движения частиц. Формула (3.14) лишь приблизительно определяет потери атомов благодаря их диффузии.

Несмотря на это, расчеты, проводимые с помощью (3.17), позволяют получать важные в практическом отношении результаты. Из них следует, что пространственное распределение атомов в зоне возбуждения зависит от скорости и полноты испарения частиц, от кинетики парообразования определяемого элемента. Снижение скорости испарения элемента, содержащегося в частицах, приводит к характерным перемещениям в плазме, изменениям моментов распределения кривой  $n(z)$ .

Для экспериментальной проверки результатов расчета наиболее простым является переход от  $n(z)$  к интенсивности излучения спектральных линий, используя формулу

$$(z) = an(z) [1 - x(z)] \exp[-E/kT(z)].$$

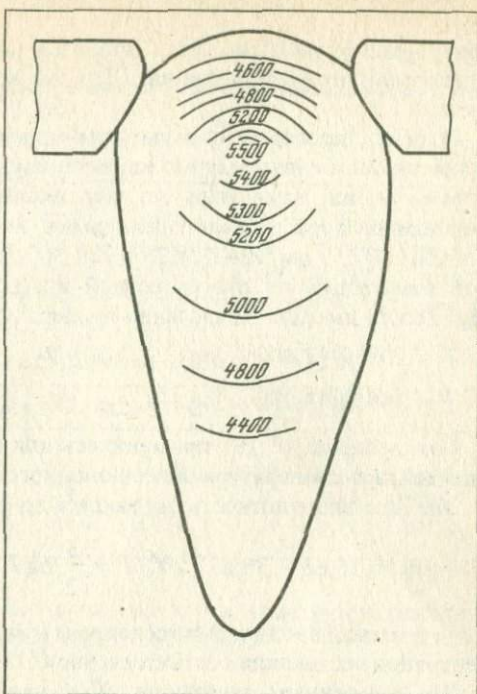
При этом учитываются распределение  $T(z)$  и степени ионизации атомов  $x(z)$ . Для элементов с высоким потенциалом ионизации расчеты упрощаются вследствие малого значения  $x(z)$ .

На рис. 39 показано типичное распределение температуры в плазме дугового разряда в установке УСА-5 [24]. Если использовать представленное на этом рисунке распределение  $T(z)$  для расчетов, то мы получаем зависимости  $J(z)$ , которые существенно отличаются от  $n(z)$  (рис. 38). В то же время основные факторы – скорость и полнота испарения частиц и скорость переноса оказывают аналогичные действия на кривые  $J(z)$ . Та-

Рис. 39. Распределение температуры  $T^{\circ}\text{K}$  в плазме горизонтальной дуги в потоке воздуха [24]

ким образом, свойства аналитического сигнала в значительной мере будут определяться процессами парообразования аэрозоля и массообменом в плазме.

Более детальное изучение сигнала для этого случая проводилось в [77]. Использовалась установка для вдувания порошков в дугу УСА-5 со спектрографом ДФС-8 (решетка 1200 шт/мм, первый порядок). Щель спектрографа шириной 18 мкм освещалась с помощью однолинзовой системы. На щели крепилась сетка для разделения спектрограммы на равные отрезки (1.5 мм). Они соответствовали излучению различных горизонтальных слоев дуги:



Источником возбуждения спектров служила дуга переменного тока (18 А), получаемая от генератора ДГ-21. Скорость воздушной струи составляла 2 м/с, расход материала 2–6 мг/с. Время регистрации спектра – 30 секунд.

Спектры фотографировались на фотопластинки "микро", чувствительностью 45 ед. ГОСТа. На подготовленных к фотометрии спектрограммах отмечались аналитические линии, почернения которых измерялись микрофотометром МФ-2. Для построения характеристической кривой использовался девятиступенчатый ослабитель.

Опыты проводились с искусственными смесями и геологическими пробами различного состава. Закономерные изменения скорости парообразования и времени полного испарения можно было получать, меняя крупность частиц, содержащих исследуемый элемент. Чистые отобранные минералы – галенит ( $\text{PbS}$ ) и барит ( $\text{BaSO}_4$ ) – дробились и разделялись с помощью набора сит по крупности на классы. Из каждого класса под измерительным микроскопом отбирались близкие по размерам и форме частицы и оценивался их средний размер. Эти частицы использовались для приготовления смесей, содержащих одну и ту же концентрацию элемента при различной крупности минералов, в состав которых он входил.

Основу смесей составляли угольный порошок или угольный порошок с окисью алюминия (1 : 1). Крупность частиц основы лежала в пределах 50–70 мк. Такая основа устраняла слипание частиц, обеспечивала хорошую сыпучесть проб и их равномерное поступление в разряд из

питающего устройства. Был проведен ряд опытов для получения распределений излучения линий  $J(z)$  по вертикальной оси дугового разряда.

В целях проверки и испытания модели были прежде всего установлены основные параметры, характеризующие условия возбуждения в плазме и их изменения по вертикальной оси разряда. Эффективная температура плазмы оценивалась из соотношения интенсивности линий ZnI 307,59 нм, ZnI 328,23 и ZnI 307,206 нм. Концентрация электронов измерялась по относительной интенсивности линий MgII 279,55 и MgI 285,21 нм. Для вычисления температуры использовались формулы

$$T = 20560 / [2,462 - \log(J_{Zn\ 307,2} / J_{Zn\ 307,59})], \quad (3.18)$$

$$T = 18850 / [3,258 - \log(J_{Zn\ 328,2} / J_{Zn\ 307,59})] \quad (3.19)$$

Соотношение (3.18) применялось для высоких температур; по (3.19) оценивалась температура более холодного разряда (натриевая дуга).

Электронная плотность находилась по формуле

$$\log n_e = 15,63 - 38,63 \cdot 10^3 / T + \frac{3}{2} \log T - \log(J_{Mg\ 279,5} / J_{Mg\ 285,2}). \quad (3.20)$$

Цинк и магний вводились в исследуемые смеси в виде ZnO и MgO, их концентрации составляли соответственно 0,15 и ~0,01%.

По измеренным значениям  $T_1 n_e$  находилась степень ионизации для изучаемых элементов

$$\log [x(1-x)] = -\log n_e + \frac{3}{2} \log T - 5040 v_i / T + 15,683 + \log(z_i / z_a), \quad (3.21)$$

где отношение  $z_i / z_a$  для свинца бралось равным 0,67 [73].

Результаты измерений  $T$ ,  $n_e$ ,  $x$  (табл. 13) использовались для того чтобы, исходя из экспериментально найденного распределения интенсивности линии  $J(z)$ , перейти к распределению концентрации атомов  $n(z)$ , равной

$$n(z) = J(z) \exp(E/kT) / a(1-x).$$

В дальнейшем производились измерения со смесями, содержащими частицы барита различной крупности. Одинаковые навески смесей (60 мг) равномерно вводились в разряд на установке УСА-5 при указанных ранее условиях. Графики распределения  $J(z)$  строились для линии Ba — 455,4 нм и Sr — 460,7 нм, входящего в состав барита.

На рис. 40, а показаны эти распределения для различных крупностей частиц барита. Для наглядности кривые представлены в нормированной форме, когда интенсивность в максимуме принималась за единицу (рис. 40, б).

Во всех случаях наблюдались закономерности изменения величины и формы сигнала. По мере возрастания крупности частиц и уменьшения скорости и полноты испарения величина сигнала, измеряемая площадью  $S = \int J(z) dz$ , падала (рис. 40, а) и одновременно деформировалась

Таблица 13

Распределение температуры, электронной плотности и степени ионизации атомов свинца по оси разряда  $oz$  (в мм)

Параметры	1	2	3	4	5	6	7
$T, ^\circ\text{K}$	6730	6780	6800	6670	6530	6430	6350
$n_e \cdot 10^{14}$	18,3	19,0	18,9	14,6	10,9	8,74	7,25
$x$	0,734	0,745	0,753	0,751	0,748	0,747	0,745

Таблица 13 (окончание)

Параметры	8	9	10	11	12	13	14
$T, ^\circ\text{K}$	6280	6210	6150	6100	6080	6060	6040
$n_e \cdot 10^{14}$	6,25	5,36	4,8	4,23	4,19	4,15	4,03
$x$	0,743	0,740	0,732	0,732	0,724	0,713	0,712

сама кривая  $J(z)$  — смещался максимум. Для характеристики изменения формы кривых использовали коэффициент асимметрии

$$A = \mu_3 / \mu_2^{3/2}$$

Центральные моменты распределения  $\mu_2$  и  $\mu_3$  рассчитываются по формулам

$$\mu_2 = \int (z - z_1)^2 J(z) dz,$$

$$\mu_3 = \int (z - z_1)^3 J(z) dz,$$

где  $z_1$  — первый начальный момент кривой.

На рис. 41 показаны изменения величины сигнала и коэффициенты асимметрии в зависимости от крупности частиц барита в смесях. Эта связь величины и формы сигнала перспективна в отношении разработки приемов коррекции. Если вместе с величиной сигнала измерять коэффициент асимметрии, то отношение этих величин сравнительно мало зависит от крупности частиц, содержащих элемент, и других особенностей пробы (рис. 41) при одной и той же концентрации элемента.

Аналогичные опыты были проведены со смесями, содержащими частицы галенита различной крупности. Для линии свинца  $\text{Pb } 322,05 \text{ нм}$  наблюдалась такая же корреляция величины сигнала с формой кривых  $J(z)$ . Для разных классов крупности были приготовлены смеси с тремя концентрациями свинца (0,2; 0,7 и 2,0%). Определяли величину сигнала, площадь  $S$ , ограниченную кривой  $J(z)$ , и коэффициент асимметрии кривой  $A$  (табл. 14).

Опыты с галенитом также привели к выводу, что учет асимметрии кривых может служить эффективным средством исправления сигнала, в зависимости от крупности частиц и свойств проб. На рис. 42 показана зависимость  $\log S$  и  $\log(S/A)$  от концентрации для частиц галенита двух классов крупности.

Таблица 14

Данные по расчету аналитического параметра с учетом асимметрии кривых для Pb = 322,04 нм

$d$ , мм	$\log C$	$\log S$	$A$	$\log(S/A)$
0,05	1,36	2,66	0,427	3,07
	1,84	3,18	0,38	3,60
	0,30	3,57	0,31	4,08
0,315	1,36	1,66	0,115	2,60
	1,84	1,81	0,23	3,46
	0,30	1,95	0,01	3,94

Использование в качестве аналитического параметра второй величины существенно снижает влияние крупности частиц, содержащих определяемый элемент.

Аналогичные измерения  $J(z)$  были выполнены для линий различных элементов в обычных геологических пробах разнообразного состава. В этих случаях наблюдались также характерные изменения величины и формы сигнала.

Основной вывод, который можно сделать из описанных опытов, сводился к тому, что имеется закономерная связь между изменением величины сигнала и его формой. При уменьшении испаряемости частиц, движущихся в дуговой плазме, величина сигнала уменьшается. Одновременно согласно разработанной модели меняется характеристика формы кривой  $J(z)$  (положение максимума, асимметрия). Подобная корреляция наблюдалась в работе [78], проводились измерения с дугой и плазменными струями.

Таким образом, учет формы распределения  $J(z)$  может позволить вводить соответствующие поправки для величины сигнала и служить основой для разработки практических приемов коррекции результатов анализа в зависимости от индивидуальных особенностей пробы, испаряемости элементов, содержащихся в ней.

Модель, аналогичная рассмотренной, была использована при изучении градуировочных графиков в атомно-абсорбционном анализе растворов [73]. Форма и положение графиков определяются действием многих факторов, достаточно полный обзор которых приведен в [76].

В основном варианте атомно-абсорбционного анализа раствор подается непрерывно в пламя в виде аэрозоля. В первой стадии формирования сигнала за короткий промежуток времени, как это показано на рис. 36, происходит испарение растворителя. Образующиеся из капель твердые частицы растворенного вещества переносятся газовым потоком и испаряются в пламени. Если концентрация растворенного вещества составляет  $C\%$  и плотность сухого остатка  $\rho$  (плотность растворителя принимается равной 1), то радиус твердых частиц аэрозоля будет иметь вид

$$r = \bar{r}_ж (C/100\rho)^{1/3} \quad (3.22)$$

$J(x)$  усл. ед.

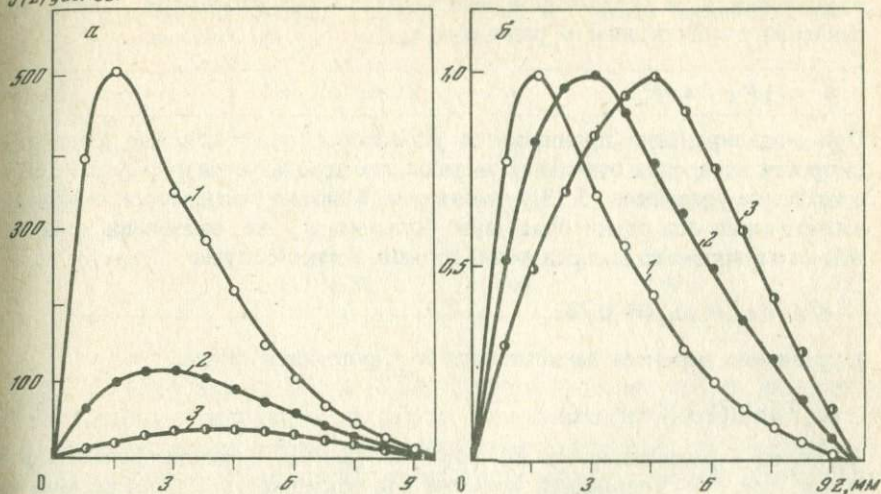


Рис. 40. Кривые распределения  $J(x)$  для Ва 455,4 нм при различной крупности частиц (а) и нормированные кривые (б)  
1 — 0,03 мм, 2 — 0,05 мм, 3 — 0,1 мм

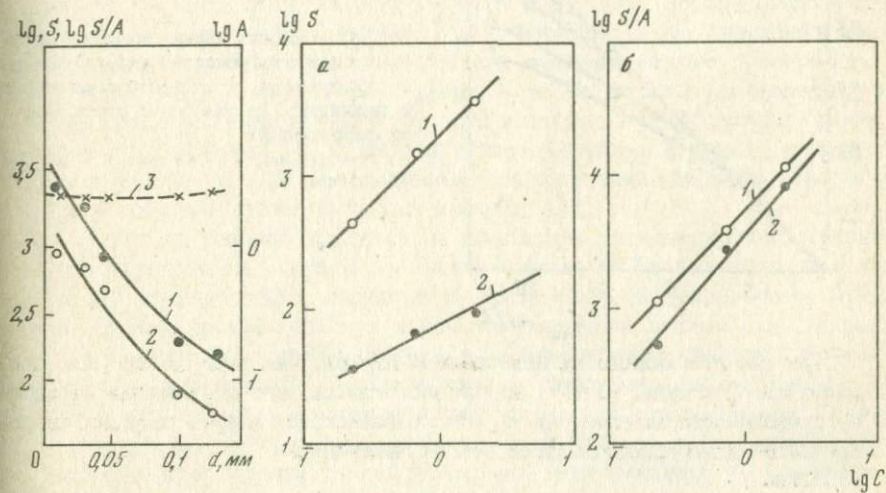


Рис. 41. Изменение величины сигнала  $S$  (1), коэффициент ассиметрии  $A$  (2) и  $S/A$  (3) от крупности частиц; Ва 455,4 нм

Рис. 42. Зависимости  $\log S$  и  $\log S/A$  от концентрации Pb при различной крупности частиц галенита  
1 — 0,05 мм; 2 — 0,315 мм; Pb 322 нм

Поток частиц  $j$  определяется расходом раствора  $F$ , эффективностью распыления  $\epsilon$  и усредненной величиной объема отдельных капель, характеризующейся средним их радиусом  $\bar{r}_ж$

$$j = 3 F \epsilon / 4 \pi \bar{r}_ж^3. \quad (3.23)$$

При моделировании принимаются упрощения, перечисленные ранее для скорости испарения отдельной частицы, где используется формула (2.63), а исходное уравнение (3.13) изменяется. В нем не учитывается диффузия атомов вдоль оси  $oz$ , которая при больших  $v_z$  не оказывает существенного влияния на распределение атомов. В таком случае

$$d^2 n / dz^2 \ll (v_z / D) dn / dz,$$

и уравнение переноса записывается в упрощенной форме

$$v_z (dn/dt) + \beta n = -Q. \quad (3.24)$$

Величина  $\beta$  рассчитывается по формуле (3.14), ее можно полагать  $\beta = 1/\tau$ , где  $\tau$  — постоянная времени для радиального выноса атомов из пламени.

$A/A_0$

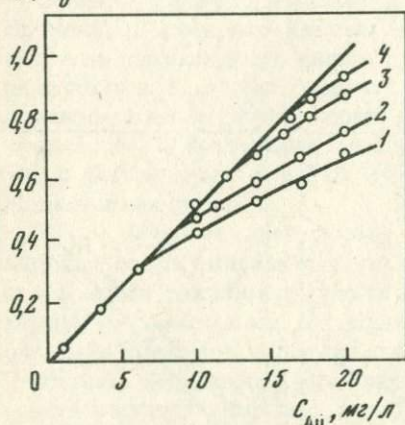


Рис. 43. Относительные значения поглощательной способности для Au 242,8 нм в зависимости от концентрации золота в цианистых растворах и расстояние  $z$  от среза горелки

1 — 10 мм, 2 — 16 мм, 3 — 22 мм, 4 — 28 мм

При расчете мощности источников атомов, как уже отмечалось, применяется формула (2.63), но предполагается, что постоянная времени  $\tau_2$  существенно меньше, чем  $\tau_1$ . Это означает, что нагрев твердых частиц протекает значительно быстрее, чем их испарение.

Тогда

$$Q = -F \epsilon m_0 e^{-t/\tau} / (4/3 \pi \bar{r}_ж^3 M S v_ч \tau_1).$$

Учитывая, что, согласно (3.22),

$$m_0 / 4 \pi \bar{r}_ж^3 = C$$

и что для равномерного перемещения частиц аэрозоля  $t = z/v_ч$ , получим

$$Q = -CF \epsilon e^{-z/v_ч \tau_1} / M S v_ч \tau_1. \quad (3.25)$$

Таблица 15

Значения параметров в формуле (3.26), полученные эмпирически при определении некоторых металлов в растворах

Элемент	Тип соединения	$A_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
Золото	AuCl	0,025	0,011	0,00
..	AuCN	0,025	0,011	1,7
..	AuCN + NaOH	0,025	0,011	0,96
Серебро	AgCl	0,085	0,019	0,00
Магний	MgCl <sub>2</sub>	0,081	0,096	0,00
..	Mg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,081	0,096	0,35

Подстановка (3.25) в (3.24) и интегрирование при тех же граничных условиях приводит к формуле, описывающей распределение атомов элемента вдоль вертикальной оси пламени горелки. Если учесть связь времени полного испарения частицы с ее массой (2.27) и перейти к поглощательной способности  $A(z)$ , то в окончательном виде полученная формула имеет вид

$$A(z) = k_{\nu} LCF \epsilon e^{-\alpha_1 z} (1 - e^{-\alpha_2 z / C^b}) / MSv_z \cong A_0 C e^{-\alpha_1 z} (1 - e^{-\alpha_2 z / C^b}) \quad (3.26)$$

где  $k_{\nu}$  — коэффициент поглощения;  $L$  — длина поглощающего слоя;  $\alpha_1 = 1/\tau v$ ;  $\alpha_2 = 1/v_r a \alpha_1 (4/3\pi F_{ж}^3)^b$ . Формула (3.26) описывает модель градуировочной кривой зависимости поглощательной способности от концентрации элемента в растворе. В ней в первом приближении учитываются условия введения раствора в пламя ( $F$  и  $\epsilon$ ), скорость газового потока в пламени ( $v_z$ ), степень испарения частиц аэрозоля, потери атомов за счет их выноса в радиальном направлении. Формула хорошо согласуется с экспериментальными данными [79].

Влияние условий переноса на положение градуировочных кривых и чувствительность анализа особенно отчетливо проявляются при измерении аналитических сигналов и построении градуировочных кривых в случаях просвечивания пламени на различной высоте. При движении в пламени атомы диффундируют в периферические области и выносятся из зоны регистрации. Диффузия паров в радиальном направлении по мере их движения вдоль оси пламени приводит к ослаблению сигнала. Согласно математической модели, снижение величины аналитического сигнала должно происходить пропорционально экспоненциальному множителю  $e^{-\alpha_1 z}$

Неполное испарение частиц аэрозоля в пламени и обусловленное этим искривление градуировочных кривых являются основными источниками ошибок в пламенном варианте атомно-абсорбционного анализа. Искривление градуировочных кривых зависит не только от состава растворов и температуры пламени, но и от положения просвечиваемой зоны. Согласно (3.26), отклонение от линейности будет тем больше, чем ближе к основанию горелки расположена зона регистрации. На рис. 43 показано из-

менение градуировочных кривых в зависимости от положения зоны регистрации при определении золота в цианистых растворах. Как видно из рисунка, изменение градуировочных кривых происходит в соответствии с математической моделью.

Разработанная модель градуировочного графика была проверена на примерах определения ряда металлов в растворах. В табл. 15 приведены вычисленные значения параметров  $A_0$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  для некоторых типов растворов.

Ориентировочные расчеты показали, что формула (3.26) позволяет аппроксимировать экспериментальные градуировочные кривые с точностью до 3–5%, достаточной для решения задач, связанных с практикой атомно-абсорбционных измерений.

### КОРРЕКЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Введение порошковых проб в плазму по причинам, рассмотренными ранее, применяется главным образом в целях приближенно-количественного анализа. Моделирование сигнала позволило наметить пути и приемы совершенствования этого варианта спектрального анализа для выполнения количественных определений.

В [77, 80] за основу были приняты результаты исследования формы сигнала. Изучение распределения интенсивности линий по вертикальной оси разряда показало, что величина сигнала, характеризуемая площадью  $S$ , ограниченной кривой  $J(z)$ , связана с формой кривой, с ее асимметрией. Отношение  $S/A$  в значительно меньшей мере зависит от особенностей испарения частиц, их крупности и состава. Это отношение может быть использовано в качестве аналитического параметра, позволяющего учитывать индивидуальные свойства анализируемой пробы. Однако расчет коэффициента асимметрии кривой  $J(z)$  довольно сложен, и измерение его при производстве анализов нецелесообразно. Значение  $A$  находится тем точнее, чем больше число частей, на которое делится кривая  $J(z)$ , чем точнее определяются третий и второй центральные моменты распределения  $\mu_3$  и  $\mu_2$ . Для того чтобы не снижать производительность и экспрессность при массовых спектральных анализах, учет асимметрии можно проводить приближенно, производя деление кривой  $J(z)$  только на две части. Для проверки подобной возможности были проведены соответствующие опыты и измерения.

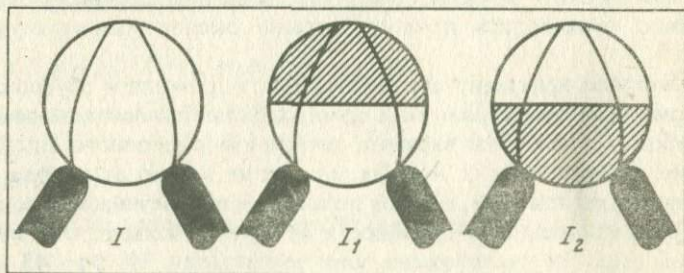


Рис. 44. Деление излучения дуги на две части подвижной шторкой

Таблица 16

Коррекция сигнала для смесей, содержащих 0,85% Вa

Средний размер частиц, мм	Величина сигнала $I_1 + I_2$	$I_2/I_1$	Аналитический параметр $\log(I_1 + I_2) \frac{I_2}{I_1}$
0,01	823,6	0,30	2,38
0,03	464,3	0,51	2,37
0,045	286,0	0,81	2,36
0,05	225,0	1,08	2,39
0,10	229,7	1,32	2,48
0,125	239,3	1,34	2,50

Таблица 17

Характеристика условий анализа при определении Pb, Sn, Zn в пробах различного состава

Регистрация спектров	Спектрограф ДФС-8, решетка 1200 шт/мм, первый порядок, ширина щели 20 мкм; область 336–282 нм; освещение щели – трехлинзовая система конденсоров
Источник возбуждения спектров	Дуга переменного тока 20 А от генератора ДГ-2. Общее время экспозиции 30 с.
Введение материала в дуговой разряд	Установка УСА-5, скорость вдувания порошков 2 м/с, расход материала – 6–7 мг/с
Подготовка проб	Измельченные (0,074 мм) пробы смешиваются 1:1 с рабочей смесью, состоящей из равных по весу частей графитового порошка (0,074 мм) и окиси алюминия
Аналитические линии	Pb – 283,3 нм; Sn – 317,5 нм; Zn – 334,5 нм;
Фотопластинки	"Микро", 45–90 ед. ГОСТа
Фотометрирование	Микрофотометр МФ-2, переход от почернений к интенсивностям и учет фона; марки почернения – девятиступенчатый ослабитель

Излучение разряда разделялось по вертикальной оси на две части (рис. 44), и во время введения пробы в разряд измерялись интегральные интенсивности линий элемента  $I_1$  и  $I_2$  в спектрах этих частей. В табл. 16 приводятся результаты измерений, показавшие, что отношение  $I_2/I_1$  может быть использовано для приближенной оценки асимметрии формы сигнала [81].

Замена коэффициента асимметрии отношением  $I_2/I_1$  обеспечивала достаточную коррекцию сигнала при не очень больших вариациях скорости испарения или размеров частиц, имеющих обычно место при анализе (табл. 16).

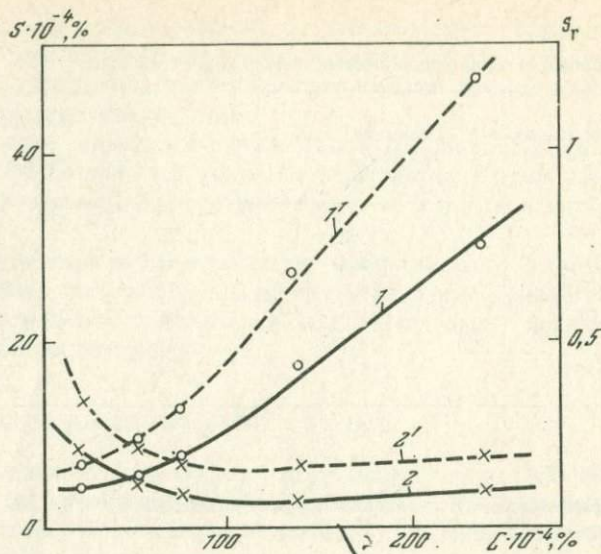


Рис. 45. Зависимость  $S$  (1, 1') и  $S_r$  (2, 2') от концентрации цинка в пробах с введением поправки (1, 2) и без поправки (1', 2')

Все это позволяет для упрощения коррекции сигнала воспользоваться приближением

$$S/A = (I_1 + I_2) I_2 / I_1, \quad (3.27)$$

и в процессе анализа использовать эту величину в качестве аналитического параметра.

Для реализации приема деления сигнала применялось устройство, состоящее из двух реле и шторок, перемещаемых синхронно. Использовалась трехлинзовая система освещения щели спектрографа, и изображение разряда получалось на промежуточной диафрагме. Перед этой диафрагмой помещалась шторка, поочередно с частотой 0,5 Гц, перекрывавшая излучение верхней (I) и нижней (II) частей разряда. Вторая шторка синхронно с первой закрывала и открывала два отверстия гартмановской диафрагмы, установленной у щели спектрографа [80].

Применение этого устройства обеспечивает получение двух спектрограмм, соответствующих излучению обеих частей разряда. На спектрограммах измерялись интегральные интенсивности линии элемента  $I_1$  и  $I_2$  и, согласно (3.27), градуировочный график строился в форме

$$\log(I_1 + I_2) + \log\left(\frac{I_2}{I_1}\right) = \log a + b \log C. \quad (3.28)$$

Первое слагаемое в левой части давало общую величину сигнала ( $I_1 + I_2$ ), а второе —  $I_2/I_1$  учитывало форму кривой и перераспреде-

Таблица 18

Расчет значимости расхождений при определении цинка ( $10^{-4}$  %) в стандартных образцах состава методом вдувания,  $n = 10$ ,  $P = 0,95$ ,  $t(P, f) = 2,23$

Стандартный образец состава	Установленное содержание цинка, С	Без поправки			С введением поправки		
		s	$\bar{C} \pm \Delta C$	значимость расхождений	s	$\bar{C} \pm \Delta C$	значимость расхождений
Габбро-диорит СГД-1А	120	11,3	$105 \pm 8,0$	+	14,4	$115 \pm 10,2$	-
Трапп СТ-1А	150	11,4	$127 \pm 8,1$	+	18,5	$142 \pm 13,0$	-
Альбитизированный гранит СГ-1А	270	29,3	$255 \pm 20,6$	-	40,5	$300 \pm 28,6$	-
Почва СП-1	52	4,9	$40 \pm 3,4$	+	6,4	$49 \pm 4,5$	-
Почва СП-2	45	4,3	$36 \pm 3,0$	+	6,0	$43 \pm 4,2$	-
Почва СП-3	73	6,7	$60 \pm 4,7$	+	12,2	$80 \pm 8,6$	-

Примечание: + — расхождение значимо; — — расхождение незначимо.

ние излучения в зависимости от особенностей испарения элемента в пробе.

Опыты проводились с пробами самого разнообразного состава (диориты, габбродиориты, мусковиты, биотиты, агаты и др.) при условиях, характеризующих табл. 17.

Первым критерием эффективности способа деления служит сближение градуировочных кривых, построенных по стандартам различного состава. Во всех случаях наблюдается значительное сближение кривых и уменьшение влияния состава на их положение и наклон.

В разработанной методике определения свинца, цинка и олова в геологических пробах использовался градуировочный график, построенный по одному комплексу стандартов. Такими стандартами служат гранитоиды с известным содержанием определяемых элементов.

Введение поправки привело к значительному улучшению метрологических показателей. На рис. 45 показано изменение зависимости стандартного отклонения от концентрации определяемого элемента.

В табл. 18 приведены результаты определения цинка в стандартных образцах состава без введения поправок и с поправкой. Как показал опыт работы, коррекция сигнала повысила точность анализа в 2–3 раза.

Устройство для деления сигнала не усложнило работу аналитика и обеспечило такую же производительность. Для получения результатов при массовых анализах использовались две спектрограммы, позволяющие измерять  $I_1$  и  $I_2$ .

Лишь в отдельных случаях, когда требуется повышенная точность, проводят два параллельных анализа.

Модель стационарного аналитического сигнала, получаемая в предположении постоянства условий в плазме — неизменном расходе вводимой в нее однородной пробы, требует дальнейшего развития. Свойства сигнала усложняются, когда источником возбуждения спектра служит дуга переменного тока, как это имеет место обычно при работе с установками УСА-5 и АИ-3. Результаты изучения сигнала в таких случаях приводятся в [24]. Но и для стационарных условий всегда возможны вариации в излучении спектральной линии элемента, вводимого с пробой в плазму. Они обусловлены как случайными помехами, так и статистическими свойствами самого сигнала. Интенсивность линии определяется парциальным давлением паров элемента  $p$  в плазме. Источником паров являются отдельные частицы пробы так, что общее давление паров складывается из давлений  $p_i$ , создаваемых отдельными частицами. Если исходить из предположения, что частицы тождественны, то

$$p = N_q p_i, \quad (3.29)$$

где  $N_q$  — число частиц, находящихся в плазме.

В более общем случае нужно учитывать распределение частиц по их размеру и составу. Как всякая аддитивная физическая величина, давление обладает статистическими свойствами, подвержено случайным изменениям — флуктуациям, причем среднее значение квадрата флуктуации пропорционально числу частиц, входящих в состав системы.

$$(\Delta \bar{p})^2 = (p - \bar{p})^2 = k N_q. \quad (3.30)$$

Относительная величина этих отклонений, согласно (3.29) и (3.30) равна

$$\sqrt{(p - \bar{p})^2} / \bar{p} = 1 / \sqrt{N_q}. \quad (3.31)$$

Согласно этому соотношению, величина относительного стандартного отклонения для стационарного сигнала растет с уменьшением числа частиц пробы, поступающих в плазму. Используя формулу (3.31) для оценки статистических свойств сигнала, нужно учитывать, что она получена в предположении статистической независимости событий, независимости поведения отдельных частиц, отсутствия взаимного их влияния при поступлении в плазму и прохождения через нее.

Как следует из (3.31), при  $N_q = 1$  флуктуация совпадает с общим изменением давления паров элемента. Одна частица, проходя через плазму, создает импульс давления и соответственно вспышку спектральной линии, в той или иной мере воспроизводящей кинетику парообразования элемента для отдельной частицы. По мере возрастания числа частиц, поступающих одновременно, в плазме начинается сложение их действия на концентрацию паров элемента. Общее давление паров возрастает, но вследствие сложения импульсов давления относительная их величина снижается. До известного предела импульсы вспышек линий, получаемые при регистрации, соответствуют отдельным частицам, проходящим через плазму, и должно иметь место равенство числа вспышек и числа частиц ( $N_i = N_q$ ). В последующем вследствие уменьшения относительной ве-

Таблица 19

## Размеры частиц берилла

Номер фракции	Средний размер частиц $d$ , мм	Среднее квадратичное отклонение размеров $s$	Номер фракции	Средний размер частиц $d$ , мм	Среднее квадратичное отклонение размеров $s$
1	0,002	0,5	5	0,042	10
2	0,004	1,0	6	0,088	18
3	0,010	3,0	7	0,162	32
4	0,020	4,6	8	0,220	43

личины флуктуации при общем росте сигнала отдельные отклонения могут быть нерегистрируемы, и отношение  $N_i/N_q$  постепенно уменьшается. В пределе при больших  $N_q$  флуктуации, связанные с этим числом, становятся сопоставимыми с отклонениями, вызываемыми другими случайными помехами, и при измерениях сигнал проявляет себя, как стационарная величина.

Детальное изучение статистических свойств аналитического сигнала при вдувании порошковых проб в плазму проводилось в работе [18]. Объектом исследования служили частицы минералов (барит, целестин, турмалин, берилл и др.) в смесях с "пустой породой". После дробления минерала его зерна разделялись на фракции по крупности ситами или седиментацией. Размеры зерен в каждой фракции определялись измерительным, а в отдельных случаях — электронным микроскопами. Результаты измерений обрабатывались статистическими методами. Гистограммы распределения частиц по размерам имели симметричную форму и аппроксимировались нормальным законом. Для каждой фракции находилось среднее значение диаметра частиц и дисперсность. В качестве примера в табл. 19 приведены результаты расчетов для частиц берилла. От каждой фракции отбирали навески, которые смешивались с основной того или иного состава, имевшей крупность частиц меньшую, чем 100 мкм. Число частиц в смеси рассчитывалось по среднему значению их массы, а концентрация элемента в смеси находилась по формуле

$$C = 4 \pi \rho C_3 d^3 N_q / 6M, \quad (3.32)$$

где  $\rho$  — плотность частиц;  $C_3$  — концентрация элемента в них;  $d$  — средний диаметр частиц;  $N_q$  — число частиц, содержащихся в навеске  $M$

С помощью дозаторов и специальных приспособлений смеси вдувались газовой струей в плазму дуги постоянного или переменного тока, дугового плазматрона с нерасходуемыми электродами и СВЧ-плазматрона.

Излучение линий исследуемых элементов регистрировалось фотографически или с помощью фотоэлектрической установки. При фотографической регистрации интегральная интенсивность линии  $I$  измерялась с учетом излучения фона. Спектрограф ДФС-8 был снабжен фотоэлектрической приставкой. Сигналы ФЭУ подавались одновременно через усилитель дискриминатор на пересчетное устройство и на вход осциллографа.

Уровень дискриминации устанавливался таким, чтобы при введении в плазму пробы без частиц, содержащих определяемый элемент, импульсы фона не регистрировались пересчетным устройством. Одновременно со счетом импульсов (вспышек спектральной линии) проводилось фотографирование экрана осциллографа через равные интервалы времени.

Опыты показали, что при вдувании порошков в плазму, как и при других способах спектрального анализа, градуировочные кривые зависимости величины сигнала от концентрации элемента хорошо аппроксимируются формулой Ломакина—Шейбе [76]. Параметры  $a$  и  $b$  в этой формуле менялись в широких пределах в зависимости от свойств элемента и условий анализа (табл. 20). Наибольшее влияние оказывает крупность частиц, с увеличением которой  $\log a$  и  $b$  уменьшались. Некоторое исключение составляли тонкодисперсные смеси, вводимые в дуговой разряд с малой скоростью. В этом случае наблюдались ослабление сигнала и уменьшение  $\log a$ . Это было связано с ухудшением условий поступления частиц в плазму, испарением таких частиц в периферийных холодных областях плазмы до входа в зону регистрации. Этот эффект не наблюдается при инжекции порошка с большой скоростью в плазменную струю.

Для изучения процесса формирования аналитического сигнала использовалась фотоэлектрическая регистрация излучения. Приемно-регистрирующая система позволяла фиксировать изменения интенсивности во времени  $I(t)$ , считать число импульсов интенсивности линии  $N_i$  и измерять их общую энергию  $E_i$ : при вдувании в плазму определенного количества пробы—смеси, содержащей известное по расчетам число частиц  $N_0$  при средней концентрации элемента в смеси  $C$ .

Результаты опытов показали, что число импульсов  $N_i$  и их общая энергия излучения  $E_i$ , как и аналитический сигнал, нелинейно связаны с концентрацией определяемого элемента в пробе. Эта связь хорошо описывается формулами:

$$N_i = a_1 C^{b_1}; \quad E_i = a_2 C^{b_2}.$$

Для опытов с барием и бериллием в табл. 20 приведены параметры  $a_1, a_2, b_1, b_2$ .  $a_1$  и  $a_2$  меняются в широких пределах, а параметры  $b_1$  и  $b_2$  в большинстве случаев не равны единице.

Зависимость параметров градуировочных графиков от размеров частиц, содержащих элемент, имела один и тот же характер при вдувании аэрозолей в разряд как дуги переменного тока, так и в плазменную струю независимо от способа регистрации излучения. Во всех случаях максимальные значения параметров графиков и меньшая зависимость параметров от размеров и состава частиц наблюдаются при малых размерах частиц, когда степень испарения частиц близка к полной. Сходство этих зависимостей указывает на общую причину изменения параметров  $a$  и  $b$  в различных источниках возбуждения спектра.

Исследование порошков, прошедших через плазму, показало, что величина параметра  $a$  в основном определяется степенью испарения элемента из частиц. Изменения параметра  $b$  не связаны непосредственно с этим фактором, так как наклон графиков растет не только при умень-

Таблица 20

## Параметры градуировочных графиков

Условия получения и регистрации спектра	Влияющий фактор	Бериллий 313, 10 нм		Барий, 493,4 нм		
		$\log a_1$	$b_1$	$\log a_2$	$b_2$	
Дуга переменного тока, вдувание, фотография	Скорость воздушной струи, усл. ед.					
	2	3,70	1,18	3,72	1,26	
	3	3,64	1,20	3,68	1,26	
	4	3,50	1,21	3,60	1,30	
	5	3,34	1,26	3,40	1,35	
	Размеры частиц минерала, мм					
	0,002	3,65	1,20	3,50	1,30	
	0,004	3,70	1,18	3,70	1,26	
	0,010	3,10	1,09	3,75	1,20	
	0,080	0,95	0,80	2,20	0,90	
	0,140	0,40	0,70	0,50	0,80	
	Плазменная струя, вдувание, фотография; $I = aC^b$	Размеры частиц минерала, мм				
		0,002	4,50	1,29	4,06	1,45
		0,004	4,45	1,25	4,00	1,40
		0,010	4,40	1,20	4,00	1,32
0,080		1,70	1,00	3,10	1,10	
0,140		1,06	0,96	2,60	1,00	
Плазменный СВЧ факел, вдувание, сцинтилляция, метод регистрации; $N_i = a_i C^b$	Размеры частиц минерала, мм					
	0,002	7,20	1,09	7,48	1,08	
	0,004	7,25	1,05	7,52	1,07	
	0,010	7,06	1,00	7,68	1,00	
	0,080	5,90	0,80	6,50	0,87	
	0,140	5,61	0,76	5,80	0,84	
$E_i = a_i C^{b_i}$	Размеры частиц минерала, мм					
	0,002	8,70	1,24	9,08	1,38	
	0,004	8,72	1,22	9,12	1,36	
	0,010	8,51	1,20	9,20	1,30	
	0,080	7,18	0,93	8,20	1,05	
	0,140	6,84	0,90	7,60	1,00	

шении размеров частиц, но и при увеличении скорости газового потока, стабилизирующего разряд.

Наибольший интерес представляет случай, когда  $b \neq 1$ . Это указывает на наличие нелинейных эффектов, не учитываемых в описанных моделях аналитического сигнала. При обсуждении градуировочных графиков следует исходить из общих соотношений между величиной сигнала и концентрацией элемента. Частицы, поступая в плазму, дают вспышки

спектральной линии, и общая энергия этих вспышек дает интегральную интенсивность линии

$$I = \sum x_i = \bar{x}N_i, \quad (3.33)$$

где  $N_i$  — число вспышек и  $\bar{x}$  — средняя энергия вспышки или импульса излучения.

Учитывая (3.32)

$$I = K\bar{x}CN_i/N_q, \quad (3.34)$$

где  $K = 6M/\pi\rho C_3d^3$ .

Сопоставление уравнения (3.34) с формулой Ломакина—Шейбе позволяет сделать вывод, что отклонения от прямой пропорциональности между  $I$  и  $C$  связаны с величинами  $N_i/N_q$  и  $\bar{x}$ . Изменения этих величин с концентрацией элемента и являются причиной нелинейности градуировочных кривых.

Поскольку концентрация элементов в пробах менялась путем изменения числа частиц минералов, это обстоятельство указывает на наличие некоторых эффектов, не учитываемых в описанных моделях образования сигнала.

Измерения с пересчетным устройством показали, что число зарегистрированных импульсов значительно отличается от количества частиц, вводимых в пробу. Отношение  $N_i/N_q$  зависит от размеров частиц и от их числа в навеске (табл. 21). Связь  $N_i/N_q$  имеет нелинейный характер и хорошо описывается формулой

$$\log N_i / N_q = \log \alpha_1 + \beta_1 \log N_q. \quad (3.35)$$

Параметры  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  приведены в табл. 22. Как видно из рис. 46, величина  $\alpha_1$  быстро растет с увеличением размера частиц, а параметр  $\beta_1$  меняется как по величине, так и по знаку.

При сравнительно больших размерах частиц число импульсов всегда превышает число частиц, что и приводит к формуле (3.35). Такая "множественность" импульсов имеет место, когда частица, проходя плазму, испаряется неравномерно и дает несколько более или менее разделенных во времени вспышек спектральной линии элемента. Скоростная съемка процесса прохождения частицы в плазме показывает, что для более крупных частиц имеет место, как это отмечалось и в [72] и показано на рис. 36, дробление ее на части и выход с поверхности частицы отдельных струй паров. Этот эффект не учитывается как в модели сигнала, так и в формуле (3.31).

По мере уменьшения размеров частиц и возрастания их числа в пробе проявляется тенденция к уменьшению числа импульсов. Эта тенденция соответствует формулам (3.30) и (3.31), определяющим снижение относительной величины флуктуации с ростом числа частиц в системе. Возможно слияние паров, выходящих из частиц в облако, дающее одну вспышку спектральной линии или одну флуктуацию.

Сложный характер связи числа импульсов с числом частиц, содержащих элемент, как это следует из (3.35), является одной из причин нелинейной зависимости интенсивности спектральных линий от кон-

Таблица 21

Число импульсов, регистрируемых пересчетным устройством

Средний диаметр частиц берилла $d$ , мм	Расчетное число частиц берилла в 0,5 г пробы при 0,001% Be	Регистрируемое число импульсов $N_i$	$\frac{N_i}{N_q}$	$\log \frac{N_i}{N_q}$
0,002	$8,70 \cdot 10^6$	8 880	0,00102	$\bar{3},01$
0,004	$9,40 \cdot 10^5$	12 690	0,0135	$\bar{2},13$
0,010	$6,95 \cdot 10^4$	8 000	0,115	$\bar{1},06$
0,020	$8,70 \cdot 10^3$	5 000	0,575	$\bar{1},76$
0,042	$9,40 \cdot 10^2$	3 180	3,38	0,53
0,088	$1,24 \cdot 10^2$	2 010	16,22	1,21
0,162	$1,64 \cdot 10$	1 245	75,9	1,88
0,220	4,46	1 070	239,9	2,38

Таблица 22

Зависимость параметров регрессии от размеров частиц берилла

Средний диаметр $d$ , мм	$N_i/N_q = \alpha_1 N_q^{\beta_1}$		$\bar{x}_i = \alpha_2 N_q^{\beta_2}$		$b = 1 + \beta_1 + \beta_2$	$b$ из [12]
	$\log \alpha_1$	$\beta_1$	$\log \alpha_2$	$\beta_2$		
0,002	4,33	0,09	1,94	0,24	1,33	1,29
0,004	3,89	0,04	0,36	0,22	1,26	1,25
0,010	1,06	0	0,48	0,22	1,22	1,20
0,020	1,93	0,05	0,54	0,20	1,15	1,16
0,042	0,81	0,10	0,72	0,20	1,10	1,11
0,088	1,50	0,15	0,92	0,18	1,03	1,00
0,162	2,08	0,17	1,10	0,15	0,98	0,96

центрации. Причиной отклонения параметра  $b$  от единицы служит изменение величины импульсов с концентрацией. Величина  $\bar{x}_i$  находилась статистической обработкой результатов измерения площадей импульсов на фотографиях экрана осциллографа. Площади измерялись многофункциональным анализатором кривых КСИ-70, энергия импульса выражалась в условных единицах. Для каждого случая обрабатывалось не менее 300 импульсов. Статистическая обработка результатов измерений проводилась по методу сгруппированных данных. Группировка результатов по интервалам и подсчет параметров распределения проводились на БЭСМ-4. Распределение импульсов по величине с достаточной степенью точности аппроксимировалось логнормальным. Подсчет параметров распределения проводился для логарифмов величины импульса. Для всех рассмотренных случаев имело место возрастание средней величины импульса  $\bar{x}_i$  с увеличением числа частиц, содержащих элемент (рис. 46). Зависимость  $\bar{x}_i$  от  $N_q$  также была нелинейной и выражалась формулой, аналогичной (3.35):

$$\log \bar{x}_i = \log \alpha_2 + \beta_2 \log N_q. \quad (3.36)$$

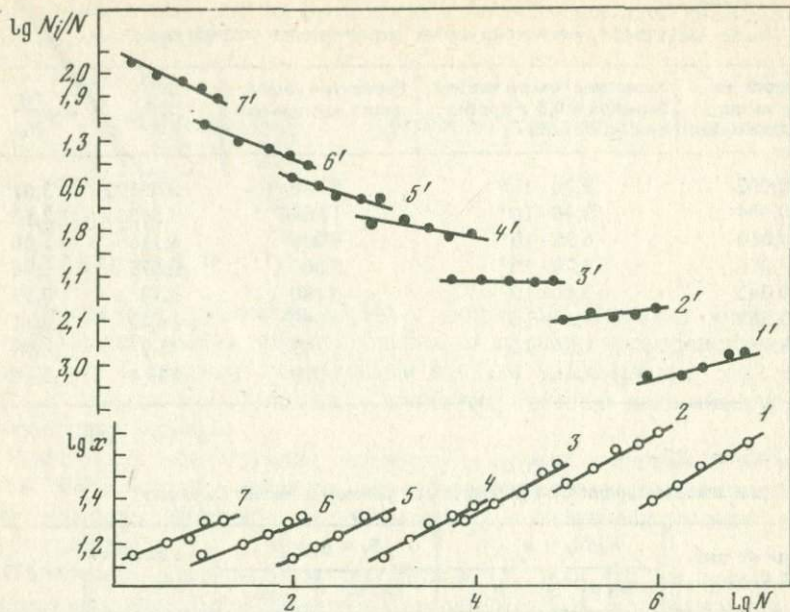


Рис. 46. Зависимость  $N_i/N$  (1'-7') и средней энергии вспышки  $\bar{x}$  (1-7) от  $N$   
 Размеры частиц, мм: 1 - 0,002; 2 - 0,004; 3 - 0,010; 4 - 0,020; 5 - 0,042; 6 - 0,088; 7 - 0,162

Параметры  $\alpha_2$  и  $\beta_2$  для смесей угольного порошка с частицами берилла различной крупности приведены в табл. 22. Увеличение средней величины импульса по мере измельчения минерала и с ростом концентрации элемента в пробе или с ростом  $N_0$  обусловлено возрастанием доли больших импульсов на гистограммах распределения. Эффект возрастания величины импульсов с  $N_0$  представляет существенный интерес, так как с ним связано увеличение наклона градуировочных кривых. Одной из причин роста величины импульсов является изменение свойств плазмы с увеличением числа испаряющихся в ней частиц и степени их испарения. Согласно расчетам автора работы [82], в этом случае можно ожидать снижения скорости радиального переноса ионов и атомов в плазменной струе, уменьшения потерь через боковую поверхность струи и соответственно возрастания числа излучающих атомов. Авторы работы [83] рассматривают такого рода изменения условий переноса атомов как одну из возможных причин появления градуировочных кривых с  $b > 1$  для спектрального анализа растворов с помощью ВЧ-плазматрона.

Таким образом, с увеличением концентрации элемента в пробе за счет увеличения числа частиц, содержащих элемент, растет величина среднего импульса  $\bar{x}_i$  и изменяется величина  $N_i/N_0$ . Параметры  $\beta_1$  и  $\beta_2$  характеризуют процессы изменения этих величин. Если учесть (3.35) и (3.36), то  $b = 1 + (\beta_1 + \beta_2)$ .

Из (3.37) следует, что наклон градуировочной кривой графика определяется соотношением параметров  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Действительно, из табл. 22

видно, что значения параметра  $b$ , взятые из [76], совпадают с значениями параметра  $b$  по уравнению (3.37). При малых размерах частиц берилла сумма  $(\beta_1 + \beta_2)$  больше нуля и параметр  $b$  больше единицы. По мере увеличения размеров частиц берилла сумма  $(\beta_1 + \beta_2)$  уменьшается и при крупности частиц порядка 0,10 мм равна нулю. Этому соответствует наклон кривой, равный единице. Для более крупных частиц сумма  $(\beta_1 + \beta_2) < 0$  и параметр  $b$  меньше единицы.

На основании описанных опытов можно сделать вывод, что при непрерывном введении порошковых проб в плазму зависимость интенсивности линий элемента от его концентрации в пробе определяется процессами возникновения и формирования импульсов излучения. Оба процесса нелинейно связаны с концентрацией элемента, характер этой связи определяется индивидуальными свойствами проб и условиями анализа. Для выяснения этих связей необходимо проведение дальнейших исследований. В связи с этим существенный интерес представляют гистограммы распределения импульсов интенсивностей линии. Изучение гистограмм позволило сделать вывод, что их характер и параметры определяются свойствами анализируемой пробы, крупностью, составом частиц и концентрацией определяемого элемента. Информация, содержащаяся в таких гистограммах, может использоваться для учета индивидуальных особенностей анализируемых проб и проверки соответствия их стандартам, применяемым для построения градуировочных графиков. На этой основе возможна также разработка способов учета систематических ошибок.

#### СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ СПОСОБ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Статистические свойства аналитического сигнала, количество и величина вспышек спектральных линий, их распределение во времени содержат ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектра. Они послужили основой для разработки сцинтилляционного способа спектрального анализа. Излучение плазмы регистрируется спектральным прибором с фотоэлектрической приставкой и производится счет и измерение вспышек спектральных линий [84–88]. Для определения концентрации элементов используются формулы (3.33) и (3.34).

Важным достоинством способа является значительное снижение пределов обнаружения и определения многих элементов. В отличие от обычных интегральных методов, основанных на накоплении энергии сигналов за некоторый интервал времени  $T$ , регистрация отдельных импульсов излучения позволяет во много раз повышать отношение сигнал-шум. Расчет показывает, что предел обнаружения полезного сигнала и соответственно определяемого элемента снижается в  $\sqrt{T/t}$  раз, причем  $t$  — средняя длительность вспышки спектральной линии [86]. Если при интегральных способах время накопления составляет 10–100 секунд, то длительность вспышек измеряется  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  секунды, и получаемый выигрыш в пределе обнаружения может составлять  $10^2$ – $10^3$ .

Практические возможности сцинтилляционного способа зависят не от среднего содержания элемента в пробах, а от степени его concentra-

ции в отдельных частицах пробы. Предел обнаружения повышается, если содержание элемента  $C_2$  в частицах падает. Тогда вспышки линии ослабевают и их труднее обнаруживать среди ложных сигналов. Поэтому эффективно применение сцинтилляционного способа для анализа в геологических пробах золота — элемента, в основном концентрирующегося в отдельных зернах и неравномерно распределенного в общем объеме пробы.

Высокая информативность способа связана и с тем обстоятельством, что этот способ дает возможность измерять не только концентрацию элемента. Изучая последовательность вспышек линий во времени, можно сделать заключение о равномерности распределения элемента в пробе и оценить степень однородности пробы. Форма и размеры вспышек, гистограммы их распределения по этим параметрам несут информацию о форме и характере нахождения элемента в образце, о размерах частиц.

В работе [87] сцинтилляционный способ был использован для определения золота в рудах. Аналитическая установка состояла из устройства для введения пробы в плазму дугового плазматрона и счетного блока. Аналитическая навеска составляла 2 г и с помощью дозатора она непрерывно подавалась в струю газа в течение 2 мин. Образующийся аэрозоль направлялся в плазматрон. Дуга в камере плазматрона стабилизировалась вихревым потоком газа. Перед выходом плазма дополнительно обжималась вихревым потоком и через сопло выдувалась наружу. Применение форсунки позволяло избегать заплавления полостей и электродов пробой. В центральной части плазматрона создавались завихрения газа, облегчающие вход частиц в плазму. Рабочим газом служил азот, расход которого составлял 30 л/мин. Плазматрон питался от генератора постоянного тока с рабочим напряжением 380 В и потреблял 40–50 А. При длине дуги 30 мм падение напряжения на электродах составляло 170–190 В. Выходящая из сопла плазменная струя была направлена вниз и входила в охлаждаемую водой воронку, из которой интенсивно отсасывался газ. Ширина струи плазмы у выхода из сопла 8 мм и длина 70 мм. Плазматрон поджигался высокочастотным разрядом.

Одновременно изучалась зависимость числа зарегистрированных пересчетным устройством импульсов  $N_f$  от числа вводимых в плазматрон частиц  $N_q$ .

При больших размерах частиц непосредственный подсчет их числа производился путем введения частиц в питающее устройство в смеси с кварцем. Число мелких частиц, тщательно классифицированных по размерам, определялось по весу. Каждое измерение повторялось 5–10 раз и находилось среднее отношение числа зарегистрированных импульсов к числу введенных частиц  $k_1$ , а также определялось число импульсов на единицу введенного материала  $k_2$ . Полученные в этих опытах результаты для искусственных смесей с частицами золота и олова представлены в табл. 23.

Результаты согласуются с выводами, полученными в [18] и описанными ранее. Из приведенных данных видно, что  $k_1$  изменяется и возрастает с увеличением размеров частиц. Для малых размеров частиц  $k_1 < 1$ ,

Таблица 23

Зависимость числа зарегистрированных импульсов от размера и числа введенных частиц

Диаметр частиц, мкм	Вес частицы, $P_1 \cdot 10^{-6}$ , г	Общий вес введенных частиц $P_0 \cdot 10^{-3}$ , г	Количество введенных частиц $N_B$ , шт	Число зарегистрированных импульсов, $N_3$	$k_1 = \frac{N_3}{N_B}$	$k_2 = \frac{N_3}{P_0}$
Олово						
180	22,0	22,0	1 000	8 785	8,8	400,0
125	7,45	7,45	1 000	2 784	2,8	374,0
95	3,46	10,38	3 000	3 971	1,32	382,0
60	0,83	3,0	3 630	3 898	1,08	1300
35	0,16	6,0	37 200	20 800	0,56	3470
Золото						
135	14,5	14,5	1 000	11 355	11,3	780
65	1,7	3,4	2 000	20 354	10,3	6000
20	0,13	1,2	9 000	10 840	1,2	9000
15	0,028	3,2	114 000	20 033	0,17	6200

затем быстро увеличивается и достигает 10–11 для частиц радиусом 150–180 мкм. С увеличением размера частиц проявляется эффект "множественности" импульсов, когда каждой частице соответствует несколько импульсов, регистрируемых пересчетным устройством. При производстве анализов этот эффект должен играть положительную роль, так как уменьшает влияние гранулометрического состава пробы. Поскольку крупные частицы дают большее число импульсов, чем мелкие, то зависимость общего числа зарегистрированных импульсов от концентрации элемента для определенного интервала размеров частиц становится линейной. Это видно из табл. 23. Число импульсов на единицу веса элемента в довольно широком интервале изменения размеров частиц мало меняется: для золота от 15 до 70 мкм и для олова от 95 до 180 мкм.

На основании этих опытов был выбран ряд золотосодержащих руд, удовлетворяющих, по данным минералогического изучения, этим требованиям. В процессе переработки таких руд контроль содержания золота проводился сцинтилляционным способом. Эталонами служили пробы с известным содержанием золота, установленным пробирным анализом. Эталоны и пробы, измельченные до крупности 74 мкм, смешивались в отношении 4:1 с кварцем той же крупности, содержащим 5% окиси олова. Олово использовалось как внутренний стандарт. При анализе одновременно регистрировались линии Au 267,59 нм и Sn 333,06 нм. Третий канал установки использовался для счета всплеск фона. Выходная щель устанавливалась на участке спектра около 280,0 нм, свободном от линий. Уровень дискриминации устанавливался таким, чтобы при введении пустой пробы в источник как по каналу аналитической линии, так и по каналу "фона" происходила регистрация лишь отдельных (мощных) импульсов флукутирующего фона. Обычно за экспозицию в 4 минуты

регистрировалось около 30–40 таких импульсов. Градуировочные графики представляли зависимость

$$\log [(N_{Au} - N_{\phi})/N_{Sn}] = f(\log C_{Au}),$$

где  $N_{Au}$ ,  $N_{Sn}$ ,  $N_{\phi}$  — число зарегистрированных импульсов на линии золота, олова и фона;  $C_{Au}$  — концентрация золота в граммах на тонну. Воспроизводимость определений оценивалась обычным путем. Относительное стандартное отклонение при содержаниях золота 1 г/т и более составляло 0,1 и возрастало до 0,25–0,30 для десятых долей грамма на тонну. Граница обнаружения для методики определялась общепринятым способом. По проведенным измерениям и расчетам она была близка к 0,1 г/т. Заключение о правильности определений делалось на основании сопоставления результатов сцинтилляционного и пробирного анализов.

Проведенные испытания сцинтилляционного метода показали пригодность способа для решения сложной задачи — экспрессности контроля процесса переработки золотосодержащих руд. Применению метода должно предшествовать изучение гранулометрического состава золота в руде. В Институте геохимии СО АН СССР сцинтилляционный способ анализа используется при массовом опробовании геологических проб на золото.

Спектральный прибор СТЭ-1 снабжен фотоэлектрической приставкой с двумя каналами. Входная щель 30 мк освещается трехлинзовой системой. В фокальной поверхности в соответствии с его оптической схемой установлены две входные щели шириной 100 мк для выделения излучения линии золота 267,6 нм и фона вблизи нее около 263 нм. Контроль положения линии производится лампой полого катода типа ТСПК. Излучение регистрируется двумя ФЭУ-39А, сигналы которых поступают на вход дифференциального усилителя, собранного на микромодуле К2844Д1Б. Это обеспечивает в значительной мере компенсацию флуктуаций падающего на входную щель излучения. Регистрация импульсов может производиться различными способами. Для производства анализа импульсы с дифференциального усилителя подаются на пересчетное устройство. При исследовании формы и размеров всплеск применяется запоминающий осциллограф. Изучение временного распределения импульсов производится с помощью шлейфового осциллографа. Источником возбуждения спектров служит дуга постоянного тока, питаемая генератором УВ1-1 при силе тока 13 А. Разряд создается между угольными электродами диаметром 6 мм, заточенными на конус. Для введения проб в разряд используется установка УСА-5, снабженная ленточным транспортером. Проба равномерно распределяется на транспортере с помощью шаблона и вводится в дугу со скоростью 6–8 мг/с. Скорость воздушной струи, подающей порошок в разрядный промежуток, составляет 2 м/с. От исходных проб весом 10–20 г, истертых до крупности, меньше 0,05 мм, отбирается навеска 0,5 г для единичного определения. Время регистрации импульсов составляет 70 секунд. После счета импульсов по градуировочному графику  $N_i = f(C)$  находится концентрация золота. Дополнительную информацию о распределении золота в пробе можно получить, измеряя интервалы времени между импульсами. Анализ одной пробы по двум

параллельным определениям занимает 4 минуты, и аналитик может проводить до 60 анализов в день.

При разработке методики и оценке ее метрологических характеристик исходной моделью для последовательности вспышек линий или импульсов служил пуассоновский процесс. Вероятность появления некоторого числа вспышек  $N_t = \nu$  за время регистрации  $t$  принималась равной

$$P(N_t = \nu) = (\lambda t)^\nu e^{-\lambda t} / \nu! \quad (3.38)$$

Соответственно среднее значение числа вспышек  $\bar{N}_t$  или математическое ожидание и дисперсия составляют

$$\bar{N}_t = \sigma_N^2 = \lambda t. \quad (3.39)$$

При возрастании времени регистрации  $N_t \rightarrow \bar{N}_t$ ,  $N_t/t \rightarrow \lambda$ . Это позволяет рассматривать параметр  $\lambda$  как интенсивность потока вспышек.

Некоторые свойства пуассоновского процесса связаны с распределением интервалов времени  $x$  между вспышками. Из (3.38) при  $\nu = 0$  следует

$$P(N_t = 0) = e^{-\lambda x}$$

и для  $x$  имеет место экспоненциальное распределение с параметром

$$\bar{x} = \sigma_x = 1/\lambda. \quad (3.40)$$

Сцинтилляционный способ основан на связи параметра  $\lambda$  с концентрацией элемента в пробе. Для каждого вида анализируемых проб эта связь устанавливается опытным путем. С этой целью использовались типовые геологические пробы, содержание золота в которых было установлено пробирным и атомно-абсорбционным методами. Оценка  $\lambda$  проводилась на основании (3.39) и (3.40) путем статистической обработки гистограмм распределения числа вспышек и величины интервалов времени между ними. Найденная регрессионным анализом связь  $\lambda$  с содержанием золота имела вид

$$\log \lambda = \log \alpha + \beta \log C, \quad (3.41)$$

где  $\log \alpha = 0,04$  незначимо отличается от нуля и  $\beta = 0,93 \pm 0,04$ . В (3.41) концентрация  $C$  выражена в граммах на тонну.

Из (3.39) и (3.41) следует выражение для градуировочного графика

$$\log \bar{N}_t = \log t + \log \alpha + \beta \log C. \quad (3.42)$$

Положение графика зависит от времени регистрации  $t$ , изменение которого приводит к параллельному смещению графика. Для принятого значения  $t = 70$  с график выражается соотношением

$$\log \bar{N}_t = 1,81 + 0,93 \log C.$$

Наклон графика  $\beta$  значимо отличается от единицы. Это согласуется с данными, полученными в [18, 76]. Воспроизводимость результатов анализа определяется величиной случайных отклонений измеренного числа импульсов  $N_t$  от математического ожидания  $\bar{N}_t$  и, согласно [85],

Таблица 24

Параметры распределения вспышек и коэффициенты вариации

$C, \text{ г/т}$	$\lambda$	$\bar{N}_t$	расчетное $s_r$	опытное $s_r$
0,046	0,05	35	0,54	0,46
0,14	0,14	10	0,32	0,26
0,41	0,41	29	0,19	0,17
1,2	1,05	74	0,12	0,12
3,6	3,00	210	0,07	—
10,8	8,2	576	0,04	—
33	23,6	1650	0,03	—

характеризуется стандартным отклонением  $\sigma_N = \sqrt{\lambda t}$  или относительным стандартным отклонением

$$s_r = \sigma_N / \bar{N}_t = 1 / \sqrt{\lambda t}.$$

В табл. 24 приведены значения  $s_r$ , рассчитанные по этой формуле и найденные экспериментально по расхождению параллельных определений.

Правильность результатов и наличие систематических расхождений с другими методами устанавливались нахождением доверительных границ. Доверительная вероятность принималась равной  $\gamma = 0,90$ . При пуассоновском распределении с этой целью используются расчетные коэффициенты  $r_1, r_2, r_3$ , связанные с квантилями  $k$  [89, 90]. Коэффициенты находят по таблицам при заданном  $\gamma$  и по числу степеней свободы, равному в нашем случае числу зарегистрированных вспышек  $N_t$ . Доверительные границы для  $N_t$  определяются условием

$$N_t/r < N_t < N_t/r_2,$$

из которого с помощью градуировочного графика находится доверительный интервал для измеренной концентрации. В табл. 25 приведены доверительные интервалы для концентраций золота, полученных сцинтилляционным методом. В этой же таблице представлены результаты пробирного и атомно-абсорбционного анализов. Если учитывать возможную величину доверительных интервалов для результатов, полученных другими методами, то можно сказать, что существенные систематические расхождения результатов отсутствуют при всех методах анализа.

Пределы обнаружения и определения золота зависят от числа импульсов  $N_t$ , накапливаемых при регистрации, т.е. от объема испытаний. Этот объем можно увеличивать за счет числа параллельных определений или соответственно возрастания навески пробы, подвергаемой анализу.

Для принятой доверительной вероятности, задаваясь допустимым значением относительного стандартного отклонения  $s_r$ , необходимое число  $N_t$  находят как число степеней свободы по таблице для  $r_2$  при величине этого коэффициента, равной

$$r_2 = 1 / (1 + s_r).$$

Таблица 25

Сопоставление результатов определения золота различными методами

Результаты анализа С, г/т			Доверительные интервалы для сцинтилляционного метода	Результаты анализа, С г/т			Доверительные интервалы для сцинтилляционного метода
атомно-абсорбционного	пробирного	сцинтилляционного		атомно-абсорбционного	пробирного	сцинтилляционного	
0,13	0,50	0,41	0,30-0,54	0,05	Не обн.	0,07	0,04-0,13
0,70	0,84	1,20	1,00-1,50	1,00	0,20	0,63	0,50-0,83
0,11	0,30	0,21	0,12-0,46	0,96	1,40	1,40	1,20-1,63
0,36	0,50	0,63	0,50-0,83	10,60	10,50	9,00	8,1 -9,6
1,00	0,20	1,00	0,83-1,23	Не обн.	1,20	1,30	1,07-1,48
0,48	0,70	1,10	0,90-1,32	"	1,00	1,00	0,83-1,23
0,18	0,20	0,39	0,27-0,50	0,10	Не обн.	0,11	0,06-0,19
1,82	2,00	3,50	3,10-3,90	0,16	То же	0,14	0,08-0,23
0,69	Не обн.	0,67	0,52-0,83	0,026	"	0,025	0,006-0,074
3,50	4,10	6,30	5,90-7,10	0,81	"	0,69	0,55-0,89
0,33	Не обн.	0,18	0,12-0,27	0,087	"	0,086	0,042-0,148

Таблица 26

Результаты расчета аналитической навески

С, г/т	$s_r = 0,25$			$s_r = 0,5$			$s_r = 1,0$		
	$N_t$	$k$	$M$	$N_t$	$k$	$M$	$N_t$	$k$	$M$
0,02	38	29	14,5	12	10,6	5,3	4	4,5	2,25
0,05	38	13	6,5	12	4,6	2,3	4	2	1
0,10	38	7	3,5	12	2,4	1,2	4	1	0,5
0,50	38	1,4	0,7	12	0,53	0,27	4	0,22	0,11
1,00	38	0,75	0,38	12	0,28	0,14	4	0,12	0,06
5,00	38	0,17	0,085	12	0,07	0,035	4	0,033	0,017

После этого необходимо для достижения заданной воспроизводимости число параллельных  $k$  определять по формуле

$$k = (1/r_3) (N_t/\bar{N}_t).$$

Величину  $r_3$  также находят по соответствующей таблице при входных данных  $N_t$  и  $\gamma_1 = 2\gamma - 1$ .

Общий вес пробы, расходуемый при анализе, составляет при этом

$$M = km,$$

где  $m$  — навеска пробы при единичном определении.

Результаты таких расчетов, проведенные применительно к описываемой методике, показаны в табл. 26. Из них можно сделать вывод, что основным фактором, ограничивающим снижение пределов обнаружения

и определения золота, является увеличение числа параллельных определений, величины общей навески пробы и времени производства анализа.

Как следует из расчетов и практики ведения анализов, методика обеспечивает требуемую точность при двух параллельных определениях для концентраций золота 0,1 г/т и выше. При меньших содержаниях Au (0,05–0,1 г/т) можно увеличивать число параллельных определений. Практически предел определения близок к 0,03 г/т. При таких концентрациях целесообразно применять методику как приближенно-количественную для сортировки и разбраковки проб.

Рассмотренная модель метода и градуировочного графика требует дальнейшего развития и уточнения. Она основана на пуассоновском распределении и предполагает, что вспышки линий происходят независимо друг от друга, и вероятность одновременного появления нескольких вспышек пренебрежимо мала. Как уже отмечалось, эти условия при сцинтилляционном способе могут не выполняться.

Важное значение при выполнении анализов имеют размеры частиц, форма нахождения золота в пробе и химический состав пробы. Эти факторы влияют на параметр  $\lambda$  и градуировочный график. Поэтому необходимо тщательно подбирать стандарты для построения графика, чтобы достичь наибольшего соответствия стандартов анализируемым пробам. Одним из критериев такого соответствия служит характер распределения величин и числа импульсов вдоль оси разряда, по которой происходит перенос частиц пробы. Для оценки распределения разряд делится на три зоны, и вспышки линий регистрируются отдельно для каждой зоны. Если различие в распределении невелико, анализ проб можно проводить, пользуясь одним градуировочным графиком.

## ПРОЦЕССЫ В ЗОНЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА

## ПЕРЕНОС АТОМОВ

В структурной схеме процессов образования аналитического сигнала конечными звеньями являются поступление паров в зону возбуждения спектра, перенос их в зоне, атомизация и возбуждение к свечению. Особенность этих процессов по сравнению с ранее рассмотренными — нагреванием пробы, испарением, диффузией атомов в электроде — заключается в значительно большей скорости протекания. Постоянная времени для них уменьшается на несколько порядков, и в структурной схеме они ведут себя как безынерционные или усилительные элементы. Чтобы учесть действие таких процессов, достаточно найти соответствующие коэффициенты усиления, показывающие изменения величины сигнала. С этой целью используются математические модели в форме уравнений, не содержащих времени.

Это можно показать на примере переноса паров, выходящих из отверстия канала электрода. Запишем уравнение (2.30) в форме

$$dN/dt = \gamma_2(dm_1/dt) - \beta N = \gamma_2(dm_1/dt) - N/\tau,$$

где приняты обозначения, относящиеся к формуле (2.30):  $\tau = 1/\beta$  — среднее время нахождения атомов в зоне возбуждения,  $\beta$  — величина, обратная вероятности выхода атомов из зоны.

Применяя преобразование Лапласа к этому уравнению баланса числа атомов в зоне, получим

$$N(p) = km_1(p)/(p\tau + 1),$$

где  $k = \gamma_2\tau$  представляет коэффициент усиления. Передаточной функцией, связывающей число атомов в зоне с их количеством, выходящим из отверстия канала, служит

$$W(p) = k/(p\tau + 1).$$

По мере уменьшения постоянной времени  $\tau$  знаменатель стремится к единице, и в пределе получаем

$$N(p) = km_1(p) = \gamma_2\tau m_1(p).$$

Обратное преобразование дает

$$N(t) = \tau\gamma_2 m_1(t). \quad (4.1)$$

Таким образом число атомов в зоне будет изменяться, мгновенно следуя за изменением количества паров, выходящих из отверстия. Коэффициент пропорциональности, или усиления сигнала, буде тем больше, чем лучше используются образующиеся пары и чем дальше атомы находятся в самой зоне. Измерения и расчеты  $\gamma$  и  $\tau$  часто проводятся и при методических исследованиях.

Наиболее распространенный способ экспериментального определения среднего времени нахождения атомов в источнике возбуждения основан на импульсном введении паров вещества в зону возбуждения спектра с помощью вращающихся зондов. В качестве примера можно привести результаты измерения  $\tau$  для дуги постоянного тока, изложенные в [34].

Зонды изготовлялись из нихромовой проволоки диаметром 0,2 мм и закреплялись на валу синхронного мотора; при вращении мотора они пересекали столб дуги в середине разрядного промежутка со скоростью 120 см/с. Опыты проводились с дугой постоянного тока в воздухе между спектрально чистыми угольными электродами диаметром 6 мм; дуговой промежуток составлял 5 мм. Зонды соединялись с катодом дуги и имели по отношению к нему отрицательный потенциал для уменьшения возмущения плазмы дуги зондом. Элементы, нанесенные на поверхность зонда в форме хлористых соединений, испарялись в дуге. Линии элементов выделялись из спектра дуги спектрографом, снабженным двухканальной фотоэлектрической приставкой с фотоумножителями ФЭУ-19 м. Для освещения щели спектрографа использовалась двухлинзовая конденсорная система с промежуточной диафрагмой, экранировавшей изображение электродов.

Одновременная регистрация тока зонда и сигналов фотоумножителей, проведенная при нанесении на зонды различных элементов, показала, что после выхода зонда из дуги (когда поступление паров в дугу прекращалось) излучение спектральных линий продолжалось около  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  секунды, соответствовавшего процессу выхода атомов из разряда. Изучение формы сигналов на выходе умножителей и измерение интенсивности линий в процессе импульса производилось с помощью осциллографа, на вход которого непосредственно подавался сигнал. Экран осциллографа последовательно фотографировался во время пересечения дуги зондами. Для расчетов использовались осциллограммы, полученные в середине экрана осциллографа, поскольку при больших отклонениях луча форма сигналов могла искажаться.

Измерения показали, что уменьшение интенсивности линий в конце импульса происходит по экспоненциальному закону  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ , как это иллюстрируется рис. 47. При постоянных условиях разряда разброс измеренных значений для одного и того же элемента составлял (относительное стандартное отклонение) 0,05–0,07.

В табл. 27 приведены средние значения  $\tau$ , полученные для некоторых элементов при силе тока дуги 10А. Возрастание  $\tau$  с увеличением атомного веса элемента может служить указанием на существенную роль диффузионного процесса при выходе атомов из разряда. Расчет коэффициента диффузии  $D$  по измеренным значениям  $\tau$  представляет затруднения вследствие неоднородности разряда и интенсивной конвекции. Ориентировоч-

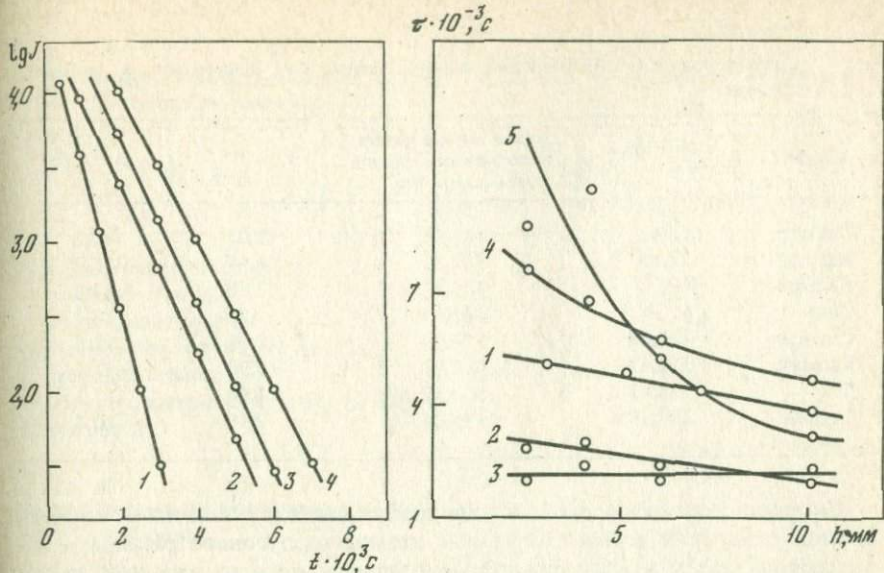


Рис. 47. Изменение во времени интенсивности линий различных элементов в конце импульса

1 - Li 460,2 нм; 2 - Cd 479,9 нм; 3 - Cd 508,5 нм; 4 - Tl 535,0 нм

Рис. 48. Зависимость  $\tau$  от длины разрядного промежутка; чистые угольные электроды

1 - Hg, 2 - Zn; 3 - Tl; электроды с NaCl; 4 - Tl; 5 - Pb

ная оценка эффективного значения  $D$  проводилась с помощью соотношения

$$D = r_0^2 / (2,405)^2 \tau,$$

имеющего место при цилиндрической форме зоны диффузии и диффузии частиц в радиальном направлении ( $r_0$  - радиус зоны). Величина радиуса дуги оценивалась фотографическим способом. Дуга фотографировалась (аппарат "Зенит" без фильтров) на пленки "Кинонегатив А-2" (90 единиц ГОСТа) с экспозицией 1/500 с. При силе тока дуги 10А  $r_0$  равнялось 0,35 см. Если не учитывать возможные различия в размерах зоны возбуждения спектральных линий, то использование этой величины дает эффективные значения  $D$ , также приведенные в табл. 27.

Поскольку время диффузии связано с размерами зоны диффузии, то увеличение силы тока дуги и радиуса ее столба должно приводить к возрастанию  $\tau$ . Зависимость  $\tau$  от силы тока  $i$  определялась в интервале от 6 до 20А. Опыты с различными элементами показали, что с увеличением силы тока дуги  $\tau$  возрастает пропорционально  $i^k$ , причем  $k$  составляет 1,1-1,3. Такой характер изменения обусловлен тем, что для дуги в воздухе (для указанных значений силы тока) несколько уменьшается плотность тока с увеличением силы тока и сечение столба дуги возрастает непропорционально.

Таблица 27

Среднее время ( $\tau$ ) пребывания атомов различных элементов в дуговом разряде

Элемент	Атомный вес	Длина волны линии, использованной при измерениях, нм	$\tau \cdot 10^{10}$ , с	$D$ , см <sup>2</sup> /с
Литий	6,94	460,28	1,05	20,2
Натрий	22,99	568,82	1,40	15,2
Кальций	40,08	445,47	1,58	13,4
Цинк	65,38	481,05	1,75	12,1
Серебро	107,88	520,90	1,85	11,5
Кадмий	112,41	479,99	1,90	11,1
"	112,41	508,52	1,90	11,1
Таллий	204,39	535,04	2,10	10,1

Скорость переноса атомов в зоне возбуждения и  $\tau$  зависят от свойств атомов и условий в зоне. Диффузия атомов из дугового разряда в окружающую среду в значительной мере определяется их атомным весом  $A$ . Обработка результатов измерений, приводимых в [34], была произведена в [91], причем для дуги постоянного тока (10 А) было получено соотношение

$$\tau = 0,440 + 0,714 \log A,$$

где  $\tau$  выражено в мс. Эта формула была использована при расчете интенсивности спектральных линий. При низком потенциале ионизации  $V_i$  атомов важную роль играет перенос ионов в электрическом поле разряда, и  $\tau$  уменьшается с увеличением  $V_i$ .

По мере усиления конвекции в разряде и скорости газовых потоков связь  $\tau$  со свойствами атома ослабляется, и  $\tau$  приближается к пролетному времени

$$t = l/v,$$

где  $l$  — размер зоны возбуждения и  $v$  — скорость газового потока. Этим объясняется малая величина среднего времени нахождения атомов в зоне возбуждения для таких источников возбуждения спектра, как плазмотроны (табл. 28).

Из результатов всех этих измерений следует, что перенос паров в зоне возбуждения протекает значительно быстрее, чем протекают процессы в электроде, и постоянная времени уменьшается на 3—4 порядка.

Другой способ экспериментального изучения переноса атомов в зоне возбуждения спектра заключается в определении так называемого параметра переноса  $\psi$  [92].

$$\psi = Q/n = V/\tau, \quad (4.2)$$

где  $Q$  — скорость испарения или число атомов элемента, поступающих в зону за единицу времени, и  $n$  — концентрация атомов в зоне. Численно  $\psi$  равняется объему, который заполняется за единицу времени атома-

Таблица 28

Среднее время пребывания атомов  $\tau$  (в мс) в различных источниках возбуждения спектров [35]

Условия	Li $A = 6,94$ ; $V_i =$ $= 5,39$ эВ	Na $A = 23,0$ ; $V_i =$ $= 5,38$ эВ	Tl $A = 204,4$ ; $V_i =$ $= 6,1$ эВ	Mg $A = 200,7$ ; $V_i =$ $= 10,48$ эВ
Дуга постоянного тока (10 А)				
свободно горящая	1,2	1,7	2,5	5,0
обдуваемая воздухом	0,7	—	1,4	3,0
Дуга переменного тока (10 А)				
свободно горящая	3,2	4,1	6,9	6,7
Плазматрон, аргоновая плазма (15 А); расход аргона:				
2 л/мин	0,48	—	0,47	0,45
8 л/мин	0,25	—	0,23	0,24
Воздушно-ацетиленовое пламя; рас- ход горючей смеси:				
2 л/мин	9,2	9,6	9,7	—
5 л/мин	3,2	3,4	3,3	—

Примечание. В дуговом разряде и плазменной струе продолжительность пребывания атомов оценивалась по линиям: Li 460,28 нм; Na 568,82 нм; Tl 535,04 нм; Mg 435,83 нм; в пламени — Li 670,78 нм; Na 588,9 нм; Tl 535,04 нм.

ми, выходящими из отверстия канала. Оценку этого параметра можно производить двумя способами: измерением объема зоны возбуждения  $V$  и  $\tau$  или определением скорости испарения  $Q$  и числа атомов в единице объема зоны  $n$ .

Учитывая (4.2), выражение (4.1) можно представить в форме

$$N(t) = \gamma_2 V m_1(t) / \psi. \quad (4.3)$$

С увеличением расстояния между электродами или силы тока растет объем зоны и меняются условия переноса и возбуждения атомов. Влияние каждого из этих факторов на мощность аналитического сигнала и предел обнаружения представляет практический интерес.

В [8] опыты проводились с дугой постоянного тока между угольными электродами с диаметром 6 мм. Анодный электрод располагался внизу. Расстояние между электродами изменялось в пределах 2,5–10 мм, а сила тока менялась от 3 до 20 А. Среднее время нахождения атомов в зоне возбуждения определялось описанным выше способом по спаду интенсивности линии элемента после прекращения поступления его паров в дугу. На рис. 48 представлены результаты измерения  $\tau$  для некоторых элементов. С помощью регрессионного анализа были получены формулы зависимости  $\tau$  от  $l$ . Если дуга горела между чистыми угольными электродами, зависимость  $\tau$  от  $l$  имела линейный характер  $\tau = a - bl$ . Когда в канал электродов вводились соли натрия,  $\tau$  возрастало и изменение его с  $l$  происходило быстрее:  $\tau = a_1/l^{b_1}$ .

Таблица 29

Значение коэффициентов в формулах для  $\tau$ 

Элемент	$a$	$b$	$a_1$	$b_1$
Tl	2,43	0,002	11,2	0,37
Zn	3,45	0,12	Не опр.	Не опр.
Hg	5,96	0,19	То же	То же

Таблица 30

Величина параметра переноса  $\psi$  (в  $\text{см}^3/\text{с}$ ) при различной длине разрядного промежутка

$l$ , мм	Угольная дуга				Na-дуга	
	Tl	Pb	Zn	Hg	Tl	Pb
2,5	50	48	35	20	2,7	2,1
4	86	85	63	36,6	7,1	6,1
6	140	141	115	65	16,3	17,5
10	254	266	254	140	48	66

В табл. 29 приведены результаты обработки измерений для некоторых элементов, проведенной способом наименьших квадратов. Следует отметить, что зависимость  $\tau$  от  $l$  проявляется тем больше, чем меньше ионизованы атомы (чем выше потенциал ионизации или ниже температура дуги).

Стабилизация дуги электродами позволяла рассматривать зону как эллипсоид вращения и рассчитывать объем ее по формуле

$$V = 4SR/3,$$

где  $S$  — площадь изображения и  $R$  — радиус изображения в середине разрядного промежутка. Воспроизводимость измерений составляла 10–15%. Способом наименьших квадратов были получены эмпирические зависимости объема зоны от  $l$ . При силе тока 10 А эта зависимость имела форму

$$V = al^b.$$

Для дуги между чистыми угольными электродами  $a = 0,035$  и  $b = 1,30$ , для дуги в присутствии паров натрия  $a = 0,0045$  и  $b = 1,71$ . В формуле объем выражен в  $\text{см}^3$  и  $l$  — в мм.

По результатам измерений  $V$  и  $\tau$  из (4.2) находился параметр  $\psi$  (табл. 30). С увеличением  $l$  скорость выноса атомов из зоны возбуждения быстро растет. Время пребывания атомов в зоне сокращается в меньшей мере, так как одновременно увеличивается объем зоны. При поступлении в разряд паров натрия скорость выноса атомов падает почти на порядок и  $\tau$ , несмотря на уменьшение объема зоны, возрастает в 2–4 раза.

В [92] параметр переноса для электрической дуги оценивался путем измерения  $Q$  и  $n$ . Полученные значения  $\psi$  лежали в пределах 300–3000 см<sup>3</sup>/с и в 4–5 раз превышали расчетные. Расчеты проводились по формуле (4.2). Как отмечают авторы, причиной расхождений могли служить систематические погрешности в определении  $n$ . Результаты, приводимые в табл. 30, значительно лучше согласуются с формулой (4.2). По-видимому, изучение переноса путем измерения  $\tau$  дает более надежные результаты.

Изменение условий возбуждения атомов учитывалось фотографической фотометрией спектра дуги. Для регистрации применялся спектрограф ДФС-13 (решетка 600 штр/мм, первый порядок). При трехлинзовой системе освещения щели прибора размеры промежуточной диафрагмы изменялись так, чтобы при различных  $l$  использовалось излучение всего разрядного промежутка. В канал нижнего анодного электрода помещалось одно и то же количество элемента, и время экспозиции соответствовало полному испарению пробы.

Во всех случаях наблюдалось ослабление интегральной интенсивности линий с увеличением расстояния между электродами. Причиной ослабления могло быть как уменьшение  $\tau$ , так и изменение температуры разряда. В связи с этим измерялись средняя эффективная температура дуги и степень ионизации атомов при различной длине разрядного промежутка. Температура оценивалась по относительной интенсивности линий цинка (307,20 и 307,59 нм, 307,23 и 328,23 нм). Окись цинка вводилась в канал электрода в смеси с угольным порошком (концентрация цинка 0,1%). В смеси содержалась также окись магния. Измеряя относительную интенсивность линий — MgII 279,55 нм и MgI 285,21 нм, оценивали концентрацию электронов по формуле

$$\log P_e = \log [A^+ g^+ \lambda^+ / Ag \lambda] - 5040(V_i + E^+ - E)/T + \frac{5}{2} \log T - 6,18 - \log(I^+/I), \quad (4.4)$$

где индекс (+) относится к линии иона магния. При расчетах принимались  $A^+ = 2,6 \cdot 10$  с и  $A = 4,2 \cdot 10$  с. По найденным значениям  $P_e$  и  $T$  вычислялась степень ионизации атомов по формуле

$$\log [x/(1-x)] = -5040 V_i/T + \frac{5}{2} \log T + \log (Z_i/Z_a) - 6,18 - \log P_e. \quad (4.5)$$

Сопоставление результатов измерения всех параметров позволило интерпретировать наблюдаемые изменения интенсивности линий. В качестве примера в табл. 31 приведены результаты расчета для одной из линий цинка. При увеличении  $l$  (от 2,5 до 10 мм) падает температура дуги, что приводит к уменьшению интенсивности линий некоторых элементов в 2 раза. Дополнительное ослабление линий в 1,5 раза было связано с усилением выноса атомов из зоны возбуждения.

Аналогичные опыты и соответственно расчеты выполнялись при постоянном расстоянии между электродами (4 мм) и различной силе тока дуги. Результаты этих опытов представлены в табл. 32 и на рис. 49. Возрастание силы тока сопровождалось увеличением объема зоны и выно-

Таблица 31

Параметры, характеризующие изменения интенсивности линии Zn 307,59 нм

$l$ , мм	$\tau \cdot 10^{-3}$ с	$T$ , °C	$\alpha$	$I$
2	3,21	6650	0,18	102
3	3,09	6450	0,17	98
6	2,73	6100	0,15	65
10	2,25	6070	0,11	35

Таблица 31 (окончание)

$l$ , мм	$\log \frac{\tau_i}{\tau_2}$	$\log \frac{(1-x_i)}{(1-x_2)}$	$E \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$	$\log \frac{I_i}{I_2}$	
				расчетное	экспериментальное
2					
3	-0,02	0,004	-0,093	-0,11	-0,02
6	-0,07	0,013	-0,274	-0,21	-0,16
10	-0,15	0,031	-0,290	-0,41	-0,46

сом атомов из нее. Изменение этих величин происходило по разным законам: объем зоны для дуги между угольными электродами в зависимости от изменения силы тока можно было представить эмпирической формулой  $V = 0,012i^{1,3}$ ; вынос атомов из разряда возрастал быстрее с увеличением силы тока по закону

$$\psi = Cd^i.$$

Были вычислены параметры  $C$  и  $d$  для элементов Tl, Zn и Hg.

	$C$	$d$
Tl	14,1	1,19
Zn	15,1	1,15
Hg	8,9	1,16

С изменением силы тока меняется  $\tau$ , проходя максимум при силе тока 7–10 А (рис. 49). Как показала фотографическая фотометрия спектров, интенсивность линий в это же время непрерывно возрастает с увеличением силы тока вследствие роста температуры дуги.

Вариации всех рассмотренных факторов сказываются на пределе обнаружения концентрации. Предел обнаружения рассчитывался по способу, описанному в [93], и концентрация  $C$  вычислялась по формуле

$$\log C = [\log(\bar{x} - 3s) - \log a]/b,$$

где  $\bar{x}$  и  $s$  — соответственно среднее значение сигнала и стандартное отклонение для холостого опыта;  $a$  и  $b$  — параметры градуировочного графика. Расчеты были выполнены при определении таллия, свинца и ртути в уголь-

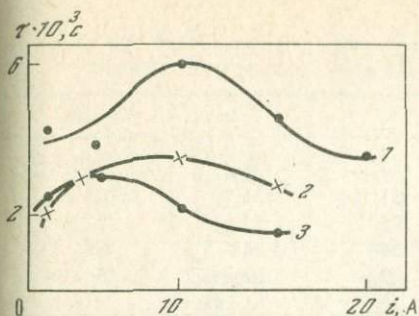
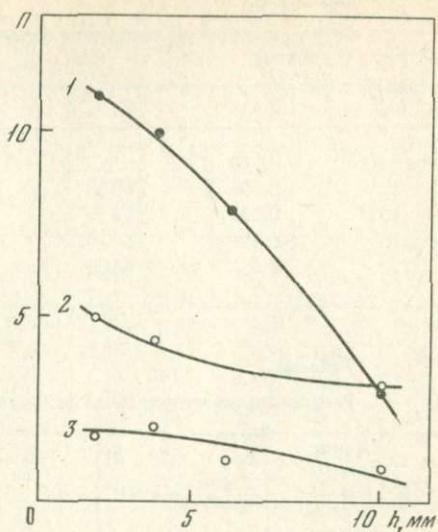


Рис. 49. Зависимость  $\tau$  от силы тока; чистые угольные электроды  
1 - Hg; 2 - Zn; 3 - Tl

Рис. 50. Уменьшение способности обнаружения  $\Pi = 1/c$  с длиной разрядного промежутка

1 - Tl ( $\Pi \cdot 10^4$ ); 2 - Hg ( $\Pi \cdot 10^3$ ); 3 - Zn ( $\Pi \cdot 10^4$ )



ном порошке и цинка в карбонатах (табл. 33). Для этих элементов отмечалось падение предела определения при увеличении разрядного промежутка, что в основном отражается на ослаблении аналитических линий. Отмеченное выше непрерывное возрастание интенсивности линий с увеличением силы тока дуги обуславливает соответствующее снижение предела обнаружения элементов. Однако при высоких значениях силы тока рост чувствительности ограничивается усилением фона и его флуктуаций (табл. 34). На рис. 50 показана зависимость величины  $\Pi$  от разрядного промежутка.

Изученные закономерности изменений условий возбуждения и выноса атомов в дуговом разряде следует учитывать при объяснении наблюдаемых вариаций предела определения и при совершенствовании частных методик анализа.

Более детальное представление о влиянии переноса атомов в зоне возбуждения на аналитический сигнал дает математическая модель процесса. Она была предложена в [92], а уточнена и развита в [94, 95].

В предположении цилиндрической симметрии зоны положительного столба дугового разряда постоянного тока за исходное принимается уравнение переноса атомов, записанное в цилиндрических координатах:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} \left( n \cdot \frac{v}{D} \right) = 0. \quad (4.6)$$

В этом уравнении искомая функция  $n(r, z)$  представляет распределение атомов элемента в зоне. Концентрация элемента должна быть достаточно мала, порядка сотых долей общей концентрации частиц в плазме, тогда элемент не оказывает существенного влияния на условия переноса.

Решение уравнения значительно усложняется, если коэффициент диффузии  $D$  не принимать постоянным. Если  $D$  не зависит от координат, то ограничивается применимость модели главным образом к той части зоны,

Таблица 32

Результаты расчета параметра переноса  $\psi$ , см<sup>3</sup>/с при различной силе тока дуги ( $l = 4$  мм)

$i$ , А	$V$ , см <sup>3</sup>	$T$ , °К	Tl	Zn	Hg
3	0,051		21,1	25,5	12,7
5	0,095	6080	31,7	31,7	22
10	0,22	6380	81	62,5	32,1
15	0,39	6480	243	144	85
20	0,63	6600	393	Не изм.	Не изм.

Таблица 33

Результаты расчета предела обнаружения  $C$  некоторых элементов

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Состав пробы	$l$ , мм	$\bar{x}$	$s$	$\underline{x}$	$b$	$\log a$	$C \cdot 10^3$ , %	$\Pi \cdot 10^{-4}$ ( $\Pi = \frac{100}{C}$ %)
Tl	276,7	Угольный порошок	2,5	0,11	0,78	2,45	0,92	3,18	0,9	11
			4	-0,01	0,83	2,48	0,92	3,12	1,0	10
			6	0,42	0,51	1,95	0,92	2,96	1,3	7,7
			10	0,16	0,64	2,08	0,96	2,77	3,5	2,9
Hg	312,5	То же	2,5	10,31	2,25	17,06	0,86	2,70	20	0,50
			4	11,71	2,41	18,94	0,86	2,70	22	0,46
			10	10,41	1,38	14,55	0,86	2,46	31	0,32
Zn	334,55	Карбонатная порода	2,5	0,23	0,095	0,515	1,03	1,98	6,3	1,6
Bi	289,79	То же	4	0,16	0,086	0,418	1,03	1,98	5,2	1,9
			6	0,11	0,096	0,398	1,16	2,04	7,9	1,3
			10	0,13	0,11	0,460	1,16	1,97	10	1

где эта величина не меняется слишком сильно. Это ограничение имеет место и для скорости переноса атомов  $v$ ; первоначально в модели скорость атомов принималась постоянной. В дальнейшем модель учитывала изменение  $v$  по оси  $oz$  [95]. В общем случае скорость  $v$  рассматривается как сумма трех скоростей

$$v = v_c + v_k + v_E,$$

где  $v_c$  — скорость струйного течения паров, выходящих из канала электрода,  $v_k$  — скорость конвекции и скорость переноса в электрическом поле  $v_E = x\mu\epsilon$ , где  $x$  — степень ионизации паров,  $\mu$  — подвижность ионов и  $\epsilon$  — напряженность электрического поля. При решении уравнения (4.6) принимаются некоторые граничные условия.

Атомы поступают в зону через отверстие канала электрода при  $z = 0$ . Источник атомов рассматривается в форме диска, радиус которого  $r = r_0$ .

Таблица 34

Влияние силы тока  $i$  на предел определений

Элемент	Длина волны аналитической линии, км	Состав пробы	$i, A$	$\bar{x}$	$s$	$\underline{x}$	$b$	$\log a$	$\frac{C \cdot 10^4}{\%}$	$\Pi \cdot 10^{-4}$
Pb	283,3	Угольный порошок	5	0,10	0,38	1,24	0,93	3,07	6	1,7
			10	0,24	0,45	1,59	0,94	3,43	3,7	2,7
			15	0,34	0,53	1,93	0,67	2,99	1	10
			20	0,43	0,64	2,35	0,51	2,80	0,2	50
Tl	270,7	То же	5	0,04	0,37	1,15	0,86	2,40	19	0,5
			10	0,21	0,21	0,30	1,11	0,88	8	1,3
			15	0,46	0,44	1,78	0,75	2,70	5,5	1,8
			20	0,72	0,54	2,34	0,65	2,53	4,8	2,1

и полная мощность источника атомов равна  $Q$  — числу атомов, выходящих из отверстия канала. Соответственно этому первое граничное условие имеет вид

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} + vn \Big|_{z=0} = \begin{cases} \frac{Q}{\pi r_0^2} & \text{при } r \leq r_0; \\ 0 & \text{при } r > r_0. \end{cases} \quad (4.7)$$

Потери атомов за счет их диффузии в окружающую среду через боковую поверхность зоны учитываются условием

$$-D \frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{r=R} = \beta(n_R - n_\infty), \quad (4.8)$$

где  $R$  — радиус столба дуги, а  $\beta$ , как и в формуле (2.68) и (2.69), — константа скорости диффузии. Приближенные расчеты для дугового разряда приводят к соотношению [94]  $\beta = 22 \sqrt{D}$ . Из условия осевой симметрии зоны следует, что для оси разряда

$$\frac{\partial n}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (4.9)$$

Необходимо учесть для дугового разряда влияние верхнего вертикального электрода. Если этот электрод практически не оказывает воздействия на перенос атомов, то принимается, что

$$\text{при } z = \infty \quad n = 0. \quad (4.10)$$

Когда верхний электрод экранирует потоки переноса атомов, учитывается уменьшение скорости  $v$  у поверхности верхнего электрода. В предельном случае поток атомов полностью задерживается у этого электрода, скорость переноса атомов уменьшается до  $v = 0$ . Образуется "застойная зона", из которой атомы могут удаляться только диффузией [22, 96].

Соответствующее граничное условие имеет вид

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} + v n \Big|_{z=l} = 0. \quad (4.11)$$

С учетом условий (4.7)–(4.11) решение уравнения (4.6) находится в форме

$$n(r, z) = \frac{2Q}{\pi r_0 D} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{w^2 + \lambda_i^2} + w} \times \\ \times \frac{J_1(\lambda_i r_0/R)}{\lambda_i [J_0^2(\lambda_i) + J_1^2(\lambda_i)]} J_0(\lambda_i r/R) \exp[-z/R \cdot (\sqrt{w^2 + \lambda_i^2} - w)]. \quad (4.12)$$

В этой формуле  $w = vR/2D$ ,  $J_0$  и  $J_1$  — функции Бесселя первого рода [97, 98],  $\lambda_i$  — положительные корни уравнения

$$\lambda_i J_1(\lambda_i) - (\beta R/D) J_0(\lambda_i) = 0.$$

Значения  $\lambda_i$  для различных  $(\beta R/D)$  приведены в работе [99].

Несмотря на ряд существенных упрощений, сделанных при выводе формулы (4.12), она находится в согласии с экспериментальными данными и позволяет делать выводы, важные в практическом отношении. На основе этой формулы качественно интерпретируются многие эффекты, наблюдаемые при изучении величины и свойств аналитического сигнала. Для разряда с заданными параметрами концентрация элемента и распределение атомов элемента в зоне будут зависеть, согласно формуле (4.12), от скорости испарения, степени ионизации атомов и коэффициента диффузии. Степень ионизации существенно влияет на скорость переноса атомов и величину  $w$ , с увеличением  $x$  вынос атомов из зоны возрастает. Для двух элементов с близкими значениями  $x$  поля концентрации  $n(r, z)$  будут иметь примерно одинаковую конфигурацию, а абсолютные величины  $n(r, z)$  будут находиться в обратной зависимости от  $D$ . Это объясняется тем, что величина  $w$ , характеризующаяся распределением атомов в зоне, мало меняется с изменением коэффициента диффузии.

Со скоростью направленного переноса атомов  $v$  быстро уменьшается  $n(r, z)$ , и распределение атомов вдоль оси  $oz$  становится более равномерным. Решение уравнения (4.6) производилось в предположении, что  $v$  не зависит от координат и, согласно (4.12), поле  $n(r, z)$  непрерывно ослабляется от анода к верхнему электроду. Как уже отмечалось в [95], учитывалось затухание скорости переноса по оси  $oz$ . Оно связывалось с ослаблением струйного течения паров, выходящих из отверстия канала. Расчеты проводились по закону падения скорости

$$v = v_0 / (1 + \kappa z), \quad (4.13)$$

где  $\kappa$  — постоянный коэффициент и  $v_0$  — скорость в сечении  $z = 0$ .

При условии (4.13) интеграл уравнения (4.6) имеет несколько иную, более сложную форму, и возможно появление максимума концентрации в средней части разрядного промежутка или вблизи верхнего электрода.

Такие максимумы наблюдаются при экспериментальном изучении дугового разряда. Наиболее полные расчеты полей концентрации атомов в зоне возбуждения дуги постоянного тока были выполнены в работах [100, 101]. В них использовались как описанная модель, так и уточненная, учитывающая изменение скорости переноса по оси  $oz$  по формуле (4.13).

Расчеты полей концентрации атомов проводились в работе [101] для двух наиболее отличающихся по свойствам дуговых разрядов: угольной дуги, содержащей лишь небольшие добавки элементов-примесей, которые не меняли свойства дуги, и дуги, стабилизированной парами натрия. В качестве элементов-примесей выбирались элементы с различными коэффициентами диффузии и энергиями ионизации — Li, Ga, Pb, Zn и Be.

Необходимые для расчетов параметры переноса оценивались при следующих условиях: элементы-примеси вводились как небольшие добавки в угольный порошок и в смесь игольного порошка с 20% NaCl (табл. 35). Вещество испарялось из нижнего положительного электрода (диаметр 3 мм, глубина канала 4 мм) в дуге постоянного тока силой 10 А. Длина межэлектродного промежутка и диаметр верхнего электрода варьировались в зависимости от условий задачи. Для рассматриваемых случаев были измерены напряженность электрического поля  $E$ , эффективные значения температуры  $\hat{T}$  и электронной концентрации  $\hat{N}_e$  для столба дуги (табл. 36). Температура и электронная концентрация определялись спектроскопическим способом по отношению линий цинка, бериллия и магния. Оцененные на основании этих данных параметры переноса представлены в табл. 36. Расчеты полей концентраций проводились на машине БЭСМ-4. При этом верхний электрод учитывался различным образом в зависимости от типа дуги и формы верхнего электрода. В угольной дуге частицы направленным узким потоком движутся непосредственно к катоду, который при достаточно больших диаметрах электрода (4–6 мм) экранирует значительную часть потока. Для этого случая наилучшее приближение дает способ, предполагающий отсутствие потока частиц при  $z = l$ . Когда используется электрод в виде конуса, следует ожидать частичного проникновения потока атомов вверх за пределы  $z = l$ . Тогда верхний электрод можно учесть, полагая  $v = 0$ , т.е. предполагалось, что частицы из катодного слоя движутся вверх лишь за счет диффузии (так как скорость  $v_E = 0$ , а  $v_k$  сильно уменьшается). В дугах, стабилизированных легкоионизируемым элементом, частицы сравнительно медленно двигались к катоду достаточно широким потоком. Если электрод имеет диаметр 2–4 мм, то скорость в сечении  $z = l$ , согласно (4.13), принимается равной  $v_1 = v_0 / (1 + \beta l)$ , а в случае больших диаметров (12–16 мм) частицы могут проникать в область  $z = l$  только за счет диффузии, т.е. при  $v_1 = 0$ . Рассчитанные распределения концентрации атомов сравнивались с экспериментально измеренными распределениями [101].

С переносом паров, выходящих из отверстия канала электрода, и характером образующихся полей концентраций связана другая величина — коэффициент использования паров  $\gamma$  из формулы (4.5).

Таблица 35

Характеристика параметров переноса, используемых при измерении концентрации атомов

Элемент	Энергия ионизации $E_i$ , эВ	Длина волны $\lambda$ , нм	Энергия возбуждения, $E_k$ , эВ	Концентрация элемента	
				в угольном порошке, %	в смеси С + 20% NaCl
Li	5,39	323,26	3,83	0,0047	0,0068
Ga	6,00	294,36	4,31	0,0011	0,0013
Pb	7,41	287,332	5,63	0,0160	0,0220
Be	9,32	332,134	6,45	0,0030	0,0083
Zn	9,39	307,59	4,03	0,1100	0,2300

Таблица 36

Параметры, характеризующие перенос атомов в межэлектродном промежутке ( $l = 0,5$  см)

Характеристика плазмы	Элемент	$E_i$ , эВ	$D_1$ , см <sup>2</sup> /с	$v_0$ , см/с	$v_c$ , см/с	$\beta$ , см <sup>-1</sup>	$\Omega = v_0/\beta D$	$I_c = D/v_c$
На-дуга ( $T = 5700^\circ\text{K}$ ; $N_e = 4 \cdot 10^{15}$ , см <sup>-3</sup> ; $R = 0,55$ см; $E = 12,8$ /см)	Li	5,39	30	2 400	750	11	7,3	0,040
	Pb	7,41	13	500	200	8	4,8	0,065
	Be	9,32	47	400	150	8	1,1	0,310
	Zn	9,39	16	400	150	8	3,1	0,110
С-дуга ( $T = 6500^\circ\text{K}$ ; $N_e = 1 \cdot 10^{15}$ см <sup>-3</sup> ; $R = 0,65$ см; $E = 27$ В/см)	Li	5,39	39	10 500	2000	21	12,8	0,019
	Ga	6,00	22	6 000	1200	20	13,6	0,018
	Pb	7,41	16	2 700	700	14	12,0	0,023
	Zn	9,39	19	800	350	5	4,6	0,054

Решение уравнения переноса с учетом изменения скорости  $v$  вдоль оси  $oz$  по формуле (4.13) приводит к выражению, описывающему поле концентрации:

$$n(r, z) = \frac{2Q}{\pi r_0 D} \varphi(r, z, r_0, v_0, \kappa, D, R), \quad (4.14)$$

причем функцию  $\varphi$  можно найти с помощью расчетов на ЭВМ.

Если полагать, что во время регистрации спектра условия возбуждения (температура  $T$  и электронная концентрация  $N_e$ ) остаются постоянными и не зависят от концентрации атомов элемента-примеси  $n(r, z)$ , то интенсивность линии можно представить в виде [102]

$$I = A Q \frac{1}{r_0} \int_0^l \int_0^{r_*} 2\pi r \varphi(r, z, z_0, v_0, \kappa, D, R) dr dz = A Q F(r_0), \quad (4.15)$$

где  $l$  — длина разрядного промежутка;  $r_*$  — радиус зоны возбуждения линии;  $A$  — постоянная величина, не зависящая от концентрации элемента. Формулы (4.14) и (4.15) связывают поле концентрации атомов исследуемого элемента с параметрами плазмы.

дуге элемента с процессами, протекающими на электроде или в анализируемом образце. Эта связь осуществляется через скорость испарения  $Q$  и геометрическую характеристику источника атомов  $r_0$ . Из (4.14) следует, что изменение скорости испарения не влияет на конфигурацию поля концентрации, а вызывает только пропорциональные изменения  $n(r, z)$  в каждой точке поля. Геометрия источника атомов  $r_0$  оказывает существенное влияние на распределение атомов в пространстве и соответственно на долю атомов, попадающих в зону возбуждения и участвующих в образовании аналитического сигнала. Эта доля, или коэффициент использования паров, равный

$$\gamma = \int_0^{r_0} \int_0^{\infty} 2\pi r n(r, z) dr dz / \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} 2\pi r n(r, z) dr dz_1, \quad (4.16)$$

зависит от характера распределения  $n(r, z)$  и от  $r_0$ .

Изучение переноса атомов в канале дугового электрода приводит к выводу, что распределение потока атомов, выходящих из электрода, имеет сложный характер и зависит от концентрации атомов. Поступление атомов из канала в дуговой разряд происходит так, что некоторый эффективный радиус источника атомов растет с увеличением концентрации. Более определенной эта величина становится при анализе сплавов с помощью низковольтного импульсного разряда. Лунки, возникающие на поверхности электрода под действием единичного импульса, можно рассматривать как элементарный источник атомов. При разработке методики анализа сплавов Pt-Ag и Au-Ag, применялся низковольтный разряд от генератора ДГ-2 (искровой режим:  $i = 1$  А;  $L = 200$  мкГн;  $c = 12,25$  мкФ) и проводились опыты с аperiodическим разрядом конденсатора ( $V_c = 200$  В,  $c = 36$  мкФ). Для Pt-Ag сплавов была обнаружена зависимость радиуса лунок от содержания платины, а для Au-Ag — радиус лунок оставался постоянным (табл. 37). Такие изменения параметров лунок, по-видимому, связаны с теплофизическими свойствами сплавов.

Таким образом, в некоторых случаях спектрального анализа радиус эффективного источника атомов может зависеть от содержания элемента в пробе. С изменением концентрации будет меняться конфигурация поля  $n(r, z)$  и коэффициент использования паров  $\gamma$ . Учитывая, что  $r_0 = f(C)$ , функцию  $F(r_0)$  в соотношении (4.15) можно представить как некоторую функцию концентрации  $F'(C)$ , которая определяет влияние переноса на параметры градуировочного графика согласно (4.15), равного

$$\log I = \log A + \log Q + \log F'(C). \quad (4.17)$$

Для выяснения характера этого влияния были проведены расчеты полей концентрации атомов и излучения линии для различных содержаний элемента в электроде. Вычисления производились на машине БЭСМ-4 для условий спектрального анализа цинка в смесях угольного порошка и хлористого натрия. В качестве источника возбуждения спектра рассматривалась дуга постоянного тока (10 А,  $l = 0,5$  см). Выбор таких условий был обусловлен тем, что для них известны величины параметров возбуждения

Таблица 37

Изменение радиуса лунок, образованных единичным разрядом конденсатора, в зависимости от концентрации платины и золота в серебре

Платина		Золото	
C, %	$r_0$ , мм	C, %	$r_0$ , мм
0,08	$0,281 \pm 0,009$	0,12	$0,351 \pm 0,012$
0,33	$0,312 \pm 0,015$	0,37	$0,351 \pm 0,012$
2,82	$0,355 \pm 0,012$	1,12	$0,359 \pm 0,012$
9,3	$0,398 \pm 0,014$	0,35	$0,355 \pm 0,012$

и переноса, необходимые для расчетов. Зависимость  $r_0$  от  $C$  принималась в форме

$$r_0(C) = r_0(C_0) + \mu \log \frac{C}{C_0}, \quad (4.18)$$

удовлетворительно аппроксимирующей опытные данные.

На рис. 51 представлены поля концентрации атомов  $n(r, z)$  цинка и границы зоны возбуждения ( $r_*$ ) линии Zn 307,6 нм при двух различных содержаниях цинка в смеси. За величину  $r_*$  условно принят радиус, при котором  $i(r_*)/i(r_0) \leq 0,1$ . Как видно из рис. 51, по мере возрастания  $C$  при ( $\mu > 0$ ) все большая доля атомов оказывается за пределами зоны возбуждения, и коэффициент  $\gamma$  падает. Вычисления функции  $F'(C)$  показали, что эта функция хорошо аппроксимируется выражением

$$F'(C) = \alpha' C^{\beta'}, \quad (4.19)$$

где  $\beta' < 0$  при  $\mu > 0$  и  $\beta' > 0$ , когда  $\mu < 0$ .

В зависимости от характера процесса испарения и переноса возможны четыре основных типа градуировочных графиков:

1. Если имеет место "регулярный" режим испарения, когда

$$Q = \alpha C \quad (4.20)$$

и  $r_0$  не зависит от  $C$ , то из (4.17) следует, что наклон градуировочной кривой равен единице, и возможные влияния "третьих" элементов и физико-химических свойств паров проявляются только в параллельных смещениях кривых.

2. Вследствие особенностей термодинамических свойств расплавов, образующихся на поверхности электрода или в образце, и отклонения от закона Рауля скорость испарения  $Q$  может принять значения

$$Q = \alpha C^{\beta}. \quad (4.21)$$

Если  $r_0$  не зависит от  $C$  и  $F'(C) = \text{const}$ , получаем кривые с наклоном  $b = \beta$ .

3. Радиус эффективного источника  $r_0$  меняется с концентрацией, но имеет место регулярный режим испарения (4.21). Наклон кривой в этом случае составляет  $b = 1 + \beta$ .

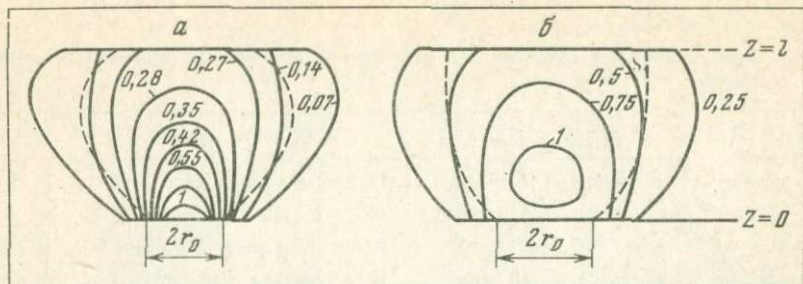


Рис. 51. Поле концентрации атомов цинка в Na-дуге (в отн. ед.) при различных  $C$   
 $a - 0,01\%$ ,  $r_0 = 0,1$  см;  $b - 0,3\%$ ,  $r_0 = 0,25$  см; пунктир — граница зоны возбуждения линии Zn 307,6 нм

4. Общий случай, когда процессы, протекающие на электроде, соответствуют условиям (4.19) и (4.21).

В табл. 38 представлены характеристики параметров графиков для этих основных случаев. Особенностью первых двух типов графиков является то, что с изменением концентрации элементов в пробе сохраняется подобие полей концентраций и градуировочные кривые будут иметь один и тот же наклон независимо от того, излучение каких участков зоны возбуждения используется для регистрации аналитического сигнала. Для 3 и 4 типов графиков, когда  $r_0$  представляет функцию  $C$ , параметры графиков будут зависеть от условий регистрации излучения. Если, например, изображение вертикально расположенного разряда проецируется на щель спектрографа, то для различных горизонтальных слоев градуировочный график будет

$$\log I_s = \log a(z) + b(z) \log C, \quad (4.22)$$

где  $I_s = 2 \int_0^{r_*} i(r, z) dr$ . На рис. 52, а представлены графики для рассматриваемого случая испарения цинка. Наблюдаемые изменения наклона кривых для различных слоев разряда являются следствием изменения осевого распределения атомов цинка  $N = 2 \int_0^{r_*} n(r, z) dr$  (рис. 52, б). На практике подобные зависимости наблюдались при анализе порошковых проб, испаряемых из угольного электрода.

Некоторые следствия из формул (4.14)–(4.17) были проверены при определениях платины и золота в серебре с помощью низковольтного импульсного разряда. Для Pt–Ag сплавов, когда радиус лунки зависит от содержания платины (см. табл. 37), относительное распределение интенсивности линии Pt 306,5 нм меняется с концентрацией Pt в сплаве и выполняется зависимость (4.22). Для Au–Ag сплавов при постоянном радиусе лунок эти эффекты не наблюдаются, несмотря на то что глубина и объем лунок, как и для Pt–Ag сплавов, меняются с концентрацией.

Таблица 38

Градуировочные графики при различных условиях испарения и переноса атомов

Тип	$Q(C)$	$r_0(C)$ и $F'(C)$	Уравнения кривой	$b$
1*	$Q = \alpha C$	$r_0 = \text{const}; F'(C) = \text{const}$	$\log I = \log A \alpha F' + \log C$	1
2	$Q = \alpha C^\beta$	$r_0 = \text{const}; F'(C) = \text{const}$	$\log I = \log A \alpha F' + \beta \log C$	$\beta$
3	$Q = \alpha C$	$r_0 = f(C); F'(C) = \alpha' C^{\beta'}$	$\log I = \log A \alpha \alpha' + (1 + \beta') \log C$	$1 + \beta'$
4	$Q = \alpha' C^{\beta'}$	$r_0 = f(C); F'(C) = \alpha' C^{\beta'}$	$\log I = \log A \alpha \alpha' + (\beta + \beta') \log C$	$\beta + \beta'$

Таблица 39

Расчет и измерения коэффициента использования паров  $\gamma_2$  (в %)

Диаметр сопла, см	$v$ , см/с	$\tau_4 \cdot 10^{-3}$ , с	$I_{\text{Hg}233,63}$ , нм	Расчет по формуле (4.23)	Опытное
0,04	660	2,09	99,0	89,0	88,0
0,09	475	2,44	105,0	80,0	80,0
0,14	370	2,75	108,0	73,5	74,0
0,20	296	3,15	99,0	63,0	59,5
0,30	197	3,90	89,0	50,0	47,0

Приведенные модели поля концентрации и градуировочных графиков требуют уточнения и развития. Но и в настоящей форме модели поля концентрации могут быть полезны для интерпретации формы градуировочных графиков.

Изменение доли используемых паров  $\gamma$  с  $r_0$  имеет простое объяснение. По мере уменьшения  $r_0$  происходит деформации поля концентрации. Изолинии поля вытягиваются вдоль оси  $oz$ , и происходит концентрирование атомов вблизи этой оси подобно тому, как это показано на рис. 51. Этот эффект связан с изменением струйности течения паров, с увеличением которой все большая часть атомов поступает в зону возбуждения спектра.

На поле концентрации  $n(r, z)$  аналогичное действие оказывает увеличение скорости  $v_0$  выхода паров из отверстия канала. Математическое и физическое моделирование и экспериментальное изучение влияния этой скорости на интенсивность спектральных линий проводились в работах [103, 22, 104]. Была получена полуэмпирическая формула для коэффициента  $\gamma$ :

$$\gamma = 1 - e^{kv_0}, \quad (4.23)$$

где  $v_0$  — скорость выхода паров и  $k$  — постоянная. По мере возрастания  $v_0$  коэффициент использования паров приближается к единице.

В [103, 104] использовался камерный электрод (испарительная камера), в который помещались легколетучие соединения некоторых элементов в смеси с угольным порошком или другой основой. Для оценки

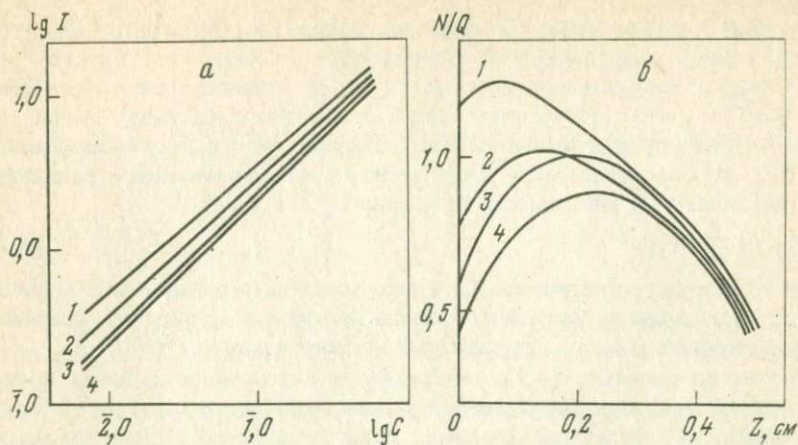


Рис. 52. Осевые распределения концентрации атомов цинка и градуировочные графики

Рассчитанные для различных сечений разряда  $Z$ , см: 1 - 0,1, 2 - 0,2, 3 - 0,3, 4 - 0,4; Zn 307,6 нм

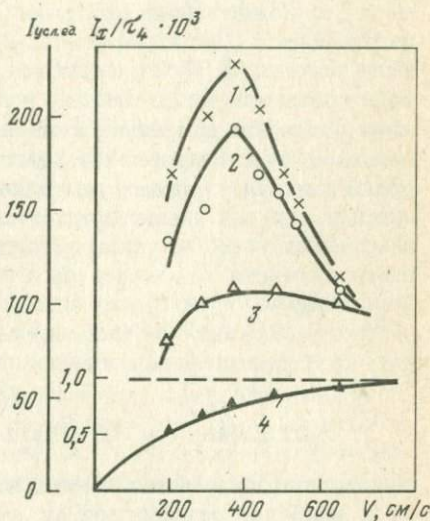


Рис. 53. Зависимость интенсивности линий от скорости поступления паров из сопла камеры в разряд

1 - As 228,2 нм, 2 - Sb 231,4 нм, 3 - Hg 253,6 нм; 4 - для линии ртути показано изменение  $I/\tau_4$

скорости выхода газа из отверстия сопла камеры использовалась скоростная киносъемка. Фотографировались выходящие из сопла угольные частицы, которые разогреваясь, давали треки, по длине которых и оценивалась скорость выходящих паров. Опыты проводились при различных диаметрах выходного сопла.

С увеличением площади сечения сопла  $S$  скорость выхода паров падала и ее изменения описывались эмпирической формулой

$$v_0 = a \log \frac{1}{S} - b. \quad (4.24)$$

В работе [104] параметры составляли  $a = 260$  см/с и  $b = 100$  см/с, площадь сопла  $S$  выражалась в см<sup>2</sup>. В этих же опытах с помощью вращающихся зондов проводилось определение среднего времени нахождения атомов

$\tau_4$  в зоне возбуждения спектров. Это время зависит как от диффузии атомов в зоне, так и от пролетного времени

$$\tau_4' = l/v,$$

где  $l$  — длина пути атомов в зоне,  $v$  — скорость их струйного движения.

Для атомов, вводимых в дуговой разряд с помощью струи паров,  $\tau_4$  уменьшается в зависимости от скорости

$$\tau_4 = \tau_{40} + C/v. \quad (4.25)$$

Спектр разряда регистрировался и находилась интегральная интенсивность линии при полном испарении одного и того же количества элемента, помещенного в камеру. Результаты измерений сведены в табл. 39.

Согласно формуле (4.1), интегральная интенсивность линии пропорциональна  $\gamma_2 \tau_4$ , и оптимальными условиями будут такие, при которых величина  $I$  достигает максимума. Если управлять переносом паров, т.е. уменьшать диаметр отверстия, через которое они выходят из камеры, то можно видеть возрастание интенсивности линий, обусловленное увеличением  $\gamma_2$ , но затем вследствие падения  $\tau_4$  величина сигнала, пройдя через максимум, будет снижаться. Этот эффект легко наблюдать, проводя соответствующие опыты с испарительной камерой. На рис. 53 показаны изменения интенсивностей линий элементов, атомизация которых происходила в испарительной камере. При сохранении всех остальных условий изменялся диаметр выходного отверстия и по формуле находилась скорость выхода паров. Следует отметить при этом, что если при таких измерениях известна также зависимость  $\tau_4$  от скорости (4.25), то изменение величины  $I/\tau_4$  может быть найдено. Эта величина меняется пропорционально  $\gamma_2$  и с возрастанием скорости будет стремиться к предельному значению, соответствующему  $\gamma_2$ . Таким образом можно найти коэффициент использования паров (табл. 39).

## ИНТЕНСИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Процессы возбуждения атомов и излучения спектральных линий относятся к наиболее разработанному разделу теории спектрального анализа. Наличие обширной литературы, посвященной этому разделу метода [92, 105], позволяет нам ограничиться только кратким обсуждением некоторых вопросов, связанных с измерением и расчетом величин самого аналитического сигнала.

Интенсивность спектральной линии, излучаемой источником света, определяется как мощность излучения линии, отнесенная к единице поверхности и единице телесного угла. При измерениях сигнала имеют дело с величиной, пропорциональной этой мощности, причем коэффициент пропорциональности зависит от условий и способа измерения. Практически мерой величины сигнала, как уже отмечалось, служит не интенсивность  $J$ , а интегральная величина

$$I = \int_0^t J dt,$$

т.е. энергия излучения за время регистрации  $t$ .

Наиболее распространен способ измерения, при котором для освещения щели спектрального прибора используется трехлинзовая система. Этим устраняется виньетирование и обеспечивается равномерное освещение щели всеми участками источника излучения. Изображение источника проектируется на коллиматор спектрального прибора, и измеряемая интенсивность линии определяется интегралом [92]

$$I_c(z) = \int_z^{z+\Delta z} \int_0^{r_*} \pi r i(r, z) dr dz, \quad (4.26)$$

где  $r_*$  — радиус зоны возбуждения линии,  $\Delta z$  — длина используемого участка разряда вдоль вертикальной оси и  $i(r, z)$  — плотность излучения линии.

В некоторых случаях применяют проектирование изображения источника света непосредственно на щель прибора, когда интенсивность измеряется интегралом

$$I_s = \int_z^{z+\Delta z} \int_0^{r_*} 2i(r_1 z) dr dz. \quad (4.27)$$

Для основных источников света, применяемых при спектральном анализе электрических дуг и плазматронов при давлении в плазме, близком к атмосферному, предполагается наличие в зоне возбуждения локального термического равновесия (ЛТР), и расчет плотности излучения в формулах (4.26) и (4.27) производят по соотношению

$$i = \frac{1}{4\pi} A_{kj} h \nu_{kj} \cdot \frac{g_k}{z} n \exp(-E_k/kT). \quad (4.28)$$

В (4.28) использованы общепринятые обозначения:  $A_{kj}$  — вероятность перехода,  $h$  — постоянная Планка,  $\nu_{kj}$  — частота перехода,  $g_k$  — статистический вес уровня,  $z$  — сумма по состояниям,  $n$  — концентрация атомов элемента,  $k$  и  $T$  соответственно постоянная Больцмана и температура плазмы.

Плотности излучения вычисляют с помощью формул (4.26) и (4.27), применяя преобразование Абеля [92]. Задача усложняется вследствие реабсорбции линии, но в практике спектрального анализа этим явлением во многих случаях можно пренебречь, если содержание определяемого элемента мало (меньше 0,1%). В формуле (4.28) нужно учитывать ионизацию атомов и возможность связывания их в молекулы. В условиях ЛТР степень ионизации атомов оценивают с помощью формулы Саха

$$x/(1-x) = 2 \frac{Z_i}{Z_a} \cdot \frac{(2\pi m_e kT^{3/2})}{n^3 n_e} \exp(-E_i/kT), \quad (4.29)$$

где  $m_e$  — масса электрона,  $n_e$  — концентрация электронов,  $E_i$  — энергия ионизации атома,  $Z_i$  и  $Z_a$  — суммы по состояниям иона и атома соответственно.

Если степень ионизации определена в формуле (4.29), то для атомных линий подставляют

$$n_a = n_a(I - x),$$

для ионных

$$n_i = n_a x.$$

Для подобного рода расчетов необходимы оценка температуры плазмы и концентрации или парциального давления электронов. Их обычно получают спектроскопическими способами по соотношению интенсивностей спектральных линий. Примером могут служить расчеты, приводимые в главе 3 по формулам (3.18)–(3.20).

При сравнительно высоких температурах в плазме источника возбуждения спектра молекулярные связи разрушаются и происходит атомизация паров. Однако некоторые элементы, образующие достаточно стабильные двухатомные молекулы с кислородом и галогенами, могут все же присутствовать в плазме в связанном состоянии. Поэтому в практике эмиссионного спектрального анализа нужно учитывать возможность существования в плазме следующих двухатомных молекул [92]: AsO, BO, BaBr, BaCl, BaF, BaO, BeF, BeO, BiCl, BiO, CaCl, CaF, CeO, CrO, CuO, FeO, GeO, HfO, InO, LaO, MgCl, MgF, MgO, MnO, NiO, PO, PbO, PrO, SO, SbO, ScO, SrCl, SrF, SrO, TaO, TiO, VO, WO, YO, ZrO.

Наличие молекул в плазме устанавливают по появлению полос в спектре источника света. Полосы некоторых молекул (CaF, SrF, CaCl, ZaO) в некоторых методиках используются как аналитический сигнал. Молекулярные полосы AlO в области спектра 437–542 нм, SiO 241–292 нм, CaO 547–556 нм часто дают помехи при спектральном анализе.

Если элемент образует в плазме стабильную молекулу, концентрация свободных атомов уменьшается и спектральная линия ослабляется. Концентрация свободных атомов определяется степенью диссоциации молекул  $\eta n_a = \eta n$ , где  $n$  – общая концентрация атомов элемента.

Степень диссоциации молекулы рассчитывается тем же способом, что и степень ионизации. Она зависит от константы диссоциации молекулы  $K(T)$  и концентрации  $n_2$  атомов элемента, образующих молекулу с определяемым элементом:

$$\frac{\eta}{1 - \eta} = K(T)/n_2 = \frac{1,88 \cdot 10^{20}}{n_2} \frac{Z_1 Z_2}{Z_3} \left( \frac{M_1 M_2}{M_3} \right)^{3/2} \cdot T^{3/2} \cdot 10^{-\frac{5040}{T} E_d}, \quad (4.30)$$

где  $M_1, M_2, M_3$  – молекулярные веса,  $Z_1, Z_2, Z_3$  – суммы по состояниям и  $E_d$  – энергия диссоциации. Снижение температуры плазмы приводит к увеличению числа связанных атомов и для некоторых молекул с большой энергией диссоциации  $\eta$  степень диссоциации молекул становится малой. Так, расчеты показывают [92], что концентрация свободных атомов бора вследствие образования молекул BO уменьшается с  $n_a = 0,077 n$  до  $n_a = 0,072 n$  при уменьшении температуры от 6000 до 5000° К. Поскольку все же для большинства элементов в обычных источниках света  $\eta$  близка к 1, учет  $\eta$  производится только в отдельных случаях. Когда оба процесса – образование молекул и ионизации атомов –

протекают одновременно, концентрация свободных нейтральных атомов равна

$$n_a = \frac{\eta(1-x)}{1-x(1-\eta)} n.$$

Как видно из выражений (4.28)–(4.29), плотность излучения зависит от температуры  $T$ , электронной концентрации  $N$  плазмы и концентрации частиц  $n$  определяемого элемента в зоне возбуждения. Все эти величины в неоднородной плазме имеют определенное пространственное распределение, которое при наличии осевой симметрии зависит от двух координат: расстояния  $z$  от источника атомов по оси дуги и расстояния  $r$  вдоль радиуса от оси разряда. Тогда температурное поле  $T(r, z)$ , электронная плотность  $N_e(r, z)$  плазмы и поле концентрации  $n(r, z)$  исследуемого элемента полностью определяют по (4.28) конфигурацию поля излучения  $i(r, z)$  и она равна для атомов

$$\begin{aligned} i(r, z) &= \text{const } n(r, z) [1 - x(r, z)] \exp[-E_k/kT(r, z)] = \\ &= \text{const } n(r, z) \varphi(r, z). \end{aligned} \quad (4.31)$$

В выражении (4.31) поле излучения  $i(r, z)$  представлено в виде произведения двух функций: поля концентрации атомов  $n(r, z)$  (определяемого процессами переноса и зависящего, как будет показано ниже, от параметров  $T$ ,  $N_e$  и напряженности поля  $E$  плазмы) и так называемой функции возбуждения  $\varphi(r, z) = [1 - x(r, z)] \exp[-E_k/kT(r, z)]$  (зависящей от  $T$  и  $N_e$ ).

При грубой оценке влияния параметров  $T$  и  $N_e$  на интенсивность линии в первом приближении можно пренебречь неоднородностью плазмы, полагая  $T$  и  $N_e$  постоянными величинами, не зависящими от координат. Для определенности параметры плазмы можно взять равными так называемым эффективным значениям  $\hat{T}$  и  $\hat{N}_e$ . Понятие об эффективных параметрах было введено Боумансом [92] для отображения параметров, найденных по интегральным интенсивностям линий и характеризующих температуру и плотность электронов в зоне излучения этих линий. Очевидно, что параметры  $\hat{T}$  и  $\hat{N}_e$  в общем случае могут быть различны для линий элементов с различными свойствами. Для того чтобы эффективные значения параметров разряда, измеренные по линиям одних элементов, можно было использовать для расчета интенсивности линий других элементов, в [92] введено понятие об эффективном радиусе  $\hat{R}$ . Это радиус такого однородного цилиндрического источника с параметрами  $\hat{T}$  и  $\hat{N}_e$ , который дает такую же интегральную интенсивность  $\hat{I}_s$  и  $\hat{I}_c$ , что и реальный неоднородный источник, т.е.  $\hat{I}_s = I_s$  и  $\hat{I}_c = I_c$ . Согласно этому условию, в работе [92] с помощью некоторых функций, аппроксимирующих зависимость  $T(r)$  и  $N_e(r)$ , были рассчитаны эффективные радиусы линий с различными значениями энергий  $E_t$  и  $E_R$  для случаев, когда источник проектируется на щель спектрографа ( $\hat{R}_s$ ) и на коллиматор ( $\hat{R}_c$ ). Расчеты показали, что радиусы  $\hat{R}$  для линий различных элементов довольно близки, за исключением линий с низкими энергиями  $E_k$ . Зная

параметры  $\hat{T}$ ,  $\hat{N}_e$ , интенсивность линии можно оценить по простому соотношению

$$\hat{I}_s = \text{const } n (1 - \hat{x}) \exp(-E_R/k\hat{T})\hat{R}_s, \quad (4.32)$$

$$\hat{I}_c = \text{const } n (1 - \hat{x}) \exp(-E_R/k\hat{T})\hat{R}_c. \quad (4.33)$$

Здесь концентрация  $n$  представляет собой некоторую среднюю концентрацию атомов в зоне излучения линии. Для связи ее со скоростью испарения элемента  $Q$  можно использовать приближенные соотношения  $n = Q\tau_4$ .

Подобная оценка интенсивности пригодна для приближенного выбора оптимальных значений параметров  $T$  и  $N_e$ , однако она не способна выявить особенности излучения линий определяемого элемента, например распределения интенсивности излучения в межэлектродном промежутке, что часто бывает важно при спектральном анализе. В этом случае необходимо более подробное моделирование полей концентрации  $n(r, z)$  и излучения  $i(r, z)$ , позволяющие оценить потери вещества в разрядном промежутке, т.е. долю частиц вещества, оказавшуюся вне зоны возбуждения.

Радиальное распределение температуры  $T(r)$  хорошо описывается с помощью формулы

$$T(r) = T_0(1 - r^2/2R^2), \quad (4.34)$$

где  $T_0$  — температура на оси разряда;  $R$  — радиус разряда, соответствующий температуре  $T_0/2$ . Эта формула была получена [106] путем приближенного решения уравнения баланса энергии (уравнение Эленбааса—Геллера) и проверена для плазмы различного состава при различной силе тока. Как показали сравнения с известными экспериментальными и теоретическими распределениями  $T(r)$ , погрешности формулы (4.34) в среднем составляют 1–3%.

Радиальные распределения электронной плотности рассчитываем по более сложной схеме с помощью приближенного соотношения для  $N_e(T)$  [107] и формулы (4.34) для  $T(r)$

$$N_e(T) = P_e/kT = \sqrt{P_{e1}^2 + P_{e2}^2}/kT, \quad (4.35)$$

где  $P_{e2}$  — парциальное давление электронов, которое имело бы место при отсутствии ионизации основных компонент воздуха,  $P_{e1}$  — парциальное давление электронов в воздухе без примеси. Величину  $P_{e1}$  на основании данных [108] можно рассчитывать по соотношению

$$\log P_{e1} = 9 \log T - 31,8, \quad (4.36)$$

которое в области температур 3000–7000°K дает отклонение от табличных значений не более  $\Delta \log P_{e1} = \pm 0,2$ .

Способ расчета значений  $P_{e2}$  подробно изложен в работе [95]

$$P_{e2} = \sqrt{K_\sigma^2/4 + K_\sigma n_\sigma KT} - K_\sigma/2. \quad (4.37)$$

Здесь  $K_\sigma$  — константа равновесия реакции ионизации элемента-буфера, равная

$$K_\sigma = 2 \frac{Z_i}{Z_a} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n^3} kT \exp(-E_i/kT). \quad (4.38)$$

Входящая в (4.37) величина концентрации  $n_\sigma$  частиц элемента-буфера в плазме оценивается с помощью приближенного соотношения

$$n_\sigma = \sqrt{N_{e0}^2 - gT_0^{16}} \cdot [1 + (kT_0 \sqrt{N_{e0}^2 - gT_0^{16}}/K_\sigma(0))] \quad (4.39)$$

( $g = 1,35 \cdot 10^{-32}$  град $^{-16}$  · см $^{-6}$ ,  $K_\sigma(0) = K_\sigma$  при  $z = 0$ ), полученного в предположении, что элемент-буфер распределен равномерно по радиусу дуги. Это условие выполняется в различной степени: например, в Na-дуге частицы натрия имеют более пологое распределение в светящейся зоне, чем элемент-примесь медь. В работе [109] также показано, что с увеличением содержания элемента в электроде кривые радиального распределения частиц в плазме становятся более пологими. Если концентрация легкоионизируемого элемента-буфера достаточно высока (более 0,5%), то ионизацию компонент воздуха можно не учитывать. Тогда концентрация  $n_\sigma$  рассчитывается по более простой формуле

$$n_\sigma = N_{e0} [1 + kT_0 N_{e0}/K_\sigma(0)]. \quad (4.40)$$

Таким образом, для расчета радиальных распределений  $T(r)$  и  $N_e(r)$  необходимы значения параметров плазмы  $T_0$ ,  $N_{e0}$  и  $R$ . Если распределения этих параметров по оси известны, то можно найти полностью поля температур  $T(r, z)$  и электронной плотности  $N_e(r, z)$  в межэлектродном промежутке.

Полный расчет распределения величины аналитического сигнала и распределения излучения спектральной линии представляет сложную задачу. Он основан на нахождении полей плотности излучения.

Это требует моделирования полей концентрации и пространственного распределения температуры и электронной концентрации в плазме. Более детальные расчеты такого рода описаны в [27]. Несмотря на упрощенный характер и допущения, принимаемые при моделировании, получаемые результаты позволяют качественно, а иногда и количественно интерпретировать многие эффекты, играющие важную роль в спектральном анализе. Моделирование может служить эффективным средством при оптимизации таких распространенных приемов, как буферирование проб, использование носителей, струйного течения паров и т.п. Часто эти приемы реализуются путем введения в аналитическую навеску некоторых элементов или их соединений. К применяемым добавкам относятся различные буферы и носители. К буферам обычно относят соединения легкоионизируемых элементов, вводимых в пробу в высокой концентрации и служащих в основном для стабилизации условий возбуждения в источнике света. Одновременно буфер оказывает влияние на перенос паров и распределение атомов в зоне возбуждения (табл. 40).

## Основные параметры дугового разряда и переноса элемента-примеси

С буфера, %	Элемент-буфер	$T_0$ , К	$N_{e_{O_2}} \cdot 10^{-5}$ , см	$R$ , см	$E$ , В/см	$E_0$ , В/см	$D$ , см <sup>2</sup> /с
1,0	К	4800	10,0	0,55	9,0	27	14
	Na	5300	8,1	0,55	11,0	36	16
	Ca	5600	7,5	0,55	11,5	39	18
	Mg	6000	3,7	0,60	14,5	55	20
0,1	К	5200	1,4	0,60	12,0	41	16
	Na	5600	1,3	0,60	14,0	47	18
	Ca	5800	1,2	0,60	15,0	58	19
	Mg	6200	1,0	0,65	19,0	83	21
0,0		6600	0,45	0,65	25,00	125	23

$\bar{n}$  — средняя концентрация атомов (в отн. ед.)

Типичные носители, например  $Ga_2O_3$ ,  $AgCl$ , добавляются в небольших количествах и оказывают положительное воздействие, главным образом на перенос атомов в зоне возбуждения.

Моделирование описывает также эффект возрастания интенсивности линии вблизи катодного электрода дуги постоянного тока, которое иногда используется при спектральном анализе. Оно связано с увеличением степени ионизации и напряженности электрического поля, что приводит к увеличению отношения  $v/D$ . Расчет показывает, что при таких условиях возрастает роль верхнего катодного электрода. Концентрация атомов у катода при таких скоростях переноса увеличивается в десятки раз по сравнению с концентрацией атомов центральных частей дугового промежутка, что приводит к интенсивному излучению атомных и ионных линий в прикатодном слое дуги.

Улучшение правильности результатов измерения состава является важной задачей в теории и практике спектрального анализа. Эта задача решается путем тщательного изучения отдельных процессов, протекающих в аналитическом устройстве. Во время образования выходного сигнала проявляется действие многих побочных факторов, и прежде всего перекрестных помех — взаимного влияния отдельных компонентов аналитической навески. Подобные эффекты рассматривались применительно к отдельным звеньям структурной схемы образования аналитического сигнала — нагреванию, испарению пробы, переносу атомов. Существенное значение эти эффекты имеют и в самой зоне возбуждения спектральной линии. Необходимы приемы более общей оценки всей совокупности взаимных влияний различных элементов, входящих в состав пробы, и относительной их величины для процессов, лежащих в основе метода. Такой подход к изучению аналитического сигнала развивался в ряде работ, например в [110, 111].

$E_i = 4,0 \text{ эВ}$				$E_i = 6,0 \text{ эВ}$				$E_i = 9,0 \text{ эВ}$			
$v_0$ , см/с	$v_{ст}$ , см/с	$v_1$ , см/с	$\bar{n}_*$	$v_0$ , см/с	$v_{ст}$ , см/с	$v_1$ , см/с	$\bar{n}$	$v_0$ , см/с	$v_{ст}$ , см/с	$v_1$ , см/с	$\bar{n}$
1100	400	200	1,00	550	150	70	1,00	400	150	80	1,00
1550	500	240	0,83	750	250	120	0,78	400	150	80	0,93
1800	550	280	0,71	1100	360	160	0,57	400	150	80	0,87
2550	700	0	0,48	2200	600	0	0,29	450	150	0	0,80
1850	550	0	0,74	1400	450	0	0,45	400	150	0	1,00
2150	650	0	0,70	1900	600	0	0,35	400	150	0	0,93
2600	700	0	0,65	2350	650	0	0,33	550	150	0	0,92
3650	900	—	0,46	3600	850	—	0,28	700	200	—	0,90
5450	1150	—	0,39	5450	1150	—	0,15	2500	550	—	0,60

За меру помех или влияний компонентов пробы на величину сигнала принимается отношение

$$f = \frac{I}{I_0}, \quad (4.41)$$

где  $I_0$  — величина сигнала или энергия излучения спектральной линии определяемого элемента для исходной, стандартной пробы, например угольного порошка, в который элемент добавляется в определенной форме.  $I$  — величина сигнала для исследуемой пробы, содержащей какую-либо компоненту.

В обоих случаях количество элемента в аналитической навеске одинаково и время регистрации сигнала контролируется. При помещении пробы в канал дугового электрода время регистрации соответствует времени полного испарения элемента. Измерения  $f$  производились для различных концентраций элемента и влияющей примеси, и результаты представлены графиками и таблицами (рис. 54 и 55). В табл. 41 приведены данные, характеризующие влияние кварца на интенсивность линии ниобия.

Измерения, проведенные с различными элементами, показали, что при способе спектрального анализа эффект влияния состава на определяемый элемент подчиняется следующим закономерностям:

1. Изменение интенсивности линии определяемого элемента зависит от содержания примеси в пробе. С увеличением концентрации примеси  $f$  непрерывно изменяется — возрастает, убывает или проходит через максимум — в зависимости от свойств элемента и линии. Во многих случаях и та же примесь при малой концентрации усиливает линию, а при большой — ослабляет. На рис. 54 показано изменение  $f$  для линий некоторых элементов при увеличении содержания в пробах окиси кальция.

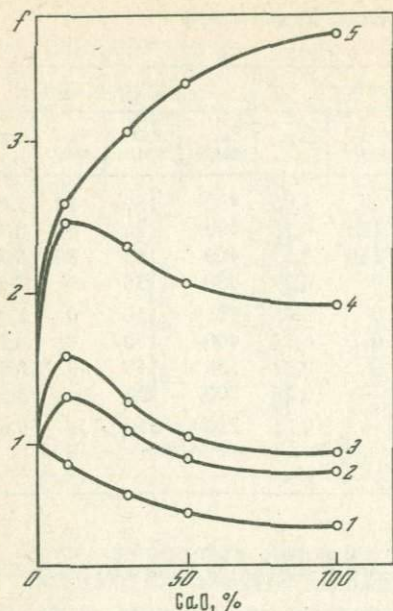


Рис. 54. Влияние для линий элементов-примесей при увеличении содержания CaO в пробах

1 — Be 265,0 нм (0,1%); 2 — Co 288,6 нм (0,8%); 3 — Zn 303,6 нм (0,8%); 4 — Sn 283,9 нм (0,1%); 5 — Li 274,1 нм (0,62%)

2. Величина эффекта зависит и от концентрации определяемого элемента, причем, как правило, убывает с увеличением содержания элемента. На рис. 55 приведены графики изменения  $f$  для линий Nb 295,0 нм и Li 274,1 нм при различных концентрациях Nb и Li в смесях угольного порошка с окисью титана и кальция.

3. Эффект влияния различен для линий элемента и с разным потенциалом возбуждения.

При интерпретации результатов используют общее выражение для величины сигнала

$$I = A \Gamma \tau m (1 - x) e^{-E/kT},$$

где  $A$  — постоянная,  $\Gamma$  — общий коэффициент использования атомов элемента, содержащихся в аналитической навеске,  $\tau$ ,  $x$  и  $T$  — соответственно некоторые средние эффективные величины, характеризующие перенос атомов в зоне возбуждения спектра, их ионизацию и температуру плазмы.

Вместе с (4.41) формула позволяет получить соотношение

$$\log f = \log (I/I_0) = \log (\Gamma/\Gamma_0) + \log (\tau/\tau_0) + \log [(1 - x)/(1 - x_0)] + 0,434 \frac{E}{k} [1/T_0 - 1/T]. \quad (4.42)$$

Отдельные слагаемые в правой части (4.42) описывают влияние состава, проявляющееся в отдельных процессах, и их величину можно оценить, измеряя  $\tau$ ,  $x$  и  $T$ . Детальные исследования такого рода были проведены для дуги постоянного тока ранее в работе [111]. На рис. 56 показано сравнительное влияние различных факторов на интенсивность линии железа при добавлении в пробы NaCl.

Параметр  $f$ , определяемый формулами (4.41) и (4.42), можно использовать для объяснения наблюдаемых изменений градуировочных графиков [110]. Когда применяется внутренний стандарт и график построен с помощью стандартных проб, не содержащих влияющей компоненты, он имеет форму

$$\log R_0 = \log (I_{0x}/I_{0c}) = a + b \log C, \quad (4.43)$$

где  $I_{0x}$  и  $I_{0c}$  — интегральные интенсивности линий определяемого эле-

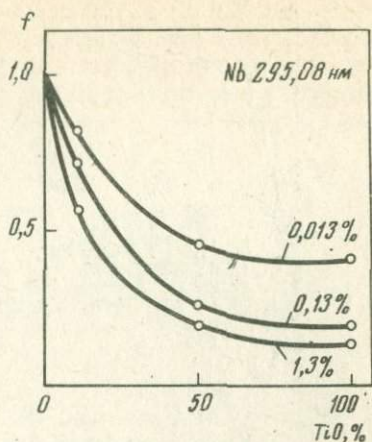
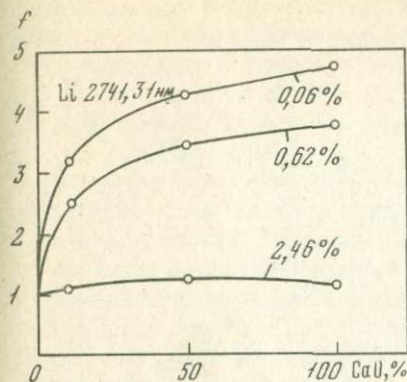


Рис. 55. Влияние TiO и CaO на интенсивность линий Nb 295,08 нм и Li 274,1 нм при различных содержаниях ниобия и лития в пробе

мента и элемента сравнения. При наличии в пробах влияющей компоненты интенсивности линий меняются и согласно (4.41)

$$I_x = I_{0x} f_x \quad \text{и} \quad I_c = I_{0c} f_c.$$

Соответственно для таких проб

$$\log R = \log (I_x/I_c) = a + b \log C_x + \log (f_x/f_c). \quad (4.44)$$

Если вариации состава в одинаковой степени сказываются на обеих линиях и  $f_x = f_c$ , то форма графика сохраняется. Если влияющие компоненты по разному изменяют интенсивности линии, но эффект влияния не зависит от концентрации определяемого элемента и  $f_x/f_c = d = \text{const}$ , то кривая испытывает параллельное смещение

$$\log (I_x/I_c) = a + b \log C_x + \log d = \log a' + b \log C_x.$$

А поскольку, как правило, величина  $f_x$  зависит от концентрации элемента  $C_x$  и содержание элемента сравнения не меняется, то  $f_x/f_c = \varphi(C)$  и изменение кривой имеет сложный характер и ее смещение на графике сопровождается уменьшением или увеличением наклона.

Таблица 41

Влияние кварца на интенсивность линии ниобия 295,0 нм

Nb, %	Угольный порошок; $I_0$	10% SiO <sub>2</sub>		50% SiO <sub>2</sub>		100% SiO <sub>2</sub>	
		$I$	$f$	$I$	$f$	$I$	$f$
0,013	12,3	14,2	1,15	13	1,06	8,5	0,69
0,13	136	149	1,10	102	0,75	81,5	0,61
1,33	2081	2118	1,01	832	0,40	884	0,42

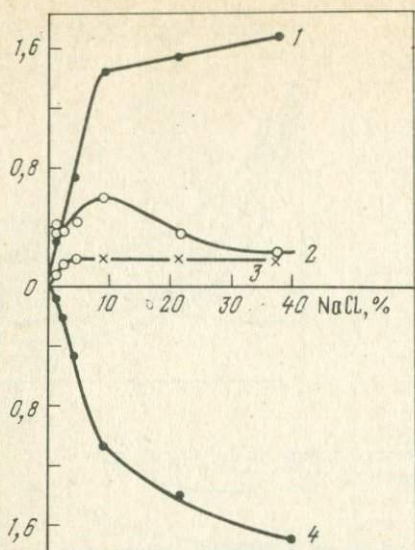


Рис. 56. Сравнительное влияние различных факторов на интенсивность линии Fe 273,5 нм

1 -  $\log \frac{\tau}{\tau_0}$ ; 2 -  $\log \frac{I}{I_0}$ ; 3 - фактор ионизации; 4 - влияние изменения температуры

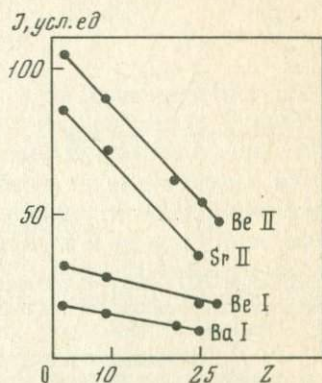


Рис. 57. Ослабление линий элементов примесей с возрастанием суммы по состояниям  $Z$  атомов влияющей примеси

Если  $\varphi(C)$  аппроксимировать формулой [110]:

$$\log \varphi(C) = \log \alpha \pm \beta \log C_x,$$

то уравнение кривой принимает форму

$$\log R = \log (I_x/I_c) = \log (\alpha a) + (b \pm \beta) \log C_x. \quad (4.45)$$

Эффективность такого способа изучения градуировочных графиков показана в [27, 110].

В различных источниках возбуждения спектра соотношение слагаемых в формуле (4.42) меняется. В [112] влияние химического состава проб на сигнал изучалось при введении растворов в плазменную струю дугового плазматрона. Было установлено, что состав раствора практически не влияет на температуру струи и последнее слагаемое в (4.42) мало по сравнению с другими. Бестоковая плазменная струя по своим свойствам близка к химическому пламени. В ней нет выделения джоулева тепла, и температура плазмы не связана непосредственно с ее электропроводностью и химическим составом. По данным [112], эффект влияния состава в этом случае обусловлен действием, которое производят компоненты раствора на радиальное электрическое поле и амплитудную диффузию. За счет этого фактора происходят вариации среднего времени нахождения атомов и ионов в зоне возбуждения спектра.

В низкотемпературных источниках света, и прежде всего в пламени, основными факторами, определяющими величину сигнала, во многих случаях служат химические процессы и связывание атомов элемента в молекулы. В таких случаях для учета влияния состава требуется расчет степени диссоциации  $\eta$ , и формула (4.42) требует дополнения.

Некоторые помехи, зависящие от состава проб, нельзя интерпретировать, используя обычные соотношения, применяемые для расчета интенсивности линии. Формула (4.42) в этих случаях также не дает требуемых результатов. Типичным примером служит ослабление линий элементов-примесей при анализе проб, содержащих большое количество железа. Изучение этого эффекта [113] приводит к выводу, что причиной его появления являются, по-видимому, отклонения от ЛТР в плазме источника возбуждения спектра. Этот эффект имеет общий характер и обнаруживается, если в пробах присутствуют высокие концентрации (более 10%) элементов с большим значением суммы по состояниям

$$z = \sum g_i e^{-E_k/kT}.$$

Была найдена корреляция между ослаблением сигнала и  $z$  влияющей компоненты (рис. 57). Причем коэффициент регрессии зависит от энергии возбуждения линии определяемого элемента — чем выше энергия  $E_k$  возбуждения линии, тем в большей мере сказывается такое влияние. Возможное объяснение эффекта заключается в энергетическом обеднении плазмы — уменьшении числа электронов в плазме, обладающих энергией, большей  $E_k$ . Присутствие в плазме атомов со сложной системой энергетических уровней и высоким значением  $E$  приводит к возрастанию потерь энергии электронами при неупругих соударениях. Вследствие этого происходят отклонения функции распределения электронов по скоростям от максвелловской функции. Такие отклонения особенно существенны в области высоких значений энергий, необходимых для возбуждения линий с большими  $E_k$  и для ионизации атомов. Подобные отклонения известны для плазмы низкого давления [114–116], когда спад функции распределения для электронов становится круче максвелловского. Для плазмы высокого давления соответствующих вычислений и измерений не проводилось, но имеются косвенные доказательства нарушения ЛТР при введении в обычный дуговой разряд паров некоторых элементов [117, 118].

1. Руководство по аналитической химии. М.: Мир, 1975. 462 с.
2. *Зайдель А.Н.* Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 324 с.
3. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
4. *Доерфель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 222 с.
5. *Яноши Л.* Теория и практика обработки результатов измерений. М.: Мир, 1968. 462 с.
6. Спектральный анализ чистых веществ. Л.: Химия, 1971. 415 с.
7. *Kaiser H.* Quantitation in elemental analysis. — *Anal. Chem.*, 1970, 42, N 4, p. 24A—41A.
8. *Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д., Малых В.Д.* Влияние длины разрядного промежутка и силы тока дуги на чувствительность определения элементов при спектральном анализе. — *Журн. прикл. спектр.*, 1969, 10, № 3, с. 393—399.
9. Автоматизация производства и промышленности электроника. — В кн.: БСЭ, т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1964. 488 с.
10. *Райхбаум Я.Д., Сомина Л.А., Костюкова Е.С.* Способ повышения точности спектрального анализа порошковых проб, дуваемых в дуговой разряд. — *Журн. прикл. спектр.*, 1976, 25, № 2, с. 204—209.
11. *Malissa H., Reudl J.* Information theory in analytical chemistry. — *Talanta*, 1975, 22, N 7, p. 597—600.
12. *Hagenah W., Laqua K.* Über die Verbesserte Ausnutzung des Information-sinhaltes. — *Coll. Spectr. Intern.*, 1973, N 2, p. 608—618.
13. *Милсум Д.* Анализ биологических систем управления. М.: Мир, 1966. 501 с.
14. *Курицкий Б.Я.* Математические методы в биологии. Л.: Наука, 1969. 292 с.
15. *Скудаев Ю.Д., Шипицын С.А., Морозов В.Н.* Опыт применения графитовой лодочки для атомно-абсорбционного анализа. — *Журн. прикл. спектр.*, 1976, 25, № 3, с. 771—777.
16. *Серебrenников А.М.* Гармонический анализ. М.: Гостехиздат, 1956. 521 с.
17. *Magrab E., Blomquist D.* The Measurement of Time-Varying Phenomena. N.Y.: Wiley-Interscience, 1971. 347 p.
18. *Симонова В.И., Райхбаум Я.Д., Дроков В.Г.* К теории спектрального анализа аэрозолей, дуваемых в плазму. — *Журн. прикл. спектр.*, 1974, 21, № 5, с. 787—793.
19. *Dulaney G.* Computerized signal processing. — *Anal. Chem.*, 1975, 47, N 1, p. 24A—31A.
20. *Layman L., Hieftje G.* New computer-controlled microwave spectrometer. — *Anal. Chem.*, 1975, 47, N 2, p. 194—202.
21. *Налимов В.В.* Теория эксперимента. М.: Наука, 1971. 207 с.
22. *Костюкова Е.С.* Исследование струйного движения паров в электрической дуге и влияния его на интенсивность линий при спектральном анализе: Канд. дис. Иркутск, 1966. 156 с.
23. *Дёч Г.* Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М.: Наука, 1972. 288 с.
24. *Русанов А.К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1971. 360 с.
25. *Раховский В.Н.* Физические основы коммутации электрического тока в вакууме. М.: Наука, 1970. 536 с.
26. *Decker R.J.* Electrode temperatures of a d.c. arc used in spectrographic ana-

- lysis. — Spectr. Acta, 1971, 23, N 3, p. 137 — 144.
27. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии. Я.Д. Райхбаум, Е.С. Костюкова, А.И. Кузнецова и др./Новосибирск: Наука, 1976. 279 с.
  28. Золотых Б.Н. Физические основы электроискровой обработки металлов. М.: Гостехиздат, 1953. 153 с.
  29. Филимонов Л.Н. К вопросу о связи состава пробы и излучающего облака. — В кн.: Физический сборник, т. 2. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1958, с. 265—276.
  30. Макулов Н.А. Исследование связи между составом пробы и составом излучающего облака. — В кн.: Физический сборник, т. 2, Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1958, с. 276—285.
  31. Райхбаум Я.Д., Лосева А.Ф., Альмухамедов А.И. и др. Исследование термодинамических свойств расплавов методами оптического спектрального анализа. — Докл. АН СССР, 1976, 226, № 3, с. 637—639.
  32. Bentwich M., Landau U., Sideman S. Direct contact heat transfer with change of phase. — Int. J. Heat Mass. Transfer, 1970, 13, p. 945—956.
  33. Райхбаум Я.Д. О кинетике парообразования вещества в электрической дуге. — Изв. АН СССР. Сер. физ. 1955, 19, № 1, с. 70—72.
  34. Райхбаум Я.Д., Малых В.Д. Спектроскопический способ изучения диффузии атомов в электрической дуге. — Оптика и спектр, 1969, 9, № 4, с. 425—427.
  35. Малых В.Д., Серд М.А. Измерение времени пребывания атомов в источнике света при спектральном анализе. — Оптика и спектр, 1964, 16, № 2, с. 368—369.
  36. Райхбаум Я.Д., Лосева А.Ф., Лужнова М.А. Способ представления кривых испарения при спектральном анализе. — Журн. прикл. спектр., 1971, 14, № 4, с. 571—574.
  37. Черненко А.И. Изучение процессов парообразования вещества в электрической дуге. — Изв. вузов. Физика, 1958, № 1, с. 140—146.
  38. Лужнова М.А., Райхбаум Я.Д. Кинетика испарения частиц металлов в дуговой плазме. — Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 2, с. 313—317.
  39. Райхбаум Я.Д., Лужнова М.А., Хайдукова Л.И. Спектроскопическое изучение испарения частиц в дуговой плазме. — Журн. прикл. спектр., 1968, 7, № 4, с. 550—554.
  40. Лосева А.Ф. Исследование кинетики парообразования вещества методами оптической спектроскопии: Канд. дис. Иркутск, 1973. 133 с.
  41. Жуковицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Metallurgia, 1976. 543 с.
  42. Sturgeon R.E., Chakralarti C.L., Langford C.H. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. — Anal. Chem., 1976, 48, N 12, p. 1792—1807.
  43. Paveri-Fontana S., Tessari G., Torsi G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. — Anal. Chem., 1974, 46, N 8, p. 1032—1038.
  44. Torsi G., Tessari G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry. — Anal. Chem., 1975, 47, N 6, p. 839—849.
  45. Fuller C.W. A kinetic theory of atomization for non-flame atomic-absorption spectrometry. — Analyst, 1974, 99, p. 739—744.
  46. Чермак И., Петерка В., Заворка И. Динамика регулируемых систем в теплоэнергетике и химии. М.: Мир, 1972. 623 с.
  47. Maessen F., Boumans P. Critical examination of the borate fusion technique for spectrochemical analysis. — Spectr. Acta, 1968, 23В, p. 739—749.
  48. Огнева Э.Я., Райхбаум Я.Д., Огнев В.Р. Об одной интерпретации формулы Ломакина—Шейбе. — Журн. прикл. спектр., 1972, 17, № 6, с. 962—966.
  49. Jost W. Diffusion in solids, liquids and gases. N.Y.: Academic Press, 1952. 563 p.
  50. Райхбаум Я.Д., Соломина Л.А., Костюкова Е.С. О переносе атомов в канале угольного электрода. — Журн. прикл. спектр., 1977, 26, № 2, с. 195—200.
  51. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
  52. Райхбаум Я.Д., Попов К.Ф., Кузнецова А.И. Способ корректировки результатов спектрального анализа. — Журн. прикл. спектр., 1974, 20, № 4, с. 703—706.

53. Смирнов Н.В., Дукин-Барковский И.В. Курс теории вероятности и математической статистики. М.: Наука, 1969. 511 с.
54. Houtk G., Strasheim A. The use of scatter diagrams in emission. — Appl. Spectr., 1960, 14, N 3, p. 64—72.
55. Гринзайд Е.Л., Надежина Л.С. Использование корреляции при определении химического состава спектральными методами. — Журн. прикл. спектр., 1972, 17, № 4, с. 571—576.
56. Maessen F., Elgersma I., Boumans P. A systematic and rigorous statistical approach for establishing the accuracy of analytical results. — Spectr. Acta, 1976, 31B, N 4, p. 179—199.
57. Моргулис Т.Е., Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д. Спектральное определение металлов в сточных водах. — Заводская лаборатория, 1976, 43, № 4, с. 429—432.
58. Кузнецов Ю.Н., Кузнецова Т.А., Захарова Т.И. О применении электродов новой формы для спектрального анализа порошковых материалов. — Заводская лаборатория, 1970, 36, № 12, с. 1468—1469.
59. Сомина Л.А. Эмпирический учет процессов переноса атомов в электроде при спектральном анализе. — В кн.: Люминесценция и спектральный анализ, вып. 3. Иркутск: Иркут. ун-та, 1974, с. 212—218.
60. Боровик-Романова Т.Ф., Беляев Ю.И. Спектральное определение редких и рассеянных элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 240 с.
61. Русанов А.К. Спектральный анализ руд и минералов. М.-Л.: Геолгиздат, 1948. 259 с.
62. Райхбаум Я.Д., Костюкова Е.С. Количественное спектрографическое определение индия, галлия, таллия и германия в рудах с использованием вращающегося электрода (инструкция). М.: Геолком СССР, ВИМС, 1959. 10 с.
63. Danielsson A., Lundberg F., Sundkvist G. The tape-machine. — Spectr. Acta, 1959, 15, № 2, p. 122—137.
64. Laqua K. Spektrochemische Lichtquellen. — Coll. Spectr. Intern. XVII, 1973, 3, p. 1—32.
65. Недлер В.В. Спектральный анализ шихтов и руд на олово, вольфрам и молибден. — Заводская лаборатория, 1936, 5, № 12, с. 1466—1468.
66. Копейкин Ю.А. Электромагнитный вибратор для введения порошковых проб в плазму дуги. — Бюлл. НГИ, 1959, вып. 19, с. 74—75.
67. Кибисов Г.И. Спектральный анализ веществ методом вдувания. — Инженерно-физический журн., 1959, 2, № 3, с. 68—70.
68. Райхбаум Я.Д., Лонцих С.В. К вопросу о влиянии водорода на интенсивность спектральных линий при спектральном анализе порошковых проб. — В кн.: Спектроскопия, методы и применение. М.: Наука, 1973, с. 17—21.
69. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 91 с.
70. Лужнова М.А. Исследование испарения частиц металлов в дуговой плазме: Канд. дис. Иркутск, 1969. 19 с.
71. Law C. A theory for monodisperse spray vaporization. — Int. J. Heat Mass Transfer, 1975, 18, N 11, p. 1285—1292.
72. Bastians G., Hieftie G. Investigation into the vaporization of individual soluble particles in flame spectrometry. — Anal. Chem., 1974, 46, N 7, p. 901—910.
73. Райхбаум Я.Д., Еркович Г.Е., Малых В.Д. К теории градуировочных графиков при атомно-абсорбционном анализе растворов. — Журн. прикл. спектр., 1976, 25, № 4, с. 580—586.
74. Смирнова Е.В., Райхбаум Я.Д. Модель испарения и переноса атомов для частиц аэрозоля в пламени или плазме. — В кн.: Ежегодник СибГЕОХИ-1974. Новосибирск: Наука, 1976, с. 351—354.
75. Райхбаум Я.Д., Лужнова М.А. О количественном спектральном анализе руд с введением проб в дугу воздушной струей. — Заводская лаборатория, 1959, 25, № 2, с. 1449—1453.
76. Черевко А.С., Симонова В.И. О влиянии дисперсности проб на результаты спектрального анализа. — Журн. прикл. спектр., 1973, 19, № 2, с. 348—351.
77. Сомина Л.А. Разработка и испытание способа деления сигнала при оптическом спектральном анализе: Канд. дис. Иркутск, 1977. 129 с.

78. *Симонова В.И.* Спектроскопическое исследование системы аэрозоль-плазма с целью совершенствования метода спектрального анализа: Канд. дис. Иркутск, 1975. 147 с.
79. *Еркович Г.Е., Райхбаум Я.Д., Малых В.Д.* О некоторых факторах, определяющих точность и чувствительность атомно-абсорбционного анализа растворов. — Заводская лаборатория, 1972, 38, № 4, с. 418–421.
80. *Сомина Л.А., Костюкова Е.С., Райхбаум Я.Д.* О точности спектрального анализа с введением порошков воздушной струей в дуговой разряд. — В кн.: Ежегодник Сиб. Геохимии СО АН СССР, Новосибирск: Наука, 1976, с. 360–364.
81. *Райхбаум Я.Д., Попялковская Л.К., Сомина Л.А.* О повышении точности спектрального анализа порошковых проб, вдвухаемых в дуговой разряд. — Изв. вузов, физика, 1977, № 1, с. 78–84.
82. *Schirmeister H.* Über den Partnerrefekt den leicht ionisierbare Elemente. I. — Spectr. Acta, 1968, 23B, N 11, p. 709–719.
83. *Boutmans P., Galan L.* Theoretical calculation of the transport of metal vapors through the discharge column. — Anal. Chem., 1966, 38, N 6, p. 674–681.
84. *Райхбаум Я.Д., Малых В.Д., Лужнова М.А.* Сцинтилляционный метод спектрального анализа тантала и ниобия в рудах. — Заводская лаборатория, 1963, 29, № 6, с. 677–680.
85. *Райхбаум Я.Д., Стахеев Ю.И.* Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа. — Журн. анал. химии, 1965, 20, № 3, с. 299–304.
86. *Славный В.А.* Предельная чувствительность регистрации спектральных линий I. — Журн. прикл. спектр., 1967, 6, № 5, с. 695–706.
87. *Крестянинов А.Г., Райхбаум Я.Д., Корецкая А.Д., Маркова Н.М.* Сцинтилляционный способ спектрального анализа золота в рудах. — Журн. прикл. спектр., 1969, 10, № 1, с. 17–21.
88. *Прокопчук С.И., Райхбаум Я.Д., Студенникова Т.Г.* Методика прямого спектрального анализа золота в геологических пробах. — Заводская лаборатория, 1977, 43, № 7, с. 772–778.
89. *Шор Я.Б.* Статистические методы анализа и контроля качества и надежности. М.: Советское радио, 1969. 204 с.
90. *Кокс Д., Льюис П.* Статистический анализ последовательности событий. М.: Мир, 1969. 312 с.
91. *Корлисс Ч., Бозман Ч.* Вероятности переходов и силы осцилляторов элементов. М.: Мир, 1968. 562 с.
92. *Boutmans P.* Theory of Spectrochemical Excitation. London: Hilger and Wats, 1966. 383 p.
93. *Кузнецова А.И., Райхбаум Я.Д.* О расчете границы обнаружения элементов при спектральном анализе. — Заводская лаборатория, 1967, 33, № 9, с. 1076–1079.
94. *Кринберг И.А., Смирнова Е.В.* О расчете поля концентрации атомов в межэлектродном промежутке. — Журн. прикл. спектр., 1969, 10, № 3, с. 400–407.
95. *Смирнова Е.В., Кринберг И.А.* Исследование пространственного распределения атомов элемента-примеси в дуговом разряде. — Журн. прикл. спектр. 1970, 13, № 1, с. 5–12.
96. *Райхбаум Я.Д., Костюкова Е.С.* Изучение и применение при спектральном анализе струйного течения паров в электрической дуге. — Журн. прикл. спектр., 1966, 4, № 2, с. 188–194.
97. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Спектральные функции. М.: Наука, 1968. 344 с.
98. *Лебедев Н.Н.* Специальные функции и их приложение. М.; Л.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1963. 358 с.
99. *Гребер Г., Эрк С., Григулл У.* Основы учения о теплообмене. М.: ИЛ., 1958. 566 с.
100. *Смирнова Е.В.* Математическое моделирование поля концентрации атомов в дуговом источнике возбуждения спектров. Канд. дис. Иркутск, 1972. 147 с.
101. *Смирнова Е.В., Кринберг И.А.* О распределении атомов в Межэлектродном промежутке дугового разряда. — Журн. прикл. спектр., 1973, 18, № 6, с. 970–979.
102. *Райхбаум Я.Д., Смирнова Е.В., Лувсандорж М., Малых В.Д.* Учет пере-

- носа атомов при моделировании градуировочных графиков для спектрального анализа. — Журн. прикл. спектр., 1974, 20, № 6, с. 955–961.
103. *Voumans P.* Concentrations Verteilung des Metal Dampfes im Glimmschichtbogen. — In: Proceedings of VI Colloq. Spectr. Intern., London, 1957, p. 146–151.
104. *Герасимов К.С., Костюкова Е.С., Райхбаум Я.Д.* Спектральное определение мышьяка и сурьмы в горных породах. — Заводская лаборатория, 1974, 25, № 4, с. 392–395.
105. *Фриш С.Э.* Оптические спектры атомов. М.-Л.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1963. 640 с.
106. *Кринберг И.А., Смирнова Е.В.* Радиальное распределение основных характеристик плазмы в столбе свободно горящей электрической дуги. — Изв. Сер. техн., 1968, 13, № 3, с. 8–15.
107. Таблицы термодинамических функций воздуха. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 268 с.
108. *Кринберг И.А.* Электропроводность воздуха в присутствии примесей. — Журн. прикл. мех. и техн. физики, 1965, 1, с. 76–82.
109. *Энгельшт В.С.* Распределение атомов натрия и меди в облаке дуги постоянного тока. — В кн.: Сборник трудов кафедры экспериментальной физики Кирг. ун-та. Фрунзе: Изд-во Кирг. ун-та, 1961, с. 13–34.
110. *Райхбаум Я.Д.* Влияние химического состава проб на интенсивность линий при спектральном анализе руд. — Изв. вузов, физика, 1959, 3, с. 55–61.
111. *Самсонова З.Н.* К вопросу о механизме влияния "носителей" на интенсивность спектральных линий. — Оптика и спектр., 1962, 12, № 4, с. 466–472.
112. *Schirrmeister H.* Über den Partnerreffekt den leicht ionisierbare Elemente. II. — Spectr. Acta, 1969, 24B, N 1, p. 1–12.
113. *Лонич Н.Л., Райхбаум Я.Д., Смирнова Е.В.* Исследование влияния железа на интенсивность линий при спектральном анализе. — В кн.: Ежегодник Сиб. геохимии СО АН СССР, Иркутск: Вост.-Сиб. книж. изд-во, 1976, с. 309–313.
114. *Воробьев В.С.* Кинетика образования и гибели возбужденных состояний в неравновесном частично ионизованном газе. — В кн.: Химия плазмы, М. Атомиздат, 1976, вып. 3, с. 43–48.
115. *Батенин В.М., Зродников В.С., Чиннов В.Ф.* Некоторые вопросы экспериментального исследования кинетики ионизации. — В кн.: Плазмохимические реакции и процессы. М.: Наука, 1977, с. 279–300.
116. *Коган Ю.М.* Распределение электронов по скоростям в положительном столбе разряда. — В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л.: Наука, 1970, с. 201–223.
117. *Avni R., Winefordner J.* Some considerations on the microwave electrodeless discharge. — Spectr. Acta, 1975, 30B, N 8, p. 281–303.
118. *Avni R., Carmi U., Innor I.* Diagnostics of analytical plasmas-flame and d.c. arcs. — In: Abstracts of the 3rd Annual Meeting FACSS, 1976, p. 125–126.

Памяти Я.Д. Райхбаума . . . . .	3
ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	5
<i>Глава 1</i>	
СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАК ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ВЕЩЕСТВА . . . . .	7
Общая схема передачи информации при измерении состава вещества . . . . .	—
Точность спектрального анализа . . . . .	11
Анализ вещества и теория информации . . . . .	21
Описание аналитического сигнала . . . . .	27
<i>Глава 2</i>	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В КАНАЛЕ ДУГОВОГО ЭЛЕКТРОДА И ПЕЧИ-АТОМИЗАТОРА . . . . .	37
Задачи и методы моделирования . . . . .	—
Нагревание пробы . . . . .	42
Парообразование пробы . . . . .	47
Парообразование при нестационарных условиях . . . . .	58
Перенос атомов в канале электрода . . . . .	66
Влияние переноса атомов на аналитический сигнал . . . . .	72
Способ внутреннего стандарта . . . . .	78
<i>Глава 3</i>	
НЕПРЕРЫВНОЕ ВВЕДЕНИЕ ПРОБ В АНАЛИТИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО . . . . .	84
Способ непрерывного введения анализируемого вещества . . . . .	—
Парообразование пробы в плазме . . . . .	89
Модель аналитического сигнала . . . . .	94
Коррекция аналитического сигнала . . . . .	104
Статистические свойства аналитического сигнала . . . . .	108
Сцинтилляционный способ спектрального анализа . . . . .	115
<i>Глава 4</i>	
ПРОЦЕССЫ В ЗОНЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА . . . . .	123
Перенос атомов . . . . .	—
Интенсивность спектральных линий . . . . .	142
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	154

Райхбаум Я.Д.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

*Утверждено к печати  
Институтом геохимии СО АН СССР*

Редактор издательства  
*Гришина Т.Б.*

Художественный редактор  
*С.А. Литвак*

Технический редактор  
*Л.А. Куликова*

ИБ № 16566

Подписано к печати 07.01.80. Т – 03904  
Формат 60x90 1/16. Бумага офс. № 1  
Печать офсетная. Усл.печ.л. 10,0 + 0,1 вкл.  
Уч.-изд.л. 10,4. Тираж 1450 экз.  
Тип. зак. 907. Цена 1 р. 60 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,  
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90;  
Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 р. 60 к.

3105

