

Boxoft Image To PDF Demo. Purchase from  
www.Boxoft.com to remove the watermark

# Физика и ТЕХНИКА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Г46

Б86

О.П. БОЧКОВА  
Е.Я. ШРЕЙДЕР

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ







---

# ФИЗИКА И ТЕХНИКА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

(БИБЛИОТЕКА ИНЖЕНЕРА)

*Серия выпускается  
под общим руководством  
Комиссии по спектроскопии  
АН СССР*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1963

О. П. БОЧКОВА и Е. Я. ШРЕЙДЕР

# СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,  
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Под редакцией  
члена-корреспондента АН СССР проф. С. Э. ФРИША

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1963

## АННОТАЦИЯ

Книга посвящена методам количественного спектрального анализа газовых смесей. Она содержит подробное описание аппаратуры необходимой для проведения анализа, методов составления эталонных смесей и конкретных методик как эмиссионного, так и абсорбционного анализа газов.

В книге приводится элементарное изложение основ физики газового разряда, знание которых должно помочь читателю в выборе источника света и условий возбуждения смеси газов при решении разнообразных задач анализа. В ней также даны некоторые сведения по фотоэлектрическим методам регистрации излучения, применение которых позволяет значительно ускорить процесс проведения анализа и создать ряд экспрессных методов.

Книга рассчитана на работников заводских спектроаналитических лабораторий и студентов физиков и химиков, специализирующихся по спектральному анализу.

---

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Предисловие редактора . . . . .                                                                                | 7          |
| Предисловие . . . . .                                                                                          | 10         |
| <b>Глава I. Излучение газового разряда . . . . .</b>                                                           | <b>10</b>  |
| § 1. Возбуждение спектров . . . . .                                                                            | 10         |
| § 2. Основные характеристики газового разряда . . . . .                                                        | 20         |
| § 3. Интенсивность спектральных линий . . . . .                                                                | 30         |
| <b>Глава II. Источники света для спектрального анализа газов . . . . .</b>                                     | <b>36</b>  |
| § 4. Тлеющий разряд . . . . .                                                                                  | 36         |
| § 5. Высокочастотный разряд . . . . .                                                                          | 46         |
| § 6. Импульсный разряд в трубках с внутренними электродами . . . . .                                           | 55         |
| <b>Глава III. Аппаратура для спектрального анализа газов и методы приготовления эталонных смесей . . . . .</b> | <b>60</b>  |
| § 7. Вакуумная установка . . . . .                                                                             | 60         |
| § 8. Разрядные трубки . . . . .                                                                                | 69         |
| § 9. Составление эталонных смесей . . . . .                                                                    | 70         |
| § 10. Получение и очистка газов . . . . .                                                                      | 79         |
| § 11. Схемы питания источников света для спектрального анализа газовых смесей . . . . .                        | 82         |
| § 12. Спектральные приборы . . . . .                                                                           | 89         |
| § 13. Монохроматические светофильтры . . . . .                                                                 | 100        |
| § 14. Фотоэлектрические спектрометры . . . . .                                                                 | 107        |
| <b>Глава IV. Общие вопросы методики спектрального анализа газовых смесей . . . . .</b>                         | <b>131</b> |
| § 15. Связь между интенсивностью линий и концентрацией элемента в смеси . . . . .                              | 131        |
| § 16. Выбор источника света и условий проведения анализа . . . . .                                             | 135        |
| § 17. Методы построения градуировочных кривых и выбор аналитических пар линий . . . . .                        | 141        |
| § 18. Методы анализа многокомпонентных смесей . . . . .                                                        | 151        |

|                                                                                                     |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| § 19. Микроанализ газов . . . . .                                                                   | 153        |
| § 20. Точность анализа и возможные источники ошибок . . . . .                                       | 158        |
| § 21. Чувствительность анализа газовых смесей и методы ее повышения . . . . .                       | 167        |
| <b>Глава V. Различные методы анализа газовых смесей и некоторые области их применения . . . . .</b> | <b>174</b> |
| § 22. Качественный и полуколичественный анализ газовых смесей . . . . .                             | 174        |
| § 23. Количественный анализ двухкомпонентных смесей газов . . . . .                                 | 183        |
| § 24. Количественный анализ многокомпонентных смесей . . . . .                                      | 199        |
| § 25. Исследования состава атмосферного воздуха . . . . .                                           | 206        |
| § 26. Экспрессные методы анализа газовых смесей . . . . .                                           | 217        |
| § 27. Анализ газовых смесей в электровакуумной промышленности . . . . .                             | 225        |
| § 28. Анализ газовых смесей в медицине . . . . .                                                    | 227        |
| § 29. Изотопный спектральный анализ . . . . .                                                       | 228        |
| <b>Глава VI. Абсорбционные методы анализа газовых смесей . . . . .</b>                              | <b>240</b> |
| § 30. Общая характеристика абсорбционных методов анализа . . . . .                                  | 240        |
| § 31. Использование абсорбции в возбужденном газе для аналитических целей . . . . .                 | 242        |
| § 32. Абсорбционный анализ газовых смесей в инфракрасной области спектра . . . . .                  | 249        |
| § 33. Абсорбционный анализ газовых смесей в ультрафиолетовой области спектра . . . . .              | 257        |
| <b>Приложения: . . . . .</b>                                                                        | <b>261</b> |
| I. Чувствительные линии и устойчивые кванты полос . . . . .                                         | 261        |
| II. Аналитические пары линий, используемые при количественном анализе газовых смесей . . . . .      | 264        |
| III. Основные характеристики спектральных приборов . . . . .                                        | 272        |
| IV. Основные типы фотоумножителей, применяемых в спектроскопии, и их параметры . . . . .            | 275        |
| V. Содержание примесей в чистых инертных газах . . . . .                                            | 276        |
| VI. Спектры газов . . . . .                                                                         | 278        |
| Литература . . . . .                                                                                | 289        |
| Предметный указатель . . . . .                                                                      | 304        |

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Спектральный анализ газовых смесей находит все большее применение как в промышленности, так и в лабораторной практике. Однако до сих пор он остается молодой ветвью общих спектрально-аналитических методов и имеет свои специфические особенности и трудности. В области эмиссионного анализа эти трудности отчасти связаны со своеобразием возбуждения спектральных линий в газоразрядной плазме низкого давления, отчасти с тем, что неизбежное выделение и поглощение газов стенками разрядной трубки снижает точность анализов. Тем не менее в ряде случаев удалось с успехом применить спектральные методы для определения состава газовых смесей. Анализ инертных газов на чистоту в процессе их заводского производства, контроль за газами, выделяемыми при работе различных вакуумных приборов, анализ воздуха и многие другие задачи проще и быстрее всего уже сегодня решаются спектральными методами.

Концентрационная чувствительность анализа газовых смесей остается более низкой, чем чувствительность определения металлов. В лучших случаях она достигает  $10^{-4}\%$ . Дальнейшее повышение чувствительности является трудной задачей, которая еще ждет своего решения. Зато абсолютная чувствительность анализа для газов может превышать чувствительность для металлов ( $\sim 10^{-10}$  г). Сравнительно редкое расположение линий



в спектре большинства газов или наличие в них ярко выраженных молекулярных полос позволяет создать для решения многих аналитических задач быстро действующие фотоэлектрические газоанализаторы без диспергирующих систем (со светофильтрами).

При спектральном анализе газов в меньшей мере, чем при анализе металлов и их сплавов, можно дать общие методы работы. Большинство конкретных задач требует своего специфического решения. Поэтому имеется существенная потребность в соответствующем руководстве, особенно если принять во внимание, что литература по спектральному анализу газов до сих пор остается весьма бедной. Книга О. П. Бочковой и Е. Я. Шрейдер «Спектральный анализ газовых смесей», выпущенная Государственным издательством технико-теоретической литературы в 1955 г., давно разошлась и стала недоступной большинству читателей. Таким образом, возникла необходимость нового издания.

За восемь лет, прошедших со времени первого издания, как в СССР, так и за рубежом появилось значительное число работ, посвященных созданию новых приемов спектрального анализа газов и расширению круга задач, решаемых спектрально-аналитическими методами. Это потребовало переработки книги и внесения в нее нового материала. Вместе с тем, не желая значительно увеличивать объем книги, авторы выпустили изложение общих вопросов техники спектроскопии и спектрального анализа, с которыми легко познакомиться по другим руководствам.

В новом издании расширено описание фотоэлектрических методов анализа, широко вошедших за последнее время в практику спектроаналитиков. Описаны также новые экспрессные методы количественного спектрального анализа газов. Книга, по-прежнему, в основном

посвящена методам эмиссионного анализа газов. Однако для большей полноты внесены существенные дополнения в главу VI, посвященную абсорбционному анализу: описаны абсорбционные спектроскопические методы в ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра, оптико-акустический метод и т. д.

В приложении даны таблицы, пользуясь которыми можно получить конкретные указания, как проводить анализы наиболее распространенных смесей. Приведены репродукции спектрограмм большинства газов, с которыми на практике приходится иметь дело. Большой список оригинальной литературы должен помочь исследователям найти решение задач более частного характера.

*С. Фриш*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга посвящена только методам спектрального анализа газовых смесей. Изложение других методов газового анализа можно найти в ряде общих руководств [1-4].

При написании книги использован опыт работы оптической лаборатории Научно-исследовательского физического института Ленинградского университета по разработке методов анализа газовых смесей. Работы эти были выполнены под руководством чл.-корр. АН СССР проф. С. Э. Фриша и при участии Л. П. Разумовской и Н. В. Чернышевой.

Авторы приносят глубокую благодарность С. Э. Фришу за редактирование книги, Л. С. Ломоносовой за ряд ценных советов и замечаний, сделанных при чтении и обсуждении рукописи. Авторы благодарят редактора книги Л. И. Орлову за большой труд при подготовке рукописи к печати.

*О. Бочкова,  
Е. Шрейдер*

## ГЛАВА I

### ИЗЛУЧЕНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

#### § 1. Возбуждение спектров

Спектры одноатомных газов состоят из отдельных спектральных линий. Каждая спектральная линия испускается в результате перехода атома с уровня с большей энергией на уровень с меньшей энергией.

В спектроскопии часто пользуются графическими схемами для изображения уровней энергии в атоме. Каждому уровню энергии соответствует горизонтальная прямая; за начало отсчета принимается энергия атома в нормальном состоянии. Схема вычерчивается в определенном масштабе: энергия обычно измеряется в электрон-вольтах, а частота — в обратных сантиметрах. Схема энергетических уровней атома водорода приведена на рис. 1. Схемы энергетических уровней других элементов значительно сложнее. На рис. 2 изображена схема одиночных и триплетных уровней атома гелия. Для удобства расшифровки спектров имеются таблицы длин волн и специальные атласы [5-9]. Схемы уровней для различных элементов или данные, необходимые для их построения, можно найти в таблицах [10-14].

В спектроскопии принято обозначать энергетические уровни с помощью букв, соответствующих тем квантовым числам, которые характеризуют данный уровень [15-19]. Спектральная линия обозначается двумя символами, первый из которых относится к нижнему, а второй — к верхнему уровню. Например, линия гелия  $\lambda 3888,6 \text{ \AA}$  обозначается символом:  $1s2s^3S_1 - 1s3p^3P_2$ .

Не все переходы между уровнями возможны — они ограничены правилами отбора. В частности, для атомов

гелия отсутствуют переходы из состояний  $1s2s^1S_0$  и  $1s2s^3S_1$  на нижележащий уровень (см рис. 2). Такие состояния, переход из которых в состояние с меньшей энергией запрещен правилами отбора, называются *метастабильными*. Метастабильное состояние характеризуется большей продолжительностью жизни, чем остальные состояния. В среднем продолжительность жизни излучающего уровня  $10^{-8}$  сек, у метастабильных же уровней продолжительность жизни может достигать десятых долей секунды.

Возвращение атома с метастабильного уровня на основной (нормальный) уровень энергии при обычных условиях происходит двумя путями 1) либо в результате столкновения с электроном атом переходит в более высокое возбужденное состояние, из которого возможен переход в нормальное состояние с излучением, 2) либо в результате передачи энергии возбужденного атома другому атому (*удары второго рода*) сам атом переходит в нормальное состояние без излучения.

Спектры других инертных газов (неона, аргона, криптона, ксенона) имеют строение, несколько отличное от спектра атома гелия. Это объясняется тем, что во внешней электронной оболочке атомы этих элементов имеют уже восемь электронов, из них два *s*-электрона и шесть *p*-электронов. Схема энергетических уровней атома неона приведена на рис. 3. Основным уровнем неона является уровень  $1s2s^22p^6^1S_0$ , расположенный очень глубоко; значительно выше него (на 16,5—16,8 эв) расположены четыре близких уровня  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ ,  $^1P_1$ , соответствующие электронной конфигурации  $1s^22s^22p^53s$ , из которых уровни  $^3P_0$  и  $^3P_2$  являются метастабильными. Переход атома с уровней  $^3P_1$  и  $^1P_1$  на нормальный уровень  $^1S_0$  ведет к испусканию двух резонансных линий неона, лежащих в крайней ультрафиолетовой области  $\lambda$  744 и 736 Å. Выше этих  $2p^53s$  уровней расположена группа из 10 уровней, энергия которых 18,3—18,9 эв. Согласно схеме Рессель—Саундерса уровни обозначаются символами  $^3S_1$ ,  $^3D_3$ ,  $^3D_2$ ,  $^3D_1$ ,  $^1D_2$ ,  $^1P_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  и  $^1S_0$  (электронная конфигурация  $1s^22s^22p^53p$ ). В результате переходов с этих уровней на нижние возникает группа очень

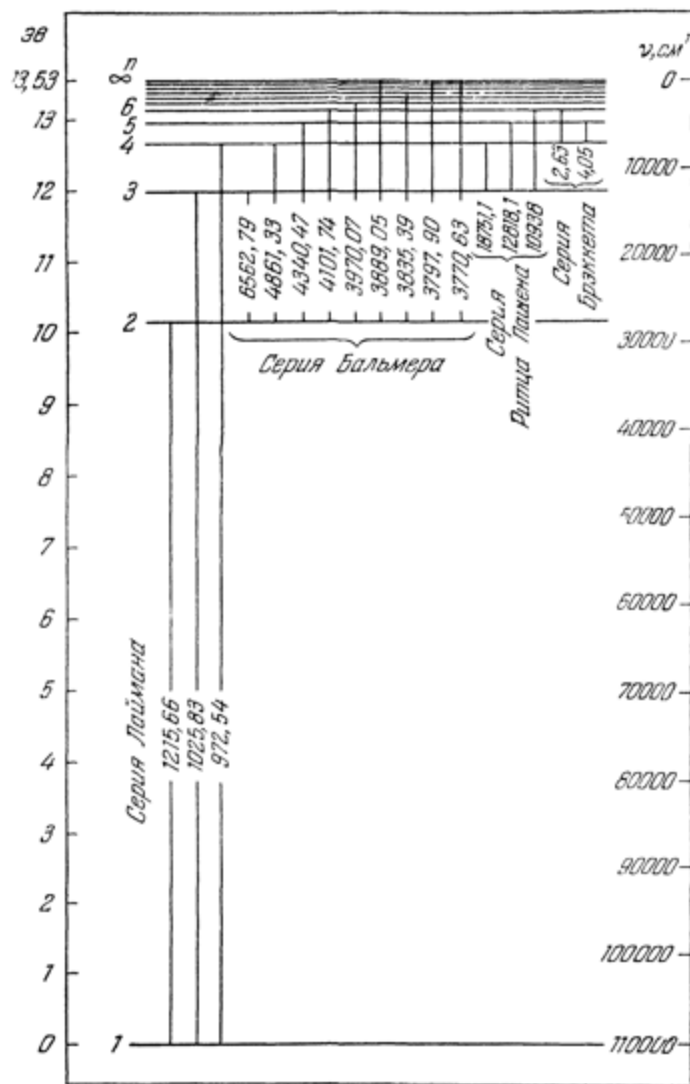


Рис. 1. Схема энергетических уровней атома водорода

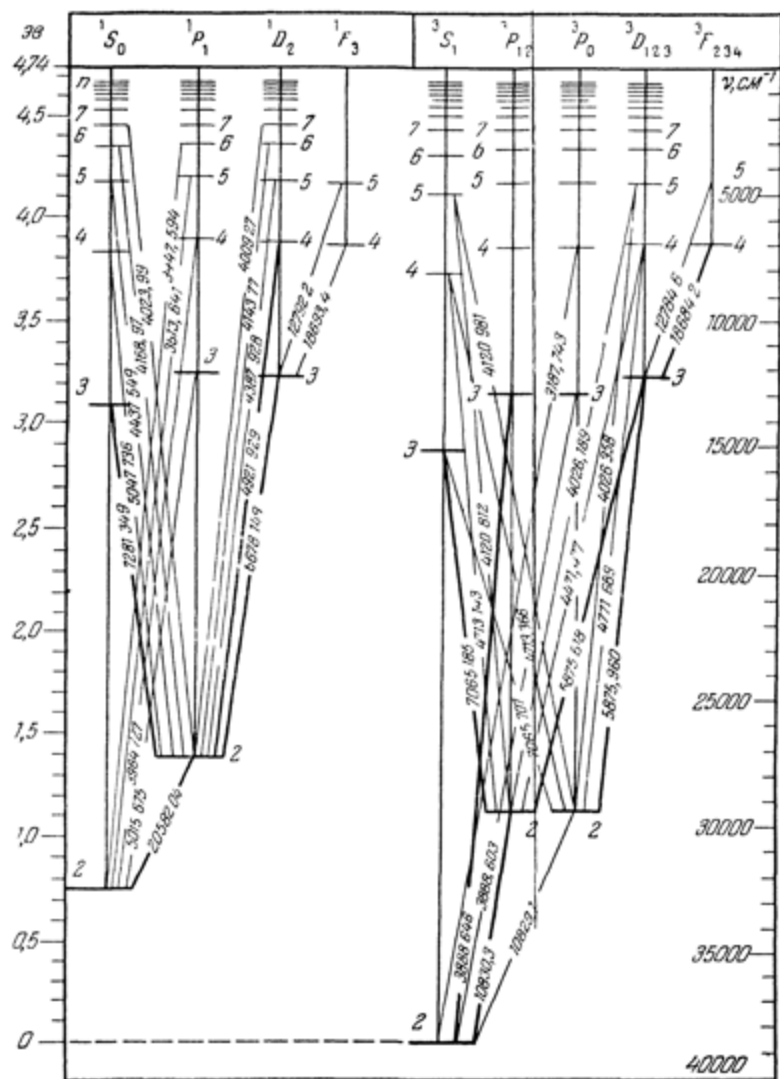


Рис. 2. Схема энергетических уровней атома гелия

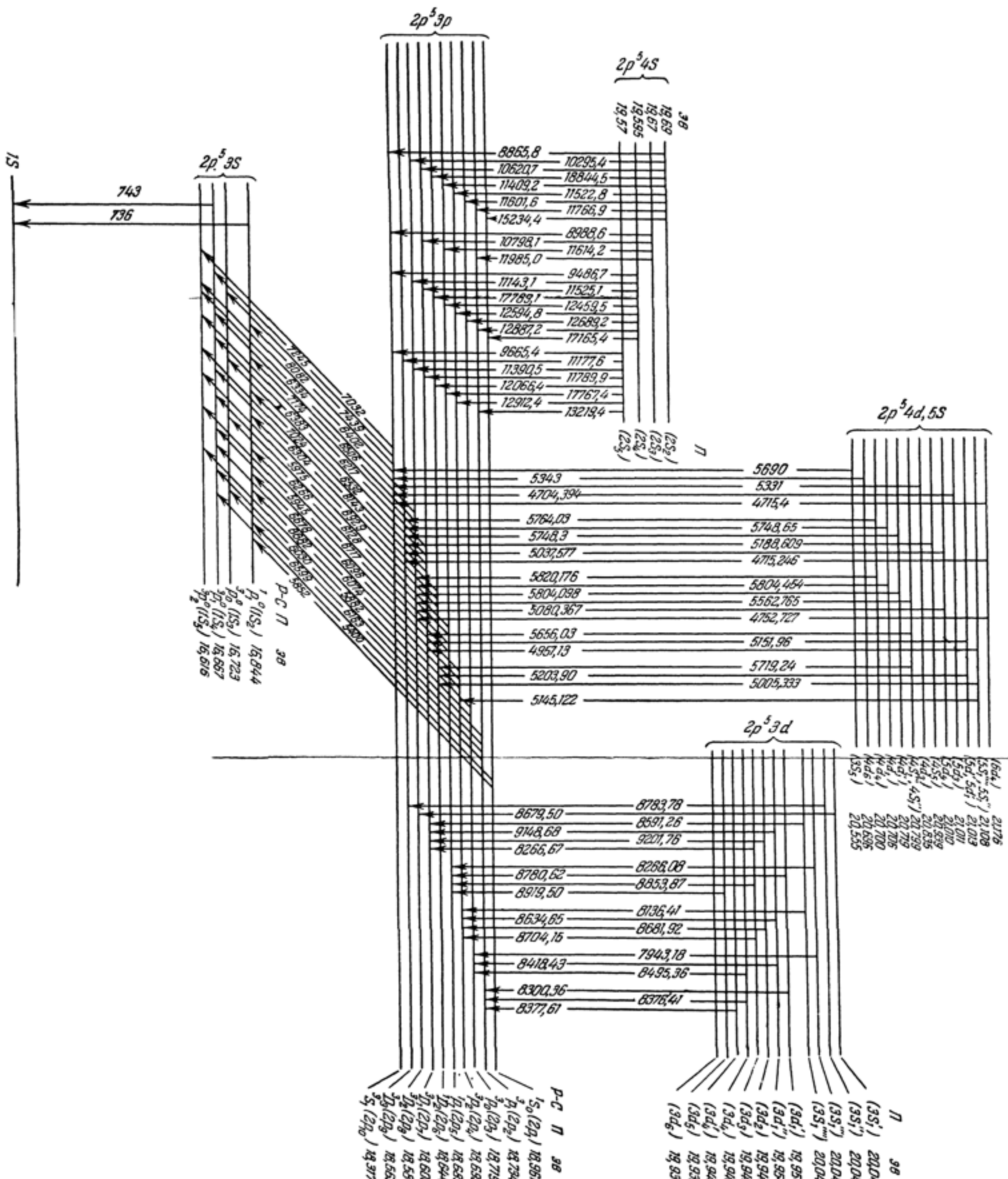


Рис. 3. Схема энергетических уровней атома неона.

Р-С-схема Ресселя-Сайндера, П-схема Пашена.





интенсивных линий наблюдаемых не только в испускании, но и в поглощении неона, возбужденного в газовом разряде, а в результате переходов на них с более высоких уровней возникает ряд других линий неона, лежащих в инфракрасной, а также в красной и оранжевой частях спектра. Потенциал ионизации неона равен 21,6 в. Остальные инертные газы (аргон, криптон и ксенон) имеют похожие спектры. Чем тяжелее инертный газ, тем ближе расположены друг к другу уровни и тем сильнее сдвинут весь спектр в область больших длин волн (см, например, рис. 4).

В некоторых случаях для анализа газовых смесей используются и молекулярные спектры [16–19]. Двухатомные и многоатомные молекулы имеют полосатые спектры. При анализе газов обычно измеряются интенсивности кантов полос, длины волн которых для большинства газов известны и список которых можно найти в соответствующих справочниках [20]. Фотографии спектров инертных и некоторых молекулярных газов даны в приложении VI.

В спектральном анализе газовых смесей можно использовать не только спектры испускания, но и спектры поглощения.

Для возбуждения атома [21–25] необходима энергия, большая или равная энергии возбуждения данного уровня. Атом можно возбудить 1) за счет превращения кинетической энергии сталкивающихся с данным атомом электронов, ионов, атомов в энергию возбуждения, 2) при поглощении световых квантов, 3) за счет перехода энергии возбуждения одних атомов в энергию возбуждения других атомов (удары второго рода). В случае возбуждения ударами второго рода эффективность возбуждения возрастает, если энергия возбуждающего атома близка к энергии возбуждения соответствующего уровня.

Остановимся на первом способе возбуждения атомов. Будем считать, что сталкивающаяся частица является электроном. Существует два типа столкновений электронов с атомами: а) упругие столкновения, при которых электрон отлетает от атома, практически не передав ему своей энергии (энергия распределяется пропорционально массам соударяющихся частиц) и

б) неупругие столкновения, при которых электрон отдает свою энергию атому целиком или частично, и атом при этом переходит в возбужденное состояние. Столкновение электрона с атомом может стать неупругим, если энергия электрона достаточна для перевода атома в возбужденное состояние, соответствующее уровню, ближайшему к нормальному состоянию. Однако не все столкновения, даже с электронами с достаточной для возбуждения энергией, приводят к возбуждению, так как существует определенная вероятность передачи энергии при столкновении. *Вероятность возбуждения* характеризуется отношением числа неупругих столкновений с электронами данной скорости к общему числу столкновений. Здесь уместно сказать, что столкновение электрона с атомом не следует понимать как механическое столкновение двух тел; поэтому число столкновений между электроном и атомом будет определяться не размерами атома, найденными из кинетической теории газов, а *эффективным сечением атома*  $Q = \pi R^2$ , где  $R$  — радиус действия атома — максимальное расстояние, на котором электрон еще передает свою кинетическую энергию атому.

Зависимость эффективного сечения атома от скорости электронов характеризуется с помощью функции возбуждения. Существуют два различных понятия: *функция возбуждения уровня* — зависимость эффективного поперечного сечения от скорости электрона по отношению к возбуждению данного уровня и *функция возбуждения спектральной линии* (оптическая функция возбуждения) — зависимость эффективного поперечного сечения от скорости электронов по отношению к возбуждению данной линии. Оптическая функция возбуждения спектральной линии отличается от функции возбуждения уровня в тех случаях, когда существенную роль играют каскадные переходы, т. е. переходы со всех выше лежащих уровней на данный уровень.

Подробно вопросы, связанные с электронными и ионными столкновениями, освещены в книге Месси и Бархопа [26].

Функции возбуждения вследствие экспериментальных трудностей изучены для немногих элементов. Наиболее подробно они исследованы для гелия [27–31], ртути [32, 33]

и неона [34 35]. Большинство авторов ограничивается только относительными измерениями, не давая при этом абсолютных значений.

В работах Шафернихта [32], С. Э. Фриша и И. П. Запесочного [33] и Смита и Ионгериуса [36] получены функции возбуждения линий с двумя или даже с большим числом максимумов. В работе [33] показано, что дополнительные максимумы возникают в большинстве случаев за счет каскадных переходов. В некоторых случаях вторичные максимумы присущи и функциям возбуждения отдельных уровней [27]

Исследования ряда авторов обнаружили, что для триплетных линий максимум функции возбуждения более острый, чем для одиночных линий, и расположен вблизи потенциала возбуждения; для одиночных линий максимум сдвинут в сторону больших скоростей.

На рис. 5 приводятся функции возбуждения пяти линий гелия [27]. Вид функции возбуждения зависит от специфических особенностей данного уровня энергии, от

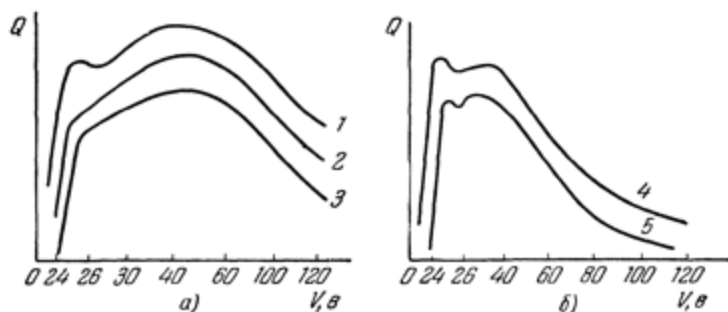


Рис. 5. Функции возбуждения одиночных (а) и триплетных (б) линий гелия.

1 —  $\lambda 4921 \text{ \AA}$ , 2 —  $\lambda 4388 \text{ \AA}$ , 3 —  $\lambda 4143 \text{ \AA}$ , 4 —  $\lambda 4713 \text{ \AA}$ , 5 —  $\lambda 4121 \text{ \AA}$ .

его мультиплетности. При скоростях электрона меньших, чем потенциал возбуждения уровня, эффективное поперечное сечение равно нулю, так как при этом происходит лишь упругое столкновение. По мере увеличения скорости наблюдается быстрый рост функции возбуждения. Максимум ее в большинстве случаев

достигается при значении скорости электрона, несколько большем скорости, соответствующей потенциалу возбуждения данного уровня.

Различие в ходе функции возбуждения одиночных и триплетных линий объясняет изменение отношения интенсивностей двух спектральных линий разной мультиплетности с изменением давления. Давление газа определяет энергию электронов. При малых давлениях эта энергия велика и поэтому преобладают линии одиночников; при больших давлениях, когда скорость электронов сравнительно мала, должны преобладать триплетные линии, функции возбуждения которых имеют максимум при более низких скоростях электронов.

Для описания вида функции возбуждения был предложен ряд приближенных формул. В. А. Фабрикант [37, 38] дает следующую эмпирическую формулу:

$$Q_V = Q(V_m) \frac{V - V_A}{V_m - V_A} e^{1 - \frac{V - V_A}{V_m - V_A}}, \quad (1.1)$$

где  $Q(V_m)$  — максимальное значение функции возбуждения,  $Q_V$  — ее значение, соответствующее данной энергии электрона,  $V_A$  — потенциал возбуждения,  $V_m$  — значение потенциала, соответствующее максимуму. Все величины, входящие в правую часть формулы (1.1), могут быть найдены из эксперимента. Формула (1.1) правильно передает ход функции возбуждения и для одиночных и для триплетных уровней вблизи максимума. Значительные отступления начинаются после максимума кривой возбуждения.

Более точное совпадение с экспериментом дает формула

$$Q_V = Q(V_m) \frac{V - V_A}{V_m - V_A} e^{1 - \frac{V - V_A}{V_m - V_A}} + Q_\infty, \quad (1.2)$$

где  $Q_\infty$  — постоянная [39].

Пользуясь формулами (1.1) и (1.2), по известным значениям функции возбуждения можно вычислить аб-

солютную интенсивность спектральной линии и определить, какие факторы влияют на интенсивность [37, 39, 40].

Форма функции возбуждения часто объясняет характер изменения интенсивности отдельных линий при изменении условий разряда. Например, при исследовании импульсного разряда методом спектральных разверток ход интенсивности спектральной линии в зависимости от времени напоминает ее функцию возбуждения [41]. Это происходит потому, что электронная температура (а значит, и средняя скорость электронов) меняется в течение импульса. Следовательно, спектральная развертка дает ход интенсивности спектральной линии в зависимости от скорости электронов, т. е. мы получаем функцию возбуждения, но только без достаточной монохроматизации пучка электронов.

Для аналитических целей более выгодны одиночные линии, имеющие функции возбуждения с широким максимумом [42].

В настоящее время эффективные сечения возбуждения могут быть рассчитаны для простейших атомов [44–46], но не всегда наблюдается достаточно хорошее совпадение теории с опытом.

Кроме функции возбуждения атомов при столкновении с электронами, следует рассматривать и функции возбуждения при столкновении с ионами [47]. Ионизация и возбуждение при столкновениях атомов с ионами наблюдаются только при больших скоростях, главным образом, при энергиях, больших тысячи электрон-вольт, но частично ионизация атомов происходит и при значительно меньших скоростях [48]. Имеется ряд работ, в которых изучались спектры, полученные при возбуждении  $\alpha$ -частицами [49, 50].

Существенно также знать *функцию ионизации*, т. е. зависимость поперечного сечения ионизации от скорости электронов. Вероятность процесса ионизации для различных инертных газов изучалась в работе [43]. Функции ионизации возрастают при увеличении скорости электронов в интервале энергий 100—150 эв, а затем медленно спадают.

Для уровней энергии ионов наблюдаются такие же функции возбуждения, как и для уровней энергии атомов.

Линии ионов образуют так называемый *искровой спектр* элемента, а линии атомов — *дуговой спектр* \*).

Наряду с линиями однократно ионизованных атомов, наблюдаются и линии многократно ионизованных атомов. Для получения таких спектров необходимы большие энергии [51, 52]; эти спектры возникают чаще всего в импульсных разрядах.

Процессы излучения спектральных линий связаны не только с процессами прямого возбуждения атомов, но и с так называемыми вторичными процессами, а именно: *ступенчатым возбуждением* и ударами второго рода. Возбужденный атом может вернуться в нормальное состояние или на один из более низких уровней, не излучая света, если он отдает свою энергию возбуждения электрону или другой частице, присутствующей в разряде. Ступенчатое возбуждение, напротив, переводит возбужденные атомы в более высокое энергетическое состояние. Оно возможно благодаря тому, что атом находится в возбужденном состоянии в течение некоторого промежутка времени, и поэтому возбужденный атом может испытать неупругое столкновение с электроном и перейти в более высокое возбужденное состояние. Таким образом, в атоме накапливается энергия путем последовательного столкновения с электронами. Ступенчатое возбуждение может играть значительную роль, несмотря на малую вероятность столкновения возбужденного атома с электроном. Этому способствует наличие метастабильных атомов и диффузия *резонансного излучения* \*\*). Теория диффузии резонансного излучения была создана Комптоном [53, 54] и уточнена Л. М. Биберманом [55] и Холстейном [56].

Предположим, что имеется возбужденный атом, продолжительность жизни которого  $\tau$ ; тогда возбужденный атом в среднем через время  $\tau$  должен излучить квант света. Этот квант света может поглотиться другим атомом в том же источнике и перевести его в возбужден-

---

\*) Названия эти подчеркивают тот факт, что линии ионов возбуждаются преимущественно в искре, а линии атомов — в дуге

\*\*) Резонансное излучение — это излучение, при котором наблюдаются спектральные линии, возникающие в результате переходов с первого возбужденного уровня на нормальный уровень.

ное состояние. Излучение этого атома, в свою очередь, может возбудить следующий атом и т. д. Таким образом, квант света будет переходить от одного атома к другому, и поэтому, хотя каждый атом остается в возбужденном состоянии очень короткое время, вероятность столкновения возбужденного атома с электроном увеличивается, как если бы увеличивалась длительность пребывания атома в возбужденном состоянии.

Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что в ряде случаев вероятность ступенчатых переходов выше вероятности прямых переходов [57-60] \*).

Ступенчатое возбуждение играет особую роль при возбуждении искровых спектров. Искровые линии возбуждаются прямым путем только при наличии быстрых электронов (низкие давления) [62], так как кинетическая энергия электрона должна быть больше суммы энергии ионизации и энергии возбуждения данного уровня. Возбуждение искровых линий ступенчатым путем возможно и при малых скоростях электронов. Энергия электронов должна быть достаточной для возбуждения атома; возбужденный атом при втором столкновении ионизируется, и только при третьем столкновении появляется возбужденный ион. Для ступенчатого возбуждения необходима высокая концентрация электронов [63].

Процессы излучения, как видно из предыдущего, тесно связаны с продолжительностью жизни возбужденных атомов: вероятность вторичных процессов тем больше, чем больше продолжительность жизни возбужденного атома. Поэтому особую роль играют метастабильные атомы, так как вероятность ударов второго рода, а также вероятность ступенчатой ионизации для них выше, чем для излучающих атомов.

Продолжительность жизни метастабильного уровня сильно зависит от концентрации электронов и от наличия примесей с потенциалами возбуждения, близкими к энергии возбуждения метастабильного уровня [64]. Уменьшение продолжительности его жизни в присутствии примесей связано с тем, что метастабильные атомы, сталкиваясь с атомами примеси, отдают им свою энергию.

\*) Оценка абсолютных значений эффективных сечений ступенчатого возбуждения неона дана в работе С. Э. Фриша и В. Ф. Ревалда [61].

Метастабильные атомы определяют условия возникновения самостоятельного разряда. При освещении разрядного промежутка посторонним источником или при добавлении примесей происходит разрушение метастабильных атомов и увеличение потенциала зажигания разряда [65–68].

Различные процессы в источнике (как процессы возбуждения, так и процессы, ведущие к уничтожению возбужденных атомов) приводят к установлению в нем определенной концентрации возбужденных атомов и ионов, которая наряду с другими факторами определяет интенсивность спектральных линий.

Существенное влияние на интенсивность спектральных линий оказывает также явление *реабсорбции*, заключающееся в том, что излучение, даваемое каждым светящимся объемом внутри источника света, в той или иной мере поглощается в остальных частях источника раньше, чем оно выйдет за его пределы.

## § 2. Основные характеристики газового разряда

Процессы в разряде определяются концентрацией электронов, концентрацией нормальных и возбужденных атомов и распределением частиц по скоростям. Смесь частиц, находящуюся в газоразрядном промежутке, можно рассматривать как совокупность трех сортов частиц: электронов, ионов и атомов; они образуют так называемую плазму. Существует два типа плазмы: изотермическая и неизотермическая.

Под *изотермической* подразумевается плазма, находящаяся в состоянии, близком к термодинамическому равновесию. Она характеризуется определенной температурой  $T$ , которая определяет степень ионизации вещества плазмы (концентрации ионов и электронов), распределение частиц по скоростям и распределение возбужденных частиц по энергетическим уровням. Эти распределения могут быть соответственно найдены по известным статистическим законам Саха, Максвелла и Больцмана, причем в них будет фигурировать одна и та же температура  $T$ .



Средняя кинетическая энергия электронов, ионов и атомов одинакова и, следовательно, температура электронного газа совпадает с температурой самого газа. Такое равновесие может наступить при относительно больших давлениях, при которых наблюдается большое число соударений в единицу времени и происходит интенсивный обмен энергией. Примером изотермической плазмы являются дуга и искра при атмосферном давлении. Но даже при атмосферном давлении не всегда устанавливается термодинамическое равновесие, в частности оно отсутствует в дугах, горящих в инертных газах [69, 70].

Под *неизотермической плазмой* подразумевается плазма, в которой атомы, электроны и ионы обладают различной энергией.

**Электронная температура и электронная концентрация.** Можно сопоставить средней кинетической энергии электронов в плазме определенную температуру, ее принято называть *электронной температурой* ( $T_e$ ). Необходимо помнить условный характер этого термина, так как в газоразрядной неизотермической плазме отсутствует термодинамическое равновесие, а следовательно, обычное понятие о температуре теряет смысл.

Энергия электронов, как правило, больше средней энергии тяжелых частиц. Это объясняется тем, что при упругих столкновениях с тяжелыми частицами (атом, ион) электроны могут передать им вследствие различия масс соударяющихся частиц только очень незначительную часть своей энергии. Передача значительной энергии возможна лишь при неупругих столкновениях, но доля их среди общего числа соударений очень мала.

В положительном столбе электронная температура в зависимости от условий разряда и рода газа может достигать десятков и сотен тысяч градусов, тогда как температура ионов не превышает 1500—2000° K, а средняя температура газа порядка 500—1000° K.

Многочисленные экспериментальные наблюдения [71, 72] показали, что в ряде случаев электроны распределены по скоростям по закону, близкому к закону Максвелла. Однако наблюдаются и значительные отклонения от этого закона [73, 74, 74a], заметные даже при низких

давлениях и токах. Эти отклонения приобретают особое значение при исследовании интенсивностей спектральных линий, так как возбуждение происходит в основном за счет хвоста максвелловской кривой (неупругие соударения).

При максвелловском распределении электронов по скоростям электронная температура является одним из основных параметров разряда, она определяет условия возбуждения спектра и, следовательно, интенсивность спектральных линий.

Весьма существенной характеристикой разряда является *концентрация электронов* ( $n_e$ ). Концентрация электронов определяет число возбуждающих соударений, от нее зависит вероятность процессов ступенчатой ионизации и ступенчатого возбуждения.

Электронную температуру и электронную концентрацию можно определить по классическому *методу зондов Ленгмюра* [21, 22, 71]. Условия, необходимые для применения этого метода, подробно разобраны в статье Б. Н. Клярфельда [75].

В настоящее время метод зондов применяется в различных новых вариантах. Разработан метод двух зондов [76–78], метод использования ионной части характеристики [79], метод осциллографирования зондовых характеристик [74, 80].

Применение мощного генератора развертки позволяет прокаливать зонды и получать правильные зондовые характеристики за весьма быстрый срок [81, 82]. Для получения мгновенного значения концентрации электронов в неустойчивых разрядах используют метод резонансного высокочастотного зонда [83]. Метод зондов находит применение и для исследования высокочастотных разрядов [84–87].

Электронную температуру можно измерить и по методу шумов. Температуры, измеренные методами зондов и шумов, хорошо совпадают.

Концентрация электронов может быть определена также и интерферометрическими методами [88, 89], так как показатель преломления плазмы зависит от степени ионизации. Интерферометрические методы находят при-

менение при исследовании концентрации электронов во времени и по сечению трубки в импульсных разрядах.

**Влияние параметров разряда на электронную температуру.** Электронная температура зависит от силы тока в разрядном промежутке [75, 90–95], от давления [75, 92, 96–99], от диаметра разрядной трубки [91, 99] и от состава светящейся смеси [75, 100–104]. Большинство работ посвящено исследованиям разряда в чистых газах.

Электронная температура падает с ростом давления, так как уменьшается длина свободного пробега. Это приводит к увеличению энергии, отдаваемой электроном при столкновениях, и электрон до столкновения с атомом не успевает накопить большую энергию. При высоких давлениях электроны движутся медленно. С увеличением давления электронная температура приближается к температуре газа и может с ней совпасть (изотермическая плазма).

В молекулярных газах падение электронной температуры с ростом давления происходит не только вследствие уменьшения длины свободного пробега, но и вследствие изменения степени диссоциации молекул. Вероятность ионизации для диссоциированных молекул может быть и выше и ниже, чем для недиссоциированных молекул. Поэтому диссоциация молекул может вызывать как повышение температуры  $T_e$ , так и уменьшение [98].

С увеличением тока электронная температура, как правило, медленно уменьшается, что особенно заметно при больших давлениях, т. е. в условиях, когда существенную роль играет ступенчатая ионизация.

Электронная температура зависит от диаметра трубки. При увеличении диаметра разрядной трубки она падает, так как при этом падает градиент потенциала. При постоянном давлении электронную температуру с известной степенью приближения можно считать пропорциональной градиенту потенциала [105]. Следует заметить, что в узких капиллярах может наблюдаться рост электронной температуры с ростом тока. Это объясняется разрежением газа [94, 95].

Электронная температура зависит от газа, заполняющего разрядную трубку: при прочих равных условиях она тем выше, чем выше потенциал ионизации газа [75].

Электронная температура смеси газов, как показали исследования А. А. Зайцева, Доргело и других, понижается с возрастанием процентного содержания легковозбудимого компонента. А. А. Зайцев<sup>[101]</sup> исследовал смесь неона с аргоном при давлении  $p = 3$  мм рт. ст., силе тока  $i = 7,5$  ма и получил следующие результаты:

| Концентрация аргона, % | 0   | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1  | 1    |
|------------------------|-----|-------|------|------|------|------|
| $T_e$ , эв             | 3,2 | 3,16  | 3,11 | 3,07 | 2,95 | 2,43 |

Таким образом, условия разряда в смеси газов при изменении концентрации легковозбудимого компонента не остаются постоянными. Однако прибавление аргона к неону не всегда приводит к уменьшению электронной температуры. Так, например, Н. П. Пенкин<sup>[106]</sup> наблюдал, что прибавление 0,5% аргона к неону не изменяет заметно электронной температуры в разряде при  $p = 0,9$  мм рт. ст. и силе тока 60 ма.

Результаты А. А. Зайцева и Н. П. Пенкина можно согласовать, если исходить из того, что дополнительная ионизация благодаря атомам примеси играет тем большую роль, чем меньше отношение  $\frac{E}{p}$  ( $E$  — напряженность поля,  $p$  — давление). Это обусловлено тем, что при больших  $\frac{E}{p}$  ионизация в чистом газе сама по себе достаточно велика<sup>[107]</sup>. В опытах А. А. Зайцева  $\frac{E}{p}$  в несколько десятков раз ниже, чем в опытах Н. П. Пенкина.

Прибавление к неону малых примесей криптона и ксенона сильно снижает электронную температуру<sup>[106]</sup>. Прибавление легкоионизируемой примеси уменьшает число ионов трудноионизируемой примеси<sup>[108]</sup>, но общее число ионов возрастает благодаря ударам второго рода и ионизации атомов примеси электронами. Дополнительная ионизация позволяет осуществить разряд при более низкой электронной температуре.

Прибавление небольшой примеси с более высоким потенциалом ионизации, чем у основного компонента смеси, не меняет заметно условий ионизации, и электронная температура остается приблизительно постоянной. В смесях газов, где наблюдается разделение смеси (см. § 4), электронная температура убывает вдоль положительного столба от анода к катоду: трудноионизируемый компонент светится по преимуществу у анода [103, 104].

**Влияние параметров разряда на концентрацию электронов.** Концентрация электронов зависит от плотности тока и от электронной температуры:

$$n_e = A \frac{jB}{\sqrt{T_e}}, \quad (1.3)$$

где  $A$  — постоянный коэффициент,  $j$  — плотность тока,  $B$  — фактор обхода.

Исследование этой формулы произведено Б. Н. Клярфельдом [75]. *Фактор обхода* равен отношению длины пройденного электроном пути к его смещению в направлении поля. Он определяется отношением плотностей беспорядочного и направленного электронных токов. Экспериментально доказав рост величины  $B$  с увеличением давления при постоянной силе тока, Б. Н. Клярфельд установил, что концентрация электронов растет с ростом давления, во-первых, из-за увеличения  $B$  и, во-вторых, из-за уменьшения электронной температуры. Из формулы (1.3) также следует, что концентрация электронов растет быстрее, чем плотность тока, так как с ростом плотности тока увеличивается фактор обхода и уменьшается электронная температура. Таким образом, закон о прямой пропорциональности тока и концентрации электронов справедлив только в первом приближении, если не учитывать изменения электронной температуры и фактора обхода.

**Концентрация возбужденных атомов и методы ее определения.** Интенсивность спектральных линий зависит от концентрации возбужденных атомов в разряде.

При отсутствии вторичных процессов интенсивность спектральной линии прямо пропорциональна концентрации атомов на верхнем уровне. От концентрации возбужденных атомов на нижнем уровне зависит величина

реабсорбции. Концентрация возбужденных атомов определяет вероятность ударов второго рода и вероятность ступенчатых переходов при возбуждении и ионизации. Поэтому при исследовании механизма излучения необходимо знать концентрацию возбужденных атомов в разряде. Существуют различные методы ее определения.

1. *Метод «крюков» Д. С. Рождественского* [109, 110]. С помощью интерферометра исследуется зависимость показателя преломления от длины волны вблизи линии поглощения. Метод Рождественского является наиболее точным и надежным для определения концентрации возбужденных атомов. Этот метод был применен рядом авторов для определения концентрации возбужденных атомов в парах металлов и в инертных газах [111–115].

2. *Метод поглощения* [24, 116–119]. Классический вариант метода поглощения предполагает применение двух идентичных разрядных трубок. Определяется доля интенсивности света от одной трубки, прошедшего через другую трубку. По измеренному значению коэффициента поглощения определяется концентрация возбужденных атомов [24, 117]. Она может быть измерена и в том случае, если условия разряда неодинаковы в излучающей и поглощающей трубке. Тогда необходимо, исходя из контура линий излучения и поглощения, выяснить зависимость между коэффициентом поглощения и концентрацией возбужденных атомов. Задача, таким образом, осложняется и может быть решена только в том случае, если имеются точные данные об обоих контурах.

3. *Метод реабсорбции* [37, 40, 120–126]. При определении заселенности данного уровня измеряют отношение интенсивностей излучения данной спектральной линии двумя участками светящегося столба. При отсутствии реабсорбции при полном использовании светосилы спектрографа интенсивность спектральной линии пропорциональна длине светящегося столба. Благодаря реабсорбции это отношение не равняется отношению длин и однозначно зависит от концентрации атомов на нижнем уровне. Наиболее простым вариантом метода является метод с одним зеркалом за трубкой, которое увеличивает вдвое

длину светящегося столба (без учета потерь на отражение)

4. *Метод ширины спектральной линии* [127]. Концентрация возбужденных атомов может быть определена путем измерения ширины спектральной линии, излучаемой источником конечной оптической плотности.

5. *Метод испускания* [128]. При отсутствии безызлучательных переходов и реабсорбции излучения концентрация возбужденных атомов  $N_k$  связана с интенсивностью спектральной линии  $I$  соотношением:

$$I = N_k A_{\nu} h \nu, \quad (1.4)$$

где  $A_{\nu}$  — вероятность перехода для данной линии,  $h$  — постоянная Планка,  $\nu$  — частота излучения.

6. *Метод обращения* [129–132]. В этом методе разряд просвечивается излучением источника сплошного спектра, температуру которого можно менять, и определяется момент исчезновения на фоне источника спектральной линии, начинающейся на уровне, концентрацию возбужденных атомов на котором хотят определить. Это дает возможность по известной температуре источника найти *температуру обращения*, а затем по формуле Больцмана — отношение концентраций на исходном и конечном уровнях. Для получения абсолютных значений концентраций возбужденных атомов необходимо независимым путем определить концентрацию атомов на одном из уровней.

Температура обращения при отсутствии термодинамического равновесия для различных линий различна. (Обращение означает, что для данного светящегося объема, для данной длины волны установилось термодинамическое равновесие между излучениями источника сплошного спектра и исследуемого источника). Одновременное обращение всех линий и равенство температуры источника и температуры обращения свидетельствуют о наличии термодинамического равновесия во всем объеме в целом.

Первые четыре метода позволяют определить лишь произведение концентрации возбужденных атомов на силу осциллятора ( $N_k f$ ) и, следовательно, могут дать

значение концентрации возбужденных атомов только в том случае, когда известна сила осциллятора. Последние два метода можно применить для определения концентрации возбужденных атомов только на излучающих уровнях. Границы применимости перечисленных методов указаны в статье В. А. Фабриканта [37].

**Влияние параметров разряда на концентрацию возбужденных атомов.** Концентрация возбужденных атомов зависит от силы тока. Характер этой зависимости исследовался в ряде работ [113, 133–137]. В частности, в работах [133–137] было показано, что, начиная с определенного значения силы тока, концентрация возбужденных атомов может достигать насыщения. Этот результат был истолкован рядом авторов как наличие равновесия между ударами первого и второго рода. Насыщение, по мнению В. А. Фабриканта [37], объясняется падением электронной температуры с ростом тока. При увеличении силы тока одновременно могут действовать два фактора: с одной стороны, концентрация возбужденных атомов должна увеличиваться, с другой стороны, она падает в связи с уменьшением при этом электронной температуры, но, по-видимому, не только это обуславливает насыщение в условиях разобранных В. А. Фабрикантом.

Существенным фактором, влияющим на концентрацию возбужденных атомов, является функция распределения электронов по скоростям. Отступления от максвелловского закона распределения могут слабо сказываться на виде зондовых характеристик, так как они определяются в основном электронами, скорости которых лежат вблизи наиболее вероятной скорости. Возбуждение же уровней, для которых критические потенциалы велики, происходит преимущественно за счет хвоста функции распределения. Поэтому отступления от максвелловского распределения электронов по скоростям могут существенно влиять на процесс возбуждения атомов. В частности, для неона эффект насыщения концентрации возбужденных атомов с увеличением плотности тока может быть объяснен как падением электронной температуры, так и отклонением от максвелловского распределения электронов по скоростям [73, 99].



Отсутствие прямой пропорциональности между концентрацией возбужденных атомов и концентрацией электронов показано в работе Ю М Кагана и Н П Пенкина [113]. Оно объясняется падением электронной температуры.

Концентрация возбужденных атомов при изменении давления обнаруживает максимум, для более низких уровней максимум лежит при меньших давлениях, чем для высоких [99]. Наличие максимума объясняется тем, что концентрация возбужденных атомов должна расти с ростом давления из-за увеличения концентрации нормальных атомов и концентрации электронов и падать с ростом давления из-за уменьшения электронной температуры.

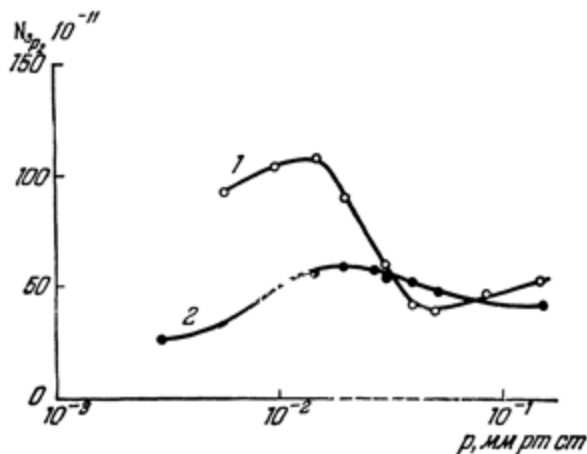


Рис 6 Зависимость концентрации возбужденных атомов ртути на уровне  $^3P_2$  от давления

1 — расчетная кривая по формуле Больцмана, 2 — экспериментальная кривая

Зависимость концентрации возбужденных атомов от давления в разряде постоянного тока в парах ртути имеет вид, показанный на рис 6 [113]. На характер кривой оказывают влияние не только первичные, но и вторичные процессы [37]. Как показано в работах Н П Пенкина и А М Шухтина [131] и Ю М Кагана и Н П Пенкина [113], наличие максвелловского распределения

электронов по скоростям еще не обязательно обуславливает больцмановское распределение атомов по уровням. Как видно из рис. 6, для уровня ртути  $^3P_2$  равновесие достигается только при сравнительно больших давлениях ( $3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.).

При низких давлениях отступление от равновесных условий может наблюдаться даже для близких уровней. Так, например, И. П. Богданова в парах таллия обнаружила аномальную заселенность уровней  $n^2D_{\frac{1}{2}}$  и

$n^2D_{\frac{3}{2}} [^{138}]$ . Отступление от статистического равновесия на-

блюдается и на компонентах сверхтонкой структуры  $[^{139-141}]$ .

### § 3. Интенсивность спектральных линий

Все методы количественного спектрального анализа основаны на сравнении интенсивностей спектральных линий. Для целей спектрального анализа газов важно выяснить, какова зависимость интенсивности спектральных линий от силы тока, давления и концентрации элемента в смеси \*). Это дает возможность судить о процессах, происходящих внутри источника света, так как всякое изменение параметров разряда неизбежно вызывает изменение интенсивности спектральных линий. Связь параметров разряда с интенсивностью линий и метод подсчета интенсивностей линий является чрезвычайно сложной проблемой, которой посвящены многие исследования, в том числе работы В. А. Фабриканта<sup>[37]</sup> и С. Э. Фриша<sup>[39, 40, 142]</sup>.

Интенсивность спектральной линии при отсутствии вторичных процессов пропорциональна числу актов возбуждения  $\Delta N_i(n_e)$  и энергии кванта  $h\nu$ :

$$I = K \Delta N_i(n_e) h\nu, \quad (1.5)$$

---

\*) Мы не будем принимать во внимание явление реабсорбции и удары второго рода, хотя эти процессы могут играть существенную роль в возбуждении смеси газов. Мы также не будем касаться вопросов техники измерения интенсивностей линий.

где  $K$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от вероятности перехода данной спектральной линии.

Число актов возбуждения при отсутствии ступенчатого возбуждения можно подсчитать следующим образом:

$$\Delta N_i(n_e) = n_e N_0 \int_{V_{0i}}^{\infty} Q_{0i}(V) F(V) \sqrt{V} dV; \quad (1.6)$$

здесь  $N_0$  — концентрация нормальных атомов,  $Q_{0i}$  — эффективное сечение атомов,  $F(V)$  — функция распределения электронов по энергиям,  $V_{0i}$  — критический потенциал. В. А. Фабрикант, подставив в формулу (1.6)  $F(V)$ , соответствующую закону Максвелла, и функцию возбуждения, определяемую формулой (1.1), получил математическое выражение для абсолютной интенсивности спектральной линии. Не приводя развернутой формулы, отметим, что

$$I = K' f(T_e) n_e N_0, \quad (1.7)$$

где  $f(T_e)$  — монотонно возрастающая функция от электронной температуры,  $K'$  — коэффициент пропорциональности.

Соотношение (1.7) позволило В. А. Фабриканту объяснить наличие при некотором давлении максимума интенсивности спектральной линии. С одной стороны, с увеличением давления растут концентрация электронов и концентрация нормальных атомов, что приводит к увеличению интенсивности. С другой стороны, с увеличением давления падает электронная температура, а это вызывает уменьшение интенсивности спектральной линии. Следовательно, с ростом давления интенсивность спектральной линии может уменьшаться или возрастать в зависимости от того, какой из этих факторов играет большую роль. Отсюда также очевидно, что максимум интенсивности будет достигнут при более низких давлениях для тех линий, у которых более высокий потенциал возбуждения.

При наличии ступенчатого возбуждения в случае одного промежуточного уровня число актов возбуждения

выражается формулой

$$\Delta N_{0i} = N_0 n_e \int_{V_{0i}}^{\infty} Q_{0i}(V) F(V) \sqrt{V} dV + \\ + N_k n_e \int_{V_{ki}}^{\infty} Q_{ki}(V) F(V) \sqrt{V} dV, \quad (1.8)$$

где  $Q_{hi}$  — функция возбуждения с  $k$ -го уровня на уровень  $i$ ,  $V_{hi}$  — критический потенциал, соответствующий этому возбуждению,  $N_k$  — концентрация возбужденных

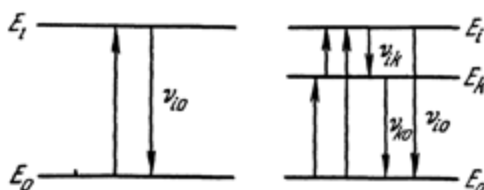


Рис. 7. Схема возбуждающих и излучающих переходов в атоме.

атомов на уровне  $k$ . Схема возбуждающих и излучающих переходов в атоме для этого случая представлена на рис. 7. Принимая  $N_k \sim n_e$ , можно определить интенсивность как сумму двух величин:

$$I = KN_0 [f(T_e) n_e + f_1(T_e) n_e^2]; \quad (1.9)$$

здесь  $f(T_e)$  и  $f_1(T_e)$  — монотонно возрастающие функции от электронной температуры.

Как видно из формулы (1.9), интенсивность спектральной линии одновременно зависит и от  $f(T_e)$  и от  $n_e$ . С увеличением тока может наблюдаться как возрастание интенсивности, так и ее убывание. Это будет определяться тем, что окажется более существенным — убывание электронной температуры или возрастание электронной концентрации. С. Э. Фриш<sup>[39]</sup> указывает также на возможность наблюдения немоногоного хода интенсивности с возрастанием плотности тока: для очень малых плотностей тока интенсивность возрастает с концентрацией электронов, затем благодаря убыванию элек-

тронной температуры может наблюдаться спад интенсивности и, наконец, снова возрастание, так как при больших плотностях тока существенную роль может играть второй член формулы.

При постоянной электронной температуре и при постоянном давлении формула (1.9) переходит в следующую зависимость:

$$I = An_e + Bn_e^2, \quad (1.10)$$

где  $A$  и  $B$  можно считать постоянными.

Справедливость этой формулы подтверждена экспериментами С. Э. Фриша и Ю. М. Кагана [63]. При малых плотностях тока интенсивности линий нейтрального аргона (Ar I) растут (см. рис. 8) вначале линейно с силой разрядного тока; горизонтальный участок кривой,

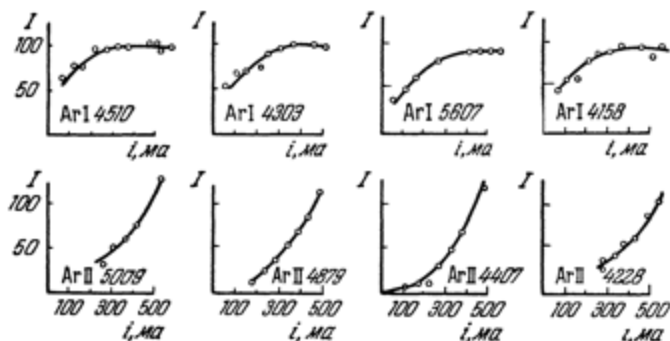


Рис. 8. Зависимость интенсивности искровых и дуговых линий аргона от силы тока.

наблюдающийся при больших токах, обусловлен вторичными процессами. Для линий ионизованного аргона (Ar II) наблюдается квадратичная зависимость интенсивности от силы тока, что указывает на ступенчатый характер возбуждения.

При больших давлениях (1—2 мм рт. ст.) зависимость интенсивности искровых линий от силы тока может достигать максимума и иметь вид, изображенный на рис. 9 [94]. Такой немонотонный характер кривой объясняется наличием поперечного электрического поля и

разрежением центральных частей положительного столба [94, 143, 144]. С ростом тока падает давление. Это может привести к уменьшению интенсивности.

Влияние параметров разряда на интенсивность спектральных линий в различных источниках света изучалось в ряде экспериментальных работ [145–151].

Приведенная оценка влияния параметров разряда на интенсивность спектральных линий носит безусловно схематический характер. На самом деле, при вычислении интенсивности излучения данной спектральной линии следует учесть возможные отклонения от максвелловского распределения электронов по скоростям [73] и наличие ряда вторичных процессов: каскадные переходы с более высоких уровней, удары второго рода, поглощение фотонов, рекомбинацию ионов, реабсорбцию излучения и другие процессы [142].

Так, например, при возбуждении инертных газов существенную роль играет поглощение резонансного излучения [27, 31, 152–155], которое сильно искажает интенсивность спектральных линий. Реабсорбция в неоне изучалась Ладенбургом и Леви [120], С. Э. Фришем и О. П. Бочковой [124, 125], в цезии С. Э. Фришем и И. П. Богдановой [123], в гелии — Гаррисоном [126]. В некоторых случаях даже при малых концентрациях примеси можно обнаружить реабсорбцию (1% водорода в гелии) [126]. Реабсорбция уменьшается, если к одному инертному газу примешивается другой инертный газ [156]. На резонансных линиях реабсорбция заметна даже при очень низких давлениях и токах [152].

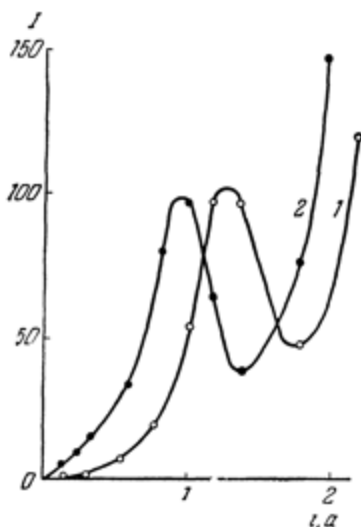


Рис. 9. Зависимость интенсивности искровой линии аргона  $\lambda 4806 \text{ \AA}$  от силы тока при давлениях  $p = 1,0 \text{ мм рт. ст. (1)}$  и  $p = 1,75 \text{ мм рт. ст. (2)}$ .

Так, например, при возбуждении инертных газов существенную роль играет поглощение резонансного излучения [27, 31, 152–155], которое сильно искажает интенсивность спектральных линий. Реабсорбция в неоне изучалась Ладенбургом и Леви [120], С. Э. Фришем и О. П. Бочковой [124, 125], в цезии С. Э. Фришем и И. П. Богдановой [123], в гелии — Гаррисоном [126]. В некоторых случаях даже при малых концентрациях примеси можно обнаружить реабсорбцию (1% водорода в гелии) [126]. Реабсорбция уменьшается, если к одному инертному газу примешивается другой инертный газ [156]. На резонансных линиях реабсорбция заметна даже при очень низких давлениях и токах [152].

В смесях газов найти зависимость интенсивности спектральных линий от различных параметров разряда значительно сложнее, чем в чистых газах. В этом случае приходится учитывать изменения относительных интенсивностей спектральных линий, вызываемые ударами второго рода. Экспериментально доказано, что они могут вызывать как усиление, так и ослабление спектральных линий. Так, например, благодаря ударам второго рода линии металлов в дуге в атмосфере аргона заметно усиливаются [157], в ртутном разряде низкого давления молекулярные примеси увеличивают интенсивность резонансной линии ртути  $\lambda$  2537 Å [158]. О роли ударов второго рода при возбуждении смесей газов см. [106, 142, 159–169].

Для аналитических целей желательно выбрать линию, для которой мала продолжительность жизни верхнего уровня, так как большая продолжительность жизни связана с большей вероятностью ударов второго рода [170].

Отношение интенсивностей двух спектральных линий различных газов меняется с изменением электронной температуры. Из двух компонентов смеси большие изменения при изменении  $T_e$  наблюдаются для компонента с более высоким потенциалом ионизации. Отсюда следует, что рост электронной температуры вызывает относительное усиление линий трудновозбудимого компонента. Поэтому, например, в смеси аргон — гелий с уменьшением давления и диаметра разрядной трубки наблюдается усиление линий гелия. Увеличение силы тока и концентрации электронов также должно вызывать усиление линий трудновозбудимого компонента\*). Отношение интенсивностей спектральных линий в смеси газов в разряде постоянного тока сильно искажается разделением компонентов смеси (см. § 4).

---

\*) Подробнее о влиянии параметров разряда на относительные интенсивности спектральных линий см. § 15.

## ГЛАВА II

### ИСТОЧНИКИ СВЕТА ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГАЗОВ \*)

#### § 4. Тлеющий разряд

*Тлеющий разряд* является одним из наиболее распространенных типов разряда при низких давлениях. Он относится к типу самостоятельных разрядов, т. е. разрядов, не прекращающихся после прекращения действия постороннего ионизатора. Несамостоятельный разряд может перейти в самостоятельный при условии, если число электронов и ионов, возникающих при разряде, больше или равно числу ионов, уходящих из разряда. Возникновение ионов в разряде происходит благодаря развитию электронных лавин. Каждый электрон, находящийся в разрядном промежутке, ионизует при столкновении атом, при этом получают новые электроны, которые, в свою очередь, ионизуют другие атомы. Число электронов,двигающихся к аноду, увеличивается с удалением от катода. Разность потенциалов, при которой происходит переход несамостоятельного разряда в самостоятельный, называется *потенциалом зажигания*. Как показывает опыт, потенциал зажигания зависит от произведения  $pd$ , где  $p$  — давление и  $d$  — расстояние между электродами разрядной трубки (см. рис. 10). Как видно из рисунка, кривые имеют минимум. Это объясняется тем, что, с одной стороны, рост давления или величины разрядного промежутка увеличивает число ионизирующих

\*) См. общие руководства по газовому разряду [21, 22, 105, 107, 171–174].



столкновений, а следовательно, облегчает зажигание разряда; с другой стороны, с ростом давления уменьшается длина свободного пробега электрона, благодаря чему электрон на длине свободного пробега накапливает меньшую энергию и вероятность ионизации при столкновении уменьшается, что затрудняет зажигание разряда. Потенциал зажигания разряда зависит от рода газа,

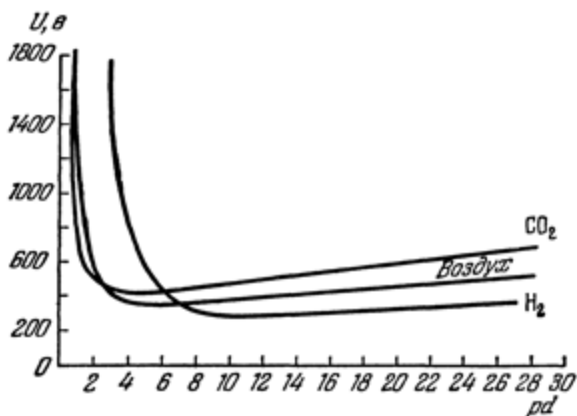


Рис. 10. Зависимость потенциала зажигания от  $pd$ .

заполняющего разрядную трубку, и от материала электродов. Малейшие примеси газов очень сильно меняют потенциал зажигания.

В тлеющем разряде катод остается холодным, и наблюдается большое катодное падение потенциала, вызванное своеобразным распределением пространственных зарядов. В тлеющем разряде уменьшение внешнего сопротивления приводит к увеличению плотности тока. При некоторой плотности тока напряжение на концах разрядной трубки начинает падать, характеристика разряда становится падающей, и тлеющий разряд переходит в дуговой разряд с большой плотностью тока [174–176].

Основные процессы, обуславливающие в тлеющем разряде прохождение тока через газ, — это ионизация столкновениями и выбивание электронов из катода за счет ударов положительных ионов и за счет

фотоэлектрического эффекта под действием самого излучения разряда [153, 177].

В настоящее время Неем [178] выдвинута новая теория, согласно которой дефицит заряженных частиц в разряде покрывается за счет быстрых атомов, вызывающих дополнительную ионизацию. Сами атомы возникают за счет перезарядки.

По внешнему виду тлеющий разряд распадается на ряд областей: 1) тонкий слой темного пространства у самого катода, 2) светящийся слой, называемый первым катодным свечением, 3) темное катодное пространство, 4) тлеющее свечение — очень яркое в части, близкой к катоду, и ослабевающее по мере удаления от катода, 5) темная область, называемая фарадеевым темным пространством, 6) положительный столб, заполняющий все пространство от анода до фарадеева темного пространства, 7) анодные части разряда.

Длина положительного столба зависит от расстояния между электродами. При сближении электродов катодные части разряда не меняются, а положительный столб сжимается и при определенном расстоянии между электродами совсем исчезает. При изменении положения катода по отношению к оси трубки катодные части разряда перемещаются вместе с ним, положительный столб остается на месте и заполняет весь оставшийся объем до анода. Отсюда следует, что движение заряженных частиц в катодных частях разряда имеет направленный характер, а в положительном столбе оно беспорядочно; поэтому стенки оказывают существенное влияние только на положительный столб, а не на катодные части разряда.

Если расстояние между анодом и катодом меньше, чем сумма длин всех катодных частей разряда, то для зажигания разряда при тех же условиях необходимо сильно повысить напряжение (затрудненный разряд).

Для понимания процессов, происходящих в тлеющем разряде, дадим описание различных его частей. Как ясно из предыдущего, основные процессы, поддерживающие разряд, протекают в его катодных частях и только они необходимы для существования разряда. В *темном катодном пространстве* сосредоточена главная часть па-

дения потенциала между электродами, напряженность поля в этой области разряда максимальна. Электроны разгоняются в электрическом поле у катода и приобретают энергию, достаточную для возбуждения и ионизации газа. При ионизации возникает большое число электронов и положительных ионов. Скорость последних значительно меньше, чем скорость электронов, и поэтому в темном катодном пространстве создается объемный положительный заряд. Образующиеся в темном пространстве ионы ударяются о катод и выбивают из него электроны. Таким образом, благодаря процессу ионизации и вырыванию электронов из катода, происходит развитие электронной лавины. Величина темного катодного пространства в первом приближении обратно пропорциональна давлению, потому что для поддержания разряда каждый электрон должен создать достаточное число ионов, чтобы выбить из катода один электрон. Это означает, что размеры катодного пространства тем меньше, чем больше давление, так как с ростом давления растет число столкновений, а следовательно, и число ионов на единицу длины темного катодного пространства.

Одной из основных величин, характеризующих темное катодное пространство, является *катодное падение*, которое представляет собой разность потенциалов между началом и концом темного катодного пространства. Катодное падение зависит одновременно и от коэффициента поверхностной ионизации и от коэффициента объемной ионизации \*). Оно резко уменьшается при наличии загрязнений в газе.

Катодное падение не зависит ни от давления, ни от силы тока до тех пор, пока не вся поверхность катода покрыта свечением; оно начинает возрастать с дальнейшим увеличением силы и плотности тока с того момента, как поверхность покроется свечением (*аномальное катодное падение*). Следовательно, к тлеющему разряду неприменим закон Ома; при больших токах, вызываю-

---

\*) Коэффициент поверхностной ионизации показывает число электронов, вылетающих из катода при ударе положительного иона. Коэффициент объемной ионизации показывает число электронов и ионов, образуемых одним электроном на 1 см пути от анода к катоду.

щих разогрев катода, наблюдается даже падение разности потенциалов при увеличении силы тока (падающая вольтамперная характеристика).

Аномальное катодное падение сопровождается сильным *распылением катода*, которое наблюдается и при нормальном катодном падении, но в более слабой степени. Распыление очень сильно зависит как от материала электродов, так и от рода газа, заполняющего разрядную трубку. Установлено, что в тяжелых газах распыление больше, чем в легких, у химически мало активных металлов больше, чем у химически активных. Кроме того, распыление возрастает с уменьшением теплоты возгонки металла. Подробное исследование этого явления показало, что оно увеличивается с увеличением силы тока и с уменьшением давления. Катодное распыление неизбежно сопровождается поглощением газа распыленными частицами, причем поглощение инертных газов происходит в значительно меньшей степени, чем поглощение газов химически активных. Газ поглощается и распыленным металлом и самими электродами. Поглощенный газ удается частично выделить при нагревании.

Процессы поглощения газа в безэлектродном разряде и в разряде с внутренними электродами протекают неодинаково [179]. Установлено, что при нагревании стенок до 300° С в безэлектродном разряде удается полностью выделить весь поглощенный газ. При наличии внутренних электродов поглощение даже инертных газов происходит без насыщения, поглощаются сотни монослоев, которые не выделяются при нагревании. Показано [175], что поглощение газа определяется скоростью испарения металла и потенциалом поверхности, на которую металл осаждается.

В последнее время для изучения процесса поглощения газов в разряде используются методы радиоактивных изотопов [180]. Изучение поглощения с помощью  $Kr^{85}$  показало, что анод не обнаруживает радиоактивности, катод, напротив, радиоактивен и даже на большой глубине (несколько тысяч атомных слоев). Исследование велось в смеси неона с аргоном, содержащей 0,0001%  $Kr^{85}$ . Разрядная трубка работала в течение 24 ч при разрядном токе 30 ма и напряжении 150 в.

О взаимодействии газов со стеклом и с электродами см. [181—184].

Катодное распыление является источником ошибок спектрального анализа газовых смесей, так как различные газы по-разному поглощаются металлической пленкой, образующейся при распылении. Благодаря этому во время разряда может произойти изменение состава смеси газов, что неизбежно должно сказаться на результате спектрального анализа. Поглощение и выделение газов самими электродами и распыленным материалом заставляет, где возможно, отказаться от применения источников с внутренними электродами для целей спектрального анализа, или же работать при малых токах и высоких давлениях, чтобы уменьшить катодное распыление. Для уменьшения роли поглощения газов следует вести исследования в потоке газа через разрядный промежуток.

За темным катодным пространством начинается область катодного сияния (*тлеющее свечение*), которая характеризуется очень малым градиентом потенциала. Градиент потенциала в области, обращенной к аноду, может принимать даже отрицательное значение, т. е. потенциал может убывать по направлению к аноду. Это объясняется тем, что, с одной стороны, в результате сильной ионизации анодный конец свечения содержит большое число свободных и сравнительно медленных электронов, с другой стороны, часть электронов, ионизирующих в области отрицательного свечения, сохраняет значительную долю своей энергии. Эти электроны в сумме с медленными электронами и могут дать отрицательный градиент. Тлеющее свечение постепенно убывает по яркости при удалении от катода, так как вдали от катода электроны обладают меньшей энергией. Спектроскопические исследования тлеющего свечения показали, что линии, соответствующие более низким энергиям возбуждения, появляются ближе к катоду [148]; в этой области содержится много искровых линий, а в смеси газов возбуждаются те линии, которые принадлежат газу с большими энергиями ионизации и возбуждения. Это происходит благодаря наличию электронов с большой энергией (порядка десятков электрон-вольт), которую они

приобретают еще в области катодного падения. Концентрация электронов в области тлеющего свечения гораздо выше, чем в других областях разряда.

Вслед за тлеющим свечением расположено *фарадеево темное пространство*. Фарадеево пространство слабо излучает свет, так как вследствие малости градиента потенциала электроны, отдавшие свою энергию в области тлеющего свечения, не успевают ее накопить. Концентрация электронов в фарадеевом пространстве, особенно в части, прилегающей к катоду, не ниже, чем в положительном столбе.

Вблизи анода расположено темное анодное пространство, которое затем переходит в анодное свечение. *Анодное падение потенциала*, составляющее несколько десятков вольт, не является необходимой частью разряда: оно исчезает под действием ударов электронов об анод, если анод находится внутри катодного свечения.

Наиболее важной частью разряда с точки зрения его использования как источника света является *положительный столб*. Он заполняет все пространство между анодом и катодными частями разряда. Основная роль положительного столба разряда — это передача тока через газ. В положительном столбе устанавливается определенный градиент потенциала: при постоянной плотности тока можно считать, что продольный градиент потенциала тем больше, чем уже трубка. В узкой трубке положительные ионы и электроны быстрее достигают стенок трубки, чем в широкой, и, следовательно, возрастает скорость рекомбинации, для компенсации которой увеличивается число актов возбуждения за счет увеличения градиента продольного поля.

В узкой трубке существенную роль играет поперечное поле; оно возникает благодаря движению электронов, которые уходя на стенку заряжают ее отрицательно. Наличие поперечного поля приводит к искривлению эквипотенциальных поверхностей: они приобретают выпуклую по направлению к катоду форму. Отрицательный заряд на стенке вызывает движение ионов к стенке [143, 185].

При больших давлениях в разрядной трубке и сильных токах может наблюдаться явление *отщипывания*

*разряда* (контракция): разряд стягивается в более или менее узкий шнур по оси трубки. Это явление обусловлено различием в плотности газа у стенок и на оси разрядной трубки. Газ, находящийся у стенок, имеет более низкую температуру из-за усиленного теплообмена стенок с окружающей средой, а следовательно, и более высокую плотность по сравнению с плотностью газа на оси. Уменьшение плотности газа на оси приводит к увеличению длины свободного пробега электронов, что соответствует более благоприятным условиям разряда и, следовательно, ведет к уменьшению продольного градиента потенциала. Дальнейшее сужение разряда происходит из-за разогревания газа в центральной части трубки и продолжающегося вследствие этого падения плотности газа. Теория контракции столба разработана до сих пор недостаточно полно.

Стягивание разряда может быть вызвано также наличием продольного магнитного поля [186–188]. Разряд как бы начинает протекать в узкой капиллярной трубке, причем этот «капилляр» не имеет стенок, на которых мог бы происходить процесс рекомбинации ионов. Стягивание разряда с помощью продольного магнитного поля в ряде случаев удобнее, чем применение узких капиллярных трубок. Наличие продольного магнитного поля не вызывает заметного изменения электронной температуры и концентрации электронов [189]. Поперечное магнитное поле вызывает резкое увеличение яркости разряда.

Стягивание разряда способствует возбуждению линий ионов. Наблюдается усиление всех линий, причем усиление, не одинаковое даже для линий с близких уровней [190]. Положительный столб при наличии примесей может разделяться на отдельные слои (страты): получается чередование светящихся и темных слоев. В настоящее время нет законченной теории, объясняющей появление страт; имеются лишь попытки объяснения происхождения страт в разряде (см., например, [191–193]).

**Электрофорез.** Свечение смеси газов в тлеющем разряде постоянного тока сопровождается *электрофорезом*: у катода наблюдается увеличение концентрации легкоионизируемого компонента, а также компонента с

большим атомным весом. Электрофорез изучался в ряде экспериментальных работ [103, 104, 194–205].

Существуют две теории [204] разделения газовых смесей. Первая теория (ионная) объясняет разделение переносным движением положительных ионов по направлению к катоду. Среди положительных ионов,двигающихся к катоду, преобладают ионы компонента с меньшим потенциалом ионизации, так как ионов компонента с более высоким потенциалом ионизации в разрядном промежутке мало [108]; поэтому у катода возрастает концентрация легкоионизируемого компонента. Вторая теория (импульсная) исходит из того, что электроны передают при столкновении атомам газа определенный импульс, направленный к аноду. Чем меньше молекулярный вес газа, тем больший импульс сообщается атому, и поэтому у анода скапливается более легкий газ.

Экспериментальные исследования Н. А. Матвеевой [203] позволяют считать, что основную роль в процессе разделения играет различие потенциалов ионизации, а не атомных весов. Это подтверждается отсутствием разделения при низком процентном содержании трудноионизируемого компонента в смеси. Зависимость степени разделения от концентрации легкоионизируемого компонента нельзя объяснить с точки зрения импульсной теории и легко объясняется ионной теорией переноса. Степень достигнутого разделения увеличивается с увеличением тока и длины разрядной трубки. Степень разделения также увеличивается с ростом давления и времени разделения, но при некотором давлении и в определенный момент времени достигается насыщение. Это происходит, когда диффузия, возникающая благодаря градиенту концентрации, уравнивает перенос газа за счет движения ионов: поэтому равновесное значение концентраций у электродов устанавливается не сразу. В практике спектрального анализа электрофорез может быть использован для обогащения смесей и для микроочистки газов [198, 202].

Переходя к вопросу о механизме возбуждения свечения тлеющего разряда, следует отметить, что в положительном столбе газ находится в состоянии квазинейтральной плазмы, т. е. концентрации электронов и поло-



жительных ионов в любой точке разрядного промежутка равны между собой. При этом концентрация ионов, или, иначе говоря, степень ионизации, может быть и не очень высокой. Температура, соответствующая средней скорости электронов, составляет несколько десятков тысяч градусов, а температура самого газа гораздо ниже из-за слабого обмена энергией между электронами и атомами. Высокая электронная температура приводит к возбуждению в тлеющем разряде линий, не возбуждаемых в дуге и в искре при атмосферном давлении.

Большую роль в тлеющем разряде играют метастабильные атомы (см. гл. I, § 1).

В положительном столбе тлеющего разряда существует, как правило, распределение электронов по скоростям, близкое к максвелловскому (см. § 2); при определенных условиях могут наблюдаться значительные отклонения от максвелловского распределения.

В положительном столбе при средних плотностях тока возбуждаются почти исключительно линии атомов, а в спектре тлеющего свечения появляются и линии ионов. Это объясняется тем, что в тлеющем свечении имеются более быстрые электроны<sup>[206]</sup> и, кроме того, число столкновений между электронами и ионами значительно больше вследствие их более высокой концентрации.

**Полый катод.** Следует указать на особую форму тлеющего разряда — на разряд в так называемом *полном катоде*. Эта форма разряда часто используется

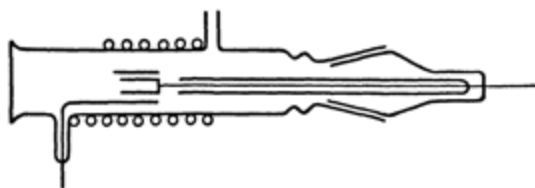


Рис. 11. Трубка Пашена с полым катодом.

во всякого рода спектроскопических исследованиях. Разрядная трубка с полым катодом (рис. 11) впервые применена в спектроскопии Пашеном<sup>[207]</sup>. В такой трубке при определенном токе и давлении все свечение

концентрируется внутри катода; при этом внутри катода около его стенок образуется очень узкий слой, в котором сосредоточено все падение напряжения. Благодаря этому даже при сравнительно больших давлениях можно получить быстрые электроны. Электроны могут многократно передвигаться между стенками электрода и возбуждать интенсивное свечение газов. Внутри полого катода возбуждаются как линии ионов, так и линии атомов. В смеси газов внутри катода возбуждаются одновременно линии атомов с сильно отличающимися потенциалами возбуждения. На этом и основано применение разрядных трубок с полым катодом для спектрально-аналитических целей.

Подробное описание конструкций разрядных трубок с полым катодом можно найти в работах [208--210]. Спектроскопическое изучение свечения атомов внутри полого катода дано в работах С. Э. Фриша, И. П. Богдановой и Чен-Ги-Тхека [146, 147]. Распределение электронов по скоростям исследовалось Вейсом [211]. Механизм разряда в полем катоде изучался в ряде экспериментальных работ; были сделаны попытки построить теорию разряда [153, 155, 212, 213]. В работе [213] показано, что особенности разряда в полем катоде обусловлены высокой концентрацией ионов и большими скоростями ионов при столкновении со стенками катода. Разряд в полем катоде близок к аномальному тлеющему разряду.

## § 5. Высокочастотный разряд

Разряд, возникающий в разрядном промежутке под действием быстропеременных электромагнитных полей, называется *высокочастотным разрядом*. В быстромеменяющемся электромагнитном поле заряженные частицы не успевают в своем движении следовать за изменением поля. Поэтому возникает некоторая разность фаз между электрическим полем и скоростью движения частиц, пропорциональная массе движущейся частицы. Практически в установившемся разряде высокой частоты ионы можно рассматривать как неподвижные. Характер же движения электронов в переменном электрическом поле будет определяться соотношением между частотой

поля  $\omega$  и частотой столкновений  $\nu_{ст}$ , которые испытывает электрон при своем движении [172].

Если плотности тока невелики, действием магнитного поля можно пренебречь. Если  $\omega \gg \nu_{ст}$ , то за время одного периода поля можно пренебречь столкновениями электрона с частицами газа. На беспорядочное тепловое движение электрона будет накладываться колебательное движение под действием поля. Величина и направление поступательной составляющей скорости зависят от фазы переменного электрического поля в момент начала движения электрона. Если фаза поля  $\frac{\pi}{2}$  или  $\frac{3\pi}{2}$ , то электрон под действием поля совершает гар-

моническое колебание около некоторого положения равновесия. Составляющая скорости поступательного движения наибольшая при фазе поля, равной 0 или  $\pi$ . Случай  $\omega \gg \nu_{ст}$  имеет место только при высоких частотах поля и низких давлениях газа. На поддержание разряда при этом затрачивается весьма малая энергия.

Если  $\omega \ll \nu_{ст}$ , что имеет место для больших давлений газа и низких частот поля, то за время периода поля под действием большого числа столкновений электрона с частицами газа устанавливается дрейф электронов. Условия разряда приближаются к условиям, имеющим место на постоянном токе. Расход энергии на поддержание разряда очень велик.

Чаще всего условия движения электрона не соответствуют ни одному из этих двух крайних случаев. Как и в первом случае, на поступательное движение электрона накладывается колебательное движение, но уже нельзя пренебречь столкновениями электронов с частицами газа за время одного периода поля, а также необходимо учитывать изменение электрического поля и распределение электронов по скоростям за время движения электрона между столкновениями.

Современная теория высокочастотных разрядов создана в работах Хольштейна [214], Маргенау и Хартмана [215, 216] на основе решения газокINETического уравнения Больцмана. Мы рассмотрим лишь высокочастотные разряды при пониженном давлении, возбуждаемые

генераторами незатухающих колебаний, так как именно эти типы разрядов нашли применение в спектроскопии и спектральном анализе.

Диапазоны частот, используемых для возбуждения спектра, чрезвычайно разнообразны. Большинство исследований как ранних, так и более поздних проведено в области частот от килогерц до нескольких сотен мегагерц. И лишь в последние 15 лет все более широкое распространение получает диапазон частот от 2000 Мгц до 50 000 Мгц. Важно установить, имеет ли высокочастотный разряд специфические особенности по сравнению с другими видами разряда и является ли частота таким же существенным параметром разряда, как сила тока и давление. С точки зрения применения высокочастотного разряда для целей спектрального анализа интересно знать, как влияет частота на электрические характеристики разряда и как меняются при изменении частоты условия возбуждения компонентов смеси.

В зависимости от частоты возбуждающего генератора связь разрядного промежутка с колебательным контуром осуществляется по-разному. До частот порядка 2500 Мгц для подвода энергии к разрядному промежутку используют внешние или внутренние электроды (исключение представляет безэлектродный кольцевой разряд); при частотах больших 2500 Мгц разрядная трубка помещается внутри волноводного тракта. Вид связи определяет характерные особенности высокочастотного разряда, так как он обуславливает величину мощности, передаваемой разряду. Принято различать два вида высокочастотных разрядов при пониженном давлении: высокочастотный тлеющий разряд и кольцевой разряд [22, 172].

**Высокочастотный тлеющий разряд.** Высокочастотный тлеющий разряд возникает при включении разрядного промежутка в контур высокой частоты посредством внутренних или внешних электродов. По внешнему виду разряд разделяется на несколько частей. Положительный столб располагается в средней части между электродами, а оба электрода играют роль катодов, у которых образуются все катодные части разряда. Электроны совершают колебательное движение в разрядной трубке,

и поэтому происходит интенсивная ионизация; следовательно, нет необходимости в выбивании электронов из катода, т. е. процессы на электродах не играют существенной роли. Приэлектродные области<sup>[217, 218]</sup> высокочастотного разряда совершенно тождественны катодным частям тлеющего разряда при постоянном источнике тока. Лодж и Стюарт<sup>[218]</sup>, изучая распределение осадков на стенках разрядной трубки в высокочастотном разряде с внешними электродами, доказали существование процесса, аналогичного катодному распылению на постоянном токе. \*)

Роль катода в разряде с внешними электродами играет часть разрядной трубки, которая находится внутри внешнего электрода. Сильное радиальное поле внутри электрода<sup>[220]</sup> вызывает ионную бомбардировку «стеклянного катода». Таким образом, внутри электрода образуется нечто вроде «полого катода». Это предположение тем более правдоподобно, что существует различие в спектре при фотографировании свечения внутри электрода и около него<sup>[221]</sup>. Например, внутри электрода светятся те полосы азота, для возбуждения которых требуется большая энергия. Внутри высокочастотного «полого катода» можно возбудить искровую линию гелия  $\text{He II } \lambda 4686 \text{ \AA}$  (потенциал возбуждения 75,6 эв). Все это свидетельствует о том, что высокочастотный тлеющий разряд принципиально мало чем отличается от обычного тлеющего разряда.

Сравнение характеристик положительного столба высокочастотного тлеющего разряда с тлеющим разрядом постоянного тока производилось в ряде исследований. Потенциал зажигания высокочастотного разряда значительно ниже, чем на постоянном токе и зависит от частоты<sup>[222, 223]</sup>. Особо подчеркивается влияние стенок на потенциал зажигания разряда<sup>[224, 225]</sup>.

Бек<sup>[226]</sup> сравнивал высокочастотный разряд (длина волны 5 м) с разрядом на постоянном токе (напряжение 1200 в). В разрядной трубке имелся накаливаемый

---

\*) Механизм распыления внутренних электродов в высокочастотном разряде в аргоне и водороде на частотах 1—70 Мгц изучался в работе С. М. Левитского<sup>[219]</sup>.

катод и никелевый анод. Ток в обоих случаях был около 50 *ма*. В обоих разрядах Бек добивался одинаковой интенсивности линии Hg  $\lambda$  5461 Å. Оказалось, что при трех различных давлениях ( $10^{-3}$ ,  $7 \cdot 10^{-3}$  и 0,3 мм рт. ст.) отношение интенсивностей всех линий ртутного спектра к интенсивности линии Hg  $\lambda$  5461 Å одинаково. Кроме того, Бек проводил зондовые измерения электронных температур. При больших давлениях электронные температуры совпадают для постоянного тока и для высокочастотного разряда, а при малых давлениях наблюдаются небольшие расхождения.

Результаты зондовых измерений Бека согласуются с более поздними исследованиями, в которых сравнивались электрические характеристики ( $T_e$  и  $n_e$ ) высокочастотного разряда и разряда постоянного тока [87, 227, 228].

В работе Х. А. Джерпетова и Г. М. Патеюка [227] сравнивался разряд постоянного тока с высокочастотным разрядом частотой 5 Мгц в гелии, неоне и аргоне; в работе В. В. Аврамова и Х. А. Джерпетова [87] — разряд в гелии и неоне. Авторы не наблюдали различий в значениях  $T_e$  и  $n_e$  для разряда постоянного тока и высокочастотного разряда в условиях их эксперимента. Аналогичный результат получен в работе [228] при исследовании высокочастотного разряда частотой 170 Мгц при давлении 0,26—1 мм рт. ст.

Зависимость концентрации электронов от частоты в высокочастотном разряде в ртути на частотах 0,7—70 Мгц изучалась в работе С. М. Левитского и И. П. Шашурина [86]. С увеличением частоты от 0,7 до 20 Мгц значение  $n_e$  падало в 4 раза, а при изменении с 20 до 70 Мгц увеличивалось в 2,5 раза.

Отсутствие изменений в спектре высокочастотного разряда отмечается в работах Батта [229] и Неллера [230]. Исследования Неллера посвящены сравнению высокочастотного разряда в гелии на средних волнах ( $\lambda = 75$  м) с разрядом на коротких волнах ( $\lambda = 30$  см). Автор приходит к выводу, что отношение интенсивностей линий не меняется с изменением частоты. Однако этот вывод недостаточно обоснован, так как выбранные для сравнения линии мало чувствительны к изменению условий разряда.

Нами также изучалось влияние частоты возбуждающей системы на отношение интенсивностей компонентов газовой смеси с сильно отличающимися потенциалами ионизации. Исследовалась смесь, содержащая 5% аргона в гелии, при давлении 0,5 мм рт. ст. в трубке с диаметром капилляра 2 мм. Длина волны менялась от 9 до 92 м. Никаких изменений в спектре, связанных с изменением частоты, обнаружено не было. Напротив, ряд авторов отмечает наличие таких изменений [231–234]. Однако очень трудно при изменении частоты колебания поддерживать постоянными остальные параметры разряда, и поэтому нет уверенности, что установленные в этих работах различия в спектрах непосредственно связаны с изменением частоты возбуждающей системы.

Различие в поведении электрических характеристик в высокочастотном разряде и разряде постоянного тока наблюдается при переходе к большим частотам и сравнительно малым давлениям газа.

Очевидно, в очень большом диапазоне давлений и частот, когда  $\omega \ll \nu_{ст}$ , высокочастотный разряд не отличается от разряда постоянного тока и частота не влияет на характер спектра. Однако применение высокочастотного разряда для спектрально-аналитических целей имеет то несомненное преимущество, что внутри разрядной трубки отсутствуют металлические электроды, а следовательно, уменьшается эффект поглощения газа в процессе разряда и исключается возможность химических реакций с металлом электродов. Кроме того, высокочастотный разряд может возбуждаться при очень низких давлениях, что улучшает условия возбуждения газов с высокими потенциалами ионизации.

Как показано в работах [235–237], при определенных условиях могут существовать две формы высокочастотного тлеющего разряда (так называемые «слабый» и «сильный»), отличающиеся друг от друга по своим оптическим и электрическим характеристикам. Одна форма разряда может переходить в другую скачком. Интервал давлений, в котором существуют обе формы разряда, зависит от рода газа и диаметра разрядной трубки. В «слабом» разряде относительно ярче линии с более высокими потенциалами возбуждения; в

«сильном» — с более низкими потенциалами возбуждения. В «сильном» разряде выше концентрации возбужденных атомов. Отличие оптических свойств «слабого» и «сильного» разрядов связано с изменением концентрации электронов: электронная температура почти не меняется. Электрические характеристики «слабого» и «сильного» разрядов изучались в работе [236]. Возможность существования двух форм разряда рассмотрена С. М. Левитским [223], который изучал зависимость потенциала зажигания высокочастотного разряда от давления в аргоне и водороде в переходной области частот. Он обнаружил, что зависимость потенциала зажигания от давления имеет скачок, который и разделяет два типа высокочастотного разряда. Обе формы разряда могут также существовать при наложении на высокочастотный разряд продольного магнитного поля [223, 235, 236]; при этом «слабый» разряд может переходить в «сильный», который затем существует и без магнитного поля.

Как уже указывалось, в последние годы все большее распространение получает разряд на сверхвысоких частотах (СВЧ) [238, 239]. В этот диапазон принято включать частоты от 10 000 до 50 000 Мгц \*) (миллиметровый диапазон). Диапазон сверхвысоких частот или, вернее, нижняя граница этого диапазона соответствует условию, что амплитуда колебания электронов становится меньше размеров разрядного сосуда. Отсюда можно отметить две характерные черты разряда на сверхвысоких частотах: 1) носителями разряда являются только электроны; 2) процессы на электродах и на стенках трубки не играют заметной роли.

Существенные изменения в условиях разряда при переходе от частоты 6 Мгц к частоте 3000 Мгц обнаружены в работе А. А. Вашмана, Л. В. Липиса и Н. А. Тетериной [241]. В смеси гелий — аргон отношение интенсивности линий гелия  $\lambda 5876 \text{ \AA}$  к интенсивности различных линий аргона возрастало более чем в 2 раза на сверхвысоких частотах. Это означает, что должно на-

\*) В некоторых случаях характерные особенности разряда на сверхвысоких частотах обнаруживаются и при более низких частотах, начиная с сантиметрового диапазона [240].



блюдаться повышение чувствительности спектрального анализа на трудновозбудимый компонент смеси при использовании дециметрового диапазона длин волн.

На сверхвысоких частотах условия разряда резко отличаются от других видов разряда [238]. Прежде всего следует отметить очень высокую составляющую электрического поля [242]. Увеличение общей яркости разряда с ростом частоты наблюдалось в ряде работ [210, 243, 244]. Зависимость поглощения газа от частоты генератора изучалась Меггерсом и Вестфалем [240]. Увеличение частоты от 30 до 90 Мгц уменьшало поглощение Hg почти в 300 раз. Поглощение газа почти незаметно при частотах больше 100 Мгц.

Имеется ряд спектроскопических работ, изучающих высокочастотный тлеющий разряд [99, 126, 245–247]. В работе Кабан [246] показано, что в широкой разрядной трубке искровые линии возбуждаются только в центре, что указывает на неоднородность столба по сечению. В исследованиях Гаррисона [126] обнаружена сильная реабсорбция на линиях водорода, даже в том случае, когда примесь водорода составляла только 1%. Исследования высокочастотного разряда в неоне показали [99], что реабсорбция наблюдается даже на линиях, оканчивающихся на  $2p^53p$  уровнях. Все это указывает на высокую концентрацию возбужденных атомов в высокочастотных разрядах.

**Кольцевой разряд.** Высокочастотный разряд может существовать в виде кольцевого разряда, который возникает при помещении разрядной

трубки непосредственно в переменное магнитное поле катушки. В данном случае мы имеем процесс, аналогичный процессу возникновения индукционных токов в металлических массах. Теория безэлектродного разряда была дана Томсоном [248] и Мирделем [249]. Схема для возбуждения кольцевого разряда, предложенная Томсоном, представлена на рис. 12. С очень незначительными видоизменениями она применялась всеми последующими авторами. Первое спектроскопическое исследование све-

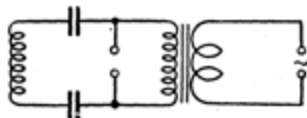


Рис. 12. Схема искрового генератора Томсона.

чения при кольцевом разряде было проведено еще в 1913 г. [250]. Томсон установил основные особенности кольцевого разряда. Кольцевой разряд существует в очень узком диапазоне давлений. Условия возникновения кольцевого разряда в различных газах в зависимости от частоты и давления изучались Штраусом [251], условия зажигания разряда в тороиде — Б. И. Давыдовым [252]; электрические процессы в кольцевом высокочастотном разряде исследовались Биркхофом [253].

Энергия разряда определяется величиной разрядного промежутка и емкостью. Как правило, хотя известны и исключения [254], во внешних слоях кольца возбуждаются спектральные линии с большей энергией возбуждения, чем во внутренних слоях. Поэтому кольцевой разряд оказывается полезным в работах по классификации спектров [255—258], так как дает возможность одновременно наблюдать линии, принадлежащие нормальным и ионизованным атомам. Если спроектировать изображение светящегося кольца на щель стигматического спектрографа, то получаются снимки с длинными линиями — дуговыми и короткими — искровыми. При увеличении разрядного промежутка искровые линии, принадлежащие однозарядному иону, удлиняются, и появляются короткие линии дважды ионизованных атомов. Возможность одновременного наблюдения спектральных линий, которые требуют различной энергии возбуждения, указывает на целесообразность использования этого источника для спектрально-аналитических задач и, в частности, для анализа газов, где основная трудность и заключается именно в том, чтобы заставить одновременно светиться два компонента смеси с сильно отличающимися потенциалами ионизации.

Однако искровой генератор, работающий по схеме Томсона, вряд ли может обеспечить постоянство условий разряда, тем более, что для получения большой энергии возбуждения приходится применять длинные искровые промежутки (7—10 мм). С этой точки зрения для зажигания разряда целесообразно использовать ламповый генератор, который дает правильные синусоидальные колебания, но он вместе с тем должен обладать

очень большой мощностью. Поэтому желательно применять импульсные ламповые генераторы, которые могут обеспечить большую мощность в импульсе при незначительной средней мощности [51, 259]. Кроме того, применение импульсных ламповых генераторов обеспечивает постоянство условий разряда.

В одной из примененных схем [260] импульсы осуществляются при низком напряжении и большой емкости. Трубка без электродов, в которой находятся газы или пары при давлении в несколько сотых миллиметра, помещается в центре катушки, через которую проходят токи высокой частоты. При мощности в импульсе, меньшей 10 кВт, возбуждаются только дуговые линии. Средняя мощность разряда около 500 вт. Для наблюдения искровых линий необходимо повысить напряжение. Однако применение импульсных генераторов для получения высокочастотных разрядов (как кольцевого, так и тлеющего) требует увеличения напряженности поля, необходимой для зажигания разряда, причем напряженность тем больше, чем меньше длительность импульса  $\tau$ .

## § 6. Импульсный разряд в трубках с внутренними электродами

Импульсный разряд характеризуется высокой плотностью тока и высокой степенью ионизации газа. Импульсный разряд, возбуждаемый источником постоянного тока при разряде конденсатора на разрядный промежуток, дает возможность при сравнительно малой средней мощности разряда получить спектры дважды и трижды ионизованных атомов. Принципиальная схема импульсного генератора приведена на рис. 13. Как видно из схемы, конденсатор заряжается до определенной разности потенциалов, а затем разряжается на разрядный промежуток. Подобного рода

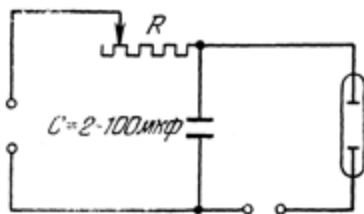


Рис. 13. Схема импульсного генератора с искровым промежутком.

схемы были осуществлены в работах ряда исследователей [261–272]. Для увеличения напряжения, до которого заряжается конденсатор, последовательно с разрядной трубкой включается разрядный искровой промежуток; тогда напряжение на трубке может быть выше потенциала зажигания разряда. Вместо разрядного промежутка можно управлять зажиганием с помощью простой электронной схемы (см. рис. 14) [265]. Длительность вспышки меняется в пределах от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  сек. Энер-

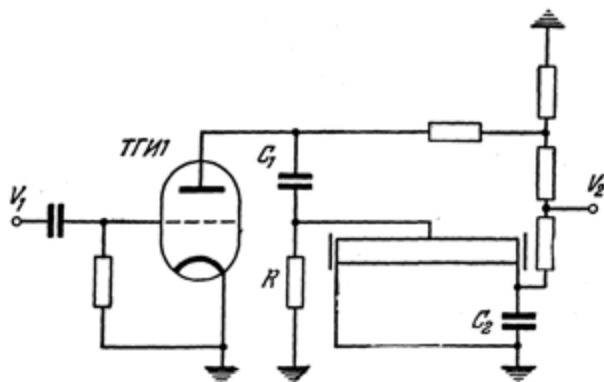


Рис. 14. Схема управления зажиганием импульсного разряда.

$C_1 = 0,01$  мкф,  $C_2 = 0,56$  мкф,  $R = 100$  ом,  $V_1 = 150-200$  в,  $V_2 = 25-50$  кв.

гия разряда определяется емкостью конденсатора и разностью потенциалов, до которой заряжен конденсатор. Электрические свойства импульсного разряда подробно исследуются в работах Лапорта [272].

Импульсный разряд в зависимости от величины емкости, самоиндукции и сопротивления может быть колебательным или апериодическим. Условие перехода колебательного режима в апериодический то же, что и в обычном колебательном контуре: если  $C > \frac{4L}{R^2}$ , то разряд становится апериодическим. Таким образом, увеличение емкости цепи при данном значении коэффициента самоиндукции и сопротивления может перевести колебательный режим в апериодический.

Максимальное значение силы тока возрастает при увеличении емкости до тех пор, пока не будет достигнуто насыщение. В дальнейшем увеличение емкости не приводит к увеличению максимального тока, так как с увеличением емкости происходит одновременное увеличение и продолжительности вспышки и энергии разряда. Максимальное значение плотности тока при сравнительно малых средних плотностях может достигать значений тысяч ампер на квадратный сантиметр. Для получения больших значений максимального тока необходимо снизить индуктивность и активное сопротивление цепи. Для этой цели следует применять импульсные конденсаторы с малым коэффициентом самоиндукции. Сопротивление разрядной трубки при большой яркости разряда является постоянной величиной и составляет несколько ом [264, 268].

При низких давлениях яркость разряда значительно ниже. Интенсивные, но малой продолжительности вспышки получаются при малых емкостях и больших напряжениях. Состав излучения и его энергия зависят от природы газа, от его давления, диаметра трубки и электрических параметров разряда. Так, например, интенсивность фона меньше для узких трубок, чем для широких и больше при наполнении трубки тяжелыми газами, чем при наполнении легкими газами. Фон почти отсутствует при наполнении разрядной трубки гелием.

Исследованию характеристик импульсного разряда посвящены работы К. С. Вульфсона и С. Я. Богданова [263, 264]. Они изучали импульсный разряд в инертных газах, используя при этом схему с последовательно включенным конденсатором, тиратроном и разрядной трубкой. Эти исследования показали, что импульсный разряд, в отличие от дуги и искры, характеризуется очень большим падением напряжения и, следовательно, большим градиентом потенциала в положительном столбе, достигающим нескольких сотен и даже тысяч вольт на сантиметр. При большой мощности наблюдается полная ионизация. Сразу после пробоя, когда выделение энергии еще мало, ионизованной является небольшая часть атомов. Число ионизованных атомов по мере расходования в разрядном промежутке энергии, запасенной

на конденсаторе, увеличивается. При интенсивной ионизации уменьшается электронная температура, а температура атомов и ионов повышается. К концу вспышки различия между электронной и атомной температурами выравниваются. После окончания вспышки начинается процесс рекомбинации и энергия рассеивается за счет конвекции и теплопроводности газа.

В импульсном разряде в отличие от дугового наряду с линиями атомов возбуждаются и линии ионов. Изучение импульсного разряда методом спектральных разверток [263] показало, что искровые линии возбуждаются

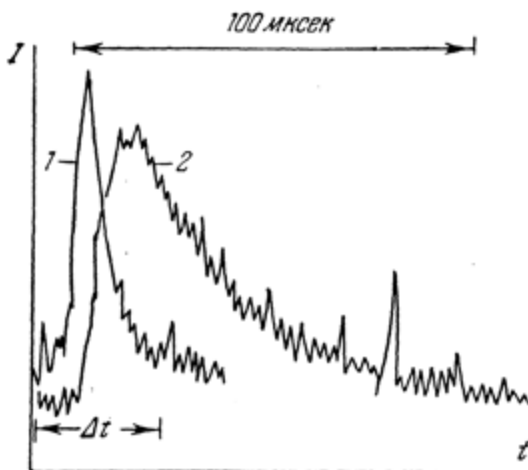


Рис. 15. Спектральная развертка излучения криптоновой лампы.

1 — Kr II 4292,94 Å, 2 — Kr I 4273,96 Å.

раньше, чем дуговые. Метод спектральных разверток подробно описан в работах [273, 274]. На рис. 15 изображена спектральная развертка излучения криптоновой лампы (длина трубки 50 см, диаметр 10 мм, давление  $p = 5$  мм рт. ст.) [263].

«Нагревание» газа происходит настолько быстро, что кривые спектральной развертки регистрируют только

его «остывание» \*). Если бы «нагревание» происходило медленно, то регистрировался бы период разогрева плазмы, и интенсивность дуговых линий раньше достигала бы максимума, чем интенсивность искровых линий, так как энергия, необходимая для их возбуждения, меньше. Как видно из рис. 15, сначала испускается искровой спектр. Максимум его интенсивности наступает несколько позже максимума силы тока, в тот момент, когда большая часть энергии оказывается выделенной в разряде. Для появления дугового спектра необходимо, чтобы успел произойти процесс рекомбинации, который наблюдается только после окончания прохождения тока, и поэтому максимум интенсивности дуговой линии сдвинут вправо по отношению к максимуму интенсивности искровой линии.

Мощные вспышки могут быть получены от лампы, в которой пробой разрядного промежутка осуществляется с помощью третьего электрода [261, 269]. Заряженный конденсатор присоединяется к электродам разрядной трубки, но потенциал зажигания разряда выше, чем напряжение на конденсаторе, и пробой осуществляется только после подачи напряжения на третий электрод от специального трансформатора. Можно обойтись и без третьего электрода, поместив трубку внутри катушки самоиндукции высокочастотного контура [270] или просто касаясь стекла трубки проводом, присоединенным к аппарату Тесла [271].

Таким образом, исследования импульсного разряда показывают, что в данном случае мы имеем дело с высокоионизованной плазмой. Мгновенная мощность разряда достигает огромных значений, и вследствие этого создаются условия, благоприятствующие возбуждению газов с более высокими потенциалами ионизации.

---

\*) Аналогичный характер имеют кривые спектральных разверток излучения искры [275].

# ГЛАВА III

## АППАРАТУРА ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГАЗОВ И МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ЭТАЛОННЫХ СМЕСЕЙ

### § 7. Вакуумная установка

При проведении спектрального анализа газовых смесей, как правило, необходимо иметь вакуумную установку. Назначение вакуумной установки: откачка разрядной трубки и всей системы, впуск анализируемой смеси в разрядную трубку, составление эталонных смесей, осуществление контроля над давлением.

Вакуумную установку (см. рис. 16) лучше всего монтировать на металлических стойках. На установке имеется ряд баллонов (с чистыми газами, либо с эталонными смесями).

Готовую, только что спаянную вакуумную установку перед началом работы необходимо тщательно обезгазить путем прогрева под откачкой всех соединительных трубок коптящим пламенем горелки. Кварцевые разрядные трубки можно прогревать до красного каления. Необходимо отметить, что пары замазки, бензина и воды мешают проведению анализа, особенно в тех случаях, когда речь идет об определении водорода, так как в разряде происходит разложение паров этих примесей с выделением водорода. Поэтому после перемазывания кранов, во избежание ошибок при проведении анализа, необходимо длительно откачивать установку. При перемазывании уже работавших кранов, в случае, если они стали подтекать, лучше не смывать старую замазку бензином или эфиром, а просто дополнительно смазать



кран. Это дает возможность избежать длительной откачки установки.

Установка и разрядная трубка должны быть откачаны до давлений порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст. При анализе очень низких концентраций и микроанализе необходима более тщательная откачка. Для откачки используют ротационные масляные насосы и диффузионные насосы (как

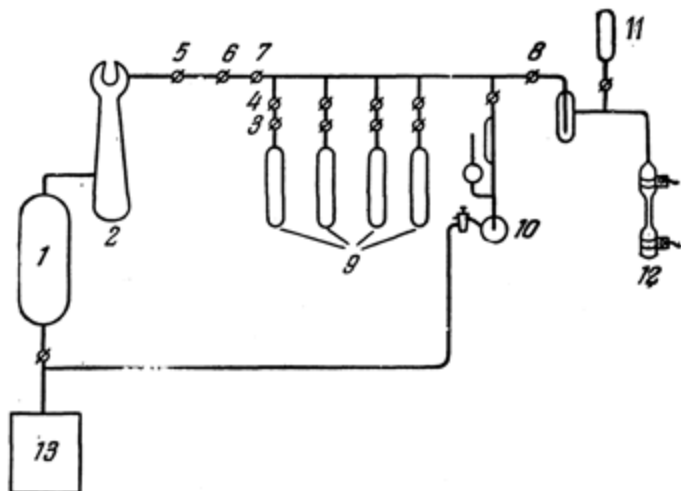


Рис. 16. Схема вакуумной установки для спектрального анализа газов.

1 — форвакуумная колба; 2 — диффузионный насос; 3—8 — краны; 9 — баллоны с газами; 10 — манометр Мак-Леода; 11 — дополнительный сосуд; 12 — разрядная трубка; 13 — форвакуумный насос.

ртутные, так и паромасляные) \*). Диффузионные насосы могут быть изготовлены из стекла либо из металла.

При использовании паромасляных насосов вначале необходимо откачивать разрядную трубку непосредственно ротационным насосом, минуя паромасляный насос. При этом в разрядную трубку попадает атмосферный воздух при давлении форвакуума. Однако применение паромасляного насоса дает возможность избавиться от ртутных паров в установке, присутствие которых сильно снижает чувствительность анализа на трудновоз-

\*) См. общие руководства по вакуумной технике [276—283].

будимые компоненты смеси. Как известно, упругость паров ртути при комнатной температуре около  $2 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст., а упругость паров масла порядка  $5 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. При работе с ртутными диффузионными насосами во многих случаях необходимо вымораживать ртутные пары, для чего используются ловушки, охлаждаемые твердой углекислотой (температура —  $79^{\circ}\text{C}$ ). Применение в качестве охлаждающего агента жидкого азота нецелесообразно, так как при температуре жидкого азота стекло сильно поглощает газы, особенно тяжелые инертные газы. В результате этого состав смеси через определенный промежуток времени перестает соответствовать первоначальному составу. Вымораживания же с помощью твердой углекислоты достаточно, так как при температуре твердой углекислоты пары ртути имеют давление  $10^{-7}$  мм рт. ст. Для поглощения паров ртути при отсутствии углекислоты можно применять ловушки с металлическим калием или металлическим натрием [277]. Однако для применения таких ловушек необходимо, чтобы в состав анализируемой смеси входили только инертные газы.

Для определения давления смеси используется укороченный манометр Мак-Леода с двумя или тремя капиллярами [277], который дает возможность измерять давление от  $10^{-4}$  мм рт. ст. до нескольких миллиметров ртутного столба. Манометр должен быть проградуирован заранее [284]. Давление больше 5—6 мм рт. ст. можно измерять с помощью ртутного или масляного U-образного манометра. Применяя манометр Мак-Леода, следует помнить, что возможны ошибки при измерении давления газов, близких к состоянию ожидения (например, углекислоты или паров воды) [285].

Точность измерения давления ртутными манометрами определяется точностью измерения высоты ртути в капиллярах, для чего используются различные оптические методы. В работе Терриена [286] описаны достаточно простые интерференционные методы измерения высоты столба ртути, обеспечивающие быстроту и точность отсчета.

Ионизационные манометры и манометры сопротивления (манометры Пирани) на газоаналитических установ-

ках обычно не применяются, так как их градуировка не сохраняется при изменении состава смеси газов. Однако в работе Вейса [287] указывается способ применения манометра Пирани для измерения давлений различных газов.

Для измерений давлений в области среднего и высокого вакуума могут быть использованы также конденсаторно-мембранные манометры, показания которых не зависят от рода газа. Теория, расчет основных элементов конденсаторно-мембранных манометров и методы измерений давлений даны в работе Дравина [288]. Применение манометров такого типа особенно удобно в производственных условиях.

Приблизительно о величине давления в вакуумной системе можно судить по цвету свечения разряда, возбуждаемого в соединительных трубках или разряднике от трансформатора Тесла. Так, например, свечение воздуха по мере уменьшения давления меняет окраску от красновато-розового до голубого. При очень низких давлениях ( $\sim 10^{-3}$  мм рт. ст.) свечение прекращается. Аппарат Тесла позволяет также обнаружить течь в вакуумной установке.

При сборке вакуумной установки для анализа газовой смеси следует обратить особое внимание на вакуумные краны. Все краны необходимо предварительно проверить на натекание, помня при этом, что кран может течь, пропуская не только атмосферный воздух, но и газ из соседних частей установки. При впуске газа в установку из баллона (см. рис. 16) пользуются кранами 3—4; кран 4 закрыт, а кран 3 открыт. Таким образом, газ находится в баллоне и в пространстве между кранами 3—4. Затем кран 3 закрывается, а кран 4 открывается и газ из промежутка 3—4 выпускается во всю установку до крана 7, который при впуске газа должен быть закрыт. Для впуска газа удобно пользоваться порционными кранами (рис. 17). Они отличаются от обычного вакуумного крана лишь конструкцией пробки: пробка крана запаивается снизу, а вместо бокового отверстия делается карман. Величина кармана может изменяться от 1 мм<sup>3</sup> до нескольких кубических сантиметров.

Б. А. Миртовым и А. А. Бойковым [289] предложена очень удобная конструкция крана с электрическим управлением, позволяющая проводить дозировку газов в больших пределах и с очень большой точностью. Схема такого крана, или затвора, изображена на рис. 18. Основной частью затвора является капилляр, с одной стороны которого припаян фарфоровый столбик 1. Ка-

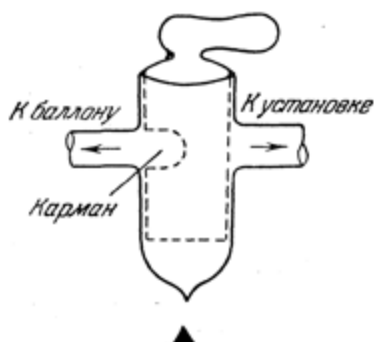


Рис. 17. Порционный кран с карманом.

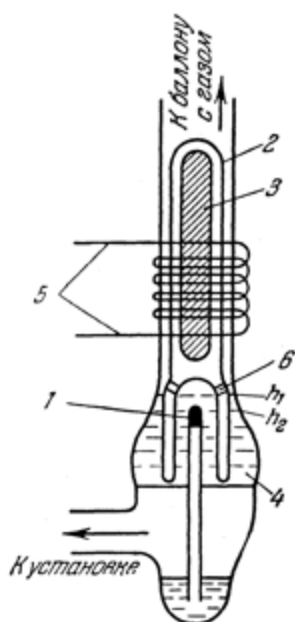


Рис. 18. Порционный кран с электрическим управлением.

пилляр соединяет две части затвора, разделенные перегородкой: верхняя часть сообщается с газовым баллоном, нижняя — с установкой. В верхней части крана помещается колпачок 2 с впаянным внутрь железным сердечником 3. В нижний и верхний отсеки затвора заливается чистая ртуть 4, которая в нижней части служит для того, чтобы закрыть капилляр в случае, если в установку попадет воздух при атмосферном давлении. Затвор работает следующим образом: в нормальном закрытом состоянии колпачок 2 расположен так, что ртуть стоит на уровне  $h_1$  и закрывает фарфоровую головку капил-

ляра. Чтобы впустить порцию газа в установку, включают соленоид 5; благодаря наличию железного сердечника колпачок поднимается, ртуть опускается до уровня  $h_2$  и обнажает фарфор. Через фарфоровый столбик газ из баллона по капилляру диффундирует в установку, проходя через ртуть в нижнем отсеке.

Фарфор можно брать различной пористости и тем самым менять скорость диффузии. Дозировка газа может просто осуществляться по времени натекания, если затвор предварительно проградуирован. В колпачке сделаны отверстия 6 для того, чтобы пузырьки газа удалялись из-под колпачка после выключения тока в соленоиде. Несомненным преимуществом такого затвора является отсутствие всякой смазки. Пары ртути могут быть легко выморожены. При использовании затвора для впуска в установку уже составленной многокомпонентной смеси газов необходимо проверить, не изменяется ли количественное соотношение компонентов из-за различной скорости диффузии газов разного молекулярного веса.

Анализ газов в производственных условиях (см. § 26) удобно вести на упрощенной вакуумной установке, изображенной на рис. 19. Газ непрерывным потоком протягивается через капилляр разрядной трубки 1 с помощью обычного форвакуумного насоса 10. Давление газа контролируется по U-образному ртутному манометру 2. Скорость струи газа устанавливается с помощью двух вакуумных кранов 3 и 7. Кран 4 отделяет манометр от установки. Избыток газа сбрасывается в атмосферу через сброс 6.

Для регулировки давления и скорости струи газа в разрядной трубке можно применить набор параллельно включенных капилляров, которые устанавливаются до и после разрядной трубки. Такая система используется, например, при изотопном анализе водорода. Диаметры капилляров выбирают, исходя из желательной скорости струи и из рабочего давления смеси. Установка для градуировки капилляров описана в работе [290]. Обычная скорость струи при изотопном анализе водорода 0,1—1,0 см<sup>3</sup>/мин, а диаметр капилляров 0,005—0,02 см.

Откачка установки производится не через капилляр, а по обходному пути.

Для осуществления потока газа вместо вакуумных кранов более удобно использовать вентили — натекатели [291]. Удобная конструкция регулировочного сильфонного вентиля, позволяющего регулировать поток газа при давлениях до 150 атм, приводится в работе

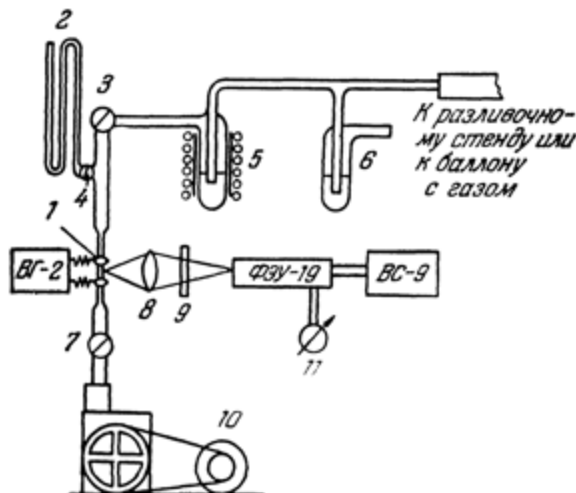


Рис. 19. Схема упрощенной вакуумной установки.

1 — капилляр разрядной трубки, 2 — ртутный манометр, 3, 4, 7 — вакуумные краны, 5 — ловушка с медными стружками, 6 — сброс газа, 8 — конденсорная линза, 9 — фильтр, 10 — форвакуумный насос, 11 — микроамперметр.

Д. Н. Астрова и А. В. Воронель [292]. Конструкция вентиля ясна из рис. 20. Основным его элементом является игла 1 из нержавеющей стали. Рабочая часть иглы состоит из запирающего конуса и регулирующего цилиндра длиной 3,5 мм и диаметром 2 мм. Цилиндр кончается усеченным конусом с углом 60° и входит в канал седла 5 с небольшим зазором. Игла присоединена к сильфону 4 из нержавеющей стали в корпусе 3 и приводится в движение рукояткой 2 с дифференциальной

резьбой (разность ходов резьбы 0,25 мм). С помощью такого вентиля можно устанавливать поток газа от 0,03 до 3 см<sup>3</sup>/мин при нормальном давлении при перепаде

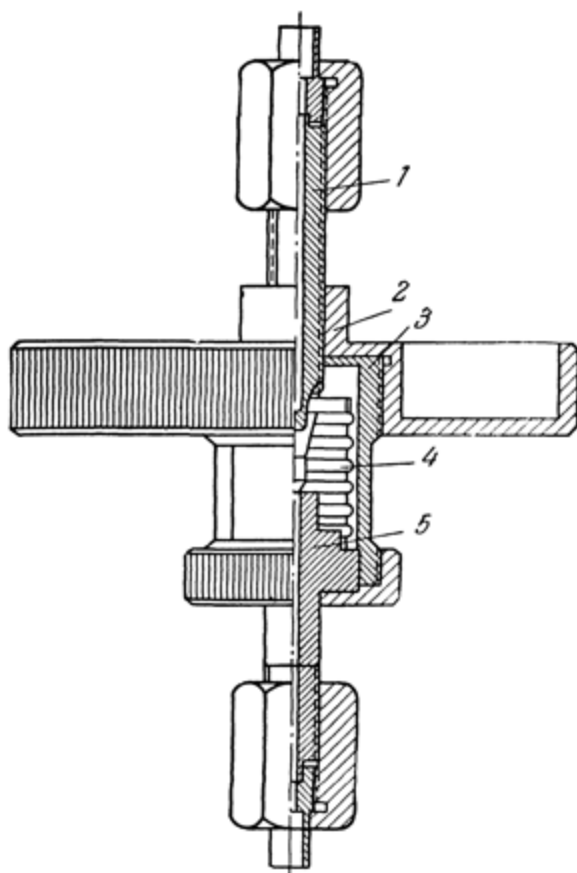


Рис. 20. Регулировочный сильфонный вентиль.

давлений 150 атм. Точность регулировки 0,1—0,2 см<sup>3</sup>/мин. Для регулировки струи газа могут найти применение и вентили других конструкций.

## § 8. Разрядные трубки

Свечение смеси газов возбуждается в разрядной трубке, конструкция которой различна в зависимости от конкретной задачи анализа. На рис. 21—25 изображены типы разрядных трубок для спектрального анализа газов.

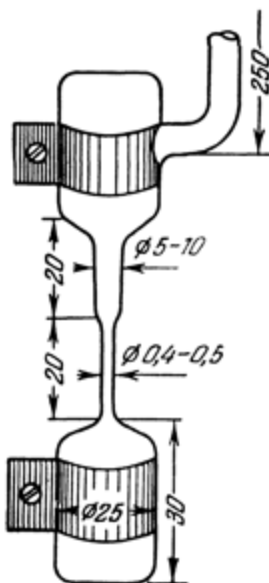


Рис. 21. Трубка переменного сечения из плавленого кварца.

При применении в качестве источника возбуждения спектра высокочастотного генератора обычно используется разрядная трубка из плавленого кварца с внешними электродами (рис. 21). В качестве внешних электродов служат полоски станиоля, которые могут касаться, а могут и не касаться поверхности кварца. Они присоединяются к клеммам выхода высокочастотного генератора. Такая трубка подключается к установке через переход кварц — стекло или с помощью пицерна\*). В последнем случае разрядная трубка должна иметь соединительную кварцевую трубку длиной не менее 25 см с тем, чтобы разряд не касался места соединения трубок и пары пицерна не попадали внутрь разрядной трубки. Узкая часть

трубки делается переменного сечения, чтобы можно было анализировать малые примеси как легковозбудимого, так и трудновозбудимого компонентов. Диаметр трубки для первой задачи должен быть порядка 10 мм, а для второй — 0,5 мм. В тех случаях, когда количество анализируемого газа очень мало, в качестве разрядной трубки можно применять запаянный конец капил-

\*) В некоторых случаях можно соединять кварц со стеклом через полиэтиленовые трубки.



ляра диаметром 0,5 мм и длиной порядка 10 см (рис. 22).

Для изотопного анализа водорода применяется разрядная трубка, изображенная на рис. 23. Капилляр этой

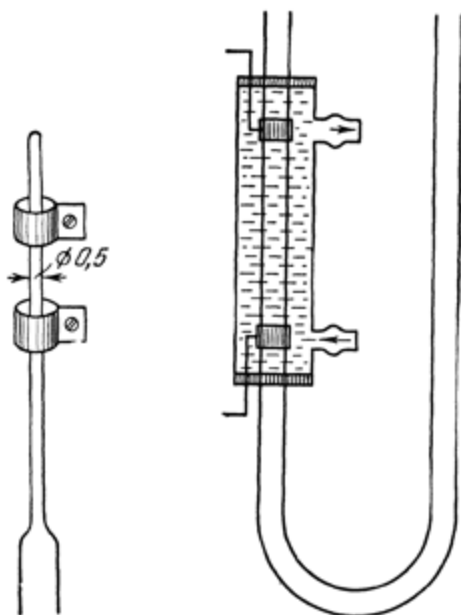


Рис. 22. Кварцевый капилляр для микроанализа газов.

Рис. 23. Разрядная трубка для изотопного анализа водорода.

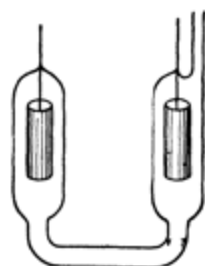


Рис. 24. Разрядная трубка с внутренними электродами (импульсный разряд).

трубки помещается в рубашку, через которую циркулирует проточная вода для охлаждения.

При возбуждении смеси в импульсном разряде используется разрядная трубка, изготовленная из молибденового стекла, с диаметром узкой части порядка 15 мм (см. рис. 24). Electrodes из листового никеля в виде цилиндров впаиваются внутрь разрядной трубки. Кроме

указанных разрядных трубок, можно применить также трубки с полым катодом (рис. 25).

В ряде отдельных случаев источниками света при проведении анализов могут служить сами газоразрядные приборы [293, 294].

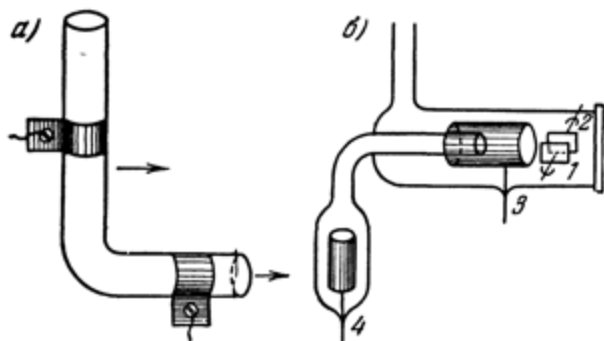


Рис. 25. Трубки с полым катодом: а) высокочастотный полый катод, б) универсальная трубка Фриша.

Стрелки указывают направление съемки.

Более детальное описание конструкций разрядных трубок и их применение для различных задач анализа дано в гл. V при изложении конкретных методик анализа смесей газов.

## § 9. Составление эталонных смесей

Спектроскопические методы анализа газовых смесей не являются безэталонными методами. Эталонами могут служить как естественные смеси газов, отобранные из готовой продукции, так и искусственные (синтетические) смеси, составленные из чистых компонентов. Количественное содержание примесей в естественных смесях газов определяется по методу добавок (см. § 17). Применение в качестве эталонов естественных смесей газов особенно удобно в производственных условиях при экспрессных методах анализа газов в потоке, а также при анализе многокомпонентных смесей газов. Простейшая вакуумная установка для составления эталонных

смесей газов изображена на рис. 26. Баллоны с газами  $A$  и  $B$  присоединяются через шлифы к двум каналам вакуумной установки. В каждом канале имеется сосуд с заранее промеренным объемом ( $V_A$  и  $V_B$ ) и манометр  $M_A$  и  $M_B$  для измерения давления. К этой же установке присоединяется сосуд для

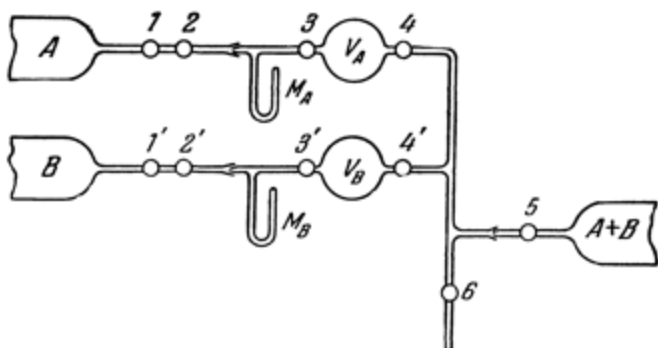


Рис. 26. Схема установки для составления эталонных смесей.

эталонной смеси, объем которого вместе с соединительными трубками между кранами 4, 4', 5 и 6 равен  $V$ . Объемы  $V_A$  и  $V_B$  заполняют соответственно газами  $A$  и  $B$  при давлениях  $p_A$  и  $p_B$ . Остальная часть установки откачана. При открытых кранах 4, 4' и 5 (краны 3, 3' и 6 закрыты) устанавливаются парциальные давления газов  $A$  и  $B$ :

$$p_{A'} = p_A \frac{V_A}{V + V_A + V_B}, \quad (3.1)$$

$$p_{B'} = p_B \frac{V_B}{V + V_A + V_B}. \quad (3.2)$$

Отношение объемных концентраций компонентов в смеси равно:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{p_A}{p_B} \frac{V_A}{V_B}. \quad (3.3)$$

Рассмотрим конкретный пример. Допустим, что перед нами поставлена задача приготовления эталонов для анализа смеси аргон — гелий при концентрациях гелия в аргоне от 0,1 до 1%. Для этого необходимо иметь эталонные смеси приблизительно такого состава: 0,1, 0,3 и 1% гелия в аргоне. На установке должны быть три пустых баллона произвольного объема, баллон с гелием и баллон с аргонem; к последним припаиваются мерные объемы. Объем, присоединяемый к баллону с гелием, должен быть не более 1—2 см<sup>3</sup>, а к баллону с аргонem — порядка 500 см<sup>3</sup>. К каждому из баллонов присоединяется манометр. Для большей точности, измерения давления желательно производить с помощью зеркальных шкал и катетометров.

Допустим, что давления гелия и аргона в мерных объемах одинаковы, и эти объемы соответственно равны 1 см<sup>3</sup> и 500 см<sup>3</sup>. Тогда при впуске в пустой баллон газа из мерных объемов с гелием и аргонem мы получим смесь, содержащую 0,2% гелия. Подбирая давления в мерных объемах можно получить смесь любого состава.

Точность определения состава эталонных смесей зависит от точности, с которой известны мерные объемы, от точности отсчета давления по манометру и от того, насколько быстро протекает процесс перемешивания газов. Объем мерных сосудов определяется с помощью взвешивания ртути, заполняющей объем.

Для ускорения процесса перемешивания газов диаметры соединительных трубок и отверстия в кранах не должны быть меньше 5 мм. Эталонные смеси хранятся в стеклянных баллонах, которые припаиваются к аналитической вакуумной установке.

Более удобно составлять эталонные смеси с помощью насоса Тепплера [290, 295]. Схема установки для составления эталонной смеси с помощью насоса Тепплера изображена на рис. 27. Баллон С (для смеси) помещается на шлифе 2 над насосом Тепплера и поочередно заполняется каждым компонентом смеси путем вытеснения ртутью газа из объема F. Для подъема ртути в насосе Тепплера в пространство 4 через трехходовой кран 1 впускается атмосферный воздух. При откачке пространства 4 форвакуумным насосом ртуть опускается. Давле-

ние каждого компонента смеси измеряется манометром. Так как объемы взятых газов равны, отношение концентраций компонентов смеси равно отношению давлений. При заполнении объема необходимо, чтобы ртуть доходила до отверстия крана 3 и в объеме  $F$  не оставалось

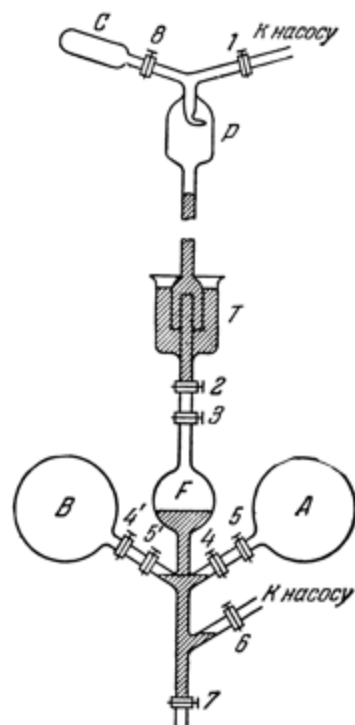
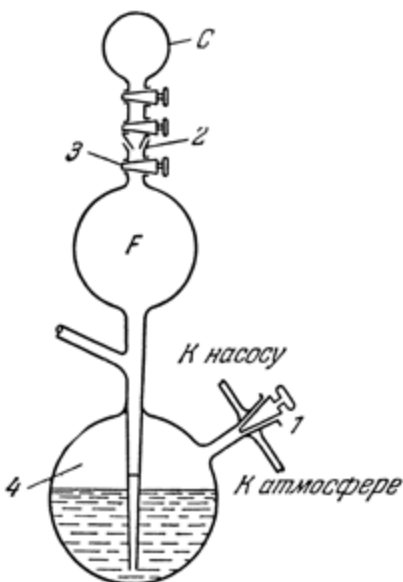


Рис. 27. Ртутный компрессор для составления эталонных смесей.

Рис. 28. Прибор Хансена для составления эталонных смесей.

пузырька с газом. Полностью вытеснить газ из объема  $F$  в объем  $C$  удастся только в том случае, если ртуть заходит в отверстие крана 3. При этом возможно загрязнение ртути смазкой.

В приборе Хансена [295] (рис. 28) объем для эталонной смеси  $C$  помещается над барометрической трубкой. При составлении эталонной смеси поступают следующим

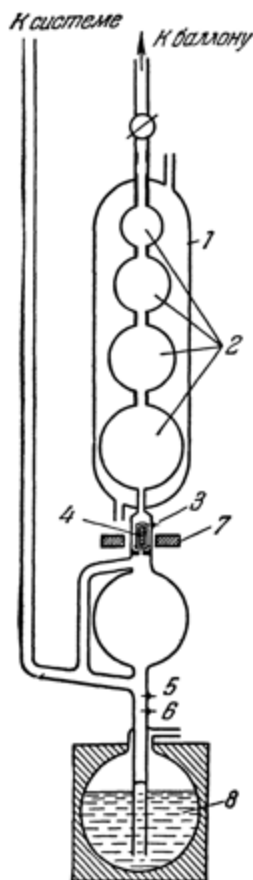


Рис. 29. Схема насоса Тепплера с автоматическим регулированием ртути.

1 — водяное охлаждение,  
2 — мерные объемы, 3, 5,  
6 — вольфрамовые вводы,  
7 — соленоид, 8 — ртуть.

образом. Все краны закрыты: сосуд *T* заполняется чистой ртутью. Затем краны 1, 8, 6 и 3 открываются, объемы *C* и *F* откачиваются. Ртуть в барометрической трубке поднимается. Краны 1 и 6 закрываются, а 4 и 5 открываются, и газ из баллона *A* впускается в объем *F* и пространство между кранами 2 и 3. После впуска газа из баллона *A* краны 4 и 5 закрываются, а кран 2 открывается. Ртуть через кран 2 доходит до крана 3, газ из пространства 2—3 вытесняется в сосуд *C* через ловушку *P*. Затем кран 2 закрывается, кран 3 открывается и ртуть выливается в объем *F* до крана 7. Промежуток 2—3 вновь заполняется газом из объема *F* и т. д. Таким образом весь газ или часть его может быть переведен в сосуд *C*.

Перед впуском следующего компонента смеси ртуть из сосуда *F* и соединительных трубок сливается через кран 7, вся установка, за исключением баллона *C*, вновь откачивается через краны 1 и 6 (краны 2, 8, 4 и 7 закрыты). И далее операции повторяются в том же порядке, что и при впуске первого компонента смеси. В установке Хансена подъем и опускание ртути проводится не автоматически.

В работе Робертса и Мадисона [296] описано устройство насоса Тепплера с автоматическим регулированием уровня ртути (см. рис. 29). На схеме указаны три воль-

фрамовых ввода 3, 5, 6, которые позволяют управлять двумя соленоидами, один из которых присоединен

к вакуумной части схемы, а другой — к той части, которая сообщается с атмосферой. Перекачивание газа в объем, находящийся над насосом, осуществляется с помощью релейной схемы через клапан 4. Время, необходимое на каждый цикл, составляет  $1/2$  мин; с помощью такой схемы можно осуществить почти полное перекачивание газа. Схема удобна отсутствием смазки и автоматическим управлением.

Преимущество метода составления эталонных смесей в системах с перекачиванием газа заключается в том, что исходное давление газа в баллонах *A* и *B* может быть ниже того, которое надо получить в баллоне *C*; кроме того, в такой системе без особого труда может быть составлена эталонная смесь, состоящая из любого числа компонентов.

При составлении эталонных смесей необходимо учитывать, что перемешивание происходит довольно медленно; поэтому составленному эталону следует дать постоять, прежде чем его использовать. Быстрота перемешивания может быть найдена экспериментально.

Опишем теперь аппарат для приготовления очень разбавленных газовых смесей [297], пригодный в тех случаях, когда компонент, присутствующий в смеси в виде примеси, может быть превращен в жидкость способами, доступными в лаборатории. Аппарат (см. рис. 30) состоит из двух сосудов, соединенных между собой. Через верхний сосуд течет газ. Внизу налита жидкость. Пространство над жидкостью насыщено ее парами. Скорость диффузии для определенной жидкости зависит от давления газа и от давления насыщенных паров (т. е. от температуры жидкости). Можно подсчитать теоретически скорость диффузии и, если известна скорость течения, найти состав смеси. Метод применим, например, для приготовления эталонных смесей при определении концентрации ртутных паров в различных газах.

При разработке методик анализа удобно составлять эталонные смеси на самой установке. Приемы, изложенные выше, годятся и в этом случае. Но можно предложить и более простой способ составления бинарной смеси в самой разрядной трубке; в установку впускается

определенный объем (обычно объем между двумя кранами) газа, являющегося основой смеси, после чего измеряется давление в разрядной трубке и вычисляется, каково должно быть давление второго компонента для того, чтобы в установке получалась смесь желаемого состава; затем установку откачивают, впускают в нее

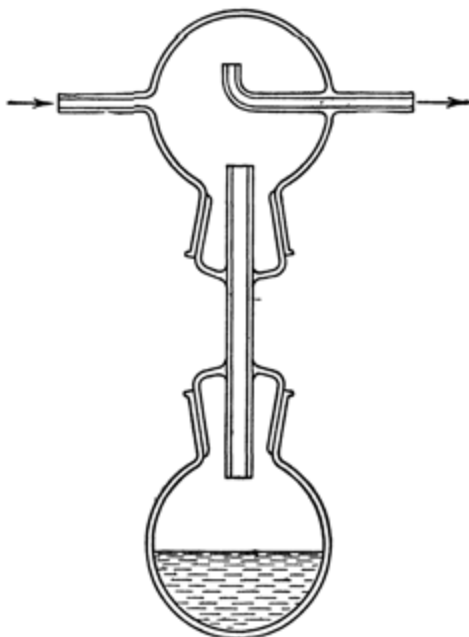


Рис. 30. Аппарат для приготовления смесей с примесями легко охлаждаемых газов.

газ — примесь; после измерения давления газа — примеси впускают основу смеси и давление измеряют снова. Таким образом, давление измеряют дважды: после впуска первого и после впуска второго компонента смеси. Перед началом анализа необходимо подождать некоторое время, пока не произойдет перемешивание газов. При давлениях порядка нескольких мм рт. ст. ждать приходится не более пяти минут. Время перемешивания легко найти экспериментально, определив, через сколько



минут после составления смеси отношение интенсивностей линий разных компонентов смеси перестает меняться. При широких разрядных трубках перемешивание происходит в течение нескольких секунд.

Использование порционных кранов упрощает и процесс составления смесей. Если на установке имеются краны с электронным управлением (см. § 7), то составление эталонных смесей можно производить по времени, в течение которого затвор открыт.

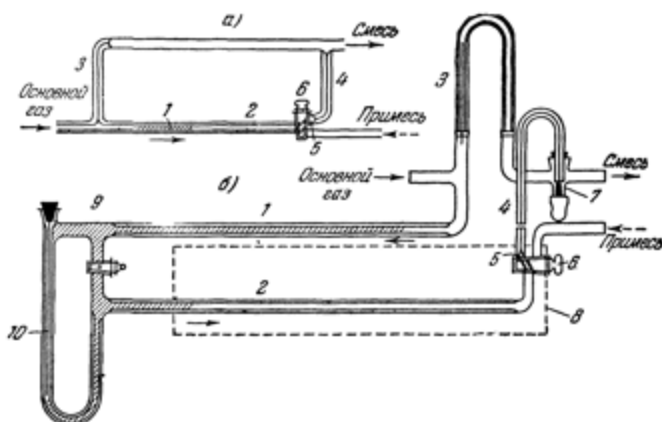


Рис. 31. Прибор для составления эталонных смесей в струе газа.

Все изложенные методы составления эталонных смесей пригодны для эталонов с содержанием примесей порядка сотых долей процента и выше. Эталоны с меньшими концентрациями примеси следует готовить методом разбавления.

Существуют методы составления эталонных смесей в струе газа. Один из таких методов предложен Хершем и Уиттлом [298]. Прибор для введения известных количеств примеси в газовый поток изображен на рис. 31. Прибор состоит из шприца с жидкостью, действующей на поршень 1. Поршень двигается со скоростью, пропорциональной скорости течения основного газа, и поэтому концентрация примеси не зависит от флуктуаций скорости струи.

Как видно из рис. 31, *а*, примесь через отверстие 5 поочередно впускается в бюретку 2 или выпускается в поток основного газа через капилляр 4 в зависимости от положения крана 6. Мертвый объем 5 должен быть как можно меньше, так как он обуславливает неточность составления смеси.

Существует и другой, более сложный вариант той же схемы, в котором состав смеси устанавливается мгновенно (рис. 31, *б*). К трехходовому крану 6 присоединяется ртутный затвор 7. В этом случае объем бюретки 2 увеличен и наполнение ускоряется, так как жидкий поршень может быть возвращен через дополнительный путь 9; на этом пути нет капилляра. Степень загрязнения меняется в зависимости от поршневой жидкости, длины никелевой трубки, вставленной в U-образную трубку 10, или за счет длины проволоки, вставленной в трубку 3. Для точной работы необходимо термостатировать прибор (термоизоляция 8).

Этот прибор был применен Хершем и Уиттлом для регулировки струи азота со скоростью 100 мл/мин с примесью  $6 \cdot 10^{-6}$  кислорода. Меньшие концентрации примеси можно получить смешением двух потоков: одного — с чистым газом, другого — содержащего указанную примесь.

Устройство для смешивания нескольких газовых потоков в любых соотношениях описано Д. И. Агейкиным, Э. Л. Ицковичем и С. П. Михайловым [299].

Если эталонные смеси подлежат длительному хранению, то возникает вопрос о поглощении и выделении газов стеклом, так как чрезвычайно важно быть уверенным в неизменности количественного соотношения между различными компонентами смеси. Это особенно важно в тех случаях, когда эталоны и пробы хранятся при низких давлениях. Исследования адсорбции различных газов поверхностью стекла и кварца, проведенные рядом исследователей [300–305], показали, что адсорбция зависит от состояния поверхности стекла, температуры и давления газа в сосуде. Количество адсорбированного газа при данной температуре возрастает с увеличением давления. быстро при очень низких давлениях, медленнее при более высоких давлениях и, наконец, перестает за-

висеть от давления. При одном и том же давлении адсорбция падает с повышением температуры. Спектрально-аналитическое исследование изменения состава смеси в процессе хранения показало, что при длительном хранении (в течение приблизительно одного месяца) смеси азота и кислорода в стеклянных обезгаженных сосудах наблюдается обеднение смеси кислородом, которое начинает значительно сказываться с давлений порядка 1 мм рт. ст. и меньших.

Следует заметить, что при «обыскривании» поверхности стенок баллонов током от трансформатора Тесла даже со стенок хорошо обезгаженных баллонов выделяется большое количество углекислого газа и паров воды. Очевидно, токи высокой частоты выбивают молекулы газов, растворенные внутри стекла.

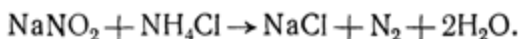
На основании сказанного можно рекомендовать составлять и хранить эталоны при давлениях не ниже 100 мм рт. ст. Пробы газа при низких давлениях необходимо анализировать как можно скорее, учитывая, что при длительном хранении состав смеси может уже не соответствовать первоначальному. Не следует касаться проводом от аппарата Тесла поверхности стекла баллонов, а также стенок соединительных трубок установки и самой разрядной трубки.

## § 10. Получение и очистка газов

Большинство газов, необходимых для составления эталонных смесей, в сравнительно небольших количествах можно получить лабораторным путем [276–278]. Водород и кислород получают электролитически из 10%-го раствора щелочи. Для очистки от паров воды водород и кислород пропускают через длинную трубку, заполненную пятиокисью фосфора, и через змеевик, помещенный в дьюаровский сосуд с жидким азотом. Для удаления небольших примесей кислорода из водорода последний пропускается через кварцевую трубку, заполненную чистыми медными стружками и помещенную в печь при температуре порядка 650–700° С. Чтобы удалить из кислорода следы водорода, кислород пропускается через кварцевую трубку, заполненную окисью

меди и так же находящуюся в печи при температуре 550—600°С. Для разложения следов озона кислород пропускают через трубку с активной двуокисью марганца (гопкалитом). Спектрально чистый водород может быть получен из газов горелки путем диффузии через палладиевый капилляр, впаянный в вакуумную установку и нагреваемый горелкой.

Спектрально чистый кислород получается путем разложения перманганата калия; он содержит следы  $\text{CO}_2$ , который удаляют, пропуская кислород через ловушку с твердым едким калием или вымораживая жидким азотом. Кроме того, кислород в небольших количествах можно получить из воздуха путем диффузии через серебряную трубку. При использовании трубки внутренним диаметром 3 мм, длиной 150 мм, толщиной стенок 0,25 мм при нагревании до 700°С натекание кислорода составляет 2 мм/ч в объем размером 1 л [306]. Чистый азот получается при разложении азидов натрия, калия, бария нагреванием их в вакууме. Азот можно получить и так называемым «мокрым путем» из нитрита натрия по реакции:



Для проведения этой реакции в вакуумную колбу с капельной воронкой наливают насыщенный раствор хлористого аммония (примерно  $\frac{1}{3}$  по объему), затем раствор подогревают и из воронки по каплям прибавляют концентрированный раствор нитрита натрия. Реакция идет очень бурно. Полученный таким способом азот содержит небольшое количество окислов, которые удаляют, пропуская газ над раскаленными медными стружками.

Оксид углерода получают из муравьиной кислоты при ее разложении в присутствии серной кислоты.

Углекислый газ получают при разложении нейтрального карбоната ( $\text{MgCO}_3$ ) в вакууме при нагревании до 400—700°С \*).

Инертные газы получают путем их фракционной отгонки из воздуха или из природного газа. Непосред-

\*) Точная температура распада  $\text{MgCO}_3$  не может быть указана, так как она зависит от случайных примесей.

ственно в лаборатории их получать очень сложно и поэтому они изготавливаются на производственных установках. Чистые инертные газы содержатся либо в металлических сосудах («бомбах»), либо в запаянных стеклянных баллонах. Для того чтобы из стеклянного баллона можно было отбирать небольшие порции газа, к ним припаивается либо затвор (рис. 18), либо два соединенных друг с другом крана. В промежуток между запаянным концом баллона и краном вкладывают железный боек, запаянный в стеклянную трубочку. Перед вскрытием баллона пространство между запаянным концом баллона и краном тщательно обезгаживается, после чего кран закрывается и запаянный кончик обламывается передвижением бойка магнитом. Стеклянная оболочка бойка устраняет возможное загрязнение баллона газами, выделяющимися из железа.

Очистка инертных газов от примесей может быть проведена в разряде в парах калия или натрия, или путем поглощения литием или кальцием при высокой температуре. Гелий от всех примесей, в том числе и инертных газов, может быть очищен в ловушке с активированным углем при температуре жидкого азота ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).

Беннет [307] предлагает при получении инертных газов высокой чистоты применять стеклянные циркуляционные насосы. У стеклянного насоса много преимуществ, так как он не вносит загрязнений, может быть хорошо прогрет и легко работает в большом диапазоне давлений; в нем мало движущихся частей и у него большая скорость откачки —  $2 \text{ л/мин}$  при  $p = 1 \text{ атм}$ .

Для очистки инертных газов от примесей углеводородов можно применить ловушки, заполненные естественными адсорбентами углеводородов: натролитом, трепелом, диатомитом и каолином. Менее эффективными адсорбентами углеводородов являются уголь и силикагель. Адсорбция углеводородных газов и их смесей углем и силикагелем изучалась в работе [308].

Для удаления  $\text{CO}_2$  и паров воды из воздуха и инертных газов применяется алюмогель. Ловушки, наполненные алюмогелем, могут многократно восстанавливаться путем прокаливании [309].

## § 11. Схемы питания источников света для спектрального анализа газовых смесей

В практике спектрального анализа газов в качестве источников питания разрядных трубок при возбуждении спектра применяются как источники постоянного и переменного тока, так и высокочастотные генераторы.

Тлеющий разряд постоянного тока возникает в разрядных трубках при питании их постоянным током от выпрямителя мощностью порядка 0,5—1 кВт. Схема двухполупериодного выпрямителя дана на рис. 32. Как видно

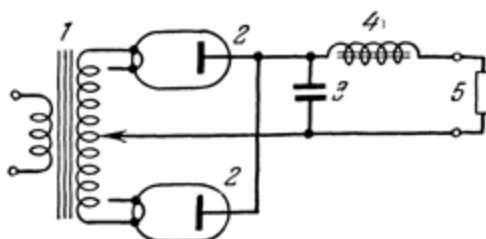


Рис. 32. Схема двухполупериодного выпрямителя.

1 — трансформатор, 2 — кенотроны, 3 — конденсатор, 4 — дроссель, 5 — нагрузка.

из схемы, в выпрямителе имеется фильтр, состоящий из конденсатора емкостью  $C = 10\text{--}20\text{ мкф}$  и дросселя с коэффициентом самоиндукции  $L \approx 20\text{ гн}$ . Выпрямленный ток можно регулировать с помощью реостата в первичной цепи трансформатора, и реостата, включенного последовательно с разрядной трубкой. Следует учитывать, что сопротивление последнего должно быть сравнимо с собственным сопротивлением разрядной трубки. Миллиамперметр и реостат следует всегда включать в заземленную часть схемы. В выпрямителе можно заземлять и положительный и отрицательный полюсы. Напряжение, даваемое выпрямителем, составляет обычно 1000—1500 в.

Высоковольтный выпрямитель можно также применять для питания импульсного генератора (см. рис. 13). В этом случае целесообразно повысить напряжение вы-

прямителя до 3000 в. Для того чтобы зарядить конденсатор до напряжений более высоких, чем пробивное напряжение разрядной трубки, последовательно с трубкой включается искровой промежуток либо тиратрон. Емкость конденсатора может меняться от 2—3 до 100 мкф в зависимости от требуемой мощности вспышки. Сопротивление  $R$ , через которое заряжается конденсатор, включается для того, чтобы можно было работать в импульсном режиме при сравнительно малых емкостях. Сопротивление увеличивает время зарядки конденсатора и дает возможность отделить одну вспышку от другой. В тех случаях, когда потенциал зажигания разряда очень низок, необходимы тиратрон или искровой промежуток, так как иначе конденсатор не может зарядиться до сколько-нибудь высокого напряжения.

Питание разрядной трубки от сети осуществляется через повышающие трансформаторы напряжением 1500—3000 в.

Для спектрального анализа газовых смесей в качестве источника света часто применяется высокочастотный разряд. Экспериментальными мастерскими НИФИ ЛГУ выпущено три типа высокочастотных генераторов: ВГ-2, ВГ-3 и малый генератор на лампе ГУ-29. Схема генератора ВГ-2 дана на рис. 33. Генератор работает на частоте 6 Мгц, мощность 350 вт. В схеме не предусмотрена возможность изменения частоты колебания.

Колебательный контур генератора связывается с разрядной трубкой с помощью специальной катушки связи, концы которой присоединены к внешним электродам разрядной трубки. Ток в трубке можно менять либо изменением связи, либо регулировкой тока в первичной цепи высоковольтного выпрямителя. Для большей устойчивости работы генератора необходимо стабилизировать питающее напряжение. Колебания напряжения в сети переменного тока вносят существенные ошибки в результаты анализа.

Генератор ВГ-2 можно применять только в тех случаях, когда не требуется большой точности анализа и ошибка может достигать 10—15%. Более стабильным генератором, обеспечивающим воспроизводимость результатов в 5—7% (даже без стабилизации питающего





напряжения), является маломощный генератор, схема которого дана на рис. 34 [310]. Генератор выполнен по двухтактной схеме на одной лампе типа ГУ-29 с внешней емкостной связью. Это позволяет получить стабильную амплитуду напряжения и уменьшить влияние параметров разрядной трубки на частоту генератора и величину выходного напряжения. Мощность генератора 35—40 Вт, частота может изменяться в пределах 58—60 МГц переменным конденсатором  $C_1$ . Емкость  $C_1$  и индуктивность

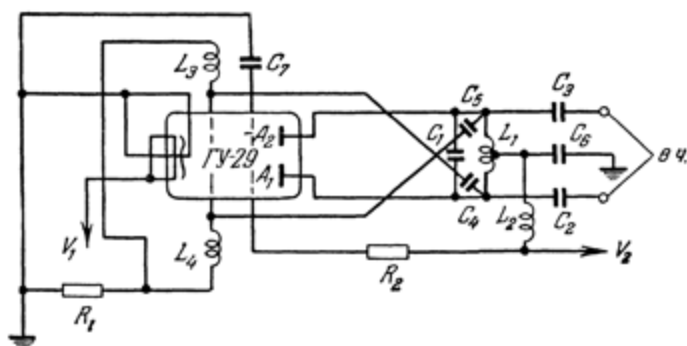


Рис. 34. Схема маломощного высокочастотного генератора на лампе ГУ-29.

$C_1 = 100\text{--}200$  пкф,  $C_2, C_3 = 25$  пкф,  $C_4, C_5 = 50$  пкф,  $C_6, C_7 = 600$  пкф,  $R_1 = 18$  ком,  $R_2 = 90$  ком,  $V_1 = 6,3$  в,  $V_2 = 400\text{--}700$  в,  $L_1 = 0,4\text{--}2$  мкГ,  $L_2, L_3, L_4$  — блокирующие дроссели.

$L_1$  образуют контур генератора, к которому через переходные емкости  $C_2$  и  $C_3$  присоединяют разрядную трубку. Напряжение возбуждения снимается с части катушки  $L_1$  и через конденсаторы  $C_4$  и  $C_5$  подводится к управляющим сеткам генераторной лампы ГУ-29. Оптимальная величина связи устанавливается экспериментально изменением числа витков в катушке связи. Для отделения переменной составляющей в цепи управляющих сеток включены высокочастотные дроссели  $L_3$  и  $L_4$ . Смещение на управляющих сетках генераторной лампы создается сеточным током, идущим через сопротивление  $R_1$ . Питание экранированных сеток осуществляется от источника питания анода через гасящее сопротивление  $R_1$ . Генератор

применяется как источник возбуждения спектра в типовых газоанализаторах (см. § IV).

Для ряда задач изотопного спектрального анализа газов, где наряду с высокой стабильностью работы генератора требуется и высокая отдаваемая мощность, применяется генератор типа ВГ-3 [311]. Схема генератора ВГ-3 дана на рис. 35. Повышение стабильности работы достигается путем введения в схему цепи электронно-оптической обратной связи. Часть светового потока от разрядной трубки попадает на однокаскадный фотоумножитель ФЭУ-1, электрический сигнал с которого усиливается усилителем в цепи обратной связи и подается в виде модулирующего сигнала в схему высокочастотного генератора. Изменение величины светового потока вызывает изменение величины мощности, которую отдает генератор на нагрузку. Такой способ стабилизации светового потока позволяет компенсировать изменения яркости свечения, происходящие за счет нестабильности сетевого напряжения. Генератор собран по многокаскадной схеме. Применение многокаскадной схемы существенно снижает требуемый коэффициент усиления цепи обратной связи.

Управление мощностью осуществляется в маломощном каскаде ( $L_2$ ), работающем на лампе 6П6 без сеточных токов. Это позволяет использовать в качестве усилителя обратной связи усилитель постоянного тока с низким коэффициентом усиления.

Задающий генератор ( $L_1$ ) выполнен на лампе 6П6 по обычной трехточечной индуктивной схеме. Каскады высокочастотного генератора, являющиеся усилителями мощности, собраны по двухтактной схеме на лампах ГУ-29 ( $L_3$ ,  $L_4$ ) и ГК-71 ( $L_5$ ,  $L_6$ ).

Усилитель выполнен по схеме с непосредственной связью на лампах 6Ж8 ( $L_7$ ) и 6П6 ( $L_8$ ). Регулировка режима и настройка усилителя осуществляются с помощью потенциометра.

Питание ФЭУ осуществляется от стабилизированного выпрямителя, питающего также задающий каскад и цепи смещения высокочастотного генератора. Питание усилителя постоянного тока происходит от общего стабилизированного выпрямителя высокочастотного

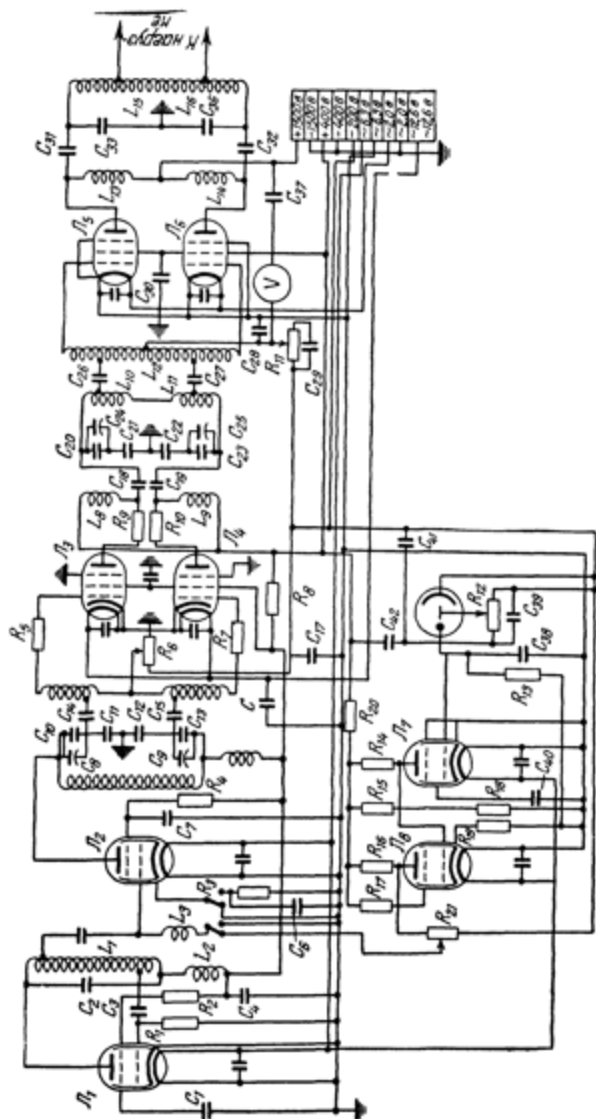


Рис. 35. Схема высокочастотного генератора ВГ-3.

генератора. Генератор развивает мощность 300 вт и настроен на частоту 1,6 Мгц.

В практике спектрального анализа все большее применение находят сверхвысокочастотные генераторы, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с генераторами низких частот (см. § 5). Схема одного из возможных вариантов магнетронных генераторов приво-

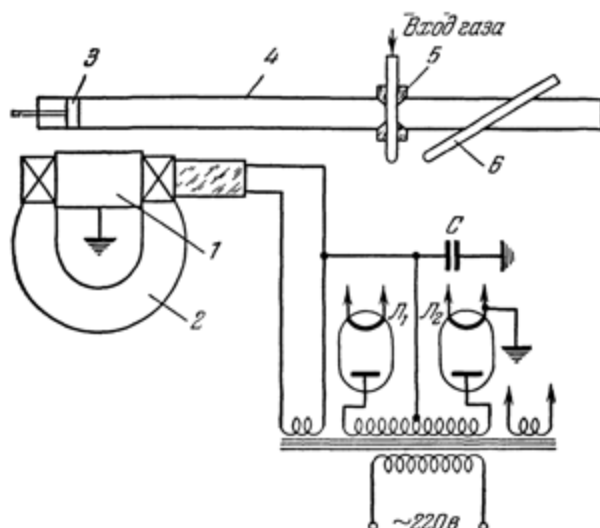


Рис. 36. Схема магнетронного генератора.

1 — магнетрон, 2 — магнит 1200 гс, 3 — бесконтактный поршень, 4 — волновод, 5 — разрядная трубка, С — емкость 4 мкф, 6 — неограничивающая нагрузка.

дится на рис. 36 [241]. Магнетрон, работающий в непрерывном режиме на частоте 3000 Мгц, имеет следующие параметры:  $U_a = 4150$  в,  $i_a = 50-70$  ма,  $U_n = 6,3$  в,  $B = 1200$  гс. Разрядная трубка помещается в волновод в место пучности электромагнитной волны. Свет от разрядной трубки выводится через щель в боковой стенке волновода. При работе с магнетронными генераторами должна быть предусмотрена защита персонала от действия сверхвысокочастотного излучения.

В зарубежной литературе [240, 243, 312] указывается на применение в спектроскопии и спектральном анализе стандартных генераторов мощностью 125 вт, работающих на частоте 2450 Мгц, обладающих высокой стабильностью.

## § 12. Спектральные приборы

Основное назначение спектрального прибора — разложить в спектр излучение светящейся смеси газов и выделить соответствующие монохроматические составляющие излучения. Для этой цели применяют приборы различных конструкций, основанные на явлениях дисперсии, дифракции и интерференции света. Спектр можно рассматривать визуально, регистрировать на фотопластинке или же при помощи фотоэлектрического приемника излучения. Монохроматор в сочетании с фотоэлектрической приставкой для регистрации излучения и соответствующим записывающим устройством называется спектрометром.

Как известно, основные части всякого спектрального аппарата: щель, диспергирующая система и оптическая система — служат для получения спектральных линий, которые являются монохроматическим изображением щели.

В качестве диспергирующей системы могут служить призма, дифракционная решетка, пластинки интерферометра. В многочисленных вариантах призмных приборов используются призмы различной формы, изготавливаемые из стекла, кварца или флюорита, в зависимости от области исследуемого спектра. Применение призмных приборов ограничивается исследованиями в видимой и сравнительно близкой ультрафиолетовой областях спектра.

Изготовление дифракционных решеток с профилированным штрихом позволило концентрировать максимум отраженного света в определенном порядке, что значительно улучшило качество приборов. Приборы с дифракционными решетками в настоящее время получают все более и более широкое распространение, особенно при проведении спектроскопических исследований в области

вакуумного ультрафиолета, а также для некоторых анализов изотопного состава.

Среди приборов высокой разрешающей силы наибольшее распространение получил эталон Фабри—Перо. Жесткий эталон Фабри—Перо с интерференцией невысокого порядка, называемый интерференционным фильтром, является простейшим безщелевым спектральным прибором для получения монохроматического излучения.

Мы не приводим подробное описание различных типов спектральных приборов, которое можно найти в ряде общих руководств по спектроскопии и спектральному анализу [25, 208, 209, 313–317 \*]. Раздел же об интерференционных фильтрах (см. § 13) нами рассмотрен несколько более подробно вследствие того, что они только недавно стали широко применяться в спектральном анализе и в систематических руководствах их описания нет.

Дадим основные характеристики спектральных приборов. Всякий спектральный прибор можно охарактеризовать с помощью трех величин: а) дисперсии, б) разрешающей силы и в) светосилы.

**Дисперсия прибора.** Следует различать линейную и угловую дисперсии прибора. *Угловая дисперсия* прибора характеризует величину угла, на который разойдутся два луча, различающиеся по длинам волн на  $\Delta\lambda$ , по выходе из диспергирующего элемента. Она определяется соотношением

$$D_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda}, \quad (3.4)$$

где  $d\varphi$  — угол отклонения лучей в диспергирующем элементе.

Для призмённых приборов с одной призмой в минимуме угла отклонения

$$D_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \frac{dn}{d\lambda}, \quad (3.5)$$

---

\* ) Очень интересно и оригинально вопросы техники спектроскопии изложены в работах Жакино [318].

где  $\alpha$  — преломляющий угол призмы,  $n$  — показатель преломления. Величина  $\frac{dn}{d\lambda}$  характеризует дисперсию материала призмы.

Для приборов с дифракционными решетками угловая дисперсия определяется соотношением

$$D_{\varphi}' = \frac{d\varphi'}{d\lambda} = \frac{k}{d \cos \varphi'} = \frac{\sin \varphi' + \sin \psi}{\lambda \cos \varphi'}, \quad (3.6)$$

где  $d$  — расстояние между штрихами решетки (постоянная решетки),  $\varphi'$  — угол дифракции,  $\psi$  — угол падения света на решетку.

Два пучка света, разведенные диспергирующим элементом на угол  $d\varphi$ , дадут в фокальной поверхности прибора изображение двух линий с длинами волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , отстоящих друг от друга по фокальной поверхности на расстоянии  $dl$ . Величина

$$\frac{dl}{d\lambda} = D_{\lambda} \quad (3.7)$$

называется *линейной дисперсией* прибора. На практике ее характеризуют обратной величиной, измеряемой в  $\text{\AA}/\text{мм}$ .

Соотношение между линейной дисперсией прибора и угловой дисперсией дается выражением:

$$D_{\lambda} = D_{\varphi} F = \frac{d\varphi}{d\lambda} F, \quad (3.8)$$

где  $F$  — фокусное расстояние фокусирующего объектива.

Для увеличения линейной дисперсии необходимо увеличить либо угловую дисперсию, либо фокусное расстояние фокусирующей системы. Для призмённых приборов увеличения угловой дисперсии можно достичь путем увеличения преломляющего угла призмы, числа призм или дисперсии материала призмы.

Величина  $\frac{dn}{d\lambda}$  является убывающей функцией длины волны. Отсюда следует, что у призмённых приборов дисперсия для красной части спектра меньше, чем для фиолетовой его части.

Приборы с дифракционными решетками вблизи нормали и в пределах одного порядка имеют почти постоян-

ную линейную дисперсию. Как видно из формулы (3.6), если  $\varphi'$  мало,  $\cos \varphi' \sim 1$  и дисперсия постоянна. При скользящем падении лучей на решетку угол  $\varphi'$  может достигать десятков градусов и дисперсия зависит от длины волны. Для длинных волн дисперсия меньше, чем для коротких (аналогично призме).

**Разрешающая сила прибора.** Второй весьма важной характеристикой прибора является его *разрешающая сила*  $R$ , определяемая по следующей формуле:

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}, \quad (3.9)$$

где  $\delta\lambda$  — разность длин волн двух самых близких линий одинаковой интенсивности, которые еще могут быть разрешены прибором для данной длины волны  $\lambda$ .

Спектральная линия является изображением щели, расширенным вследствие дифракции. Для очень узкой щели ширина ее изображения практически целиком определяется шириной дифракционного максимума нуле-

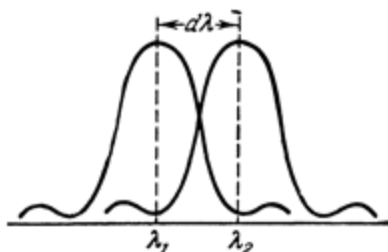


Рис. 37. Критерий разрешения двух спектральных линий.

вого порядка. Две линии считаются разрешенными, если дифракционный минимум (см. рис. 37) одной из них приходится на дифракционный максимум другой (*критерий Релея*). В этом случае провал интенсивности между максимумами составляет 20%. Если две линии имеют сильно отличающиеся интенсивности, то они могут оказаться неразрешенными спектральным прибором, хотя положение их и удовлетворяет критерию Релея. В некоторых случаях, когда точность измерения интенсивностей значительно больше 20% (например, при фотоэлектрической регистрации спектра), могут оказаться разрешенными линии, находящиеся на расстоянии меньшем, чем то, которое соответствует критерию Релея. Разрешающая сила позволя-



ет определить, насколько полно осуществляется разделение двух близких длин волн.

Разрешающая сила призмленного прибора при полном заполнении светом призмы определяется разрешающей способностью призмы

$$R = a \frac{dn}{d\lambda}, \quad (3.10)$$

где  $a$  — основание призмы, а  $\frac{dn}{d\lambda}$  — дисперсия вещества, из которого сделана призма.

Разрешающая способность приборов с дифракционными решетками зависит от разрешающей способности решеток. Рэлеевская разрешающая способность для решетки дается соотношением

$$R = kN, \quad (3.11)$$

где  $N$  — число штрихов решетки,  $k$  — порядок спектра.

Реальная разрешающая сила спектральных приборов значительно ниже теоретической и определяется такими факторами, как несовершенство оптики, явления дифракции света на диафрагмах в приборе, ширина щели. Оказывается, что при уменьшении ширины щели, начиная с некоторой величины, ширина изображения линии остается постоянной. Эта ширина щели называется «нормальной». *Нормальная ширина щели* зависит от длины волны:

$$S = \frac{\lambda f}{d}, \quad (3.12)$$

где  $f$  — фокусное расстояние коллиматорного объектива,  $d$  — его диаметр. Уменьшение ширины щели уже нормальной не приведет к увеличению разрешающей силы прибора.

При фотографической регистрации спектра реальная разрешающая сила спектрального прибора может быть полностью не использована. Она ограничивается зерном фотопластинки.

**Светосила прибора.** Эффективность использования света спектральным прибором определяется его *светосилой*. Если размеры конденсорной линзы таковы, что ограничения падающего потока не происходит, то величина

потока, попадающего в спектральный прибор, определяется яркостью источника  $b_\lambda$ , площадью входной щели  $\Delta S_1$  и телесным углом  $d\Omega$ :

$$dF = b_\lambda d\lambda \Delta S_1 d\Omega \quad (3.13)$$

или, так как

$$d\Omega = \frac{\pi}{4} \left( \frac{D_1}{F_1} \right)^2, \\ dF = \frac{\pi}{4} \left( \frac{D_1}{F_1} \right)^2 b_\lambda d\lambda \Delta S_1, \quad (3.14)$$

где  $D_1$  — диаметр коллиматорного объектива,  $F_1$  — его фокусное расстояние.

В зависимости от способа регистрации светосила прибора будет по-разному зависеть от его параметров. При общепринятом методе фотографической регистрации измеряется освещенность, создаваемая данным источником света в фокальной плоскости прибора. При фотоэлектрическом способе регистрации измеряется световой поток, выходящий из прибора и попадающий на светочувствительный слой приемника излучения. Рассмотрим, какими параметрами прибора определяется его светосила в каждом из этих случаев.

*Случай линейчатого спектра.* а) Фотоэлектрическая регистрация (по потоку). Часть потока, попадающего в прибор, поглощается в оптической системе, часть теряется при отражении и часть рассеивается. Таким образом, из прибора выйдет поток

$$dF' = \alpha dF = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_1}{F_1} \right)^2 b_\lambda d\lambda \Delta S_1, \quad \alpha < 1. \quad (3.15)$$

Если выходная щель пропускает полностью изображение линии, то интегральный поток, выходящий из прибора,

$$F' = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_1}{F_1} \right)^2 \Delta S_1 \int_0^\infty b_\lambda d\lambda, \quad (3.16)$$

но  $\int_0^\infty b_\lambda d\lambda = B$  — интегральная яркость линии, и

$$F' = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_1}{F_1} \right)^2 B \Delta S_1. \quad (3.17)$$

Тогда светосила прибора, равная отношению

$$\frac{F'}{B} = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_1}{F_1} \right)^2 \Delta S_1, \quad (3.18)$$

пропорциональна светосиле коллиматора и площади входной щели  $\Delta S_1$ .

б) Фотографическая регистрация (по освещенности). Пусть  $\Delta S'_1$  — площадь изображения входной щели, даваемого оптической системой прибора. При  $\Delta S'_1$ , значительно большем собственной ширины линии, освещенность, создаваемая в фокальной плоскости прибора, равна:

$$E = \frac{\Delta F'}{\Delta S'_1} = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_1}{F_1} \right)^2 B \frac{\Delta S_1}{\Delta S'_1}. \quad (3.19)$$

При равенстве диаметров камерного и коллиматорного объективов  $D_1 = D_2$  и увеличении системы  $q = 1$

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S'_1} = \left( \frac{F_1}{F_2} \right)^2,$$

тогда выражение (3.19) для освещенности примет вид:

$$E = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_2}{F_2} \right)^2 B. \quad (3.20)$$

Светосила прибора

$$\frac{E}{B} = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_2}{F_2} \right)^2 \quad (3.21)$$

пропорциональна светосиле объектива камеры и не зависит от площади входной щели прибора.

*Случай сплошного спектра.* а) Фотографическая регистрация (по освещенности). Освещенность, создаваемая участком сплошного спектра в фокальной плоскости, определяется соотношением:

$$E = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_2}{F_2} \right)^2 \int_{\Delta\lambda} b_\lambda d\lambda; \quad (3.22)$$

здесь  $\Delta\lambda$  — область перекрытия изображений щели  $S_1$  (см. рис. 38):

$$\Delta\lambda = \frac{1}{D_2 F_2} S'_1. \quad (3.23)$$

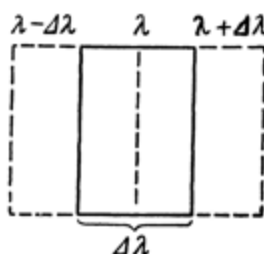


Рис. 38. Область перекрытия изображений щели.

где  $D_{\varphi}$  — угловая дисперсия системы,  $S'_1$  — ширина изображения входной щели. При равенстве диаметров камерного и коллиматорного объективов  $D_1 = D_2$  и увеличении системы  $q = 1$

$$S'_1 = S_1 \frac{F_2}{F_1}, \quad (3.24)$$

где  $S_1$  — ширина входной щели, и

$$\Delta\lambda = \frac{1}{D_{\varphi} F_1} S_1. \quad (3.25)$$

Тогда

$$\int_{\Delta\lambda} b_{\lambda} d\lambda = \bar{b}_{\lambda} \Delta\lambda = \bar{b}_{\lambda} \frac{S_1}{D_{\varphi} F_1}, \quad (3.26)$$

где  $\bar{b}_{\lambda}$  — среднее значение функции распределения яркости в участке  $\Delta\lambda$ .

Выражение для освещенности (3.20) примет вид

$$A' = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_2}{F_2} \right)^2 \frac{\bar{b}_{\lambda} S_1}{D_{\varphi} F_1}. \quad (3.27)$$

Светосила прибора

$$\frac{A'}{\bar{b}_{\lambda}} = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_2}{F_2} \right)^2 \frac{S_1}{D_{\varphi} F_1} \quad (3.28)$$

пропорциональна светосиле объектива камеры, ширине входной щели и обратно пропорциональна угловой дисперсии и фокусному расстоянию коллиматорного объектива.

б) Фотоэлектрическая регистрация (по потоку). Поток, выходящий из прибора через выходную щель площадью  $\Delta S_2$ , равен

$$\Delta F' = A' \Delta S_2, \quad (3.29)$$

или

$$\Delta F' = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_2}{F_2} \right)^2 \frac{\bar{b}_{\lambda} S_1}{D_{\varphi} F_1} \Delta S_2 = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_1}{F_1} \right)^2 \bar{b}_{\lambda} \frac{S_2}{D_{\varphi} F_2} \Delta S_1, \quad (3.30)$$

где  $S_2$  — ширина выходной щели. Светосила прибора

$$\frac{\Delta F'}{\bar{b}_{\lambda}} = \frac{\alpha\pi}{4} \left( \frac{D_1}{F_1} \right)^2 \frac{S_2}{D_{\varphi} F_2} \Delta S_1 \quad (3.31)$$

пропорциональна светосиле объектива коллиматора, площади входной щели и ширине выходной щели и обратно пропорциональна  $D_{\varphi}$  и  $F_2$ .

Сравнение светосилы приборов с призмами и с дифракционными решетками показывает, что светосила по освещенности у тех и других приборов примерно одинакова. С точки зрения светосилы по потоку некоторые преимущества остаются за приборами с дифракционными решетками. Большая угловая дисперсия приборов с решетками позволяет применять более широкие щели и меньшие фокусные расстояния, т. е. при той же разрешающей силе поток, падающий на приемник, будет больше.

Приведенные соображения о светосиле оптических приборов позволяют рационально выбрать прибор и размеры щели при решении конкретных аналитических задач. Правильный выбор спектрального прибора особенно важен в тех случаях, когда необходима высокая чувствительность анализа (см. § 21).

В приложении III приводятся основные характеристики спектральных приборов, выпускаемых отечественной промышленностью. Эти приборы могут быть использованы для решения большинства задач количественного спектрального анализа газов. При выборе спектрального прибора следует руководствоваться требованиями каждой конкретной задачи анализа. Спектры газов значительно беднее линиями, чем спектры металлов, поэтому в большинстве случаев нет необходимости использования приборов с большой дисперсией (за исключением изотопного спектрального анализа). И даже при анализе смесей газов в некоторых случаях, не в ущерб чувствительности анализа, могут быть использованы монохроматические фильтры, дисперсия которых значительно меньше, чем у самого примитивного спектрального прибора (см. § 26).

В большинстве разработанных методик анализа аналитическими парами являются линии, расположенные в видимой области спектра. Поэтому наибольшее применение имеют приборы со стеклянной оптикой (ИСП-51, СЛ-3, УМ-2).

При фотоэлектрической регистрации излучения особенно важно иметь светосильные приборы. В этом отношении интерференционные фильтры имеют преимущества перед дисперсионными приборами. Если у дисперсионных приборов поток, вышедший из прибора, определяется размерами входной щели, то у интерференционных фильтров он определяется размерами поверхности фильтра, т. е. может быть больше в десятки раз.

**Освещение щели спектрального прибора.** Светосила и разрешающая способность спектрального прибора будут полностью использованы только в том случае, если свет, идущий от щели, полностью заполняет объектив коллиматора. В большинстве случаев это может быть достигнуто применением специальных оптических систем для освещения щели спектрального прибора светом от источника. Эти оптические системы принято называть конденсорами или конденсорными системами.

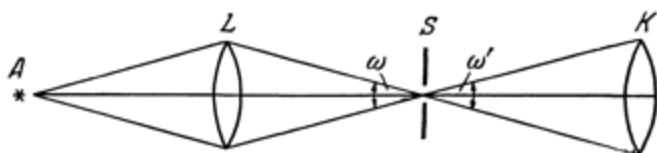


Рис. 39. Выбор осветительной линзы.

$A$  — источник света,  $L$  — осветительная линза,  $S$  — щель прибора,  $K$  — объектив коллиматора.

Наиболее простым конденсором может служить сферическая положительная линза. Ее относительное отверстие (отношение диаметра линзы к ее фокусному расстоянию) должно быть выбрано так, чтобы оно соответствовало полному заполнению коллиматора светом (см. рис. 39), т. е. чтобы угол  $\omega \geq \omega'$ . Расчет увеличения конденсора и его положения относительно щели можно производить по формуле тонкой линзы. Не следует пользоваться уменьшенным изображением источника на щели прибора, так как это ведет к резкой неравномерности освещения щели. Как правило, источник проектируется на щель прибора с увеличением 1:1. (В этом случае расстояние между источником и щелью прибора равно  $4f$ ,

где  $f$  — фокусное расстояние конденсорной линзы. Расстояние линзы от щели равно  $2f$ .)

При отображении источника света на щели в натуральную величину различные точки ее освещены светом, идущим от разных точек источника. Изображение источника получается в плоскости коллиматорного объектива.

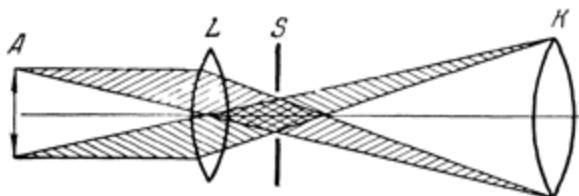


Рис. 40. Освещение щели спектрографа.

При этом свет от всех точек источника участвует в освещении щели (рис. 40).

При освещении щели с помощью одной линзы необходимо учитывать явление виньетирования: свет от не центральных участков щели направляется на коллиматор под углом к оптической оси прибора и не попадает

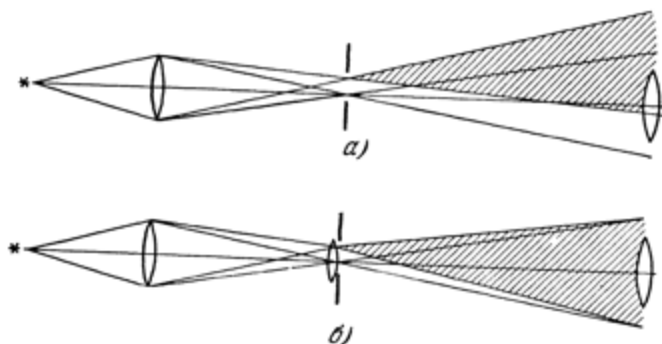


Рис. 41. Виньетирование щели (а) и его устранение (б).

на коллиматор. Для устранения виньетирования обычно на щель помещают насадочную линзу (рис. 41). Ее фокусное расстояние должно быть таким, чтобы она фокусировала конденсор в плоскости коллиматорного объектива. Действие насадочной линзы сводится к следующему: центральная часть ее играет роль плоскопарал-

лельной пластинки и на ход лучей не влияет; края действуют как призмы, отклоняя лучи по направлению к оптической оси.

Для равномерного освещения щели используют трехлинзовую конденсорную систему, а также специальные растровые конденсоры [319].

В некоторых случаях освещать щель прибора можно без осветительной системы непосредственно от источника. При этом источник располагается на оптической оси прибора на некотором расстоянии от щели. Светосила прибора будет полностью использована только тогда, когда источник виден из щели под углом, большим чем угол, под которым виден коллиматорный объектив.

Более подробно вопросы освещения щели спектрографа различными источниками света с применением конденсора и без конденсора разобраны в руководствах по спектроскопии и спектральному анализу [75, 313–317] и в специальных статьях [320].

### § 13. Монохроматические светофильтры

При решении большинства задач практической спектроскопии выделение сравнительно узких спектральных областей излучения можно осуществить с помощью монохроматических светофильтров.

В зависимости от объекта исследования требования к монохроматичности фильтров различны. Для выделения излучения отдельных линий из линейчатого спектра, в котором линии расставлены далеко, могут с успехом использоваться грубые абсорбционные фильтры, в частности, фильтры из цветного стекла [321] или их комбинации. При выделении узкой полосы излучения сплошного спектра или разделении двух близких линий, особенно если выделяемая линия обладает малой интенсивностью, требования к монохроматичности фильтров резко повышаются.

Существуют различные типы монохроматических светофильтров:

- 1) абсорбционные светофильтры;
- 2) дисперсионные светофильтры [322, 323];
- 3) интерференционно-поляризационные фильтры [324, 325];



4) интерференционные светофильтры (ИФ), работающие на принципе плоско-параллельных пластинок Фабри — Перо [326—328].

Не останавливаясь подробно на первых 3 типах монохроматических фильтров и отсылая читателя к литературе, заметим лишь следующее.

Дисперсионные светофильтры, или фильтры Христиансена, изготавливаются для видимой [329], ультрафиолетовой [330] и инфракрасной [331] областей спектра. Они имеют хорошие оптические характеристики:  $T_m \sim 90—100\%$ ,  $\Delta\lambda = 50 \text{ \AA}$  и для двоянных фильтров до  $20 \text{ \AA}$ . Однако они неудобны в работе. Основным их недостатком является сильная зависимость положения полосы пропускания от температуры. Фильтры требуют термостатирования с точностью до  $0,1^\circ$ .

Теория дисперсионных светофильтров дана в работах Сэги, Зогани, Геффкена и Рамана [326, 332—334].

Интерференционно-поляризационные светофильтры имеют очень сложную конструкцию (например, светофильтр для выделения линии ионизованного кальция  $\lambda 3934 \text{ \AA}$  состоит из 9 кварцевых элементов и 10 поляризаторов, из которых последний имеет толщину  $53 \text{ мм}$ ) [335]. Интенсивность света в максимуме пропускания не больше нескольких процентов. Эти фильтры также необходимо термостатировать. Основное их преимущество — очень узкая полоса пропускания  $1—2 \text{ \AA}$ .

Наибольшее распространение получили интерференционные светофильтры, представляющие собой интерферометр Фабри — Перо. Часто их называют жестким эталоном Фабри — Перо. Такие светофильтры разработаны Геффкеном [326], Ф. А. Королевым [327] и Т. Н. Крыловой [328].

Кривая пропускания монохроматического светофильтра имеет максимум при определенной длине волны (рис. 42). Основные параметры монохроматических светофильтров следующие:

1) коэффициент пропускания светофильтра в максимуме полосы пропускания

$$T_m = \frac{I_m}{I_0}, \quad (3.32)$$

где  $I_0$  — интенсивность света, падающего на светофильтр,  $I_m$  — интенсивность света, прошедшего светофильтр в максимуме полосы пропускания;

2) *спектральная ширина полосы пропускания*  $2\delta\lambda$ ;

3) *длина волны*  $\lambda_m$ , соответствующая максимуму пропускания;

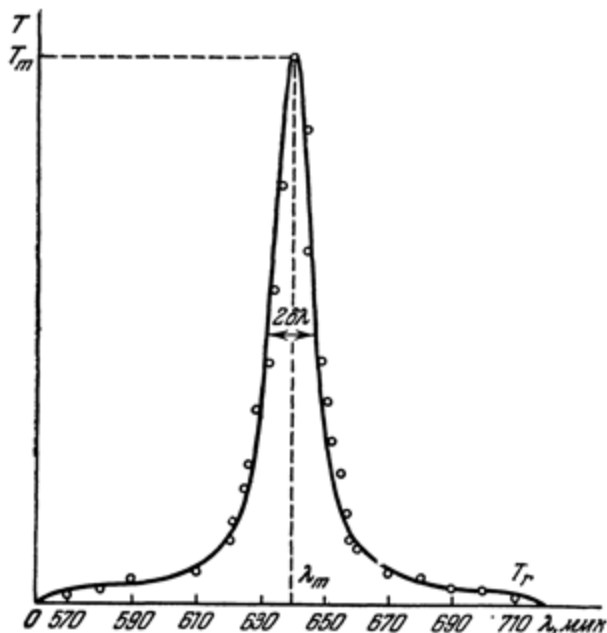


Рис. 42. Кривая пропускания монохроматического фильтра.

4) *крылья полосы пропускания* — остаточная пропускательность  $T_r$  в участках спектра, отстоящих от  $T_m$  на расстоянии много большем  $\lambda$ ; вместо остаточной пропускательности часто пользуются *фактором контрастности* светофильтра  $\frac{T_r}{T_m}$ ;

5) *апертура* светофильтра — угловая ширина светового пучка  $2\delta\psi$ , которую может пропускать монохроматический светофильтр без существенного увеличения спектральной ширины полосы пропускания.

Для нормального падения света на светофильтр

$$2\delta\psi = 2n\sqrt{\frac{2}{R}}, \quad (3.33)$$

где  $n$  — показатель преломления,  $R$  — разрешающая сила. Естественно, что качество монохроматического светофильтра улучшается с увеличением  $T_m$  и  $\delta\psi$  и с уменьшением  $\delta\lambda$ .

Конструктивно (рис. 43) фильтры представляют собой стеклянную или кварцевую пластинку диаметром несколько сантиметров, хорошо отполированную с обеих сторон, на которую наносится полупрозрачный отражающий слой  $M_1$ , затем прозрачный слой  $D$  и, наконец, второй отражающий слой  $M_2$ . Для защиты от механических повреждений нанесенные слои закрываются второй стеклянной пластинкой  $C$ . Вследствие многократных отражений от зеркальных поверхностей  $M_1$  и  $M_2$  возникает множество лучей, которые интерферируя дают распределение интенсивности с резкими полосами пропускания (в проходящем свете).

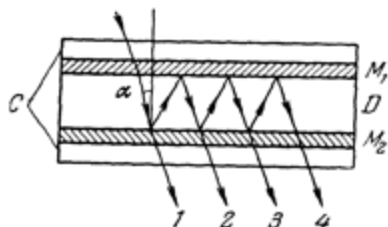


Рис. 43. Ход лучей в интерференционном светофильтре.

Пусть  $n$  — показатель преломления среднего прозрачного слоя  $D$ ,  $l$  — его толщина,  $\delta$  — разность хода между двумя последующими лучами 1 и 2,  $\alpha$  — угол между нормалью в слое  $D$  и направлением падающего луча. Тогда оптическая разность хода между двумя последующими лучами 1 и 2 равна:

$$\delta = 2nl \cos \alpha, \quad (3.34)$$

и условие максимума интенсивности, определяющее полосу пропускания фильтра, запишется в виде

$$2nl \cos \alpha = k\lambda_k, \quad (3.35)$$

т. е. если разность хода между двумя последующими лучами кратна длине волны, светофильтр имеет

максимум пропускания. Чем больше число интерферирующих лучей, тем уже полоса пропускания.

Спектральная полуширина полосы пропускания интерференционного монохроматического светофильтра дается соотношением [327, 336]

$$\delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nl \cos \alpha} \frac{1-r}{2\pi\sqrt{r}}, \quad (3.36)$$

где  $r$  — коэффициент отражения слоев  $M_1$  и  $M_2$ .

Из соотношения (3.36) видно, что монохроматичность излучения растет с увеличением толщины прозрачного слоя  $l$  и коэффициента отражения слоев  $r$ . Но с увеличением оптической толщины светофильтра он начинает пропускать не одно монохроматическое излучение, а целый дискретный спектр. Если оптическая толщина среднего слоя равна половине длины волны видимого света, фильтр имеет в видимой части одну полосу пропускания и называется фильтром первого порядка; если в среднем слое укладывается  $k$  полуволн видимого света, то фильтр называется фильтром  $k$ -го порядка.

Множитель  $\frac{1-r}{2\pi\sqrt{r}}$  в соотношении (3.36) определяет число интерферирующих пучков  $N$ , от чего, в свою очередь, зависит разрешающая способность фильтра, которая может достигать 20—50.

Коэффициенты отражения и поглощения света отражающих слоев определяют и интенсивность света, прошедшего через светофильтр.

Первоначально при изготовлении интерференционных фильтров в качестве отражающих слоев использовали слои серебра. Как показал теоретический расчет [326, 337], интерференционные фильтры со слоями серебра пропускают в видимой области спектра 45%—50% света при полуширине полосы пропускания порядка  $\lambda/80$  (т. е. около 50—100 Å). Практически получаемые характеристики светофильтров значительно хуже. Недостаток такого фильтра — смещение полосы пропускания и уменьшение интенсивности пропускания в максимуме вследствие окисления серебра.

В настоящее время вместо серебра в качестве отражающих слоев стали использовать многослойные ди-

электрические покрытия с высокими коэффициентами отражения (при отсутствии поглощения) Замена серебра диэлектрическими покрытиями дает возможность получить светофильтры с коэффициентом пропускания в максимуме до 80—90% при небольшой ширине полосы пропускания

Разные авторы пользуются несколько отличающимися методами получения диэлектрических покрытий Дюфур [338], Польстер [339] и Ф. А. Королев и А. Ю. Клементьева [340] получают диэлектрические слои путем испарения в вакууме сернистого цинка и криолита В качестве разделительного слоя используется сульфид цинка, позволяющий получать слои большей толщины, т. е. изготовить светофильтры более высоких порядков Т. Н. Крылова [341] для получения диэлектрических пленок применяет химический метод Многослойные покрытия получают из спиртовых растворов легко гидролизующихся этиловых эфиров ортотитановой и ортокремниевой кислот с последующей термической обработкой. Число нанесенных слоев может изменяться от 3 до 15 при общей толщине слоев порядка 1,2—1,4 мк

Интерференционные светофильтры с диэлектрическими покрытиями могут быть изготовлены для видимой [336, 342], ультрафиолетовой [343, 344] и инфракрасной областей спектра [342, 345] Для устранения вторичных максимумов пропускания светофильтров используют фильтры из цветного стекла Применение этих дополнительных фильтров приводит к увеличению полуширины светофильтра  $\Delta\lambda$  и снижению максимальной интенсивности

В табл. 1 приводятся характеристики некоторых интерференционных фильтров с многослойными диэлектрическими покрытиями, взятые из работ [336, 342, 343]

Монохроматические ИФ, полученные путем испарения в вакууме сульфида цинка и криолита, обладают меньшей полушириной полосы пропускания, значительно меньшими крыльями, чем ИФ, полученные химическим путем из  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ .

Дальнейшее уменьшение полуширины полосы пропускания ИФ можно достичь путем их комбинации Сложные интерференционные фильтры высокой монохроматичности, или мультиплекс-светофильтры, позволяют

Таблица 1

## Характеристики интерференционных светофильтров

| $\lambda$ ,<br>мкм | $T_m$ , %                           |                                   | $2\delta\lambda$ , мкм              |                                   | Дополнительные<br>фильтры  | Лите-<br>ратура |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------|
|                    | без дополни-<br>тельного<br>фильтра | с дополни-<br>тельным<br>фильтром | без дополни-<br>тельного<br>фильтра | с дополни-<br>тельным<br>фильтром |                            |                 |
| 850                | 80                                  | —                                 | 35                                  | —                                 | —                          | [312]           |
| 700                | 80                                  | 56                                | 28                                  | 23                                | КС-17                      | [312]           |
| 652                | 65                                  | —                                 | 3,57                                | —                                 | —                          | [316]           |
| 589                | 70                                  | 50                                | —                                   | 12                                | ОС14, СЗС10                | [312]           |
| 549                | 60                                  | 45                                | —                                   | 11                                | ОС11, СЗС18                | [312]           |
| 477                | 70                                  | 54                                | —                                   | 10                                | ЖС12, СЗС18                | [312]           |
| 440                | 72                                  | 47                                | —                                   | 10                                | ЖС11, СС15, СЗС18          | [312]           |
| 405                | 60                                  | 43                                | —                                   | 6—8                               | СС4, СЗС18                 | [312]           |
| 386                | 50                                  | 35                                | —                                   | 6                                 | ФС-7, СЗС18                | [311]           |
| 390                | 82                                  | 40                                | 14                                  | 16                                | УФС-1, СЗС18               | [313]           |
| 330                | 83                                  | 43                                | 14                                  | 10                                | УФС-1, СС-6, светоделители | [313]           |
| 310                | 76                                  | 38                                | 12                                  | 6                                 | УФС-2, ИФ, светоделители   | [313]           |
| 290                | 76                                  | 33                                | 6—8                                 | 8                                 | УФС 1 и светоделители      | [313]           |
| 270                | 65                                  | 27                                | 6                                   | 8                                 | УФС-1 и светоделители      | [313]           |
| 250                | 53                                  | —                                 | 8                                   | —                                 | —                          | [313]           |

получить полуширину полосы пропускания порядка 1 Å меньше при коэффициенте пропускания порядка 70% [336, 346].

Теория и экспериментальное осуществление интерференционного мультиплекс-светофильтра изложены в работе Ф. А. Королева [336]. Полученный им сложный светофильтр имел следующие характеристики:  $\lambda_m \approx 540$  мкм,  $2\delta\lambda = 3,3$  Å,  $T_m \approx 50\%$ . Таким образом, по степени монохроматизации интерференционные фильтры близки к обычному монохроматору. Но в отличие от монохроматоров светосила ИФ (его апертура) может быть очень большой, что позволяет более простыми средствами осуществить фотоэлектрическую регистрацию слабых монохроматических световых потоков; это особенно важно для решения спектроаналитических задач.

Следует заметить, что в характеристиках ИФ  $\lambda_m$  соответствует нормальному падению света. При косом падении света максимум полосы пропускания несколько смещается по спектру. Этим обстоятельством можно воспользоваться при необходимости небольших изменений

полосы пропускания фильтра, помня, однако, что при косом падении уменьшается апертура светофильтра и несколько увеличивается  $\delta\lambda$ .

Полоса пропускания интерференционного фильтра строго фиксирована. Для работы в разных спектральных областях необходимо иметь набор ИФ [347].

Можно изготовить интерференционный светофильтр с переменной толщиной и изменять длину волны фильтруемого излучения, выбирая тот или иной участок фильтра. Такие фильтры получили название клиновых интерференционных фильтров [318]. Клиновые ИФ не могут быть изготовлены для широкой спектральной области, так как при малой поверхности фильтра трудно получить большую крутизну, обусловленную изменением длины волны пропускаемого света  $\lambda$  с расстоянием по фильтру, при сохранении большого выходящего светового потока.

К сожалению, хорошие интерференционные светофильтры изготовить трудно. Применение же ИФ с широкой полосой пропускания снижает чувствительность метода спектрального анализа (см. § 26), так как наличие крыльев у них равносильно присутствию фона.

## § 14. Фотоэлектрические спектрометры

В настоящее время фотоэлектрические методы регистрации излучения находят все большее применение в практике спектрального анализа, вытесняя фотографические методы. Обладая высокой точностью и чрезвычайной быстротой процесса регистрации, фотоэлектрические методы обеспечивают возможность ускорить и в ряде случаев полностью автоматизировать процесс проведения анализа.

Некоторые преимущества за фотографическими методами регистрации спектра остаются лишь при проведении качественных анализов, так как фотографии спектра более привычны, чем записи самописцев. Однако расшифровка спектра может проводиться и при обработке записей самописца. Фотографические методы в некоторых случаях за тот же промежуток времени могут дать больше информации о составе излучения, чем фотоэлектри-

ческие методы. При фотографической регистрации число одновременно регистрируемых спектральных элементов не ограничено, и даже в наилучших квантометрах оно не превышает нескольких десятков.

Аппаратура для спектрального анализа с фотоэлектрической регистрацией, помимо источника света, состоит из спектрального прибора, приемника излучения с блоком питания и регистрирующего устройства.

В качестве спектральных приборов могут быть использованы спектрографы призменные и с дифракционными решетками, у которых в кассетной части имеется набор щелей для выделения излучения соответствующей длины волны, монохроматоры и, наконец, монохроматические светофильтры. Применение последних во многих случаях значительно упрощает схему фотоэлектрической регистрации.

Приемниками излучения служат фотоэлементы или фотоэлектронные умножители (ФЭУ) с соответствующими блоками питания. В зависимости от интенсивности измеряемого светового потока фотоэлементы и ФЭУ используются с усилителями переменного или постоянного тока или без них. Преимущество применения усилителей переменного тока заключается в том, что они не требуют для устойчивой работы высокостабильных источников питания, в них отсутствует дрейф нуля, а также нет необходимости в дополнительных устройствах для компенсации темнового тока.

Не рассматривая подробно характеристик современных приемников излучения, которые достаточно полно даны в монографии Н. О. Чечика, С. М. Файнштейна и Т. М. Лифшица [348], остановимся лишь на некоторых типичных фотоэлектрических установках, уже нашедших или могущих найти применение при проведении спектрального анализа газов.

Собственно фотометром является приемник излучения с блоком питания, приемно-усилительным и регистрирующим устройствами. По методу измерения следует различать два типа фотоэлектрических фотометров: фотометры, основанные на методе прямого отсчета, и фотометры, основанные на методе нулевого отсчета.



Все методы количественного спектрального анализа газов основаны на измерении относительной интенсивности линий (линий примеси и сравнения); поэтому при фотоэлектрической регистрации используются как методы прямого отсчета, так и методы нулевого отсчета.

**Фотометры прямого отсчета.** В фотометрах прямого отсчета измеряемые линии последовательно выводятся на фотокатод ФЭУ или используется столько приемников, сколько измеряется линий. В спектральном анализе газов число одновременно определяемых компонентов смеси, как правило, не превышает пяти. Практически процесс перехода от одной длины волны к другой (*сканирование* по спектру) осуществляется очень быстро; поэтому могут найти применение и одноканальные установки прямого отсчета. Применение многоканальных установок обычно связано с большими трудностями (подбор ФЭУ с одинаковыми характеристиками, необходимость сохранения постоянства работы электрических элементов схемы). Рассмотрим примеры фотометров прямого отсчета.

Фотоэлектрическая приставка, выпускаемая НИФИ ЛГУ, изготавливается в виде отдельного блока, состоящего из ФЭУ с делителем напряжения, заключенного в кожух, усилителя постоянного тока с блоком питания и стабилизированного выпрямителя для питания ФЭУ. В основу схемы положена мостовая схема Розенберга, разработанная А. Л. Ошеровичем, С. Ф. Родионовым и др. [349] Принципиальная схема фотометра дана на рис. 44, а общий вид — на рис. 45.

Однокаскадный усилитель постоянного тока собран на лампе 6Ф5; лампа включена в одно из плеч моста. Сопротивление  $R_c$ , включенное в цепь последнего каскада умножителя, является входным сопротивлением усилителя. Для компенсации постоянной слагающей темнового тока фотоумножителя вводится дополнительное смещение, регулируемое потенциометром. Параметры схемы подбираются так, чтобы компенсация стрелки на нуль шкалы гальванометра при включенной и затемненной трубке осуществлялась в той части характеристики лампы, где сеточный ток мал.

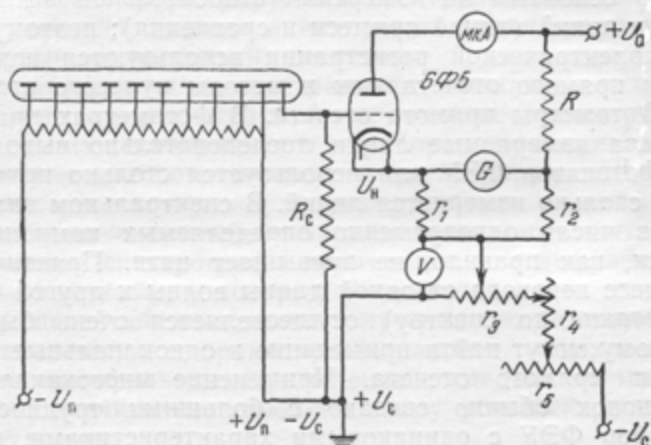


Рис. 44. Схема фотометра НИФИ ЛГУ с усилителем постоянного тока.

$R_c = 11 \text{ Мом}$ ,  $r_1 = r_2 = 3 \text{ ком}$ ,  $r_3 = 10 \text{ ком}$ ,  $r_4 = 10 \text{ ком}$ ,  $r_5 = 500 \text{ ом}$ ,  
 $R = 0,5 \text{ Мом}$ ,  $U_n = 1100 \text{ в}$ ,  $U_a = 160 \text{ в}$ .



Рис. 45. Общий вид фотометра НИФИ ЛГУ.

Для регистрации фототока может служить или стрелочный микроамперметр чувствительностью  $10^{-7}$  а на деление шкалы, или самопишущий потенциометр типа МСР ПСР или ЭПП-09, чувствительностью 10 мв на всю шкалу, вход которого зашунтирован сопротивлением около 200 ом. Фотоприставка вместе со спектрографом ИСП-51 или монохроматором УМ-2 используется для большинства задач спектрального анализа газов (определение неона-гелиевой смеси в воздухе, гелия в неоне, неона в гелии, азота в аргоне, азота и водорода в гелии). В сочетании со спектрографом с дифракционной решеткой ДФС-3 фотометр применяется при анализе изотопного состава водорода.

Приставка может работать без усилителя постоянного тока, если необходимая спектральная область выделяется с помощью интерференционных фильтров.

Если использовать высокостабильные источники питания, то собственная ошибка схемы очень незначительна.

Фотоэлектрические приставки ПС-381, ПС-382, ФЭП-1 являются приставками к спектрографу ИСП-51; они обеспечивают фотоэлектрическую регистрацию, сканирование спектра относительно выходной щели.

Действие всех трех приставок основано на следующем принципе.

Световой поток, падающий на входную щель спектрографа ИСП-51, разлагается в спектр. На выходную щель путем вращения призмной системы последовательно выводятся различные участки спектра и затем проектируются на фотокатод ФЭУ. Сигнал с ФЭУ усиливается усилителем постоянного тока и поступает в регистрирующее устройство; так, например, в фотоприставке ФЭП-1 — на вход самопишущего потенциометра. Вращение призмной системы происходит одновременно с передвижением диаграммной бумаги самописца. Спектр записывается в виде непрерывной кривой, на которую через равные промежутки наносятся отметочные линии. При вращении происходит автоматическая фокусировка спектра на выходной щели путем перемещения фокусирующей линзы.

На рис. 46 приводится приемно-усилительная схема приставки ПС-381 [350]. Фототок регистрируется фотоумножителем ФЭУ-17, усиливается усилителем постоянного тока, собранным по схеме моста на лампе 6Ж1Ж. В цепи управляющей сетки включены сопротивления 1, 10 и 100 Мом, позволяющие изменять коэффициент усиления усилителя в отношении 1 : 10 : 100. Коэффициент усиления при сопротивлении 100 Мом равен  $K = 10^4$ . Потенциометр  $R$  позволяет компенсировать постоянную составляющую темнового тока. Регистрация фототока

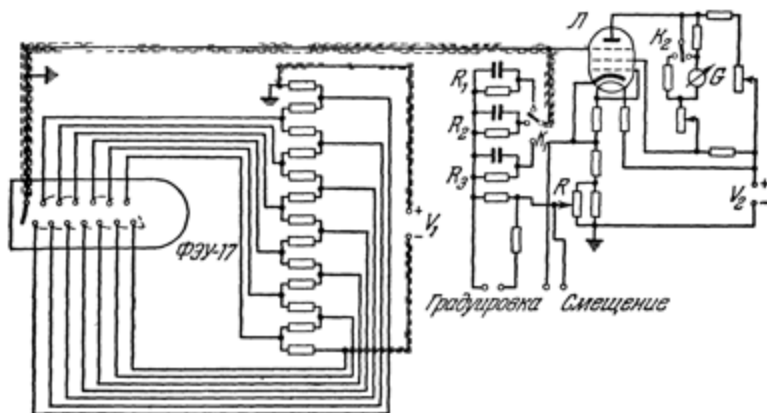


Рис 46. Приемно-усилительная схема приставки ПС-381.

$R_1 = 1$  Мом,  $R_2 = 10$  Мом,  $R_3 = 100$  Мом  $K_1$ ,  $K_2$  — переключатели, Л — 6 Ж1Ж,  $G$  — гальванометр,  $R$  — потенциометр,  $V_1 = 750-1000$  в,  $V_2 = 12-15$  в

осуществляется зеркальным гальванометром с последующей записью на фотобумаге отраженного от зеркала луча света.

Фотоприставка ПС-381 (см. рис. 47, а) характеризуется следующими данными. область измеряемых длин волн 4000—5400 Å, фокусное расстояние объектива выходного коллиматора 300 мм, действующее относительное отверстие 1 : 6, воспроизводимость записи 5 %.

Фотоприставка ПС-382 [351] (см. рис. 47, б) рассчитана на измерения в интервале длин волн от 3600 до 9500 Å. Приемниками излучения служат два фотоумножителя ФЭУ-17 и ФЭУ-22. Оба фотоумножителя расположены неподвижно и работают последовательно; при

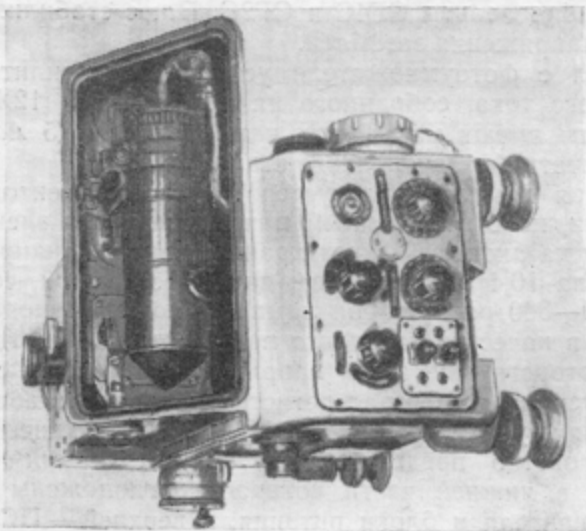
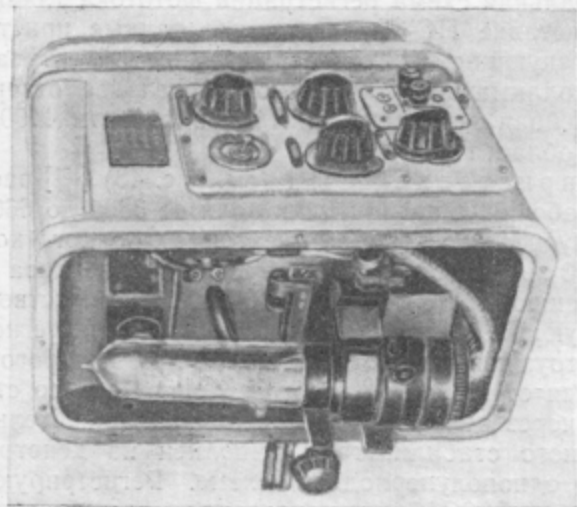


Рис. 47. Выходной коллиматор ПС-381 (а) и ПС-382 (б) с открытой камерой фотоумножителя.

этом переключается напряжение питающего их делителя. Принципиальная схема регистрации фототока такая же, как в приставке ПС-381. Основные данные приставки ПС-382 следующие: фокусное расстояние объектива выходного коллиматора 800 мм, относительное отверстие 1 : 16, линейная дисперсия 11 Å/мм в области 4400 Å и 50 Å/мм в области 7000 Å.

Фотоприставка ФЭП-1 (см. рис. 48) [352] рассчитана на рабочий диапазон длин волн от 3800 до 6600 Å, имеет фокусное расстояние объектива выходного коллиматора 300 мм, относительное отверстие объектива 1 : 6. По сравнению с ПС-381 и ПС-382 усовершенствовано регистрирующее устройство. Световой поток регистрируется фотоумножителем ФЭУ-17, питание которого осуществляется от высоковольтного выпрямителя со стабилизацией через делитель напряжения. Выпрямитель высоковольтного стабилизатора выполнен на кенотронах 2П2С по однополупериодной схеме. Регистрирующая лампа — триод 6С4С, усилительная лампа — пентод 6Ж8. Опорное напряжение в цепи экранной сетки создают стабилитроны СГ4С и СГ2С. Плюс стабилизированного напряжения заземлен.

Сигнал с фотоумножителя усиливается усилителем постоянного тока, собранного на двух лампах 12Ж1Л. Эти лампы имеют малый ток накала, около 75 ма, их можно питать от электронного стабилизатора.

Входная лампа используется в обычном пентодном включении, но с пониженным напряжением на электродах (30 в на аноде, 20 в на экранной сетке при напряжении накала 10,4 в). Усиление, даваемое лампой, составляет 600—800 раз. Вторая лампа включена триодом и работает в качестве катодного повторителя, с части нагрузки которого снимается напряжение обратной связи на вход усилителя. Сигнал регистрируется малогабаритным самопишущим потенциометром ПС1-02. Записывающее устройство представляет собой отдельный блок ЭПС-157, в нижней части которого расположены элементы усилителя и блоки питания, в верхней — ПС1-02. Соединение записывающего устройства с фотоприставкой осуществляется шлангом с коаксиальным кабелем.

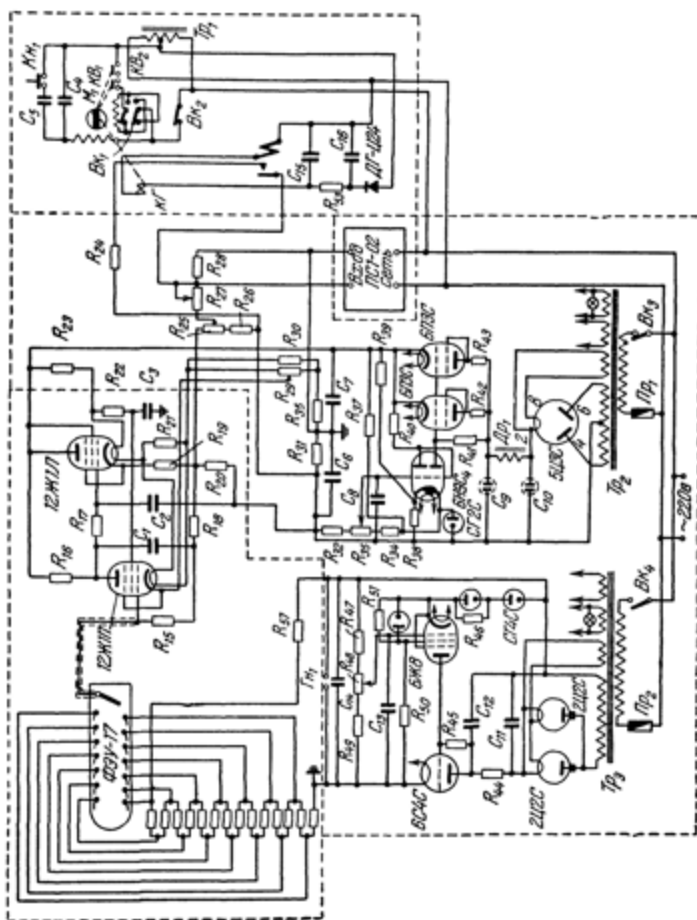


Рис. 48. Приемно-усилительная схема приставки ФЭП-1.

Общий вид приставки ФЭП-1 изображен на рис. 49. Фотоприставка ФЭП-1, так же как и фотометр НИФИ ЛГУ, с успехом используется при анализе примесей неона, азота и водорода в гелии.

Применение установок с фотоэлектрической регистрацией прямого отсчета в спектральном анализе газов хотя и ускоряет значительно процесс проведения анализа, но не дает возможности получить высокую его точность, так как интенсивности сравниваемых линий измеряются последовательно. Не устраняется ошибка анализа, обусловленная непостоянством условий возбуждения.

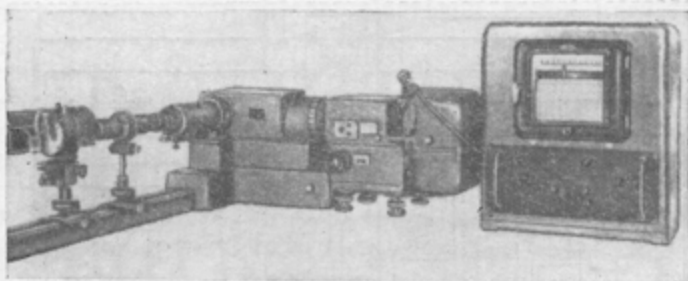


Рис. 49. Общий вид приставки ФЭП-1.

В этом отношении более совершенна установка прямого отсчета с усилителем переменного тока, предложенная И. С. Абрамсоном [353]. В этой установке влияние непостоянства условий возбуждения устраняется, во-первых, путем применения накопительной схемы измерений [354], во-вторых, путем сравнения интенсивности линий определяемого элемента с интенсивностью неразложенного света разряда.

На рис. 50 приводится блок-схема установки. Принцип ее действия заключается в следующем.

Свет от источника  $P$  попадает на входную щель  $S_1$  спектрографа ИСП-51, у которого камера заменена выходным коллиматором. Коллиматор имеет объектив с фокусным расстоянием 50 см. Выходная щель  $S_2$  позволяет выделять требуемую спектральную линию определяемого элемента. Переход от одной линии к другой



осуществляется поворотом призмной системы. Приемник  $\Phi_1$  регистрирует свет выделенной спектральной линии. Вместо линии сравнения используется общее излучение, отраженное от передней грани первой призмы и регистрируемое приемником  $\Phi_2$ . Сигналы на выходе приемников  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  усиливаются соответственно усилителями переменного тока  $Y_1$  и  $Y_2$  и выпрямляются детекторами  $D_1$  и  $D_2$ . Выпрямленные напряжения используются для зарядки конденсаторов  $C_1$  и  $C_2$  через одина-

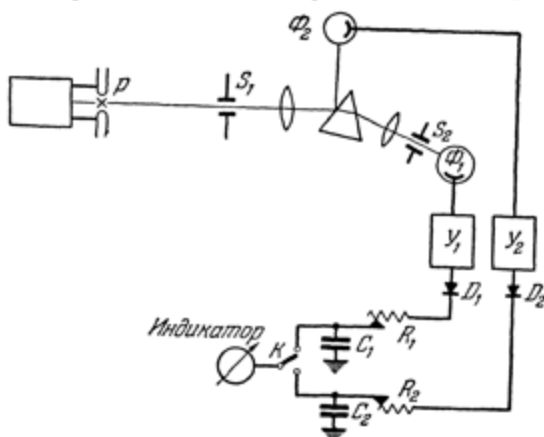


Рис. 50. Блок-схема установки Абрамсона.

ковые сопротивления  $R_1$  и  $R_2$ . К моменту окончания зарядки напряжения на конденсаторах  $C_1$  и  $C_2$  пропорциональны средним значениям световых потоков, попадающих на приемники. В этом случае по отношению напряжений на конденсаторах можно определить концентрацию примеси.

Для определения концентраций можно применить и другой метод. В процессе зарядки конденсаторов прибор, измеряющий напряжение, при помощи переключателя  $K$  присоединяется к конденсатору  $C_1$ . Когда напряжение на конденсаторе  $C_1$  достигает определенной величины, переключатель  $K$  присоединяет к прибору конденсатор  $C_2$  и одновременно выключает питание разряда. Прибор может быть предварительно отградуирован для непосредственного измерения концентрации.

В практике спектрального анализа газов установка такого типа может быть использована лишь с некоторыми изменениями. Прежде всего необходимо отметить, что не всегда возможно непосредственно использовать в качестве элемента сравнения общее излучение разрядной трубки, так как оно в сильной степени зависит от состава смеси. Из общего излучения можно с помощью фильтра выделить излучение, соответствующее основному компоненту смеси. Затем нужно привести в соответствие с источником возбуждения спектра усилительную схему. Если источником света служит разрядная трубка постоянного тока, то свет необходимо модулировать. Если используется высокочастотный разряд, то частота генератора не должна выходить за пределы полосы пропускания усилителя.

**Фотометры нулевого отсчета.** Широкое применение в спектральном анализе получили фотометры нулевого отсчета [354–359]. Приборы этого типа могут быть разбиты на три группы:

а) фотометры с одновременным сопоставлением сравниваемых световых потоков (метод компенсации);

б) фотометры, сопоставляющие измеряемый фототок с током от некоторого постороннего источника (метод замещения);

в) фотометры с поочередным сопоставлением сравниваемых потоков (метод мигания).

В методе компенсации сопоставление измеряемых величин производится одновременно. Поэтому число приемников излучения не меньше двух: один — для линии примеси, другой — для линии сравнения. Измеряемые фототоки, соответствующие световым потокам, включаются навстречу друг другу. Один из измеряемых сигналов ослабляется оптически (путем введения клина) или электрически. Электрическое ослабление может быть осуществлено или путем изменения напряжения, питающего ФЭУ, или введением калиброванного усилителя напряжения, включенного в цепь управляющей сетки одной из ламп усилителя. Индикатор устанавливается на равенство сравниваемых потоков. Величина отношения световых потоков равна коэффициенту

ослабления большего потока. Точность определения этого отношения полностью определяется точностью градуировки оптического клина или точностью градуировки делителя напряжения.

К фотометрам, основанным на одновременном измерении двух величин, относятся фотометры, у которых сравниваемые потоки модулированы соответственно частотами  $f_1$  и  $f_2$ , не кратными друг другу. Оба потока направляются на выход одного ФЭУ, фототоки которого усиливаются двумя идентичными усилителями, настроенными на частоты  $f_1$  и  $f_2$ . Сопоставление выпрямляемых фототоков осуществляется после детектирования [360]. В схеме фотометра такого типа регистрация двухканальная, и поэтому необходимо тщательно контролировать параметры обоих каналов (одинаковый коэффициент усиления).

В методе мигания [348] используется только один ФЭУ, но измерение сравниваемых потоков происходит поочередно. Сравниваемые световые потоки направляются на одну и ту же часть поверхности фотокатода. Если поочередно заслонять один или другой поток и делать это достаточно часто через равные промежутки времени, то при условии, что потоки не равны друг другу, в анодной цепи ФЭУ появится пульсирующий ток одного направления. Этот ток может быть фиксирован или катодным вольтметром или электронно-лучевым индикатором. По мере ослабления одного из потоков амплитуда пульсирующего напряжения падает, и при равенстве потоков она равна нулю.

Преимущество установок, основанных на нулевых методах измерения, — одновременность фиксирования двух сравниваемых величин. В тех случаях, когда потоки модулированы и для регистрации используется один ФЭУ, устраняются дополнительные погрешности измерений, связанные с применением двух или нескольких ФЭУ.

Наиболее простая схема измерения отношения двух сравниваемых величин (рис. 51), основанная на методе компенсации, применена в газоанализаторе СФ-4101 для анализа азота в аргоне (см § 26) [358]. Выделение двух сравниваемых потоков монохроматическими

фильтрами ПС-11 и СЗС-11 позволило использовать в качестве приемников излучения вакуумные фотоэлементы СЦВ-6. Отношение фототоков измеряется с помощью катодного повторителя (лампа 6Н1П) и электронного записывающего потенциометра типа МСР.

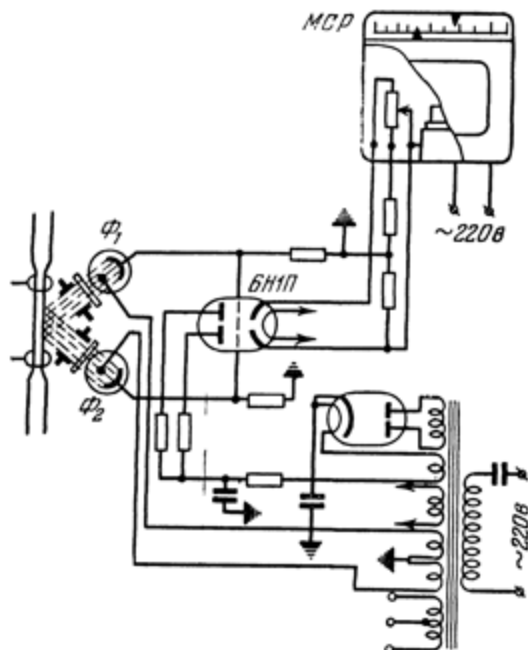


Рис. 51. Схема регистрации двух потоков в газоанализаторе СФ-4101.

Аналогичная схема регистрации (рис. 52) отношения двух световых потоков используется в газоанализаторе для определения азота в аргоне экспериментальных мастерских НИФИ ЛГУ (см. § 26). Приемниками излучения служат два фотоумножителя ФЭУ-19, сигналы с которых без предварительного усиления подаются на потенциометр ЭПВ-01, реохорд которого является компенсирующим элементом. Недостаток этой схемы заключается в том, что производится измерение мгновенных значений световых потоков и нет усреднения по времени.

Это значительно ухудшает воспроизводимость результатов анализа. Этот недостаток может быть устра-

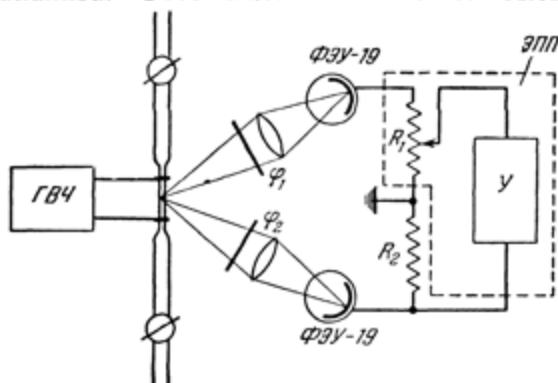


Рис. 52. Схема регистрации двух потоков в газо-анализаторе НИФИ ЛГУ.

$\varphi_1, \varphi_2$  — фильтры,  $R_1$  — сопротивление реохорда потенциометра,  $R_2$  — переменное сопротивление.

нен применением схем с накоплением заряда на конденсаторе [354].

Схема измерений относительных интенсивностей по методу накопления применялась в работе Ли [361] при

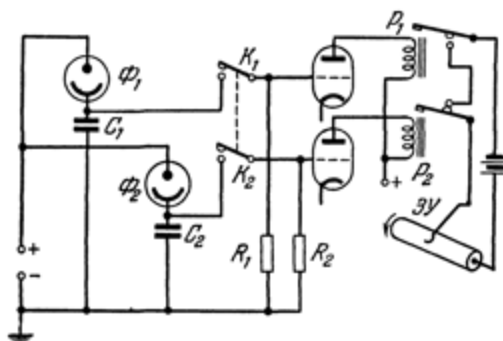


Рис. 53. Схема регистрирующей установки для измерения отношения двух потоков с накоплением.

определении аргона в азоте. Действие этой схемы ясно из рис. 53. Для измерения отношения интенсивностей

фототок от двух фотоумножителей заряжает два интегрирующих конденсатора  $C_1$  и  $C_2$  в течение 30 сек. К концу периода зарядки отношение напряжений на конденсаторах пропорционально отношению фототоков, а следовательно, и концентрации аргона в азоте. После зарядки конденсаторов замыкаются ключи  $K_1$  и  $K_2$ , и начинается разрядка конденсаторов на одинаковые сопротивления  $R_1$  и  $R_2$ . Одновременно с замыканием ключей срабатывают реле  $P_1$  и  $P_2$ , включенные в анодные цепи выходных каскадов двух усилителей постоянного тока. Цепь питания записывающего устройства разомкнута. По мере разрядки конденсаторов падает выходной ток. Заряд на конденсаторе  $C_2$  меньше, чем на конденсаторе  $C_1$ , так как интенсивность линии примеси меньше, чем интенсивность линии сравнения (необходимое условие работы схемы). Поэтому напряжение на конденсаторе  $C_2$  и, следовательно, выходной ток, текущий через реле  $P_2$ , раньше достигают значений, при которых реле срабатывает, и цепь записывающего устройства замыкается. На барабане записывающего устройства прочерчивается линия, которая обрывается при срабатывании верхнего реле. Это соответствует моменту, когда конденсатор  $C_1$  разрядится до напряжения, равного напряжению на конденсаторе  $C_2$  в момент срабатывания реле  $P_2$ . Длина записанной линии пропорциональна разности времени разрядки конденсаторов  $t_1 - t_2$  и, следовательно, пропорциональна логарифму отношения интенсивностей сравниваемых линий.

Этот же метод измерений был использован Ли при анализе аргона в азоте по абсолютной интенсивности линий аргона. Второй конденсатор заряжался от постоянного источника тока, т. е. использовался метод замещения.

Общим недостатком схем, применяемых для одновременного измерения отношения световых потоков, является их многоканальность. Этот недостаток полностью устраняется в схемах с одним приемником излучения [348].

На рис. 54 представлена схема регистрации отношения двух сравниваемых потоков одним фотоумножителем ФЭУ-19 (метод мигания), использованная в ра-







представляющего собой ламповый усилительный каскад, в качестве анодной нагрузки которого используются два колебательных контура. Затем один из сигналов частоты  $f_2$  подается непосредственно на измерительный прибор. Второй сигнал частотой  $f_1$  подается на так называемый вычитающий каскад, на который в качестве опорного запирающего напряжения подается постоянное напряжение от стабилизатора. Усиленная разность напряжений  $V_{f_1} - V_{\text{стаб}}$  является управляющим напряжением отрицательной обратной связи. Обратная связь поддерживает постоянным напряжение  $U_f$  на выходе избирательного усилителя. Управляющими элементами электронной схемы служат два термистора с косвенным подогревом и балластное сопротивление.

Введение двух управляющих элементов в электронно-измерительную схему обеспечивает точность измерений отношений при изменении в 15—20 раз абсолютного уровня выходных сигналов. Принципиально схема может быть отработана не только для двух, а и для нескольких измеряемых величин.

Возможность применения этой схемы регистрации для анализа газов проверялась при определении азота в аргоне; сравниваемые потоки выделялись с помощью монокроматических фильтров. Проверка дала хорошие результаты.

Ни одна из рассматриваемых выше схем фотоэлектрической регистрации не свободна от недостатков и не может считаться универсальной.

Предел чувствительности анализа с фотоэлектрическими методами регистрации определяется наличием фона сплошного спектра и темнового тока ФЭУ. Устранение влияния темнового тока ФЭУ осуществляется или его компенсацией, или применением усилителей переменного тока.

**Газоанализаторы.** Опишем устройство нескольких газоанализаторов, основанных на спектроскопическом методе определения.

Автоматический газоанализатор СФ-4101 [358] конструкции Государственного союзного конструкторского бюро аналитического приборостроения предна-

значен для определения азота в аргоне в интервале концентраций от 0 до 1 %.

Принципиальная схема газоанализатора дана на рис. 56. Газ с помощью форвакуумного насоса ВН-494 непрерывно протягивается через разрядную трубку диаметром 5 мм при рабочем давлении в ней 0,3 мм рт.ст. Регулировка давления осуществляется автоматически

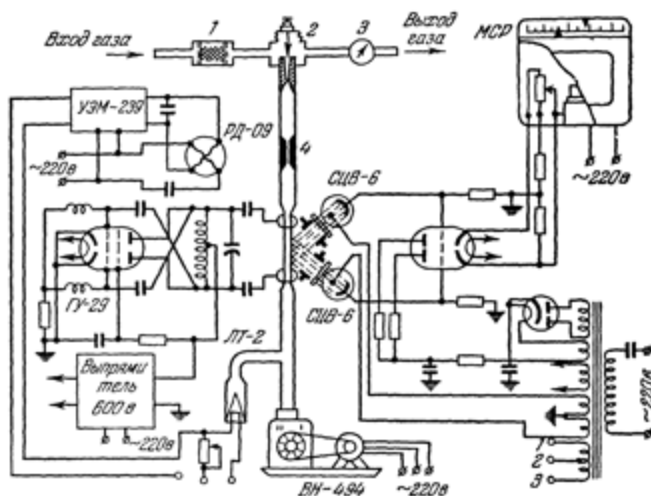
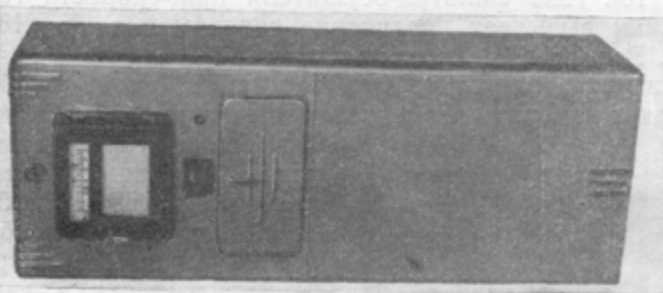
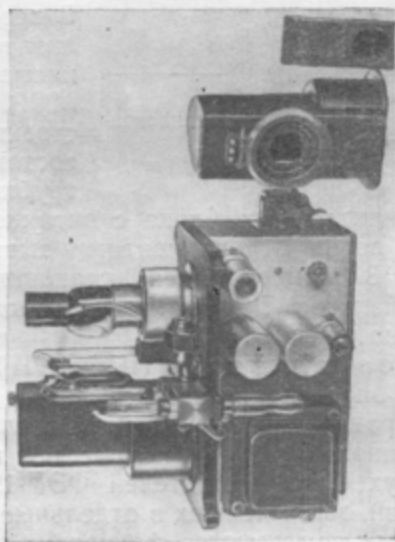


Рис. 56. Принципиальная схема газоанализатора СФ-4101.

регулирующим вентилем 2 и дросселем 4. Датчиком измерения давления служит лампа ЛТ-2, включенная в мостовую схему усилителя УЭМ-239. Перемещение иглы вентиль производится реверсивным двигателем РД-09. Разряд возбуждается генератором высокой частоты мощностью 30 вт, частотой 20 МГц, собранного по двухтактной схеме на лампе ГУ-29. Питание генератора осуществляется от отдельного выпрямителя с напряжением 600 в. Световые потоки, соответствующие излучению азота и аргона, выделяются с помощью фильтров ПС-11 (для азота) и СЗС-11 (для аргона). Фотоэлектрическая схема регистрации приведена ранее.

Шкала прибора градуирована непосредственно в концентрациях примеси азота. Запаздывание показаний

Рис. 57. Внешний вид газоанализатора СФ-4101 и блок внутреннего устройства с разрядной трубкой.



с момента изменения концентрации азота на входе приемника газоанализатора определяется скоростью пробега каретки электронного потенциометра МСР. Введение в ток газа фильтра-осушителя при скорости газа 0,5 л/мин вызывает увеличение запаздывания до 15—30 сек. Воспроизводимость показаний 5%.

При изменении отдельных параметров схемы прибор позволяет измерять концентрации азота от 0,2% и ниже.

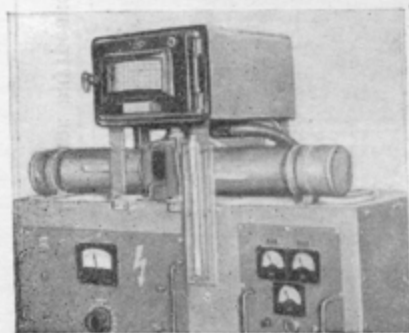


Рис. 58. Общий вид газоанализатора НИФИ ЛГУ.

Газоанализатор имеет запасные взаимозаменяемые разрядные трубки (рис. 57). Смена трубок производится без нарушения вакуума в газоанализаторе. Питание газоанализатора производится от сети переменного тока напряжением 220 в. В верхней части газоанализатора помещается записывающее устройство МСР. Средняя часть, собственно газоанализатор, состоит из разрядной

трубки с питанием и приемно-усилительного блока с питанием. Регулировка диафрагм перед фотоэлементами выведена на наружную панель. В нижней части установки находится форвакуумный насос. Общий вид газоанализатора изображен справа на рис. 57.

Газоанализатор НИФИ ЛГУ [418—420] предназначен для определения азота в аргоне и гелии в интервале концентраций 0,001—1%. Газоанализатор оформлен в виде единого прибора (см. рис. 58) из стандартных блоков: двух фотоумножителей ФЭУ-19 с делителями напряжений, заключенных в отдельные кожухи с тубусами, в которых помещаются фокусирующие линзы и фильтр блока питания фотоумножителей, выпрямителя ВС-9 или ВС-16, высокочастотного генератора с питанием, показывающего или записывающего потенциометра ЭПВ-01 или МСР-6.

Вакуумная часть прибора (см. рис. 59) состоит из разрядной трубки 1, U-образного манометра 2 для измерения рабочего давления в трубке и кранов 3, 4 и 5, позволяющих осуществить поток газа. Кран 5 присоеди-

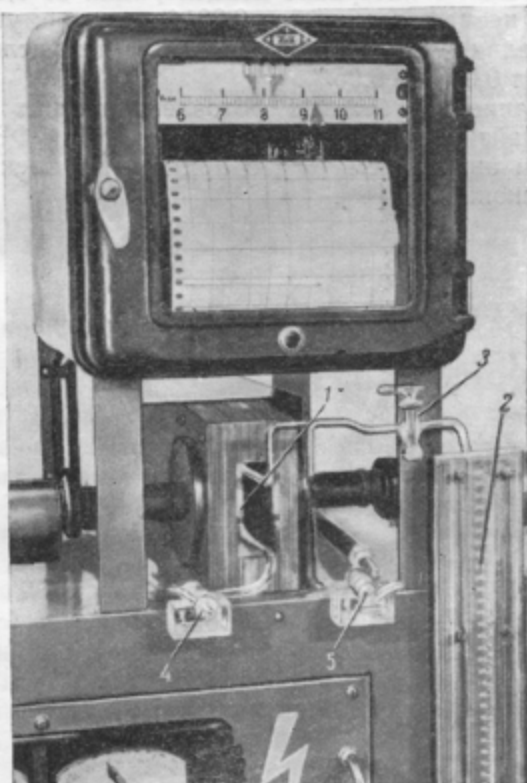


Рис. 59. Вакуумная часть газоанализатора НИФИ ЛГУ.

нен к баллону с газом, кран 4 — к форвакуумному насосу. Регулировка давления осуществляется кранами 4 и 5. К прибору прилагаются градуировочные кривые, построенные по эталонным смесям. Время от времени градуировку прибора следует проверять, а при замене

рабочего капилляра трубки — производить заново. Воспроизводимость результатов около 5%.

При использовании сменных интерференционных фильтров прибор может служить для определения водорода в гелии в интервале концентраций от 0,001 до 1% и выше; неона в гелии — от 0,001% и выше; углеводородов в гелии — от 0,001% до 0,1%; углекислоты в аргоне — от 0,005 до 0,05%.

Описание зарубежных фотоэлектрических установок можно найти в сборнике [363]; о применении ФЭУ в спектральном анализе см. [348]; о применении электроники в спектроскопии см. [364].

---

## ГЛАВА IV

# ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

### § 15. Связь между интенсивностью линий и концентрацией элемента в смеси

Основной задачей количественного спектрального анализа является установление связи между интенсивностью линии и концентрацией элемента в смеси. Большинство современных методов анализа основано на определении относительной интенсивности линии анализируемого элемента и элемента сравнения [25, 315]. Элементом сравнения является либо основа смеси, либо специально добавляемый элемент.

При анализе газовых смесей следует разграничивать два случая: 1) потенциал ионизации определяемой примеси больше потенциала ионизации основы смеси и 2) потенциал ионизации определяемой примеси меньше потенциала ионизации основы смеси.

Обозначим через  $A$  основной компонент, через  $B$  — примесь, а их потенциалы ионизации соответственно  $V_A$  и  $V_B$ .

Разберем первый случай:  $V_B > V_A$ . При малых содержаниях компонента  $B$  изменение его концентрации не влияет на условия разряда. Следовательно,  $f(T_e) = \text{const}$  и  $n_e = \text{const}$ , и тогда по соотношению (1.7) интенсивности спектральных линий  $A$  и  $B$  выразятся формулами:

$$I_A = aN_A, \quad I_B = bN_B, \quad (4.1)$$

где  $a$  и  $b$  — коэффициенты пропорциональности,  $N_A$  и  $N_B$  — соответственно концентрации нормальных атомов

компонентов смеси.  $N_A$  можно считать постоянным;  $N_B$  пропорционально концентрации элемента  $B$  в смеси ( $C_B$ ). Тогда

$$\frac{I_B}{I_A} = \alpha C_B, \quad (4.2)$$

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности. Следовательно, в этом случае отношение интенсивностей линии примеси и линии основного вещества меняется линейно с концентрацией примеси.

Рассмотрим второй случай:  $V_B < V_A$ . Электронную температуру при этом условии нельзя считать постоянной, так как меняется концентрация легковозбудимого компонента (см. § 2). Поэтому:

$$I_B = N_B f_B(T_e), \quad I_A = N_A f_A(T_e), \quad (4.3)$$

где  $f_B(T_e)$  и  $f_A(T_e)$  — монотонно возрастающие функции электронной температуры.

С увеличением концентрации легковозбудимого компонента электронная температура падает. Интенсивность линии трудновозбудимого компонента уменьшается более резко, чем интенсивность линии легковозбудимого компонента. Поэтому отношение интенсивностей линии примеси и линии основного вещества возрастает по двум причинам: из-за увеличения концентрации примеси и из-за падения электронной температуры. Следовательно,

$$\frac{I_B}{I_A} = \alpha f(N_B) N_B, \quad (4.4)$$

где  $f(N_B)$  — монотонно возрастающая функция от концентрации атомов примеси  $N_B$ . Переходя от  $N_B$  к  $C_B$ , получаем:

$$\frac{I_B}{I_A} = \beta f(C_B) C_B. \quad (4.5)$$

Здесь  $\beta$  — коэффициент пропорциональности, а  $f(C_B)$  — монотонно возрастающая функция от концентрации примеси.

Таким образом, относительная интенсивность линий примеси и основного вещества не является линейной



функцией от концентрации примеси. В изотермических источниках, как правило, с изменением концентрации примеси температура существенно не меняется, и в отсутствие реабсорбции поэтому наблюдается линейная зависимость между интенсивностью линии примеси и концентрацией в разряде.

Для целесообразного выбора условий проведения анализа газовой смеси существенно выяснить влияние различных параметров разряда на отношение интенсивностей линий двух компонентов газовой смеси. Выясним, прежде всего, как меняется отношение интенсивностей спектральных линий трудновозбудимого и легковозбудимого компонентов с изменением давления, диаметра трубки и силы тока.

С увеличением давления в разрядной трубке падает электронная температура и, следовательно, уменьшается интенсивность линий обоих компонентов. Если  $V_A > V_B$ , интенсивность линии элемента  $A$  с падением электронной температуры уменьшается более резко, чем интенсивность линии элемента  $B$ , и поэтому отношение  $\frac{I_A}{I_B}$

с ростом давления уменьшается. Следовательно, для определения малых примесей легковозбудимого компонента в трудновозбудимой основе необходимо высокое давление. Аналогичные рассуждения приводят к выводу, что для определения малых примесей трудновозбудимого компонента в легковозбудимой основе надо выбирать низкое давление. На самом деле выбирается некоторое оптимальное давление, которое не должно быть чересчур низким, так как иначе общая интенсивность излучения окажется очень малой.

С увеличением диаметра разрядной трубки уменьшается электронная температура [91, 99]. Следовательно, чувствительность спектрального анализа на трудновозбудимые элементы повышается в узких разрядных трубках. Зависимость относительной интенсивности линий гелия  $\lambda 5876 \text{ \AA}$  и аргона  $\lambda 6416 \text{ \AA}$  от диаметра разрядной трубки дана на рис. 60 [365]. При малых токах отношение интенсивностей линий трудновозбудимого и легковозбудимого компонентов растет с увеличением силы

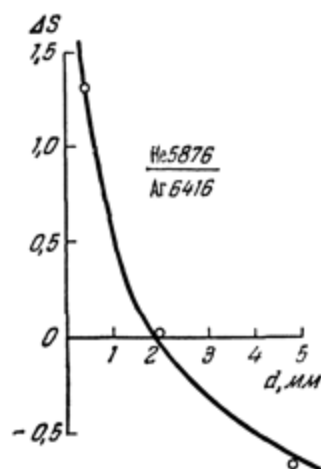


Рис. 60. Зависимость относительной интенсивности линий гелия и аргона от диаметра разрядной трубки.

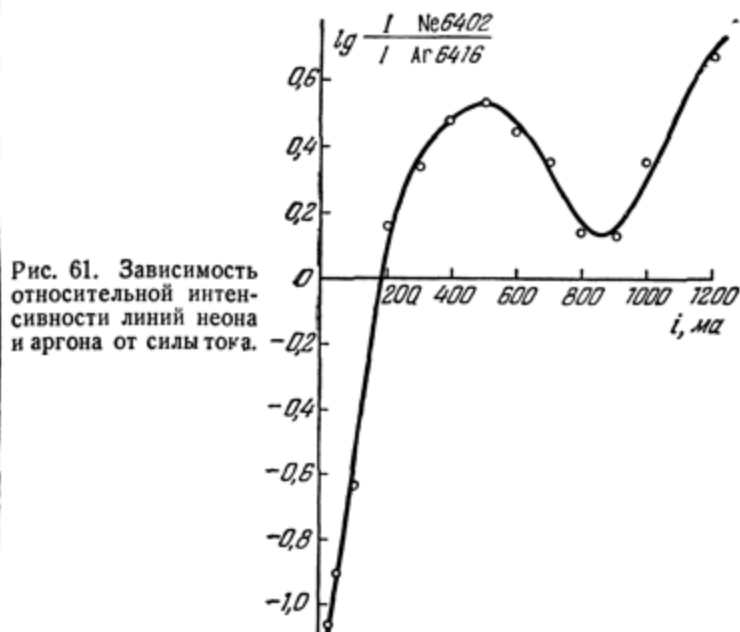


Рис. 61. Зависимость относительной интенсивности линий неона и аргона от силы тока.

тока до насыщения; в некоторых случаях дальнейшее увеличение тока ведет даже к спаду отношения интенсивностей.

На рис. 61 приведена зависимость относительной интенсивности линий неона  $\lambda 6402 \text{ \AA}$  и аргона  $\lambda 6416 \text{ \AA}$  от силы тока при следующих условиях съемки: давление в разрядной трубке 0,7 мм рт.ст., диаметр трубки 20 мм, состав смеси 10% аргона в неоне. Наблюдаемый немонотонный характер зависимости легко понять, если вспомнить, что даже абсолютная интенсивность спектральной линии может убывать при увеличении силы тока<sup>[94]</sup>. Закон убывания у разных линий различен, так как интенсивность линии зависит от концентрации электронов и от электронной температуры (формула (1.9)).

## § 16. Выбор источника света и условий проведения анализа

Ранее были рассмотрены процессы возбуждения в различных источниках света, влияние параметров разряда на концентрацию возбужденных атомов и интенсивность линий. Это позволит сознательно подойти к выбору источника света для спектрального анализа газов. Трудности, которые приходится преодолевать при проведении анализа могут быть разделены на две группы: трудности, связанные с механизмом возбуждения спектра в газах, и трудности, связанные с изменением состава смеси в процессе разряда<sup>[365–369]</sup>.

Начнем с рассмотрения процессов, связанных с механизмом возбуждения спектра. В смеси газов в большинстве источников света возбуждаются преимущественно атомы того компонента газовой смеси, у которого более низкие критические потенциалы. Это происходит потому, что температура источника обуславливается компонентом газовой смеси с более низким потенциалом ионизации. Для положительного столба тлеющего разряда это показано в работах Доргело<sup>[102]</sup> и А. А. Зайцева<sup>[101]</sup>. Аналогичные условия наблюдаются в дуговом разряде<sup>[25]</sup>. Благодаря снижению электронной температуры разряда в спектре отсутствуют линии элемента с более высоким потенциалом возбуждения. При

проведении спектрального анализа металлов и сплавов, а также руд и минералов, мы тоже сталкиваемся с тем, что в состав смеси входят элементы с различными критическими потенциалами; но, во-первых, в этих случаях различие между потенциалами возбуждения значительно меньше, чем для газов и, во-вторых, можно применить источники света, где это различие меньше сказывается на электронной температуре. Поэтому различие потенциалов возбуждения отдельных элементов не приводит к заметному изменению чувствительности анализа. Чувствительность определения цезия, например, значительно ниже, чем бериллия, хотя потенциал ионизации цезия много меньше, чем у бериллия\*). Различие же в потенциалах ионизации газов столь велико, что в ряде источников света, в частности, в положительном столбе тлеющего разряда, при небольших плотностях тока можно не обнаружить примесь, присутствующую даже в больших количествах (например, 20—30% гелия в азоте).

При анализе газов для повышения чувствительности определения трудновозбудимых компонентов приходится применять разряд при низких давлениях. Однако такие источники являются примером неизотермической плазмы, и условия возбуждения в них не всегда выгодны для анализа. Например, многими исследователями отмечено, что именно в этих условиях особенно сильно сказывается присутствие третьего компонента: оно приводит к изменению отношения интенсивностей линии примеси к линии основного вещества. Так, прибавление азота ослабляет линии гелия [370], прибавление аргона — линии неона и гелия [371]. Такое изменение возможно как за счет изменения электронной температуры, так и за счет ударов второго рода.

Анализ газовых смесей затрудняется тем, что резонансные линии газов лежат в области далекого ультрафиолета, и, следовательно, для их регистрации необходима вакуумная спектральная аппаратура. В настоящее время в связи с развитием спектрального приборостроения для вакуумной области все большее практи-

---

\*) См. [209], таблица на стр. 57.

ческое применение приобретает область длин волн короче 2000 Å. Эта область спектра используется в многочисленных работах Водара с сотрудниками по определению газов в металлах<sup>[372]</sup>.

Применительно к анализу газовых смесей вакуумная область имеет двойное преимущество перед другими областями спектра, а именно: возможность использования как резонансных линий атомов, так и линий ионов высокой степени кратности. Анализ газов в далекой ультрафиолетовой области затруднен из-за отсутствия материалов, прозрачных в области спектра ниже 1000 Å. При работе с обычной спектральной аппаратурой приходится использовать менее чувствительные спектральные линии.

Для определения трудновозбудимого компонента целесообразно применять источники с высокой электронной температурой и высокой электронной концентрацией. Высокая электронная температура необходима для того, чтобы большая часть электронов (считая распределение электронов по скоростям максвелловским) имела скорость, достаточную для возбуждения трудновозбудимого компонента. При высокой электронной концентрации наблюдается ступенчатое возбуждение. Выясним это на следующем примере<sup>[367]</sup>. Допустим, что резонансная линия трудновозбудимого компонента  $\nu_{01}$



Рис. 62. Схема ступенчатого возбуждения уровней.

попадает в область далекого ультрафиолета (рис. 62). Если концентрация электронов велика, возбуждение пригодной для анализа линии  $\nu_{21}$ , лежащей в видимой области спектра, может произойти ступенчатым путем с затратой энергии  $V_B'$  меньшей, чем энергия прямого возбуждения  $V_B''$ . Роль ступенчатого возбуждения особенно заметна при наличии метастабильных атомов. Наконец, благодаря ступенчатому возбуждению возможно

появление линий ионов обоих компонентов газовой смеси. В некоторых случаях, например для смеси азот — аргон, перевод обоих газов в ионизованное состояние сильно повышает чувствительность определения аргона, так как потенциалы возбуждения полос азота значительно ниже, чем аргона, а потенциалы возбуждения линий ионизованного азота и аргона очень мало отличаются друг от друга.

Приведем еще один пример: при возбуждении смеси газов в импульсном разряде, где высока концентрация электронов, можно, меняя условия разряда, добиться возбуждения линий ионов газа с меньшим потенциалом возбуждения и линий атомов газа с более высоким потенциалом возбуждения. Высокая электронная температура достигается при низких давлениях и в узких разрядных трубках. Высокая электронная концентрация возникает в катодных частях тлеющего разряда, особенно внутри полого катода, а также в узких разрядных трубках и в импульсных источниках света.

Следовательно, при определении малых примесей трудновозбудимого компонента необходимо работать при низких давлениях, возбуждая высокочастотный тлеющий разряд через узкие капилляры, либо исследуя свечение внутри полого катода<sup>[367]</sup>. При выборе давления следует исходить не только из относительной интенсивности линий примеси и основы смеси, но и абсолютного значения интенсивности. Поэтому нежелательно использовать слишком низкие давления (очень слабое свечение). Оптимальное давление выбирается экспериментально. Применение импульсных источников для анализа трудновозбудимого компонента также целесообразно, но исследование следует вести при сравнительно высоких давлениях порядка нескольких мм рт. ст. Это связано с тем, что в импульсном разряде с повышением давления увеличивается яркость вспышки, а вместе с тем и чувствительность анализа. Анализируя газовые смеси в импульсных источниках, имеет смысл применять метод спектральной развертки. Этот метод в настоящее время широко используется в спектральном анализе и имеет несомненные преимущества<sup>[273]</sup>. Высокая чувствительность анализа малых примесей легко-

возбуждимого компонента достигается в положительном столбе тлеющего разряда при высоких давлениях и в широких разрядных трубках. Во многих случаях (см. гл. V) вместо широкой трубки применяется узкий капилляр, так как это позволяет вести анализ при давлениях, близких к атмосферному; кроме того, большие плотности тока увеличивают общую яркость излучения.

Для полного качественного анализа необходим источник, который дал бы возможность одновременно осуществить условия разряда, благоприятные для возбуждения как трудновозбуждимого, так и легковозбуждимого компонента.

Такие условия создаются в разрядной трубке, сконструированной С. Э. Фришем<sup>[373]</sup> (см. рис. 25, б). Четыре электрода дают возможность осуществить три формы разряда. Разряд, по своим свойствам приближающийся к полюму катоду, получается, если соединить вместе электроды 1 и 2 и включить их как катод, а в качестве анода использовать электрод 3. При включении электродов 3 и 4 возникает обычный тлеющий разряд, а при включении электродов 1 и 2 — тлеющий разряд между сближенными электродами. Такая форма разряда наиболее благоприятна для анализа смесей, где трудновозбуждимые и легковозбуждимые газы присутствуют в одинаковых количествах. Недостатком трубки является наличие внутренних электродов, что позволяет использовать ее лишь в случаях, когда можно осуществить поток анализируемого газа.

В некоторых случаях удобно иметь на вакуумной установке несколько разрядных трубок и в зависимости от поставленной задачи использовать ту трубку, которая может обеспечить наибольшую чувствительность определения.

Может найти применение разрядная трубка, которая представляет собой закрытый с одного конца капилляр, присоединенный к насосу Теплера (см. § 8). В этой трубке можно возбуждать свечение в большом диапазоне давлений ( $10^{-3}$  — 600 мм рт. ст.). Трубка имеет внешние электроды и подключается во внешнюю цепь высокочастотного генератора.

Для анализа газов применяется как высокочастотный тлеющий разряд, так и кольцевой разряд. Исследования<sup>[237]</sup> показали, что для определения трудновозбудимого компонента условия более благоприятны в так называемом слабом тлеющем разряде. Большие преимущества имеет разряд на частотах порядка  $10^2$ — $10^3$  Мгц, так как при переходе на эти частоты увеличивается общая яркость разряда, повышается чувствительность определения трудновозбудимого компонента<sup>[241]</sup> и уменьшается поглощение газов стенками разрядной трубки<sup>[240]</sup>.

Остановимся на второй группе трудностей, т. е. на изменениях в составе смеси в процессе разряда. Эти изменения происходят в результате поглощения газа стенками и электродами разрядной трубки. Различие в скорости поглощения компонентов смеси приводит к изменению ее состава. Поглощение газов сильно зависит от продолжительности предыдущих разрядов, и поэтому повторная регистрация спектра смеси одного и того же исходного состава может не дать тождественных результатов. Подобного рода изменения плохо поддаются контролю. Только путем длительной тренировки разрядной трубки можно избавиться от воздействия предыдущих разрядов. Поглощение инертных газов значительно слабее поглощения химически активных газов. Химически активные газы, кроме того, могут вступать в реакции с материалом электродов. Роль этих процессов усугубляется тем, что обычно масса газа ничтожна по сравнению с массой стенок и электродов.

Для уменьшения поглощения газа в разряде следует либо работать с непрерывным потоком газа, либо применять источники света с внешними электродами. В таких источниках сильно уменьшается поглощение газов в процессе разряда и значительно сокращается время, необходимое для предварительной тренировки разрядной трубки. Трубки следует изготавливать из материала, слабо поглощающего газы и химически стойкого. Плавленный кварц, по-видимому, обладает рядом преимуществ по сравнению со стеклом, однако во многих случаях с успехом можно применять и стеклянные трубки.



Импульсный разряд большой мощности мало влияет на состав смеси, несмотря на наличие внутренних электродов. Это, вероятно, обусловлено кратковременностью разряда и малым распылением электродов.

Для уменьшения влияния поглощения газов на состав смеси полезно присоединить к разрядной трубке дополнительный сосуд для компенсации поглощения газов в разряде за счет диффузии новых порций смеси в разрядную трубку.

В ходе разработки конкретной методики анализа могут встречаться свои особенности, обусловленные специфическими свойствами данной смеси. Поэтому наиболее рациональный выбор источника возбуждения, обеспечивающего необходимую точность и чувствительность, можно сделать только экспериментально. При выборе условий возбуждения наиболее критичными параметрами являются диаметр разрядной трубки (определяющий плотность тока) и давление в ней. Но оказывается, что одну и ту же задачу анализа можно решить с одинаковым успехом, используя узкую трубку и высокое давление или более широкую разрядную трубку, но более низкое давление.

## **§ 17. Методы построения градуировочных кривых и выбор аналитических пар линий**

Существует много различных методов количественного спектрального анализа<sup>[25, 314, 315, 317, 374, 375]</sup>; все они основаны на том, что интенсивность спектральной линии меняется с изменением концентрации элемента в смеси. В большинстве случаев концентрацию элемента определяют по относительной интенсивности линий примеси и линий основного вещества. Интересно отметить, что количественный спектральный анализ стал возможен только с тех пор, как стал применяться метод относительных интенсивностей. В настоящее время, когда можно добиться стабильных условий разряда и когда широко применяются фотоэлектрические методы регистрации спектров, становится возможным переход к методам измерения абсолютных интенсивностей. В некоторых случаях точность анализа по абсолютным интенсивностям

выше, чем по относительным интенсивностям<sup>[361]</sup>. Тем не менее большей частью измеряют относительные интенсивности.

Согласно формуле (4.2),

$$\frac{I_B}{I_A} = \alpha C_B,$$

где  $I_B$  — интенсивность линии примеси,  $I_A$  — интенсивность линии основного вещества,  $C_B$  — концентрация элемента  $B$ ,  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности.

Логарифмируя это выражение, получаем

$$\lg \frac{I_B}{I_A} = \lg C_B + a, \quad (4.6)$$

где  $a = \lg \alpha$ . Если на основе формулы (4.6) построить график, откладывая по оси ординат логарифм отношения интенсивностей линии примеси и линии основного вещества, а по оси абсцисс — логарифм концентрации, то получится прямая линия, тангенс угла наклона которой равен единице.

Однако не всегда можно считать, что интенсивность спектральной линии пропорциональна концентрации элемента в смеси. При больших концентрациях приходится учитывать влияние реабсорбции излучения (см. гл. I), которая приводит к тому, что наблюдаемая интенсивность спектральной линии меньше интенсивности, излучаемой внутри источника, так как часть излучения оказывается поглощенной в пределах источника. Реабсорбция максимальна для резонансных линий и для линий, соответствующих переходам на метастабильные уровни. В результате реабсорбции интенсивность линии растет с концентрацией медленнее, чем по линейному закону. Можно считать, что

$$\frac{I_B}{I_A} = \alpha' C_B^b, \quad (4.7)$$

где  $b \leq 1$ . Величина  $b$  характеризует реабсорбцию излучения. Если реабсорбция отсутствует, то  $b = 1$ . Величина  $b$  постоянна только для сравнительно малого интервала концентраций (примерно десятикратного). Реабсорбция возрастает с увеличением концентрации примеси в сме-

си, и это ведет к уменьшению  $b$ . Логарифмируя формулу (4.7), получаем

$$\lg \frac{I_B}{I_A} = b \lg C_B + a, \quad (4.8)$$

где  $a = \lg \alpha'$ . Кривая, выражающая зависимость  $\lg \frac{I_B}{I_A}$  от  $\lg C_B$ , называется кривой роста. Для узкого интервала концентраций, когда величина  $b$  постоянна, кривая роста является прямой линией, тангенс угла наклона которой равен  $b$  [25].

Следовательно, в не слишком широком интервале концентраций при отсутствии зависимости электронной температуры от концентрации элемента в смеси существует линейная зависимость между логарифмом относительной интенсивности линий и логарифмом концентрации элемента в смеси. Когда нет реабсорбции, прямая, выражающая зависимость  $\lg \frac{I_B}{I_A}$  от  $\lg C_B$ , составляет с осью абсцисс угол  $45^\circ$ , при наличии реабсорбции — угол наклона не равен  $45^\circ$  и тангенс этого угла определяется величиной  $b$ .

Относительные интенсивности можно измерять различными методами: визуально, методами фотографической фотометрии и фотоэлектрически.

**Построение градуировочных кривых при фотографической регистрации.** Легко показать, что если почернения обеих спектральных линий ( $S_B$  и  $S_A$ ) находятся на прямолинейном участке характеристической кривой пластинки, то

$$\Delta S = S_B - S_A = \gamma \lg \frac{I_B}{I_A}, \quad (4.9)$$

где  $\Delta S$  — разность почернений,  $\gamma$  — фактор контрастности.

На пластинку фотографируется одновременно излучение от эталонных и от анализируемых смесей. Условия съемки во всех случаях должны быть совершенно одинаковы. В пределах одной пластинки  $\gamma$  постоянна, и градуировочный график может быть построен в координатах:  $\Delta S$ ,  $\lg C_B$ . Измерив разность почернений линии

примеси и линии сравнения в спектрах анализируемых смесей и вычислив  $\Delta S$  по градуировочной кривой, можно найти концентрации элементов в смесях неизвестного состава.

Теоретически градуировочный график должен быть прямой линией. Однако процессы возбуждения спектров настолько сложны, что возможны отклонения от прямолинейности (см. § 15). Поэтому для построения градуировочных графиков необходимо использовать не менее трех эталонов, так как наличие по крайней мере трех точек позволяет установить прямолинейен ли график. Если график не прямолинейен, то для его построения необходимо большее число эталонов. Из формул (4.8) и (4.9) получаем

$$\Delta S = \gamma b \lg C_B + d, \quad (4.10)$$

где  $d$  — постоянная. Тангенс угла наклона этой кривой  $\gamma b$  — величина постоянная только в пределах одной пластинки и меняется при переходе от одной фотопластинки к другой. Этот метод получил название *метода трех эталонов*.

Второй метод построения градуировочных кривых — это *метод твердого графика*. По оси ординат откладывается  $\frac{\Delta S}{\gamma}$ , по оси абсцисс — логарифм концентрации. Из формул (4.8) и (4.9) получаем

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = b \lg C_B + d', \quad (4.11)$$

где  $d'$  — постоянная.

Градуировочная кривая  $\frac{\Delta S}{\gamma} = f(\lg C_B)$ , построенная по одной пластинке, может быть использована для анализа смесей, спектры которых были сняты на другой пластинке, так как величина  $\frac{\Delta S}{\gamma}$  не зависит ни от свойств фотографической пластинки, ни от условий проявления. Теоретически, однажды полученным графиком можно пользоваться длительное время, но на практике наблюдается параллельное смещение графиков [376]. Поэтому при работе по методу твердого графика рекомендуется снимать один контрольный эталон [315], который служит для кон-

троля положения градуировочного графика и введения в него поправки, если его положение изменилось (*метод контрольного эталона*). Чтобы найти  $\gamma$ , нужно строить кривую почернения для каждой фотопластинки. Таким образом, в методе контрольного эталона предполагается, что на каждой пластинке имеется один снимок со ступенчатым ослабителем и по крайней мере два снимка контрольного эталона. Остальные снимки — спектры анализируемых смесей.

Мы изложили два основных метода построения графиков, не касаясь различных их вариантов<sup>[315]</sup>. Метод твердого графика имеет преимущества при серийных анализах, поскольку труд, затраченный на построение твердого графика, окупается при последующих анализах. Наоборот, при эпизодических анализах применять метод твердого графика невыгодно, так как он требует большой предварительной подготовки.

Во многих случаях графики искажаются из-за наличия фона. Наличие фона: 1) снижает чувствительность определения примесей, 2) вызывает отклонение градуировочных графиков от прямолинейности и 3) увеличивает ошибку анализа.

Допустим, что линии  $A$  и  $B$  расположены на более или менее интенсивном фоне и надо найти отношение их интенсивностей. Для учета фона следует отдельно измерить его почернение вблизи линий. Если фон неравномерен, то необходимо провести измерения почернения по обе стороны от спектральной линии и взять среднее. По кривой почернения находим соответствующие измеренным почернениям интенсивности. Введем следующие обозначения:  $I_A, I_B$  — интенсивности линий  $A, B$ ;  $I_{\phi}^A, I_{\phi}^B$  — интенсивности фона вблизи линий  $A, B$ ;  $I_{A+\phi}, I_{B+\phi}$  — суммарные интенсивности этих линий и фона. Тогда искомое отношение интенсивностей определяется следующим выражением:

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{I_{B+\phi} - I_{\phi}^B}{I_{A+\phi} - I_{\phi}^A}. \quad (4.12)$$

Определив отношение интенсивностей двух спектральных линий, можно перейти к логарифму этого

отношения и построить обычным способом градуировочные кривые с учетом фона.

Изложенные выше методы построения градуировочных кривых применимы только в том случае, если обе сравниваемые спектральные линии лежат в области одинаковой спектральной чувствительности и одинаковой контрастности фотографической пластинки.

Во многих случаях, в частности при проведении спектральных анализов газовых смесей, приходится сталкиваться с тем, что интенсивность спектральной линии меняется не только из-за изменения концентрации элемента в смеси, но и из-за изменения условий разряда (см. § 15). Тогда, согласно формуле (4.5), с учетом реабсорбции

$$\frac{I_B}{I_A} = \beta' f(C_B) C_B^b. \quad (4.13)$$

Вид функции  $f(C_B)$  нельзя определить теоретически, но можно с известной степенью приближения в узком интервале концентраций считать, что

$$f(C_B) = k C_B^n, \quad (4.14)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности,  $n$  — положительная величина. Тогда

$$\frac{I_B}{I_A} = k' C_B^{n+b}, \quad (4.15)$$

Логарифмируя это выражение и приводя формулу к обычному виду, получаем

$$\lg \frac{I_B}{I_A} = (n+b) \lg C_B + a', \quad (4.16)$$

где  $a'$  — постоянная. Сравнивая эту формулу с формулой (4.6), видим, что наклон прямой, выраженной формулой (4.16), больше, чем по (4.6). Большая крутизна должна повысить точность анализа. Многократная экспериментальная проверка показала, что даже тогда, когда прибавление примеси меняет условия разряда, градуировочная кривая в большинстве случаев является прямой линией. Это указывает на справедливость эмпи-

рической формулы (4.14). Прямолинейность градуировочной кривой позволяет для ее построения пользоваться тремя эталонами.

**Построение градуировочных кривых при фотоэлектрической регистрации.** В случае фотоэлектрической регистрации интенсивность спектральной линии измеряется при непосредственном проектировании линии на фотокатод фотоэлемента или фотоумножителя [25, 317, 348]. Фотоэлектрический сигнал усиливается с помощью усилителя на постоянном или переменном токе, и, таким образом, сила фототока является мерой концентрации элемента в смеси \*). Существенное преимущество фотоэлектрических методов регистрации заключается в экономии времени при проведении анализов, и поэтому они незаменимы как методы экспресс-анализа. Кроме того, точность и чувствительность фотоэлектрических методов значительно выше.

Градуировочные кривые при фотоэлектрических методах измерения интенсивности, как правило, строятся не в логарифмическом масштабе, и поэтому они не прямолинейны. Перед проведением анализа по готовой кривой, построенной по эталонным смесям, необходимо проверить несколько точек, только после этого данная градуировочная кривая может быть использована для анализа. Здесь нет различия между методом трех эталонов и методом твердого графика. Для получения прямолинейных графиков необходимо перейти к логарифмическому масштабу или строить градуировочные кривые в очень узком диапазоне концентраций. Прямолинейность графика нарушается из-за наличия фона, который необходимо учитывать, или компенсировать фототок, создаваемый фоном. Метод автоматического учета фона при фотоэлектрических измерениях изложен в работе [348].

**Метод добавок.** При анализе малых концентраций широкое распространение получил *метод добавок* [209, 315, 377, 378], который приходится применять тогда, когда эталоны не могут быть изготовлены из-за отсутствия

---

\*) Необходимо предварительно проверить линейность усилителя фотоэлектрической схемы.

достаточно чистой основы или когда необходимо исключить влияние третьих компонентов. Известно много вариантов метода добавок. Один из них носит название *метода последовательного приближения* и заключается в следующем. Пусть в исходном материале имеется  $x\%$  определяемого элемента. Будем составлять эталоны, вводя в них этот элемент в количествах  $C_1, C_2, \dots, C_n$ , причем  $C_1 < C_2 < \dots < C_n$ . Тогда вновь полученные концентрации будут:  $C_1 + x, C_2 + x, \dots, C_n + x$ .

При построении по этим эталонным смесям градуировочной кривой необходимо исключить фон. Если на оси ординат откладывать  $\lg \frac{I_B}{I_A}$ , а на оси абсцисс — логарифм добавленной концентрации, то мы получим кривую линию, изображенную на рис. 63. При больших  $n$  концентрация  $x$  пренебрежимо мала по сравнению с  $C_n$

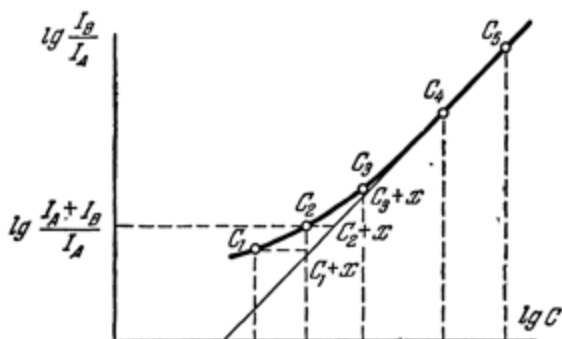


Рис. 63. Градуировочный график, построенный по методу добавок.

и кривая линия переходит в прямую (в данном случае, начиная с  $C_4$  и далее). Прямолинейный участок кривой продолжают до пересечения с осью абсцисс и считают за истинный график. С помощью этого графика и измеренных интенсивностей определяется значение концентраций  $C_1 + x, C_2 + x, C_3 + x$ . Зная  $C_1, C_2, C_3$ , можно найти три значения  $x$  и взять среднее. Это значение  $x$  прибавляется затем ко всем концентрациям и снова строится градуировочная кривая. Ее прямолинейность является доказательством того, что значение  $x$  найдено



правильно. Если же кривая при малых концентрациях отступает от прямолинейности, то снова находится поправка и т. д.

Новый вариант метода добавок, нашедший применение при анализе руд, изложен в работе [379].

Метод добавок может найти широкое применение при спектральном анализе газовых смесей, так как техника приготовления чистых газов чрезвычайно сложна, и по мере увеличения чувствительности анализа к чистоте газа будут предъявляться все большие требования. Поэтому метод добавок может оказаться единственно возможным методом анализа малых примесей и целого ряда многокомпонентных смесей газов \*).

При фотоэлектрической регистрации метод добавок осуществим, если аналитические кривые строятся в логарифмическом масштабе. В противном случае отклонения от прямолинейности будут объясняться не только наличием загрязнений в исходном газе, но и реабсорбцией излучения или любой другой причиной, не позволяющей считать в достаточно большом интервале концентраций интенсивность линии пропорциональной концентрации.

**Выбор аналитических пар.** Точность и чувствительность анализа в значительной степени определяются выбором аналитических линий. Если речь идет об определении малых примесей (на границе чувствительности), то естественно в качестве аналитической выбрать последнюю линию. Если же анализируемый элемент присутствует в таких количествах, что появляется несколько линий и есть возможность выбора, то следует пользоваться той линией, у которой наиболее высокая *концентрационная чувствительность*, т. е. интенсивность которой сильнее других меняется при изменении концентрации. Как уже отмечалось, наклон градуировочной кривой уменьшается при наличии явления реабсорбции излучения. Поэтому для увеличения концентрационной чувствительности следует, по-возможности, использовать для анализа слабые линии, так как они в меньшей степени

---

\*) Своеобразный вариант метода добавок применительно к анализу изотопов предложен Н. П. Ивановым [380].

испытывают самопоглощение. Однако выбор слабых линий приводит к тому, что наличие фона снижает наклон градуировочных кривых. Следовательно, анализ нужно вести по спектральным линиям средней интенсивности.

К линии сравнения предъявляются следующие требования: 1) гомологичность с линией анализируемого элемента, 2) приблизительно одинаковая интенсивность при средней концентрации внутри определяемого интервала концентраций и 3) близкое расположение в спектре.

Остановимся более подробно на первом из указанных выше требований. Линии гомологичны, если они в равной степени реагируют на изменение условий разряда. В случае изотермических источников этому требованию удовлетворяют линии, принадлежащие атомам одинаковой степени ионизаций и с близкими потенциалами возбуждения. В случае неизотермических источников прибавляется еще одно требование: необходимо, чтобы функции возбуждения обеих спектральных линий достигали максимума при одном и том же потенциале возбуждения.

На практике, однако, редко руководствуются теоретическими соображениями при выборе аналитических пар и чаще всего проверяют степень гомологичности экспериментально. Меняя условия разряда и не меняя состава газа, выбирают ту пару линий, отношение интенсивностей которых при этом меньше всего меняется. Обычно гомологичность линий проверяют, меняя силу тока и давление газа. Иногда удается выбрать такие линии, что их относительная интенсивность не меняется даже при значительном изменении силы тока и давления. По возможности для анализа не следует применять искровых линий, так как их интенсивность меняется при ступенчатом возбуждении пропорционально квадрату силы тока [63], и поэтому даже незначительное изменение силы тока сказывается на интенсивности линии, в то время как дуговые линии при больших плотностях тока, как правило, достигают насыщения и, следовательно, нечувствительны к изменению силы тока.

Если условия разряда не остаются постоянными при изменении концентрации примеси (определение малых примесей легковозбудимого газа в трудновозбудимом газе), то наибольший наклон градуировочной кривой

получится для той линии основного вещества, интенсивность которой наиболее резко меняется с изменением процентного содержания примеси в смеси. Такая линия, следовательно, и должна быть выбрана в качестве линии сравнения.

Однако на практике очень редко можно удовлетворить всем изложенным выше требованиям и поэтому всегда приходится пренебрегать некоторыми из них и выбирать пару линий, которая может обеспечить наибольшую точность анализа. Это устанавливается экспериментально путем испытания нескольких пар линий.

В практике спектрального анализа используется и такой прием: в исследуемую смесь вводят посторонний элемент, например металл. В случае источников света с внутренними электродами чаще всего из этого металла изготавливается один из электродов. Для газовой смеси этим дополнительным элементом является газ, вводимый в разрядную трубку в строго определенных количествах (см. § 24). Линии дополнительно введенного газа являются линиями сравнения. Обычно этот прием используется в тех случаях, когда линии основного компонента смеси не могут быть взяты в качестве линий сравнения, например, когда основой смеси является элемент с малым числом линий в выбранной области спектра или его потенциал ионизации сильно отличается от потенциалов ионизации примесей. Различие потенциалов ионизации приводит к сильному изменению интенсивности линий основного компонента при изменении концентрации примесей, и поэтому при анализе многокомпонентных смесей основным элементом не может служить элементом сравнения \*).

## § 18. Методы анализа многокомпонентных смесей

До сих пор мы касались лишь методики проведения анализа двухкомпонентных смесей газов. Причем было показано, что даже в этих случаях относительные

---

\*) При анализе двухкомпонентных смесей, наоборот, различие потенциалов ионизации анализируемого элемента и элемента сравнения выгодно, так как увеличивает наклон градуировочной кривой (см. выше).

интенсивности линий аналитической пары не всегда линейно зависят от концентрации примеси. В случае определения легковозбудимой примеси в трудновозбудимой основе относительная интенсивность линий аналитических пар будет меняться не только из-за изменения концентрации примеси, но и из-за изменения условий разряда (см. § 15).

Резкая зависимость электрических параметров разряда от состава наполняющих газов, возможные химические реакции в разряде, удары второго рода, на первый взгляд, совершенно исключают возможность проведения анализа многокомпонентных смесей газов с существующими источниками возбуждения.

Однако имеется ряд специальных приемов анализа, позволяющих практически осуществить анализ ряда сложных многокомпонентных смесей газов. Эти приемы можно разбить на две группы. К первой группе относятся все те случаи, в которых анализ многокомпонентной смеси на каждую составляющую может быть сведен к анализу двухкомпонентной смеси, т. е. практически устраняется взаимное влияние компонентов смеси на относительные интенсивности аналитических пар линий. Этого можно добиться стабилизацией условий возбуждения. Один из наиболее простых приемов был предложен в свое время Дуфендаком <sup>[381]</sup> для анализа смеси  $H_2 - N_2 - CO_2 - O_2$ . Смесь разбавлялась гелием (не менее чем в 10 раз), дополнительно в виде примеси вводился аргон, который играл роль внутреннего стандарта. Разбавление смеси гелием приводило к тому, что определяемые примеси присутствовали в незначительных количествах и не влияли на условия разряда. Фактически этот же прием позволил провести анализ воздуха на аргон без учета влияния кислорода <sup>[382]</sup>.

Для стабилизации условий возбуждения можно вводить компонент с более низким потенциалом ионизации, чем потенциал ионизации примеси в смеси <sup>[383]</sup>. Недостаток этого приема, широко известного в обычном спектральном анализе, заключается в том, что он может снизить чувствительность.

В ряде случаев влияние третьих компонентов не проявляется, если обе примеси определяются в одинаковых

интервалах концентраций. Это наглядно видно на примере анализа примеси азота и водорода в гелии [384] (см. § 26).

Ко второй группе относятся приемы, позволяющие провести анализ многокомпонентных смесей газов с учетом влияния третьих компонентов. Это осуществляется путем построения системы градуировочных графиков [371] (см. § 24).

В сложной смеси наблюдается сдвиг градуировочных кривых, вызываемый компонентом с наиболее низким потенциалом возбуждения. Так, например, в смеси He — Ne — Ar таким компонентом является аргон.

Присутствие неона не мешает определению аргона. Поэтому обычным способом определяется концентрация аргона и далее при различных ее значениях строится набор градуировочных кривых для определения неона. Не всегда присутствие третьего компонента вызывает параллельный сдвиг градуировочных графиков, иногда при этом меняется еще и наклон. Подробное изложение конкретных методик спектрального анализа многокомпонентных смесей газов дано в гл. V.

Сложная многокомпонентная смесь может быть проанализирована по методу добавок (см. § 17) с достаточной точностью и чувствительностью на все составляющие. Однако из-за чрезвычайной кропотливости и длительности анализа по этому методу его применяют лишь в ограниченном числе случаев. Главное применение он находит при составлении эталонных смесей на загрязненной основе и при проверке правильности имеющихся эталонов.

## § 19. Микроанализ газов

В ряде исследований бывает необходимо определить состав газовой смеси, находящейся в ограниченном объеме при очень низком общем давлении. Такие задачи возникают, например, в исследованиях газов, выделяющихся из металлов при нагревании и при химических реакциях, в исследованиях десорбированных газов, а также при анализе состава воздуха верхних слоев атмосферы. Во всех случаях приходится иметь дело с очень малыми абсолютными количествами газов (порядка

десятых и сотых долей миллиграмма), и поэтому необходима высокая абсолютная чувствительность анализа. Анализ таких малых количеств вещества носит название микроанализа.

Методы химического микроанализа газов изложены в ряде работ [385, 386]; эти методы требуют не меньше 1 мм<sup>3</sup> газа при атмосферном давлении. Но для ряда задач необходимо анализировать газ в количествах порядка 1 мм<sup>3</sup> при давлении около 1—2 мм рт. ст. и меньшем. В этих случаях химические методы анализа не могут быть применены. Проведение спектрального анализа таких количеств газа возможно, хотя также связано с преодолением ряда трудностей. Обычно газ, предназначенный для анализа, находится в сосуде, давление в котором очень мало. Кроме того, сосуд с газом не всегда может являться разрядной трубкой и приходится вводить газ из этого сосуда в специальную разрядную трубку.

Для достижения высокой чувствительности анализа при возбуждении смеси в высокочастотном разряде необходимо, чтобы давление в разрядной трубке было не меньше 0,1 мм рт. ст.

Анализ смеси газов при низких давлениях можно выполнить двумя способами. Первый способ — для увеличения общего давления подлежащая анализу смесь разбавляется инертным газом. Лучше всего прибавлять гелий, так как это повышает электронную температуру разряда и улучшает условия возбуждения всех компонентов смеси. Гелий следует добавлять в строго определенных количествах, и, найдя процентное содержание в нем всех компонентов, можно всегда пересчитать, какой состав имела смесь до ее разбавления. Однако разбавление смеси инертным газом вводит новый компонент, что усложняет анализ.

Второй способ — газ сжимают в разрядной трубке до нужного давления. При этом размеры и форма разрядной трубки подбираются в зависимости от конкретной задачи. В тех случаях, когда количество анализируемого газа очень мало, разрядной трубкой может служить кварцевый или стеклянный капилляр, закрытый с одного конца [382, 387, 388]. Объем такого капилляра может быть

доведен до нескольких кубических миллиметров. Для сжатия газа обычно используют насос Тепплера, изображенный на рис. 64. Сосуд 2, заканчивающийся разрядной трубкой, сообщается с резервуаром, заполненным ртутью, и с баллоном, в котором содержится газ. Если ртуть опущена до уровня 3, то исследуемый газ занимает весь объем. Если ртуть поднята до уровня 1, то газ оказывается вытесненным в разрядную трубку. Подъем ртути осуществляется при впуске воздуха через трехходовый кран 4, опускание — при откачке воздуха. Коэффициент сжатия газа зависит от соотношения объемов разрядной трубки и сосуда 2. Оба способа проведения микроанализа газов были применены в работе С. Э. Фриша, О. П. Бочковой и Л. П. Разумовской<sup>[382]</sup> при разработке методики анализа микроколичеств воздуха (см. § 25).

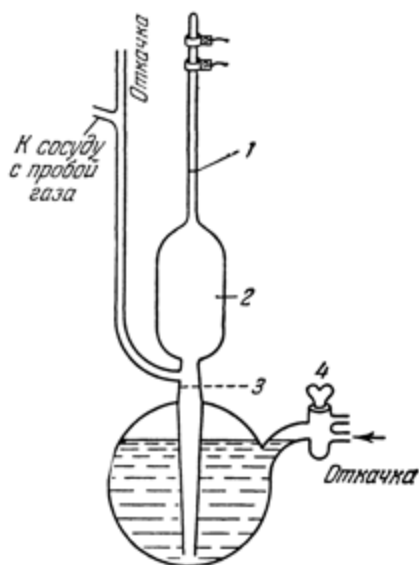


Рис. 64. Насос Тепплера для сжатия газов.

Газ можно использовать без потерь, если вместо объема 2 непосредственно присоединить сосуд с анализируемым газом. Один из возможных вариантов присоединения баллона с анализируемой пробой газа к насосу Тепплера предложен в работе Б. А. Миртова<sup>[389]</sup> (см. рис. 65). В конструкции баллона для отбора пробы предусмотрена возможность вскрытия его с двух сторон. После откачки всех соединительных каналов ртуть в насосе Тепплера поднимается до уровня А и вскрывается нижний запаянный конец баллона. Затем ртутью заполняется весь объем до уровня В и разбивается верхний запаянный конец баллона. Вся

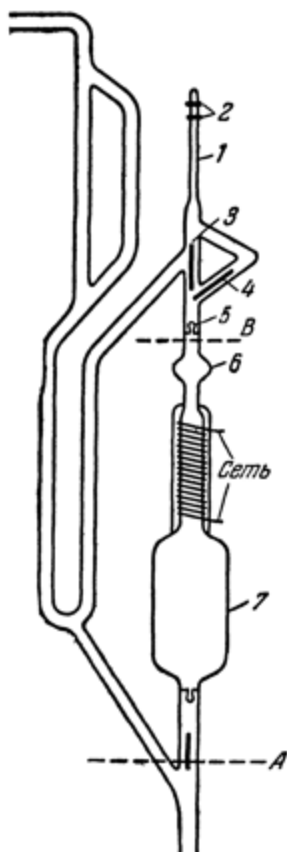


Рис. 65. Присоединение баллона с пробой к насосу Тепплера.

1 — разрядная трубка, 2 — электроды, 3—4 — боек и предохранитель для вскрытия баллона сверху, 5—6 — пробка баллона, 7 — баллон с пробой, А — уровень ртути перед вскрытием баллона снизу, В — уровень ртути перед вскрытием баллона сверху.

проба газа вытесняется в капилляр, где и возбуждается свечение. После того как анализируемая проба газа переведена в разрядный капилляр, методика проведения анализа практически мало отличается от обычной методики анализа больших порций газа.

Особенность спектрального анализа малых количеств газа заключается в том, что чаще всего приходится ограничиваться только одной порцией газа. Выбор состава эталонных смесей и условий съемки может быть сделан только после съемки спектра неизвестной смеси. Можно рекомендовать снять на первой пластинке только спектр анализируемой смеси и при различных условиях возбуждения провести качественный анализ, после чего фотографировать на второй пластинке спектр анализируемой смеси и эталонных смесей.

Трудность микроанализа связана еще и с тем, что иногда давление в баллоне с пробой неизвестно. В таких случаях следует сжать газ до возможных пределов и попробовать зажечь разряд. Если это удастся, то нужно провести съемку, после чего измерить давление \*). Зная давление анализируемой смеси, можно снять при тех же давлениях спек-

\*) Не рекомендуется предварительно измерять давление, так как это приводит к частичной потере анализируемого газа.



тры эталонных смесей. Если давление в трубке слишком мало и разряда не происходит, то надо добавлять отмеренные порции гелия, пока давление не станет достаточным для возникновения разряда. Гелий можно выпускать при помощи порционного крана.

При анализе микроколичеств газа к чистоте вакуумной установки предъявляются особенно высокие требования, поэтому вакуумные краны со смазкой следует заменять ртутными затворами [389].

Чувствительность микроанализа газовых смесей несколько ниже, чем чувствительность обычного анализа, так как не всегда удастся подобрать оптимальные условия из-за ограниченных порций газа; точность микроанализа также несколько ниже из-за предварительных операций по сжатию газа.

Следует заметить, что высокой точности результатов микроанализа удастся добиться лишь при тщательности и строгой последовательности всех операций. Так как порция газа мала, то явления сорбции и десорбции газа стенками разрядной трубки более существенны. Поэтому нужно строго соблюдать интервал времени между моментом включения разряда и началом регистрации спектра. Точность анализа может быть значительно повышена при использовании фотоэлектрических методов регистрации, а также при возбуждении смеси газов генераторами сверхвысокой частоты. Методика проведения микроанализа проб воздуха верхних слоев атмосферы изложена в работе [382].

В некоторых случаях при анализе небольших количеств одноатомных газов ( $p = 10^{-3}—10^{-2}$  мм рт. ст.) можно использовать электронную пушку конструкции Ганле [28]. Такой метод предложен в работе Смитов [42]. В смеси с Hg + He изменение концентрации ртути не влияет на интенсивность линий гелия. Следовательно, в этих условиях можно избежать влияния третьих компонентов смеси. Рекомендуется использовать для анализа одиночные линии, имеющие широкий максимум функции возбуждения, так как в источнике очень трудно поддерживать постоянными скорости электронов. Вероятно, возможен только качественный анализ, поскольку

количественные измерения будут затруднены наличием огромной массы металла в пушке, способной поглощать и выделять газы.

## § 20. Точность анализа и возможные источники ошибок

Рассмотрим методы оценки ошибок измерения. Подробное изложение этих методов применительно к спектральному анализу можно найти в ряде статей [390–394] и монографий [25, 209, 315, 395]. Следует различать два рода ошибок: систематические и случайные \*). *Систематические ошибки* действуют в данной серии измерений в одну сторону: либо они завышают все результаты измерений, либо их занижают. Они обусловлены какой-то постоянно действующей причиной — чаще всего неисправностью самой аппаратуры. *Случайные ошибки* дают отклонения в обе стороны, т. е. получаются и преувеличенные и преуменьшенные результаты. Случайные ошибки, например, могут получиться из-за непостоянства силы тока в разрядной трубке, из-за дефекта на фотографической пластинке и т. д.

Учет систематических ошибок возможен только путем сравнения результатов спектрального анализа с результатами других методов анализа, в частности, с химическим анализом. Однако в некоторых случаях, особенно при спектральном анализе газов, такое сравнение практически не всегда возможно. Приведем пример возможной систематической ошибки при спектральном анализе газов. Допустим, что манометр Мак-Леода, которым измеряют давление при составлении смеси, отградуирован неправильно. В этом случае повторные измерения проверяют не правильность анализа, а только его воспроизводимость, т. е. повторяемость результатов анализа одной и той же смеси при неоднократных его повторениях. Из результатов многократно проведенных анализов можно определить среднюю концентрацию элемента в смеси  $\bar{C}$ , которая принимается за искомое значение (возможно, искаженное систематическими ошиб-

---

\*) В. В. Налимов придерживается несколько иных взглядов по вопросу классификации ошибок.

ками). Ошибки отдельного анализа определяются как отклонение от этого среднего результата.

В качестве характеристики метода измерений выбирается не величина возможных ошибок, а частота повторения ошибок одинаковой величины. При достаточно большом числе измерений распределение случайных ошибок подчиняется *гауссовскому закону распределения* [396], согласно которому число измерений с ошибкой в интервале от  $\epsilon_i - \delta\epsilon_i$  до  $\epsilon_i + \delta\epsilon_i$  определяется формулой

$$n_i = \frac{n}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{\epsilon_i^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.17)$$

где  $n$  — общее число измерений,  $\sigma$  — средняя квадратичная ошибка данной серии измерений,  $\epsilon_i$  — ошибка отдельного измерения.

Как показывается в теории ошибок, *средняя квадратичная ошибка*  $\sigma$  равна:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{C} - x_i)^2}{n-1}}, \quad (4.18)$$

где  $\bar{C}$  — среднее значение измеряемой величины,  $x_i$  — результат отдельного измерения.

На рис. 66 [315] дано распределение ошибок для двух значений  $\sigma$ . Как видно из рисунка, при средней квадратичной ошибке в 2% почти нет измерений с ошибкой больше 5%, а при средней квадратичной ошибке в 10% ошибки отдельных измерений могут достигать 15% и даже больше.

Квадратичная ошибка выражается в процентах к определяемой величине по формуле

$$\sigma = \frac{\sigma}{C} 100\%. *) \quad (4.19)$$

Для характеристики точности метода пользуются также *вероятной ошибкой*

$$r = 0,67\sigma \quad (4.20)$$

\*) Эту величину можно назвать коэффициентом вариации [393].

и средней арифметической ошибкой

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{C} - x_i)}{\sqrt{n(n-1)}}. \quad (4.21)$$

При большом числе измерений средняя арифметическая ошибка выражается через среднюю квадратичную ошибку следующим образом:

$$\rho \cong 0,8\sigma. \quad (4.22)$$

Вероятной ошибке  $r$  может быть дано простое толкование: половина всех измерений имеет погрешность не большую  $r$ . Любая из этих ошибок может характеризовать точность метода.

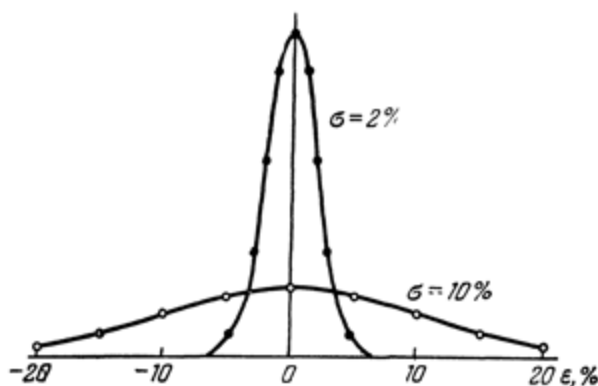


Рис. 66. Закон распределения случайных ошибок.

В спектральном анализе чаще всего точность метода оценивалась с помощью вероятной ошибки [391]. В. В. Налимов [393] считает более удобным пользоваться средне-квадратичной ошибкой, которая оценивается с помощью малого числа измерений; при этом распределение ошибок может и не подчиняться гауссовскому закону распределения. Оценка точности результатов спектрального анализа газовых смесей будет в дальнейшем производиться по средне-квадратичной ошибке.

Для повышения точности, измерения необходимо проводить многократно. В теории ошибок доказывается, что

$$\sigma_n = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (4.23)$$

где  $n$  — число измерений, из которых вычисляется средний результат,  $\sigma_n$  — средняя квадратичная ошибка при вычислении результата как среднего из  $n$  измерений,  $\sigma$  — средняя квадратичная ошибка каждого измерения. Как видно из формулы (4.23), трехкратный анализ позволяет уменьшить среднюю квадратичную ошибку в 1,7 раза.

В последние годы при оценке точности измерений все больше используются методы математической статистики. Применение методов математической обработки результатов измерений может повысить точность и чувствительность анализа [395, 397]. Наибольшее распространение получил так называемый *дисперсионный анализ ошибок* \*) [395], сущность которого заключается в разложении суммарной дисперсии на ряд величин. Пользуясь методами дисперсионного анализа, суммарную случайную ошибку спектрального анализа можно разложить на ряд составляющих. Так, например, Л. Е. Бернштейн, В. В. Налимов и О. Б. Фалькова [392] при оценке точности и правильности спектральных методов анализа геологических проб разложили суммарную случайную ошибку на следующие составляющие

1) ошибку воспроизводимости  $\sigma_b$ , обусловленную неконтролируемыми быстроменяющимися во времени факторами;

2) ошибку  $\sigma_t$ , обусловленную неконтролируемыми факторами, медленно меняющимися во времени (например, сдвиг градуировочных кривых, изменение ширины щели); предполагается, что повторные анализы проводятся в разные дни;

3) ошибку  $\sigma_c$ , обусловленную изменением состава эталонов.

Суммарная ошибка находилась по формуле

$$\sigma^2 = \sigma_b^2 + \sigma_t^2 + \sigma_c^2. \quad (4.24)$$

\*) Корень квадратный из квадрата дисперсии в обычно принятой терминологии называется квадратичной ошибкой

Если выполнено  $n$  анализов в один и тот же день, то суммарная квадратичная ошибка равна

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sigma_v^2}{n} + \sigma_t^2 + \sigma_c^2}, \quad (4.25)$$

т. е. при повторных анализах, выполненных в один и тот же день, уменьшается только ошибка воспроизводимости  $\sigma_v$ .

Оценивая вклад, вносимый в суммарную ошибку отдельными ее составляющими, авторы работы [392] пришли к выводу, что ошибки воспроизводимости  $\sigma_v$  значительно меньше, чем другие две ошибки  $\sigma_t$  и  $\sigma_c$ . Это указывает на необоснованность проверки точности анализа путем многократной съемки спектра одного и того же эталона, если эта съемка производится в один и тот же день. С другой стороны, невозможно значительно повысить точность путем усреднения результатов нескольких последовательно проведенных анализов.

Переходим к характеристике ошибок при фотографических методах спектрального анализа [25, 315]. Имеются три источника ошибок: 1) ошибки фотометрирования, 2) ошибки, связанные с изменением условий разряда, 3) ошибки, вызванные неоднородностью фотографической пластинки и вариациями условий проявления. При анализе газовых смесей добавляются еще ошибки, связанные с поглощением и выделением газов стенками трубки («предыстория» разрядной трубки).

Подробное исследование ошибок [390] показало, что ошибки фотометрирования малы, и при повторном фотометрировании они делаются столь незначительными по сравнению с другими, что их можно вовсе не учитывать. Ошибки, определяемые самой фотографической пластинкой, обычно играют большую роль и даже при использовании высокосортных пластинок и при строгом соблюдении правил фотографической обработки оцениваются в 1,5—2%. Обычно применяемые фотоматериалы не позволяют уменьшить эти ошибки ниже 3%.

Ошибки, связанные с вариациями условий возбуждения, могут быть уменьшены при удачном выборе аналитических пар (см. § 17). Независимо от способа возбу-

ждения, необходимо поддерживать строго постоянной силу тока, которая является основным параметром разряда; для этого желательно применять стабилизаторы напряжения.

Кроме силы тока при анализе газовых смесей важно поддерживать постоянным давление анализируемой смеси так, чтобы оно в точности совпадало с давлением эталонных смесей. Регулировать давление можно постепенной откачкой газа (см. § 7) порциями; однако такая откачка либо отнимает много времени (если расстояние между кранами мало), либо не позволяет точно установить давление. Обычно выбирается компромиссное решение: можно, например, устанавливать давление с точностью не выше 10%, выбирая при этом рабочее давление таким образом, чтобы его изменение на 10% не вызывало заметного изменения отношения интенсивностей спектральных линий.

Остановимся на вопросе о «предыстории» разрядной трубки. Во многих случаях на результаты анализа влияют газы, которые ранее в ней светились. Особенно это сильно сказывается при использовании источников света с внутренними электродами. Поэтому разработку всякой методики спектрального анализа газовых смесей следует начать с проверки того, влияет ли на результаты анализа газ, светившийся в разрядной трубке до впуска анализируемой смеси. На основании длительного опыта по анализу газовых смесей мы можем рекомендовать следующий прием. Пусть определяются малые примеси элемента  $B$  в элементе  $A$ . Тогда надо снять последовательно три спектра при определенном содержании газа  $B$  в газе  $A$ . Каждому из трех снимков предшествуют три операции:

1) в разрядную трубку впускается газ  $B$ , разряд зажигается на 5 мин, после чего производится откачка;

2) проводится та же операция, что в случае 1, но затем в разрядную трубку впускается газ  $A$ ; разряд включают на 5 мин и после этого производится откачка;

3) та же операция, что в случае 2, после чего в разрядную трубку повторно впускается газ  $A$ ; разряд включается на 5 мин и опять производится откачка.

Если отношение интенсивности линий примеси и линии основного вещества на всех трех снимках одно и то же, то можно сделать вывод, что предыдущие разряды никакого влияния не оказывают. Если это отношение одинаково на двух последних снимках, то необходима однократная промывка разрядной трубки. Если же оно различно на всех снимках, то нужна, по крайней мере, двукратная промывка.

Как правило, однократной промывки оказывается достаточно, тем более, что в реальных условиях смесь содержит малые примеси газа *B*, а в данном случае в разрядную трубку впускался чистый газ *B*. Более правильно вести промывку разрядной трубки анализируемой смесью, но от этого приема обычно приходится отказываться, так как тогда и при съемке эталонных смесей следует вести промывку эталонными смесями. Поскольку эталонные смеси, как правило, составляются на самой установке, это неизбежно удлиняет время проведения анализа.

Если даже двукратная промывка не устраняет влияния предыдущих разрядов, значит, данный источник для спектрального анализа газов не приспособлен. Не рекомендуется увеличивать ток в разрядной трубке, когда она наполнена чистым газом, так как увеличение тока может привести к выделению водорода со стенок разрядной трубки и исказить результаты анализа.

Тренировка разрядной трубки значительно упрощается, если работать в струе анализируемого газа. В последнее время работе в струе газа дается предпочтение перед закрытыми разрядными трубками, но при этом требуется значительное количество газа, и абсолютная чувствительность анализа может снизиться.

Рассмотрим ошибки, связанные с неточностью составления эталонных смесей. Составляя эталонные смеси, мы вносим ошибку, обусловленную неточностью измерения давления. Поэтому смеси никогда точно не соответствуют тем концентрациям, которые мы им приписываем. Кроме того, трудно составить смесь при давлении, точно соответствующем выбранному. Однако так же как в случае металлов и сплавов, состав эталонов можно уточнить по самой градуировочной кривой [25, 315]. Попы-



таемся дать некоторые советы как оценивать точность спектральных определений состава газовых смесей.

Очевидно, имеется возможность оценить только случайные ошибки, т. е. проверить воспроизводимость результатов анализа. Для этого следует спектр одной и той же смеси сфотографировать много раз или многократно измерить отношение интенсивностей линий с помощью фотоэлектрической схемы и провести анализ смеси по градуировочной кривой. Однако остается открытым вопрос о том, как учесть роль предыдущих разрядов. Желательно при проверке воспроизводимости методики иметь на установке эталонную смесь и впускать порции этой смеси в разрядную трубку. При этом надо с педантичной аккуратностью выполнять все операции так же, как это делается при проведении самих анализов. Например, допустим, что установлена необходимость перед проведением анализа промывать разрядную трубку основным компонентом смеси. Тогда и при проверке воспроизводимости результатов следует промывать разрядную трубку. Перед промывкой имеет смысл впустить в установку в больших количествах ту примесь, концентрацию которой в смеси определяют. Затем следует зажечь разрядную трубку и откачать смесь из нее, после чего проверить, достаточна ли однократная промывка, т. е. не будет ли этот результат выделяться среди других. Для каждой новой порции смеси необходимо сделать несколько последовательных измерений, чтобы выяснить не меняется ли ее состав в процессе горения разрядной трубки. Если это изменение наблюдается, то следует принять меры к его устранению, например, присоединить дополнительный сосуд или уменьшить силу тока. Если принятые меры не привели к цели, то нельзя рекомендовать проводить многократные съемки излучения одной и той же порции смеси. В таких случаях лучше начинать съемку всегда в один и тот же момент времени после зажигания разряда и ограничиться одним снимком. Фотоэлектрические измерения тоже необходимо проводить через определенный момент после включения разряда. Проверка воспроизводимости результатов при отклонении градуировочной кривой от линейности должна производиться для каждого участка кривой

отдельно как фотографическим, так и фотоэлектрическим методом.

При отсутствии на вакуумной установке баллона с эталонной смесью смесь следует составлять на самой установке перед съемкой. Для того чтобы при проверке воспроизводимости результатов в ошибку спектрального анализа не вошли бы ошибки, связанные с допущенными неточностями при составлении смеси, рекомендуется перед каждым анализом впускать в установку определенные объемы всех компонентов. Это обеспечит постоянство состава смеси. Воспроизводимость результатов необходимо определять, производя измерения в течение нескольких дней.

Существует простой путь быстрого вычисления погрешностей измерения при фотографических методах анализа [25].

Вместо вычислений, проводимых в концентрациях, можно вести вычисления непосредственно в почернениях, тогда

$$\frac{\sigma}{C} = \frac{1}{0,43u} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \epsilon_i^2}{n}}, \quad (4.26)$$

где  $u$  — тангенс угла наклона градуировочного графика,  $\epsilon_i$  — ошибки отдельного измерения при определении разности почернений:

$$\epsilon_i = \Delta S_{cp} - \Delta S_i. \quad (4.27)$$

В настоящее время воспроизводимость результатов при фотографических методах анализа оценивается в среднем как 3—5%. Особенно высока она для средних концентраций: для малых концентраций она самая низкая, что обусловлено, главным образом, значительной величиной фона сплошного спектра. При анализе газов воспроизводимость результатов, как правило, не ниже, чем при анализе сплавов, но для малых концентраций (десятые и сотые доли процента) ее нельзя оценивать выше, чем 7—10% от определяемой величины.

Точность фотоэлектрических методов значительно выше и при благоприятных условиях может быть порядка 1%.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что изложенный выше способ проверки не позволяет правильно оценить точность анализа, а характеризует только его воспроизводимость. Для оценки точности анализа необходимо сравнивать результаты, полученные в разные дни и в разных лабораториях, а также результаты спектрального анализа с результатами других методов анализа.

### § 21. Чувствительность анализа газовых смесей и методы ее повышения

Для характеристики методов спектрального анализа газовой смеси мы будем пользоваться понятиями абсолютной и относительной чувствительности. *Абсолютная чувствительность* — это наименьшее обнаруживаемое количество вещества. *Относительная чувствительность* — это наименьшая обнаруживаемая концентрация [209].

Абсолютная чувствительность определения газов значительно выше, чем металлов. Для гелия она ниже, чем для других газов, и тем не менее достигает  $10^{-10}$  г, а для азота составляет  $10^{-12}$  г. Низкая чувствительность анализа металлов по сравнению с газами объясняется тем, что металлы обладают низкими упругостями паров даже при высоких температурах. Для получения давления паров металлов, соответствующих давлению газовых смесей, необходимы высокие температуры и хорошее обезгаживание. Кроме того, для анализа металлов надо брать сравнительно большие навески (не меньше миллиграмма), между тем как 1 мм<sup>3</sup> воздуха при атмосферном давлении (количество, заведомо достаточное для анализа) весит  $10^{-6}$  г.

Вместе с тем, относительная чувствительность определения трудновозбудимых компонентов газовой смеси составляет 0,1 %, т. е. значительно ниже, чем для металлов. Для легковозбудимых компонентов (например, для азота в аргоне) относительная чувствительность  $10^{-4}$  %, т. е. величина такого же порядка, как и для металлов.

Следовательно, основная задача в области анализа газовых смесей — это повышение его относительной чувствительности, особенно в случае определения

трудновозбудимых газов. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать относительную чувствительность.

Чувствительность анализа сильно зависит от наличия примесей. Поэтому проверять ее надо в тех самых условиях, в которых предполагается проводить анализ. Особенно об этом важно помнить при качественных анализах.

Допустим, например, что перед нами поставлена задача проверить, присутствует ли в данной смеси неон. Основной компонент смеси — гелий; в виде примеси присутствует азот. Пусть предварительными опытами установлено, что неон в чистом гелии может быть обнаружен при концентрациях 0,001 %. Но в присутствии азота чувствительность определения неона в гелии падает, и поэтому, если неон в смеси не обнаружен, это еще не значит, что он присутствует в концентрациях, меньших 0,001 %. Таких примеров можно привести множество. Для правильного решения поставленной задачи необходимо к анализируемой смеси добавить 0,001 % неона, и если после этого линия неона появится, то можно считать, что чувствительность определения 0,001 %. Если же линия неона в спектре смеси не появится, то нужно добавлять неон в больших количествах до обнаружения линий. Концентрация, при которой появятся линии неона в спектре смеси, и есть относительная чувствительность анализа.

Чувствительность анализа во многих случаях снижается благодаря наличию фона. Она тесно связана с вопросом о точности. Впервые на это обратил внимание Кайзер [398], который ввел понятие о «границе обнаружения» (пороге чувствительности). линия может быть обнаружена, если разность почернений линии и фона в  $3\sqrt{2}$  раза больше квадратичной ошибки при измерении фона. Следовательно, чувствительность анализа повышается, если уменьшается квадратичная ошибка определения. Для того чтобы линия могла быть обнаружена, ее интенсивность должна превышать флуктуацию от фона в некоторое число раз. В работе С. Л. Мандельштама и В. В. Недлера [399] граница обнаружения определяется как содержание элемента в пробе, при котором сигнал от линии этого элемента в 10 раз превы-

шает среднюю флуктуацию сигнала от фона:

$$I_{\lambda} (\text{мин}) \sim 10 \Delta I_{\phi}. \quad (4.28)$$

В. В. Налимов, В. В. Недлер и Н. П. Меньшова<sup>[397]</sup> предложили в качестве границы обнаружения брать не фиксированное значение концентрации, а некоторый интервал концентраций и указывать, приходится ли неизвестная концентрация выше или ниже этого интервала. Такой подход, называемый авторами «методом накопления результатов измерения», позволяет отодвинуть порог чувствительности в область концентраций, при которых линии могут быть зафиксированы не на всех спектрограммах.

Независимо от критерия, принятого в качестве порога чувствительности, естественно считать, что чувствительность анализа растет с ростом  $\frac{I_{\lambda}}{\Delta I_{\phi}}$ .

Выясним, как влияют различные характеристики прибора на отношение  $\frac{I_{\lambda}}{\Delta I_{\phi}}$  при фотоэлектрических измерениях<sup>[399, 400]</sup>. Рассмотрим случай, когда темновой ток фотоумножителя мал по сравнению с фототоком от сплошного спектра. При этом условии

$$\Delta I_{\phi} \sim \sqrt{I_{\phi}}. \quad (4.29)$$

При фотоэлектрической регистрации, как отмечалось выше, измеряется световой поток.  $I_{\lambda}$  и  $I_{\phi}$  соответственно пропорциональны потокам, создаваемым отдельной спектральной линией и участком сплошного спектра. Тогда из формул (3.17), (3.20) и (4.29) легко получить величину  $\frac{I_{\lambda}}{\Delta I_{\phi}}$ :

$$\frac{I_{\lambda}}{\Delta I_{\phi}} = k \left( \frac{D_2}{F_2} \right)^2 \left( \frac{1}{D_2 F_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(\Delta S_1)^{\frac{1}{2}}}{(S_2)^{\frac{1}{2}}}, \quad (4.30)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности. Ширину щели  $S_2$  можно выразить через площадь щели  $\Delta S_1$ :

$$S_2 = \frac{\Delta S_2}{h} = \frac{\Delta S_1}{h} \frac{F_1}{F_2}, \quad (4.31)$$

где  $h$  — высота щели. Из формул (4.30) и (4.31) можно получить

$$\frac{I_{\lambda}}{\Delta I_{\Phi}} = k \left[ \left( \frac{D_2}{F_2} \right)^2 \frac{1}{D_{\varphi} F_1} \right]^{\frac{1}{2}} h^{\frac{1}{2}}. \quad (4.32)$$

Все эти рассуждения справедливы при условии, если выходная щель не ограничивает изображения линии. Дальнейшее расширение выходной щели снижает чувствительность анализа, так как увеличивает сигнал от фона, не меняя сигнала от линии.

При фотографической регистрации измеряется освещенность. Как следует из формул (3.21) и (3.27), освещенность, создаваемая линейчатым спектром, не зависит от ширины щели, а освещенность, создаваемая сплошным спектром, растет с ее увеличением. Поэтому может создаться ошибочное мнение, что сужение щели приводит к увеличению чувствительности анализа. Но на самом деле, оно уменьшает площадь изображения щели, а следовательно, и точность измерений. Поэтому можно рекомендовать работать с высокой щелью, а оптимальную ширину ее выбирать экспериментально. Для повышения чувствительности анализа при фотографической регистрации выгодно работать на контрастных пластинках, так как это повышает точность измерений.

Необходимо отметить, что все современные фотографические методы анализа основаны на измерении освещенности. Между тем, можно и при фотографической регистрации определять световой поток (например, считать проявленные зерна на площади изображения линии).

С увеличением времени экспозиции или регистрации спектра уменьшается величина  $\Delta I_{\Phi}$ , а следовательно, увеличивается чувствительность анализа, поэтому необходимо указывать, за какой промежуток времени она достигнута. Однако при сильном выгорании пробы увеличение времени экспозиции может привести к уменьшению чувствительности анализа.

Как при фотографической, так и при фотоэлектрической регистрации, чувствительность может быть повышена за счет создания условий, уменьшающих фон в спектре.

При работе с импульсными источниками один из возможных способов снижения интенсивности фона — это выделение отдельных промежутков времени в течение импульса, когда условия наиболее благоприятны для возбуждения линии, а не сплошного спектра.

Подход к вопросу о чувствительности анализа с точки зрения оценки величины отношения  $\frac{I_{\lambda}}{\Delta I_{\phi}}$  позволяет правильно искать наиболее выгодные условия разряда. Следует измерять отношение  $\frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$  в зависимости от параметров разряда. Чем выше  $\frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$ , тем больше  $\frac{I_{\lambda}}{\Delta I_{\phi}}$ , т. е. данные условия разряда наиболее благоприятны для проведения анализа.

Во многих случаях чувствительность анализа оказывается недостаточной для удовлетворения требований практики, и тогда прибегают к методам обогащения.

Для обогащения смеси пригоден любой из физико-химических методов разделения газов, в том числе и методы, используемые для разделения изотопов [401]. Однако для этого требуется сложная аппаратура, кроме того, эти методы довольно трудоемки.

В ряде частных случаев можно пользоваться специальными приемами обогащения смеси. Например, известно, что водород легко диффундирует через раскаленный палладий, а кислород через раскаленное серебро (см. § 10).

Остановимся на вопросе об использовании различия в скоростях диффузии водорода и кислорода через раскаленный палладий для повышения чувствительности определения кислорода в водороде, которая в высокочастотном разряде не превышает десятых долей процента. При обогащении смеси кислородом путем удаления из нее водорода можно добиться повышения чувствительности на один порядок.

Для обогащения смеси Е. И. Краснова и Е. Я. Шрейдер применили прибор, изображенный на рис. 67. Он состоит из медной трубки 1 с палладиевым капилляром 2 на конце, сообщающейся непосредственно с установкой. Капилляр помещается внутри кварцевой

трубки, на которую наматывается спираль для нагревания палладия до нужной температуры. Прибор припаивается к вакуумной установке, параллельно крану 3, соединяющему установку с насосом. При закрытом кране 5 и открытых 6 и 3 можно удалить из смеси газов, находящихся в установке, водород, так как он способен диффундировать через раскаленный палладий. Аналогичная

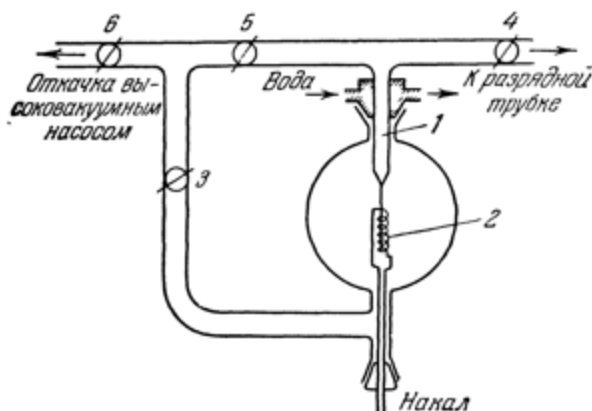


Рис. 67. Прибор с палладиевым капилляром для обогащения смеси кислородом.

установка была использована в работе С. Э. Фриша и В. И. Черняева [402].

При непрерывной откачке проверялась быстрота удаления водорода из установки. Было замечено, что при диаметре капилляра 1 мм давление в системе за 40 мин уменьшалось с 10 до 1 мм рт. ст. Увеличение диаметра капилляра и накала спирали, окружающей капилляр, значительно повышает скорость удаления водорода. Кислород совсем не диффундирует через капилляр. Специально проверялось отсутствие выделения газов со стенок капилляра при его нагревании. Таким образом, была установлена возможность проведения десятикратного обогащения смеси.

Другой метод обогащения смеси основан на использовании явления электрофореза [198, 202] (см. § 4). При прохождении электрического тока у катода концентри-



руется газ с меньшим потенциалом ионизации. При удачном выборе условий разряда и конструкции разрядной трубки можно получить более чем пятикратное обогащение смеси. Так, например, обогащение смеси аргон — гелий аргоном позволило повысить относительную чувствительность анализа аргона в гелии до  $4 \cdot 10^{-5} \%$  (вместо  $10^{-4} \%$ ) [202].

К сожалению, эффективность разделения компонентов падает, когда трудновозбудимый компонент присутствует как примесь [203]. Поэтому обогащение таких смесей невозможно. Следует заметить, что метод обогащения смесей с помощью электрофореза, по-видимому, применим в основном только для инертных газов, так как молекулярные газы сильно поглощаются электродами и стенками разрядной трубки, и поглощение накладывается на эффект обогащения смесей.

Обогащение смеси может быть осуществлено также в результате неодинакового поглощения различных газов адсорбентами. Однако применение адсорбционных методов обогащения требует от экспериментаторов большой осторожности, так как трудно добиться хорошей воспроизводимости результатов.

Для самых разнообразных смесей почти во всех случаях, путем умелого выбора адсорбента, можно хотя бы частично упростить задачу\*). Так, например, адсорбционные методы позволяют отделить гелий и неон от тяжелых инертных газов.

Применение методов обогащения позволяет в некоторых случаях отделить те компоненты смеси, которые снижают чувствительность анализа.

---

\*) Об адсорбционных методах анализа см. общие руководства по газовому анализу [1, 2].

## ГЛАВА V

### РАЗЛИЧНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ И НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

#### § 22. Качественный и полуколичественный анализ газовых смесей \*)

При проведении качественного анализа, прежде всего на основании соображений, изложенных в § 16, выбираются источник света и конструкция разрядной трубки.

Разрядная трубка припаивается к вакуумной установке, описанной в гл. III, § 7. Затем приступают к «тренировке» трубки. Электроды и стенки разрядной трубки сильно поглощают газы, в частности, атмосферный воздух или газы, находящиеся в ней до впуска анализируемой смеси. Эти газы выделяются в процессе разряда, в результате чего в спектре анализируемой смеси появляются линии элементов, не входящих в состав смеси. Во избежание этого в разрядную трубку впускается какой-нибудь газ, присутствие которого в анализируемой смеси заранее установлено; чаще всего этот газ является основным компонентом анализируемой смеси. Далее на несколько минут включается разряд, и по цвету разряда и по характерным линиям или полосам в его спектре можно сразу установить наличие таких загрязнений как азот, кислород, водород, окись углерода,  $C_2$ , OH, CH, CN.

Тренировка разрядной трубки производится при силе тока большей, чем в рабочих условиях. Давление газа приблизительно должно соответствовать рабочему да-

\*) См. общие руководства по спектральному анализу [25, 317, 375].

влению. После разряда в течение некоторого времени установка длительно откачивается (5—10 мин). После этого впускается новая порция газа, причем в первый момент линий и полос случайных примесей в спектре не видно. Но постепенно, по мере выделения примесей со стенок и с электродов разрядной трубки, эти линии и полосы вновь появляются. Разряд поддерживается в течение нескольких минут и трубка снова откачивается. Тренировка продолжается до полного исчезновения в спектре линий случайных примесей. В зависимости от типа разряда тренировка трубки занимает различное время. Так, например, в тлеющем разряде при наличии внутренних электродов этот процесс может отнять несколько дней, но раз оттренированная трубка при последующей работе уже не нуждается в столь длительной тренировке. В высокочастотном разряде с внешними электродами достаточно несколько раз сменить газ в разрядной трубке, и она уже может быть использована для качественного и количественного анализов.

В тех случаях, когда количество газа не ограничено, удобно проводить анализ в струе газа. Давление газа в разрядной трубке и скорость струи подбираются экспериментально. Регистрация спектра начинается через несколько минут после включения разряда. Из последовательно полученных спектрограмм выбирается спектрограмма, на которой отсутствуют линии случайных примесей. При использовании для анализа кратковременной вспышки при разряде конденсатора трубку можно не тренировать, так как ни электроды, ни стенки ее не нагреваются, а следовательно, и не выделяют адсорбированных газов. Обработка полученных спектрограмм заключается в отождествлении всех присутствующих спектральных линий.

Для быстрого проведения качественных анализов необходимо иметь набор фотографий спектров всех наиболее распространенных газов, снятых на том спектрографе, с помощью которого производится анализ, по возможности с тем же источником света. Тогда можно путем наложения спектрограммы сразу отождествить

многие линии. Особые трудности возникают при проверке присутствия водорода в газовой смеси, так как водород выделяется и со стенок установки и из замазки. Особенно в первые дни после перемазывания кранов на спектрограммах почти всегда можно обнаружить последнюю линию водорода  $H_{\alpha}$ . Поэтому необходимы тщательные меры предосторожности при определении примесей водорода, в частности, нужно вести работу при малых токах. Рядом со спектром анализируемой смеси снимается спектр ее основного компонента, и только усиление линий водорода в анализируемой смеси по сравнению с этим спектром дает право утверждать, что водород действительно присутствует.

Первая работа по качественному анализу газовых смесей относится еще к 1896 г. и посвящена определению водорода в воздухе<sup>[403]</sup>.

В качестве источника возбуждения спектра во многих ранних работах применялся индуктор. Муре и Лепап<sup>[404]</sup> определяли концентрацию криптона и ксенона в аргоне методом визуального фотометрирования. Подбиралось давление, при котором интенсивность линий криптона и ксенона равнялась интенсивности линий аргона при разных концентрациях криптона и ксенона в аргоне, и составлялись таблицы гомологических пар, охватывающих интервал концентраций от 0,05 до 0,5%. Пенчев<sup>[405]</sup> применил метод Муре и Лепапа для анализа газа в естественных водных источниках. Ему удалось повысить чувствительность определения до 0,01%.

Хейес<sup>[406]</sup> использовал конденсированный искровой разряд между металлическими электродами при атмосферном давлении. Смесь газов просасывалась через разрядную трубку с алюминиевыми электродами, расстояние между которыми достигало 8 мм. Источником напряжения являлся индуктор с пробивным расстоянием 15 см. Во вторичной цепи были включены емкость  $C = 8260$  см и самоиндукция  $L = 2,3 \cdot 10^{-5}$  гн. Первичный ток составлял 7 а. Анализ осуществлялся методом последних линий и методом гомологических пар. Получены следующие результаты:

| Исследуемая смесь | Пределы концентраций, % | Метод                                |
|-------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| Азот в водороде   | 0,037—7,8               | Последних линий и гомологических пар |
| Водород в азоте   | 1—20                    | Гомологических пар                   |
| Азот в кислороде  | 0,057—12,5              | Оба метода                           |
| Кислород в азоте  | 1,25—12,5               | Оба метода                           |

Интенсивности линий азота сравнивались с интенсивностями линий железа, так как железо содержалось в электродах в виде примеси. Однако такое сравнение вряд ли целесообразно потому, что интенсивность линий материала электродов непостоянна. Как видно из таблицы, наименьшая чувствительность достигнута при определении примесей в азоте. Чтобы увеличить чувствительность определения водорода в азоте, к азоту добавляется гелий. При этом интенсивность линий  $H\alpha$  резко возрастает: интенсивность линии  $H\alpha$  в отсутствие гелия при 10% водорода в смеси равна интенсивности линии  $H\alpha$  в присутствии гелия при 1,75% водорода в смеси. Метод, использованный Хейесом, часто применяется в спектральном анализе газовых смесей. Прибавление в больших количествах элемента с высоким потенциалом возбуждения повышает электронную температуру разряда, а значит, и чувствительность определения трудновозбудимого компонента \*).

Интересные результаты по спектральному анализу газовых смесей были получены Панетом и Петерсом [407]. Им удалось обнаружить в воздухе  $10^{-9}$  см<sup>3</sup> гелия и  $10^{-10}$  см<sup>3</sup> неона. Источником напряжения являлся индуктор, параллельно которому включался искровой промежуток; разряд возбуждался в узком капилляре. Электроды в виде тонких проволок могли передвигаться вдоль капилляра; условия разряда при этом сильно менялись.

В более поздней работе Панет и Гюнтер [408] отказались от применения индуктора из-за недостаточной

\*) Количество добавляемого гелия подбиралось экспериментально. По-видимому, нежелательно разбавлять смесь более чем в 10 раз.

интенсивности линий спектра и использовали высоко-частотный безэлектродный разряд от трансформатора Тесла. Они определяли малые количества водорода и неона в гелии. Газы возбуждались в капилляре диаметром от 0,1 до 0,4 мм. Водород в гелии был обнаружен, начиная с концентраций 0,1%. Появление линий водорода сильно зависит от давления. Наилучшие результаты были получены при давлении 2—4 мм рт. ст. Неон в гелии определялся при давлении 2—4 мм рт. ст. Чувствительность методики: 0,002% неона в гелии.

Качественный анализ примесей инертных газов в гелии проводился в работе Карлик [368]. Для возбуждения спектра применялся высокочастотный ламповый генератор [409]. Трубка диаметром 1—1,5 мм с внешними электродами была сделана из кварца, расстояние между электродами равнялось 3,5 см. Давление в различных опытах менялось от 0,01 до 0,1 мм рт. ст. Трубка присоединялась к установке с помощью ртутного шлифа, который давал возможность поворачивать трубку то к одному, то к другому спектрографу, так как одновременно проводилась съемка в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. При длительном возбуждении в разряде низкого давления наблюдался эффект усталости, заключающийся в том, что разряд возникал все труднее и труднее. Эффект усталости пропадал, если в трубку впускался воздух или кислород. Перед началом работы установка тренировалась в чистом гелии. Автором составлена таблица чувствительности (в %) определения аргона, криптона, ксенона, неона в гелии для видимой и ультрафиолетовой областей спектра

| Газ     | Область спектра     |                     | Абсолютное количество, см <sup>3</sup> |
|---------|---------------------|---------------------|----------------------------------------|
|         | ультрафиолетовая    | видимая             |                                        |
| Аргон   | $5 \cdot 10^{-2}$   | $3 \cdot 10^{-2}$   | $6 \cdot 10^{-9}$                      |
| Криптон | $3 \cdot 10^{-3}$   | $2 \cdot 10^{-3}$   | $4 \cdot 10^{-10}$                     |
| Ксенон  | $3 \cdot 10^{-3}$   | $3 \cdot 10^{-3}$   | $6 \cdot 10^{-10}$                     |
| Неон    | $2-6 \cdot 10^{-3}$ | $2-3 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-10}$                     |

Малые примеси трудновозбудимого компонента в смеси газов с успехом могут быть обнаружены в катодных частях тлеющего разряда. Так, например, С. Э. Фриш и В. А. Коновалов определили десятые доли процента аргона в азоте [366].

Для определения аргона в смесях азот — аргон Ван-Лимпт и Виссер [410] фотографировали излучение положительного столба тлеющего свечения. При этом в спектре такой смеси наблюдалась линия  $\text{Ar } \lambda 4159 \text{ \AA}$ . В высокочастотном разряде чувствительность определения трудновозбудимого компонента при фотографировании свечения вблизи электрода не выше, чем в положительном столбе тлеющего разряда. Но исследование свечения внутри внешнего электрода повышает чувствительность анализа и позволяет анализировать десятые процента аргона в смеси аргон — азот.

Монфилс и Позен дали метод определения следов азота в аргоне [411]. Они проводили исследование в полном катоде и анодной части разряда, используя анод в форме острия. В полном катоде авторам удалось определить сотые доли процента азота в аргоне при давлении смеси в несколько десятых долей миллиметра ртутного столба. Далее авторы отметили, что при увеличении давления в разрядной трубке чувствительность определения азота повышается, но разряд становится нестабильным. Достигнутая чувствительность в анодном свечении составляла 0,01 %. Условия разряда ни в анодном свечении, ни внутри полого катода не благоприятны для возбуждения примеси азота в смеси азот — аргон.

Высокая чувствительность определения азота и водорода в гелии была достигнута Дуфендаком и Уолфом [381]. В положительном столбе тлеющего разряда водород определялся в концентрациях порядка 0,005 %, а азот — порядка 0,02 % (в высокочастотном разряде чувствительность определения порядка  $10^{-4}$  %).

В импульсном разряде [271] можно определять сотые доли процента гелия в азоте, аргоне и неона в воздухе.

Из приведенного обзора работ видно, что при разумном выборе источников возбуждения спектра, условий разряда и размеров разрядной трубки чувствительность определения трудновозбудимого компонента

смесей — порядка десятых долей процента и в некоторых случаях до сотых долей процента, а чувствительность определения легковозбудимого компонента смеси — порядка десятитысячных долей процента.

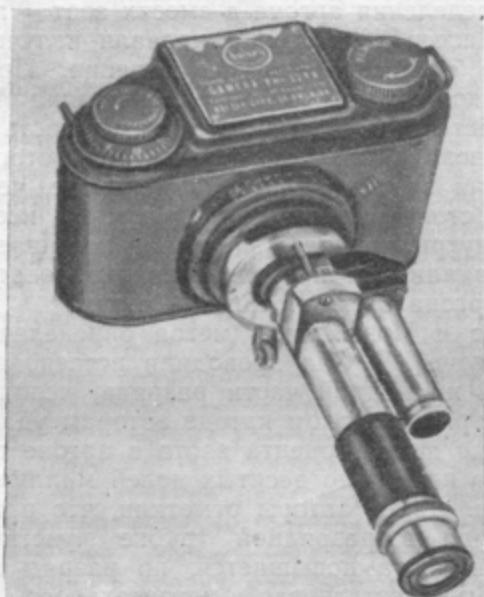


Рис. 68. Общий вид спектроскоп-камеры для качественного анализа

Удобный и чрезвычайно компактный прибор для быстрого получения спектрограмм при качественном анализе предложен в работе [412] (см. рис. 68). Прибор состоит из карманного цейсовского спектроскопа прямого видения, который присоединен к фотоаппарату, позволяющему снять спектр на фотопленку. Возбуждение свечения смеси газов производится от стандартного магнетронного генератора частотой  $2450 \text{ Мгц}$ , мощностью  $10\text{--}100 \text{ вт}$ .

Во многих случаях сравнительно просто произвести ориентировочную количественную оценку состава сме-



си. Для этого применяются методы полуколичественного анализа, а именно, метод последних линий и метод гомологических пар. Метод последних линий позволяет определить содержание примесей только с точностью до порядка величины, так как для его применения необходима большая точность воспроизведения условий разряда. Более точные результаты может дать метод гомологических пар. Предварительно для строго определенных условий разряда (в дальнейшем они поддерживаются постоянными) составляется таблица, в которой указывается, какие линии равны по интенсивности при данной концентрации элемента в смеси. Этот метод одинаково применим и при визуальном рассматривании спектра и при его фотографировании. В настоящее время он используется, главным образом, для полуколичественного анализа с помощью стилоскопа.

Часто при проверке чистоты газа достаточно указать лишь верхнюю или нижнюю границу присутствия примесей, т. е. фактически произвести визуальную полуколичественную оценку их содержания. Такая оценка с успехом может быть проведена с помощью стилоскопа или иного визуального спектрального прибора. Визуальные методы полуколичественного анализа металлов и сплавов на стилоскопе и стилометре хорошо разработаны<sup>[413]</sup> и имеют широкое распространение в промышленности. По сравнению с анализом сплавов анализ смесей газов на стилоскопе оказывается даже проще, благодаря тому, что спектры газов значительно беднее линиями.

Рассмотрим конкретный пример анализа смеси газов на стилоскопе СЛ-3, а именно, определение малых примесей неона в гелии<sup>[414]</sup>. В кварцевой разрядной трубке диаметром 8 мм, заполненной исследуемой смесью при давлении в 8 мм рт. ст., возбуждался разряд от высокочастотного генератора ВГ-2 (см. гл. III). Капилляр разрядной трубки освещал щель стилоскопа без конденсорной линзы. Наиболее чувствительной линией неона в видимой области спектра является линия  $\lambda 6402 \text{ \AA}$ ; в этой области имеется лишь одна линия гелия  $\lambda 6678 \text{ \AA}$ , которая и используется в качестве линии сравнения. При добавлении неона в чистый гелий линия

неона  $\lambda 6402 \text{ \AA}$  появляется лишь при концентрации 0,001% неона. При концентрации 0,08% неона интенсивности обеих линий неона и гелия равны. Спектр гелия очень беден линиями, и поэтому чрезвычайно трудно подобрать линии гелия, равные по интенсивности линиям неона при малых концентрациях неона в смеси.

Относительные интенсивности линий гелия и неона сравнивались при наблюдении спектра через ступенчатый ослабитель, который ставился перед щелью стилоскопа на некотором расстоянии от нее. Если ослабитель поместить непосредственно на щель стилоскопа, то вследствие астигматизма прибора фокусировка вертикальных спектральных линий и горизонтальных ступенек фильтра происходит в разных плоскостях и, следовательно, невозможно видеть одновременно отчетливо и сам спектр и отдельные ступеньки ослабителя. Располагая ступенчатый ослабитель перед щелью стилоскопа, можно сфокусировать в одной плоскости и ступеньки ослабителя и сами спектральные линии. Получены следующие результаты сравнения интенсивностей линии неона и гелия при различном ослаблении:

| Концентрация неона, % | Ступеньки ослабителя (слева Ne $\lambda 6402 \text{ \AA}$ , справа Ne $\lambda 6678 \text{ \AA}$ ) |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0,001                 | Появляется линия $6402 \text{ \AA}$                                                                |
| 0,009                 | 1 = 2                                                                                              |
| 0,014                 | 1 = 3                                                                                              |
| 0,030                 | 1 = 4                                                                                              |
| 0,050                 | 1 = 5—6                                                                                            |
| 0,070                 | 1 = 7                                                                                              |
| 0,080                 | 1 = 1                                                                                              |
| 0,095                 | 8 = 1                                                                                              |
| 0,150                 | 7 = 1                                                                                              |
| 0,220                 | 5 = 1                                                                                              |
| 0,470                 | 3 = 1                                                                                              |
| 0,940                 | 2 = 1                                                                                              |

Логарифмы пропускания ступенек ослабителя: 2,0; 1,86; 1,74; 1,64; 1,51; 1,38 1,24; 1,12.

Интервал концентраций 0,001—0,01% может быть проградуирован при наличии более плотного ступенчатого ослабителя. Таким образом, неон в гелии на сти-

лоскопе может быть определен в интервале концентраций от 0,001 до 1 %. Более высокие концентрации неона нужно определять, пользуясь другими аналитическими парами линий, так как линия гелия  $\lambda 6678,15 \text{ \AA}$  перекрывается с линией неона  $\lambda 6678,28 \text{ \AA}$ . При малых концентрациях неона эта линия слаба и не может исказить результаты анализа. Начиная с концентраций больше 1 % неона в гелии, можно воспользоваться парой линий  $\text{He } \lambda 5876 \text{ \AA} - \text{Ne } \lambda 5852 \text{ \AA}$ .

Визуальное полуколичественное определение состава других смесей газов во многих случаях также не представляет особых трудностей.

### § 23. Количественный анализ двухкомпонентных смесей газов

Анализ двухкомпонентных газовых смесей можно разбить на следующие группы.

I. Анализ примесей молекулярных газов в инертных газах.

II. Анализ смесей инертных газов.

III. Анализ примесей инертных газов в молекулярных газах.

IV. Анализ смесей двух молекулярных газов.

Первая группа относится к определению легковозбудимой примеси в трудновозбудимой основе, третья к определению трудновозбудимой примеси в легковозбудимой основе. Во II и IV группах основой смеси может быть как легковозбудимый компонент, так и трудновозбудимый.

Рассмотрим конкретные примеры анализа, характеризующие в большей или меньшей степени каждую из указанных групп. Полный перечень проанализированных смесей газов и список аналитических пар приводится в приложении II.

I. Анализ примесей азота, кислорода, водорода и углеводородов в инертных газах. Определение примесей азота, кислорода, водорода и углеводородов в инертных газах является наиболее простой задачей анализа легковозбудимого компонента в трудновозбудимом. Она без особого труда может быть решена с высокой относи-

тельной чувствительностью. Источником света служит положительный столб разряда на постоянном токе или положительный столб высокочастотного разряда. Лучших результатов в воспроизводимости анализа удастся добиться в высокочастотном разряде в трубках с внешними электродами.

Максимальная относительная чувствительность анализа (порядка  $10^{-3}$ — $10^{-5}\%$ ) при определении азота, кислорода и водорода в инертных газах может быть достигнута лишь при больших давлениях газа в разрядной трубке. При этом оказывается, что в широких разрядных трубках увеличение давления приводит к контракции столба разряда и к значительному снижению интенсивности излучения; поэтому невыгодно зажигать разряд при давлениях, больших чем 20 мм рт. ст. Относительная чувствительность в этих условиях не превышает сотых долей процента. В узких капиллярах (диаметр 0,5—1 мм) увеличение давления до сотен мм рт. ст. не снижает яркости излучения и позволяет определять  $10^{-3}$ — $10^{-5}\%$  примесей [415].

*Определение азота в гелии.* При определении азота в инертных газах необходимо обращать особое внимание на состояние поверхности стенок разрядной трубки. В разрядной трубке, предварительно хорошо оттренированной, наблюдается поглощение азота из смеси. Так, было замечено, что в гелии полосы азота обнаруживаются лишь начиная с концентраций  $10^{-3}\%$ . Но если трубку предварительно несколько раз промыть смесью  $10^{-3}\%$  азота в гелии, то добавление  $2 \cdot 10^{-5}\%$  азота уже заметно усиливает интенсивность полос азота.

Градуировочные кривые для определения азота в гелии (см. рис. 69) получены при следующих условиях: смесь возбуждалась высокочастотным разрядом  $f = 6$  Мгц в капилляре диаметром  $d = 1$  мм при давлении  $p = 600$  мм рт. ст. и силе тока  $i = 300$  ма. В этих условиях возбуждения спектр смеси (см. спектр X в приложении VI) в видимой области состоит из линий атомарного гелия, полос молекулы  $\text{He}_2$  и полос молекул  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2^+$ . В качестве аналитических пар могут быть выбраны:  $\text{He}_2 \lambda 4648 \text{ \AA} - \text{N}_2^+ 4600 \text{ \AA}$ ,  $\text{He}_2 \lambda 4626 \text{ \AA} - \text{N}_2^+ \lambda 4278 \text{ \AA}$ ,

$N_2 \lambda 3998 \text{ \AA} - HeI 3889 \text{ \AA}$ . Изменение давления в пределах 100 мм рт. ст. не сказывается на изменении относительной интенсивности полос  $He_2$  и  $N_2^+$ . Воспроизводимость результатов анализа составляет примерно 5%.

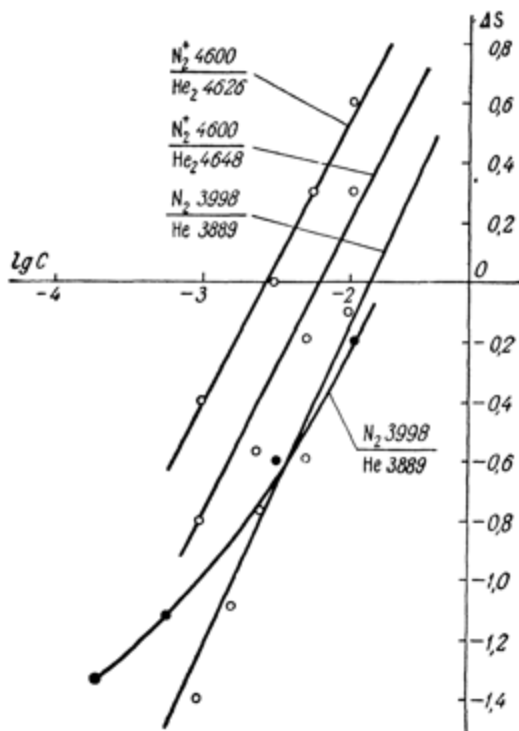


Рис. 69. Градуировочные кривые для определения азота в гелии.

Кривые получены при разных условиях разряда.

**Определение азота в неоне.** Примеси азота в неоне в интервале концентраций  $10^{-4} - 10^{-2}\%$  определяются по полосам второй положительной системы азота  $C^3P - B^3P$ , расположенным в области 3500 Å (см. приложение VI, спектр XI).

При концентрациях азота порядка десятой доли процента появляется первая положительная система полос

азота  $V^3P - A^3\Sigma$ , которую также можно использовать для определения азота.

Если в смеси азота присутствует небольшое количество углекислоты и углеводородов, анализ азота в неоне может быть проведен по полосам  $CN$ , их интенсивность меняется линейно с изменением концентрации азота. Условия проведения анализа аналогичны условиям определения азота в гелии и аргоне. Смесь при давлении порядка 100 мм рт. ст. возбуждается в высокочастотном разряде в капилляре диаметром 0,5—1 мм. Для выделения излучения азота могут быть использованы соответствующие интерференционные фильтры. При фотографической регистрации спектра съемка производится на спектрографе ИСП-28.

*Определение азота в аргоне.* Методика проведения анализа азота в аргоне при использовании в качестве источника возбуждения спектра высокочастотного разряда изложена в § 26.

При осуществлении потока газа через разрядную трубку можно возбуждать смесь азота с аргонem не только в высокочастотном разряде, но и в положительном столбе разряда переменного тока [416] или в полом катоде [366]. Однако относительная чувствительность определения азота в этих источниках не превышает соотой доли процента при средней ошибке анализа порядка 20%.

В полом катоде анализ малых примесей азота рекомендуется вести по полосе  $\lambda 4236 \text{ \AA}$ . При содержании азота от 0,1% и выше удобно использовать полосу  $\lambda 4709 \text{ \AA}$ . В работе [416] предлагается использовать аналитические пары  $Ag \lambda 3949 \text{ \AA} - N_2 \lambda 3943 \text{ \AA}$  или  $Ag \lambda 4044,42 \text{ \AA} - N_2 \lambda 4059,4 \text{ \AA}$ .

Как показано в работах [417—420], определение малых примесей азота в аргоне и других инертных газах удобно вести по суммарной интенсивности полос II положительной системы азота, расположенных в области 3900—3600  $\text{\AA}$ , которую можно легко выделить с помощью фильтров. Этот прием был использован рядом авторов при разработке автоматических газоанализаторов [358, 359, 421, 422]. Описание газоанализаторов приведено в § 14.

**Определение кислорода в инертных газах.** Кислород в гелии и неоне может быть определен, начиная с концентраций  $10^{-4}\%$  и выше, если возбуждение смеси производить в высокочастотном разряде в капилляре диаметром 0,5—1 мм при давлении  $\sim 600$  мм рт. ст. Анализ ведется по линиям атомарного кислорода в инфракрасной области спектра. Для неона используется аналитическая пара  $O\text{I } 7772\text{ \AA} - \text{NeI } 7839\text{ \AA}$ , для гелия  $O\text{I } 7772\text{ \AA} - \text{HeI } 7281\text{ \AA}$ .

При определении кислорода, так же как и при определении азота, разрядную трубку следует предварительно промывать анализируемой смесью, так как кислород поглощается в разряде в большей степени, чем азот.

Чувствительность определения кислорода в аргоне ниже, чем в гелии и неоне, и не превышает сотой доли процента. Аналитической парой служит  $O\text{I } \lambda 7772\text{ \AA} - \text{Ar } \lambda 7624\text{ \AA}$ .

Градуировочные кривые для определения кислорода в инертных газах приводятся на рис. 70. Малый наклон градуировочных графиков и отклонение их от прямолинейности в области малых концентраций обусловлен наличием фона и небольшими количествами примесей кислорода, остающихся на стенке трубки даже после ее промывки чистым инертным газом.

Для повышения чувствительности определения кислорода следует использовать приборы с достаточно большой дисперсией. Указанные выше результаты получены со спектрографом ИСП-51,  $f = 270$  мм. Применение монохроматических фильтров с очень узкой полосой пропускания для линии  $O\text{I } \lambda 7772\text{ \AA}$  позволит использовать

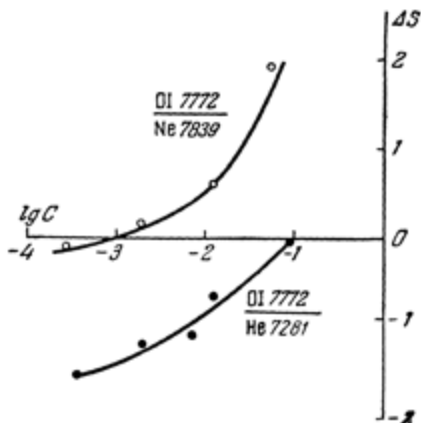


Рис. 70. Градуировочные кривые для определения кислорода в гелии и неоне.

упрощенные методы и при определении кислорода в инертных газах.

*Определение водорода в инертных газах.* При определении водорода в инертных газах следует тщательно обезгаживать вакуумную установку и разрядную трубку, очищая их от паров воды.

Со стенок даже в хорошо обезгаженной вакуумной установке за 18—25 часов выделяется такое количество паров воды, которое способно увеличить процентное содержание водорода в смеси на несколько сотых %. Известно, что в разряде молекула воды диссоциирует на водород и кислород. Выделение паров воды со стенок разрядной трубки в процессе разряда идет еще более интенсивно. Этот эффект усиливается с ростом разрядного тока. Кроме того, стенки разрядной трубки адсорбируют водород из смеси. Поэтому, если в разрядную трубку впустить после смеси чистый газ, в нем будут обнаружены следы водорода, избавиться от которых удастся лишь путем прогрева разрядной трубки газовой горелкой. Перечисленные обстоятельства затрудняют процесс проведения анализа любой смеси на содержание в ней водорода.

Описание методов анализа водорода в гелии дано в работах [384, 419, 423, 424]. Смесь гелия с водородом возбуждается в высокочастотном разряде в капилляре диаметром 1—2 мм. Максимальное рабочее давление газа составляет  $\sim 20$  мм рт. ст. При этом может быть достигнута чувствительность анализа  $10^{-3}$  % [384]. Определение водорода в гелии можно проводить как в закрытых или отпаянных разрядных трубках, так и при непрерывном просасывании смеси газов через капилляр разрядной трубки [384, 423]. Для получения и регистрации спектра удобно пользоваться спектрографом ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 или же монохроматором УМ-2 с фотометром НИФИ ЛГУ. Аналитические пары линий:  $H_{\beta} \lambda 4861 \text{ \AA}$  —  $He \lambda 4922 \text{ \AA}$ ,  $H_{\beta} \lambda 4861 \text{ \AA}$  —  $He \lambda 5047 \text{ \AA}$ . Можно пользоваться и красной линией водорода  $H_{\alpha} \lambda 6562 \text{ \AA}$ . Ошибки анализа для интервала концентраций  $10^{-3} - 10^{-2}$  % порядка 25 %, для  $10^{-2} - 10^{-1}$  % порядка 10 %.



Для получения воспроизводимых результатов анализа, особенно в области малых концентраций водорода, после каждой анализируемой смеси следует тщательно оттренировывать разрядную трубку путем прогрева газовой горелкой [384]. При работе в струе газа тренировка трубки практически осуществляется непосредственно в самой анализируемой смеси в период предварительного обжига.

В работе [419] показано, что при определении водорода в гелии могут быть использованы также методы анализа с выделением аналитических линий монохроматическими интерференционными фильтрами. В этом случае предел достигаемой чувствительности в большей мере определяется качеством монохроматичности интерференционного фильтра для выделения линии водорода. Как следует из [419] использование фильтров  $\lambda_m = 486$  мкм,  $\Delta\lambda = 10$  мкм при  $\frac{T_r}{T_m}$  порядка нескольких процентов позволяет определять лишь сотые процента водорода в гелии.

Методика анализа водорода в аргоне и неоне аналогична методике определения водорода в гелии.

*Определение суммы примесей углеводородов в инертных газах.* Методами эмиссионного спектрального анализа возможно определение лишь суммы примесей углеводородных газов без их индивидуального различия. Анализ ведется по полосам СН  $\lambda$  4315 Å или С<sub>2</sub> 5165 Å, которые легко появляются в любом типе разряда при наличии небольших примесей углеводородов \*). Относительная чувствительность анализа  $10^{-4} - 10^{-5} \%$ . Однако при наличии углеводородов в количестве большем 0,01 % анализ практически невозможен. Спектр излучения смеси состоит лишь из полос С<sub>2</sub> и СН, интенсивность которых не изменяется с ростом концентрации примеси. Если в инертных газах присутствует еще и водород, определение углеводородов становится не однозначным, так как интенсивность полос С<sub>2</sub> и СН в смеси усиливается с увеличением концентрации примеси водорода. Практически

---

\*) Определение углеводородов затруднено присутствием паров замазки, которые, разлагаясь в разряде, дают интенсивные полосы СН.

с большой погрешностью возможно лишь указать границу примесей углеводородов.

В настоящем разделе мы коснулись только вопроса определения в инертных газах каждой из активных примесей в отдельности. Практически такие задачи анализа встречаются редко. Чаще приходится определять несколько примесей одновременно.

Методики одновременного определения нескольких активных примесей изложены в § 18, 25, 26 \*).

**II. Анализ смесей инертных газов.** В качестве примеров анализа двухкомпонентных смесей инертных газов мы остановимся на смесях, определение состава которых необходимо в процессе производства этих газов.

Так, известно, что спектрально чистый гелий всегда содержит небольшие примеси неона, которые обычными методами уже нельзя удалить и, наоборот, неон содержит примеси гелия. Очень трудно получить отдельно чистые криптон и ксенон. Криптон-ксеноновая смесь также всегда содержит небольшие примеси аргона.

*Определение неона в гелии.* Количественный спектральный анализ смеси гелий — неон может быть осуществлен в интервале концентраций от 0,001 до 99,9% неона в гелии. Средне-квадратичная ошибка отдельного определения, в зависимости от концентрации, колеблется от 3,5 до 7,5%. На рис. 71, а и б изображены градуировочные кривые для анализа малых концентраций неона в гелии (от 0,002 до 0,01%). Условия съемки: высокочастотный разряд в капилляре диаметром 8 мм при давлении  $p = 10$  мм рт. ст., силе тока  $i = 200$  ма. В качестве аналитической пары была выбрана пара  $\text{Ne } \lambda 6402 \text{ \AA} - \text{Ne } \lambda 6678 \text{ \AA}$ . На рис. 71, в приведены градуировочные кривые, построенные по разным аналитическим парам для интервала концентраций от 18 до 75% неона в гелии. Как видно из градуировочной кривой на рис. 71, в, изменение электронной температуры с изменением состава смеси ведет к тому, что и в спектре одного из компонентов меняется отношение интенсивностей

---

\*) Содержание примесей в спектрально чистых инертных газах, выпускаемых промышленностью (данные на 1961 г.), приведены в приложении V.

разных линий: интенсивность линии  $\text{Ne } \lambda 5852 \text{ \AA}$  приблизительно равна интенсивности линии  $\text{Ne } \lambda 5038 \text{ \AA}$  при концентрации 18% неона в гелии, а при концентрации 75% неона в гелии она становится значительно интенсивнее

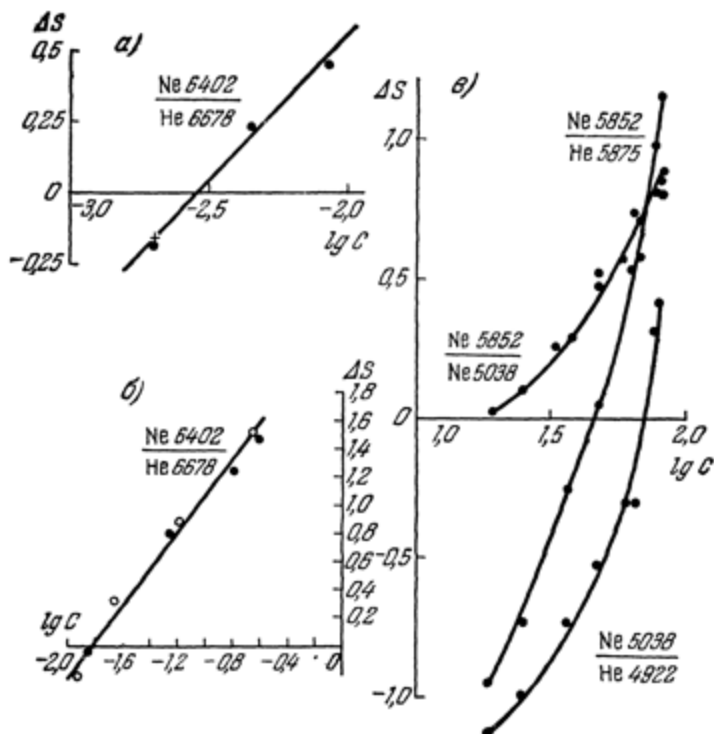


Рис. 71. Градуировочные кривые для определения концентрации неона в смеси неон — гелий.

линии  $\text{Ne } \lambda 5038 \text{ \AA}$ . Это делает возможным анализ смеси по градуировочным кривым, которые построены по относительной интенсивности линий одного и того же элемента, по-разному реагирующих на изменение условий разряда. Особенно резко меняется отношение интенсивности дуговых и искровых линий одного и того же элемента.

Относительная чувствительность количественного спектрального анализа смеси гелий — неон меньше, чем гелий — азот. Это объясняется тем, что при повышении общего давления в разрядной трубке до 600 мм рт. ст. характер спектра гелия резко меняется: наряду с атомными линиями, начиная с давлений 100 мм рт. ст., появляются очень интенсивные полосы  $\text{He}_2$  (6399, 6310, 5862, 4649, 4626 Å), отнесенные в красную область спектра. Полоса  $\text{He}_2$   $\lambda$  6399 Å накладывается на чувствительную линию  $\text{Ne}$   $\lambda$  6402 Å; поэтому при анализе неона в гелии давление в разрядной трубке не должно быть больше 100 мм рт. ст. Чувствительность определения неона при этом равна  $10^{-3}\%$ .

Анализ неона в гелии легко осуществить по упрощенной методике, используя для выделения излучения неона монохроматические фильтры с широкой полосой пропускания 200 Å с  $\lambda_m$  6400 Å [419].

Чувствительность определения гелия в неоне не превышает 0,1%. Аналитическая линия гелия 5876 Å очень близко расположена к линии неона 5882 Å; поэтому упрощенный метод анализа с применением фильтров не позволяет получить высокую чувствительность анализа. Об определении неона в гелии непосредственно в газоразрядных приборах см. § 27.

*Определение ксенона в криптоне.* Определение небольших примесей ксенона в криптоне не представляет особых трудностей. При возбуждении смеси в положительном столбе высокочастотного разряда в трубках диаметром 1—5 мм при давлении 5—10 мм рт. ст. чувствительность определения порядка  $10^{-2}$ — $10^{-3}\%$ .

Значительно сложнее анализировать небольшие примеси криптона в ксеноне. Даже при использовании высокочастотного разряда в капилляре диаметром 0,5 мм при давлении 0,4—0,5 мм рт. ст. чувствительность определения криптона не превышает десятых долей процента. Анализ проводится по аналитическим парам  $\text{Kr}$  5871 Å —  $\text{Xe}$  5875 Å,  $\text{Kr}$  5871 Å —  $\text{Xe}$  5976 Å,  $\text{Kr}$  5571 Å —  $\text{Xe}$  5419 Å и др. Градуировочные графики для определения криптона в ксеноне приведены на рис. 72.

Для анализа криптона в ксеноне можно использовать приэлектродные области разряда или свечение внутри

внешнего электрода (аналог полого катода в высокочастотном разряде). При этом в качестве аналитических пар могут быть выбраны как дуговые, так и искровые линии криптона и ксенона в области 4000—4800 Å (см. приложение VI, спектр V).

*Определение аргона в криптон-ксеноновой смеси.*  
Анализ примесей аргона в криптон-ксеноновой смеси,

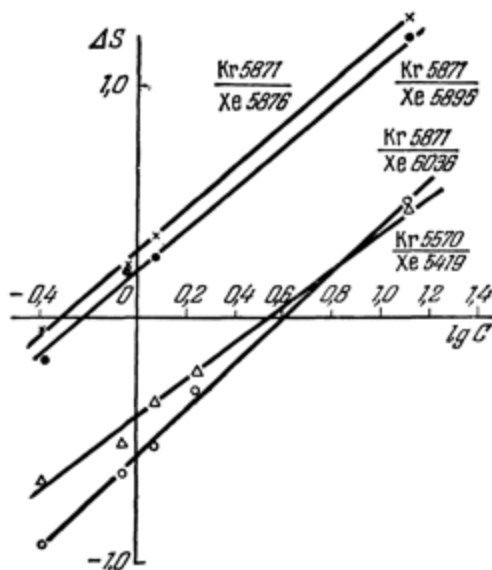


Рис. 72. Градуировочные кривые для определения криптона в ксеноне.

так же как и криптона в ксеноне, является примером определения примеси трудновозбудимого компонента в легковозбудимой основе. Потенциалы возбуждения линий Kr и Xe мало отличаются друг от друга, потенциалы возбуждения линий аргона значительно выше, чем у криптона и ксенона. Кроме того, трудность определения аргона в криптон-ксеноновой смеси заключается еще и в том, что чувствительные линии аргона, возникающие при переходах на метастабильные уровни  $^3P_2$  и  $^3P_0$  расположены в инфракрасной области спектра. Тем не менее, применение высокочастотного разряда в капилляре

диаметром 0,5 мм при давлении 0,3—0,5 мм рт. ст. позволило определить десятые доли процента аргона. Аналитические пары линий: Ag 6965 Å — Kr 6905 Å, Ag 7067 — Kr 6905 Å. Градуировочные кривые в области концентрации 0,3—0,1% имеют наклон близкий к единице, в области концентраций 1—20% — больше двух\*). Ошибка единичного анализа не превышает 10%.

**III. Анализ примесей инертных газов в молекулярных газах.** *Определение аргона в азоте.* Впервые попытка анализа смеси азота с аргонном была предпринята С. Э. Фришем и В. А. Коноваловым [366] в трубке с полым катодом (см. рис. 25, б).

Как уже отмечалось выше (§ 4), в трубке с полым катодом в некотором интервале давлений все свечение концентрируется внутри катода. Внутри полого катода одновременно возбуждаются полосы молекулярного спектра азота и искровые линии аргона. Сравнивались линии AgII  $\lambda$ 4765 Å и AgII  $\lambda$ 4736 Å с линией ротационной структуры полосы азота  $\lambda$ 4709 Å. Специальные опыты показали, что отношение интенсивности полосы азота к интенсивности этих линий аргона практически не зависит ни от силы тока, ни от давления. На рис. 73 приведена градуировочная кривая в диапазоне концентраций от 2 до 96% аргона в азоте. Условия съемки следующие:  $p = 0,65$  мм рт. ст.,  $i = 65$  ма. Чувствительность определения для малых концентраций одного из компонентов смеси очень высокая. В промежуточной области кривая идет довольно полого. В полном катоде можно количественно определить десятую долю процента аргона в азоте.

Анализ малых примесей аргона в азоте можно также проводить при возбуждении смеси газов в высокочастотном разряде. При этом для достижения высокой чувствительности анализа в положительном столбе высокочастотного разряда необходимо использовать узкие капилляры (0,4 мм) и малые давления (0,2 мм рт. ст.). В узком капилляре молекула азота диссоциирует на ато-

---

\*) Высокий наклон, по видимому, связан с тем, что интенсивность линий основы также изменяется с изменением концентрации примесей.

мы, возбуждается линейчатый спектр. Градуировочная кривая для интервала концентраций от 0,2 до 1,5% аргона в азоте представлена на рис. 74. Средне-квадратичная ошибка отдельного определения составляет 6%. При низких давлениях интенсивность свечения трубки резко уменьшается; поэтому для увеличения интенсивности света, падающего на щель спектрографа, трубка ставилась не параллельно щели спектрографа, а перпендику-

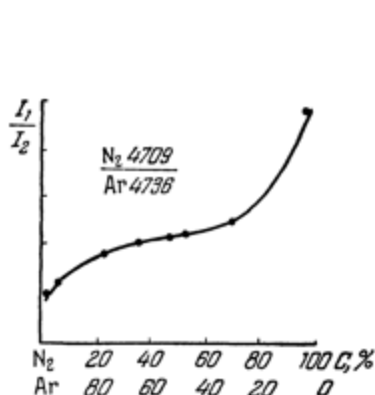


Рис. 73. Градуировочная кривая для анализа смеси аргон — азот.

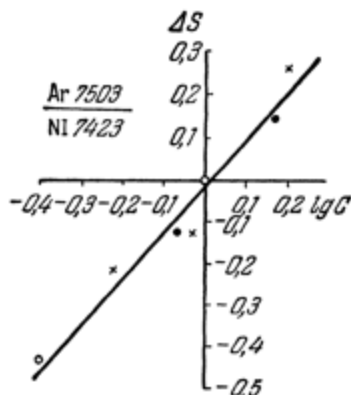


Рис. 74. Градуировочная кривая для определения концентраций 0,2—1,5% аргона в смеси аргон — азот.

лярно (в торец). Трубка заканчивалась плоским кварцевым окошком, на щель проектировалось сильно увеличенное изображение капилляра. Экспозиции при этом удалось сократить в 3—4 раза.

В высокочастотном разряде [367] можно наблюдать свечение, близкое по своему характеру к свечению в полом катоде. С целью наблюдения этого свечения была изготовлена трубка, изображенная на рис. 25, а. Диаметр трубки 12 мм. Съёмки спектров проводились от средней и нижней частей (по направлению стрелки). При фотографировании нижней части в спектрограф попадал свет от части трубки, окруженной внешним электродом. Спектры от средней и нижней частей трубки сильно отличались друг от друга: спектр средней части не

отличался от спектра обычного положительного столба, свечение в нижней части трубки сходно по своему спектру со свечением в полном катоде. Так, в случае азота в средней части преобладал молекулярный спектр, а в нижней — атомарный. Высокочастотный «полый катод» можно использовать для определения малых примесей трудновозбудимого компонента в легковозбудимом. На рис. 75 представлена градуировочная кривая для определения малых концентраций аргона в азоте. Кривая получена при следующих условиях:  $p = 6 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.,

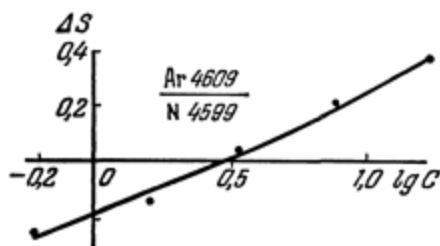


Рис. 75. Градуировочная кривая для определения малых концентраций аргона в смеси аргон — азот.

$i = 300$  ма. Диаметр «полого катода» 12 мм. Наклон этой градуировочной кривой очень мал, однако работа в широкой трубке представляет известные удобства.

Анализу аргона в воздухе посвящены работы [361, 366, 382, 415]; результаты, полученные в этих исследованиях, изложены в § 25.

**Определение криптона в кислороде.** Для решения этой задачи может быть также использован высокочастотный разряд. При разработке методики анализа криптона в кислороде мы обратили внимание на то, что на первых снимках после впуска смеси в разрядную трубку линии криптона гораздо интенсивнее, чем на всех последующих. Так, например, разность почернений  $\Delta S$  для аналитической пары  $\text{Kgl}5870 \text{ \AA} - \text{OIl}5437 \text{ \AA}$  при 1,5% криптона в кислороде на трех последующих снимках имела значения: 0,28; 0,11; 0,12 и при 2,3% криптона в кислороде: 0,55; 0,34; 0,32. Второй и третий снимок дают очень хорошую воспроизводимость результатов, а



первый — сильно отличающиеся значения. Поэтому съемку следует начинать через некоторое время после впуска смеси в разрядную трубку. В данном случае перед съемкой разряд должен гореть не менее 5 мин. Аналогичный эффект наблюдается при определении малых концентраций азота в аргоне.

Градуировочная кривая для определения малых примесей криптона в кислороде приведена на рис. 76. Условия съемки:  $p = 0,60$  мм рт. ст.,  $i = 350$  ма, диаметр капилляра 0,5 мм. Анализ проводится по линии атомарного кислорода, так как спектр испускания нейтральной молекулы кислорода получить очень трудно.

**Определение гелия в водороде.** Чувствительность определения гелия в водороде при возбуждении спектра смеси в высокочастотном разряде в капилляре диаметром 0,5 мм при давлении 1 мм рт. ст. не превышает 0,1%. В спектре смеси наряду с атомарными линиями водорода и гелия присутствует очень интенсивный спектр молекулы  $H_2$ . В качестве аналитических линий может быть использована пара  $He\lambda 4471 \text{ \AA} - H\gamma\lambda 4340 \text{ \AA}$ . Градуировочный график в области малых концентраций имеет малый наклон. Средняя ошибка анализа достигает 8%.

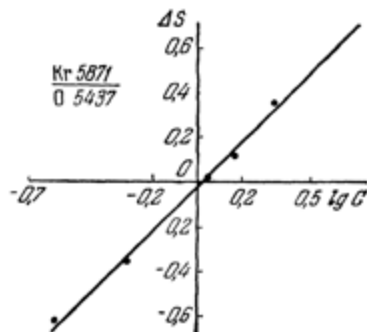


Рис. 76. Градуировочная кривая для определения концентрации криптона в смеси криптон — кислород

**IV. Анализ смеси двух молекулярных газов.** Эмиссионные спектры смеси молекулярных газов, возникающие при использовании обычных источников света, как правило, совершенно не отражают первоначальный состав исследуемой смеси. Под действием электрического разряда большинство молекул диссоциирует на атомы или свободные радикалы, в результате этого даже в чистом молекулярном газе фактически присутствуют два компонента. В излучаемом спектре можно обнаружить как

линии, принадлежащие атомам, так и молекулярные полосы, принадлежащие возбужденной молекуле или свободному радикалу

В смеси газов под действием электрического разряда могут образовываться новые соединения, спектр которых также может наблюдаться [367 425] Все это чрезвычайно затрудняет проведение количественного анализа смесей молекулярных газов по эмиссионным спектрам Так,

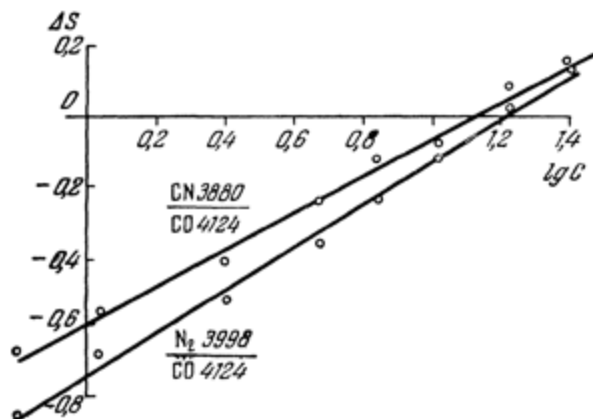


Рис. 77 Градуировочная кривая для определения концентрации азота в смеси азот — углекислый газ

нельзя отличить друг от друга CO и CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>, разделить углеводородные газы и т. п. Тем не менее, если отказаться от анализа свободных радикалов, могущих присутствовать в самой смеси, то по эмиссионным спектрам можно проанализировать ряд смесей молекулярных газов с достаточно высокой чувствительностью и точностью.

**Определение азота в углекислом газе** Для примера рассмотрим анализ смеси азота и углекислого газа. В спектре этой смеси в высокочастотном разряде наблюдаются полосы N<sub>2</sub>, CO, CN молекулы CO возникают вследствие диссоциации молекул CO, полосы CN образуются при взаимодействии CO и N. Через несколько минут после включения разряда устанавливается равно-

весие, и количество азота в углекислом газе можно анализировать как по полосам азота, так и по полосам циана. Градуировочные кривые строят по относительной интенсивности кантов молекулярных полос. При этом необходимо строго соблюдать постоянство ширины щели спектрографа, так как от ширины щели зависит интенсивность в области канта полосы, поскольку регистрация проводится по слившейся группе линий ротационной структуры полосы \*). Градуировочные кривые для интервала концентраций от 0,5 до 25% приведены на рис. 77. Условия съемки  $p = 3,5$  мм рт. ст. \*\*),  $i = 350$  ма,  $d = 5$  мм, экспозиция 2—5 мин [367]. Другим примером анализа смеси молекулярных газов может служить анализ обычного приземного воздуха (см. § 25).

## § 24. Количественный анализ многокомпонентных смесей

При анализе многокомпонентных смесей неизбежно встает вопрос о влиянии газов, присутствующих в смеси помимо анализируемого и основного компонента. Влияние третьего компонента особенно сильно проявляется в том случае, когда примеси имеют более низкие критические потенциалы, чем основной компонент смеси. Подобного рода влияние имеет место при анализах сплавов, а также руд и минералов и неоднократно отмечалось различными исследователями. При спектральном анализе газов роль третьего компонента, как правило, сказывается сильнее, чем при анализе сплавов и минералов при использовании в качестве источника искры или дуги. Для газовых смесей это может быть обусловлено: 1) изменением условий разряда (понижением электронной температуры) при прибавлении элементов с низкими потенциалами ионизации, 2) химическими реакциями в разряде и 3) ударами второго рода.

---

\*) Поэтому при достаточной для фотометрирования интенсивности линий ротационной структуры полосы лучше пользоваться не кантом полосы, а одним из компонентов ротационной структуры.

\*\*) Выбор давления в данном случае обусловлен случайными обстоятельствами. Большая чувствительность анализа была бы достигнута при более высоких давлениях.

Существует несколько методов проведения анализа многокомпонентных смесей. Один из возможных методов анализа трехкомпонентной смеси применим лишь в том случае, когда на интенсивность спектральных линий влияет прибавление только одного из компонентов [371]. Разберем этот метод в применении к конкретному случаю. Основным компонентом смеси является гелий; неон и аргон присутствуют как примеси в концентрациях от 0,8 до 7%. Прибавление неона заметно не меняет отношения интенсивностей линий аргона и гелия, а прибавление аргона вызывает изменение отношения интенсивностей линий гелия и неона. Это объясняется тем, что критические потенциалы гелия и неона отличаются друг от друга значительно меньше, чем критические потенциалы гелия и аргона. Поэтому прибавление неона к гелию мало изменяет электронную температуру, тем более что она уже резко снижена благодаря наличию в смеси аргона.

При разработке методики анализа строится градуировочная кривая для определения аргона в гелии (см. рис. 78, а). При этом проверяется отсутствие влияния прибавления неона на отношение интенсивностей линий аргон — гелий. Градуировочная кривая построена при следующих условиях съемки в высокочастотном разряде:  $p = 1,4$  мм рт. ст.,  $i = 300$  ма,  $p = 5$  мм рт. ст. Затем при тех же условиях строятся градуировочные кривые для определения концентрации неона в газовой смеси аргон — неон — гелий при разных концентрациях аргона (см. рис. 78, б) [371]. Сначала определяется концентрация аргона по первой градуировочной кривой и тем самым фиксируется, какой кривой из второй серии градуировочных кривых можно воспользоваться для определения концентрации неона.

Метод построения семейства кривых был применен также при анализе аргона в воздухе с изменяющейся концентрацией аргона и кислорода [382] (см. § 25). Анализ этой смеси был возможен, так как изменение концентрации аргона не влияло на определение кислорода, а изменение концентрации кислорода вызывало параллельный сдвиг градуировочных кривых для смеси аргон — азот.

Влияние третьего компонента не всегда приводит к параллельному сдвигу градуировочных кривых; иногда происходит одновременно и изменение наклона. Этот факт был замечен Е. И. Красновой и Е. Я. Шрейдер при разработке методики анализа малых примесей кислорода и азота в водороде. Разряд возбуждался в капилляре диаметром 5 мм при давлении 1 мм рт. ст. от высокочас-

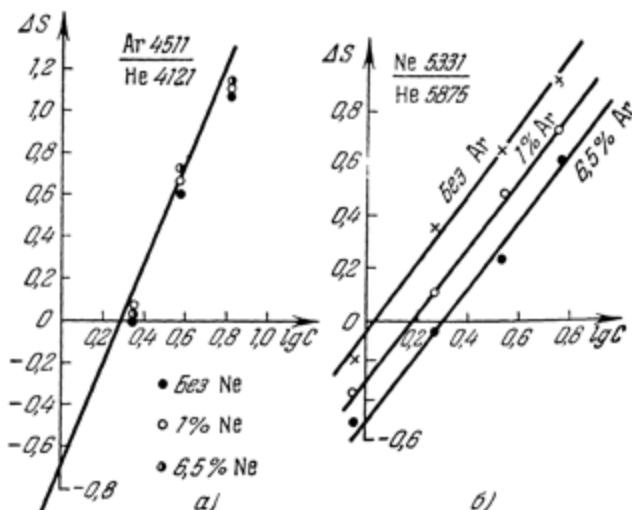


Рис. 78. Градуировочные кривые для определения концентраций аргона (а) и неона (б) в смеси аргон — неон — гелий.

тотного генератора ВГ-2. Прибавление кислорода (см. рис. 79, а) не вызывает сдвига градуировочной кривой для анализа азота в водороде. Прибавление же азота вызывает не только сдвиг градуировочных кривых (как в предыдущем случае), но и изменение их наклона (см. рис. 79, б). Как уже упоминалось, указанный способ анализа трехкомпонентных смесей имеет ограниченную применимость. В тех случаях, когда наблюдается одновременное взаимное влияние обеих примесей в смеси, рекомендуется выбирать в качестве элемента сравнения другой газ, интенсивность линий которого не меняется с изменением концентраций примесей.

Этот прием был использован Дуфендаком и Уолфом [381], которые разработали методику анализа смеси азота, окиси углерода, водорода и кислорода. Разрядная трубка имела кварцевый капилляр диаметром в 3 мм и внутренние электроды из никеля. Сила тока в разряд-

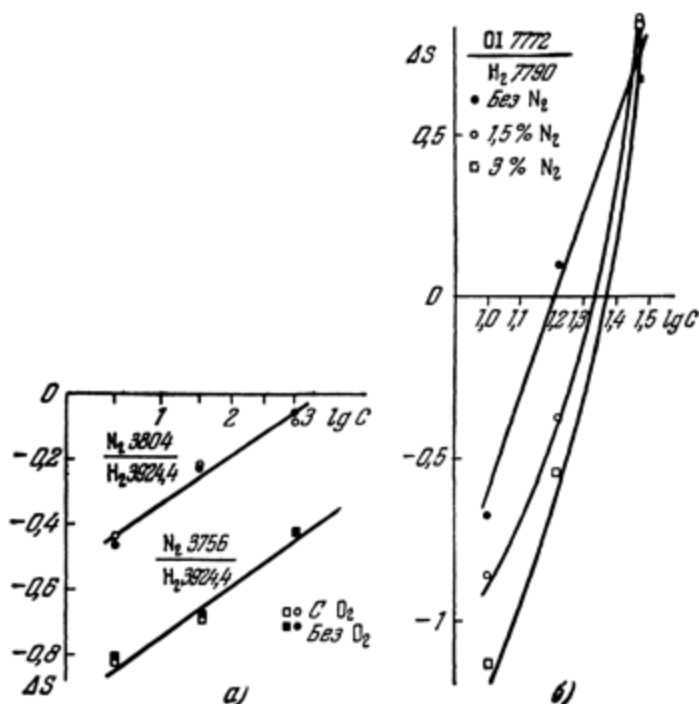


Рис. 79. Градуировочные кривые для определения концентраций азота (а) и кислорода (б) в смеси кислород — азот — водород.

ной трубке составляла 25 ма. Для уменьшения поглощения газа в процессе разряда в разрядную трубку вводился гелий в значительных количествах; давление его менялось в различных опытах от 2 до 8 мм рт. ст. Выбор гелия обусловлен тем, что он в меньшей степени поглощается электродами и стенками разрядной трубки. Кроме того, потенциал ионизации гелия выше, чем для

других газов; поэтому прибавление гелия не уменьшает скорости электронов. В качестве внутреннего стандарта использовать гелий оказалось невозможным, так как интенсивность его линий с прибавлением примесей резко меняется, поэтому в качестве внутреннего стандарта были взяты линии аргона. Аргон вводился в разрядную трубку при давлениях от 0,01 до 0,07 мм рт. ст. Предварительно проверялось отсутствие изменений в интенсивности линий аргона от прибавления примесей. В хорошо откачанную разрядную трубку вводилась смесь аргона и гелия через ловушку с жидким воздухом. Чистота смеси исследовалась при фотографировании разряда. На первых снимках имелись линии примесей, но на последующих по мере горения разрядной трубки они исчезали.

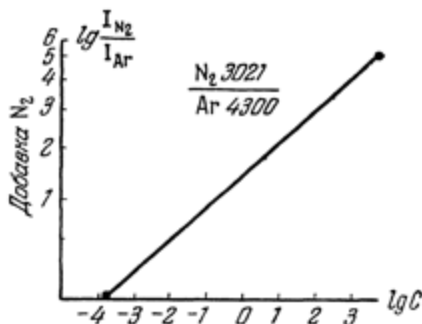


Рис. 80. Градуировочная кривая для определения малых концентраций азота в гелии.

Для построения аналитических кривых в разрядную трубку вводились определенные количества водорода (от 0,0001 до 0,0075 мм рт. ст.), азота (от 0,004 до 0,25 мм рт. ст.), кислорода (от 0,002 до 0,12 мм рт. ст.) и окиси углерода (от 0,001 до 0,10 мм рт. ст.). Градуировочная кривая для определения малых примесей азота в гелии представлена на рис. 80. Аналогичные кривые были получены для анализа водорода, кислорода и окиси углерода в гелии.

Для определения состава неизвестной смеси в разрядную трубку со смесью гелия и аргона (того же состава, что и при построении градуировочной кривой) вводилось точно отмеренное количество неизвестной смеси, после чего фотографировался спектр. Если в спектре смеси гелия с аргоном не появлялись линии примесей или их интенсивность была мала, в трубку вводилась дополнительно еще одна порция смеси и спектр снова

фотографировался. Эта операция повторялась до тех пор, пока по градуировочным кривым не были определены все примеси. Зная концентрацию примесей в гелии по соотношению давлений гелия и неизвестной смеси, можно было найти состав анализируемой смеси.

Отсутствие взаимного влияния компонентов смеси при условии разбавления анализируемой смеси гелием было замечено также при анализе малых порций воздуха [419].

Очевидно, если основным компонентом смеси является инертный газ с большим потенциалом возбуждения, а примеси с меньшими потенциалами возбуждения присутствуют в незначительных соизмеримых количествах, то можно пренебречь в пределах ошибок измерений взаимным влиянием компонентов смеси. Анализ многокомпонентной смеси сводится к одновременному анализу нескольких двухкомпонентных смесей. Правильность такого предположения подтверждается работой О. П. Бочковой и Н. В. Чернышевой [384] по определению малых содержаний азота и водорода в гелии. Смесь возбуждалась высокочастотным разрядом в капилляре диаметром 1—1,5 мм. Исследовался интервал концентраций  $10^{-3}$ — $10^{-10}\%$  водорода и азота в гелии. Водород определялся по аналитической паре  $\text{H}_\beta \lambda 4861 \text{ \AA}$  —  $\text{HeI} \lambda 5047 \text{ \AA}$ , азот по  $\text{N}_2^+ \lambda 4278 \text{ \AA}$  —  $\text{HeI} \lambda 5047 \text{ \AA}$ . Интенсивности линий измерялись последовательно с помощью ФЭУ-17, помещаемого за выходной щелью спектрографа ИСП-51. Питание ФЭУ осуществлялось от стабилизированного выпрямителя ВС-9. Фототок регистрировался стрелочным микроамперметром. Анализ велся по методу 3-х эталонов. При составлении эталонов использовался спектрально чистый гелий, остаточное содержание азота и водорода в котором определялось по методу добавок.

При построении градуировочной кривой по оси ординат откладывалась относительная интенсивность линий водород — гелий и азот — гелий, пропорциональная отношению соответствующих фототоков, а по оси абсцисс — концентрация примеси. Для каждого десятикратного интервала концентраций примеси при соответствующем давлении мог быть построен прямолинейный градуировоч-



ный график. В результате исследований было установлено, что если азота в смеси содержится не более  $2 \cdot 10^{-2}\%$ , то его присутствие вообще не влияет на результат анализа  $\text{H}_2$  в  $\text{He}$ . Если азот находится в смеси в количестве, не превышающем нескольких десятых процента, то ошибка в определении сотых долей процента водорода в гелии, вызванная присутствием азота, будет того же порядка, что и ошибка метода ( $\sim 10\%$ ). Ошибка в определении тысячных долей процента водорода составляет уже 40—50%.

Предельная чувствительность определения водорода в гелии составляет  $10^{-3}\%$  (при давлении 20 мм рт. ст.). Однако этот предел определяется не ограниченными возможностями спектрального анализа как метода, а степенью чистоты установки по водороду. Выделение водорода и паров воды стенками разрядной трубки в процессе разряда снижает чувствительность анализа на малые примеси водорода и ухудшает точность.

В работе [384] также было проведено исследование влияния водорода на определение азота в тройной смеси гелий — азот — водород. Оказалось, что добавление водорода к смеси гелий — азот в количестве 0,1% не влияет на обнаружение сотых и десятых долей процента азота в гелии. Для интервала концентраций  $10^{-2}$ — $10^{-3}\%$  азота водород в количестве  $10^{-2}\%$  не влияет на обнаружение тысячных долей процента азота. Предельная чувствительность определения азота  $10^{-4}\%$ . Количество малых примесей азота и водорода в гелии практически не отличается больше, чем на порядок, поэтому анализ данной смеси можно вести одновременно на оба компонента. В промышленных условиях анализ удобнее вести в струе газа. При этом использовались установка для потока, подобная изображенной на рис. 19, и спектрограф ИСП-51 с фотоприставкой ФЭП-1. Время проведения анализа на оба компонента не превышает 5 мин.

В некоторых случаях устранения влияния третьих компонентов можно добиться искусственным путем, как это показано при анализе смесей  $\text{He—Ne—Ar—Kr}$  и  $\text{He—Ne—Kr—Xe}$  в работе [383]. Был использован хорошо известный в спектральном анализе прием стабилизации

условий возбуждения за счет введения известных количеств компонента, имеющего потенциал возбуждения ниже, чем у всех определяемых примесей. Этот прием может быть полезным в ряде случаев, но обладает тем недостатком, что снижает чувствительность анализа.

В настоящее время имеется достаточное количество примеров успешного разрешения проблемы анализа многокомпонентных смесей газов. Часть из них мы привели в настоящем параграфе, часть изложена в § 25, 26.

## § 25. Исследования состава атмосферного воздуха

Количественный спектральный анализ состава воздуха представляет собой весьма трудную задачу, так как воздух является многокомпонентной смесью газов. Как известно, воздух состоит из азота, кислорода (основные компоненты смеси), примесей водорода, углекислоты, паров воды и, наконец, примесей инертных газов (в сумме порядка 1%). Из инертных газов больше всего в воздухе аргона (около 0,95%).

Обычно при определении состава приземного воздуха используют химические и физико-химические методы анализа, которые позволяют довольно точно определить содержание активных составляющих воздуха ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ). Определение инертных газов нельзя провести химическими методами. Методы анализа инертных газов, связанные с фракционной разгонкой и последующими измерениями объемов газа, позволяют определить состав смеси с достаточной точностью лишь при наличии сравнительно больших количеств анализируемого газа [1]. Химические и физико-химические методы анализа оказываются вовсе непригодными для анализа состава воздуха верхних слоев атмосферы, когда порции газа, предоставляемые для анализа, ничтожно малы. Единственными в таких неблагоприятных случаях остаются спектральный и масс-спектральный методы анализа.

Остановимся на результатах анализа состава приземного воздуха и воздуха верхних слоев атмосферы спектральными методами. Вопросы, связанные с масс-спект-

ральными исследованиями, выходят за пределы настоящей книги.

**Анализ приземного воздуха.** *Определение водорода и паров воды (влажности) в воздухе.* Водород и пары воды в воздухе определяются по интенсивности линий бальмеровской серии атомарного водорода. Линии атомарного водорода возникают в разряде и когда в воздухе присутствует чистый атомарный или молекулярный водород, и когда присутствуют пары воды. Если произвести предварительное вымораживание паров воды, то можно определить, какая доля свечения обусловлена водородом воздуха.

Как отмечается в ряде исследований [370, 403], чувствительность определения водорода непосредственно в воздухе очень низкая ( $\sim 1\%$ ) и может быть увеличена на порядок при добавлении к воздуху гелия в количествах, равных 10—50% [426] от общего давления смеси.

Методу спектроскопического определения небольших количеств водяного пара в воздухе в ограниченных объемах при пониженном и нормальном давлениях посвящена работа К. С. Гаргера [427]. В качестве источника возбуждения спектра использовался тлеющий разряд в универсальной трубке Фриша [373], возбуждаемый от индуктора, дающего напряжение 10—30 кВ с активизатором дуги Свентицкого [315]. Гаргер указывает также на возможность применения конденсированного разряда. Разрядная трубка наполнялась смесью воздуха с водяным паром. Упругость паров воды определялась по температуре отростка с дистиллированной водой, помещенного в дюаровский сосуд с охлаждающей смесью. Примесь паров воды  $10^{-3}$  обнаруживается по линии  $H_{\alpha}$ ; увеличение влажности до 0,01%—0,2% приводит к появлению в спектре воздуха линий  $H_{\beta}$  и  $H_{\gamma}$ , а также полосы ОНλ3064 Å. При увеличении влажности до 3,5% появляется также линия кислорода ОIλ6158 Å, при этом интенсивность полос азота уменьшается. Автором разработана методика проведения анализа примеси водяного пара к воздуху при пониженном и нормальном давлении. Пределы надежных измерений 0,02—2% с погрешностью 4—10%.

*Определение углекислоты и окиси углерода.* Углекислота и окись углерода в воздухе спектроскопически определяются по полосам CO, так как в разряде происходит разложение углекислоты на окись углерода и кислород. Это приводит к тому, что спектроскопически нельзя отличить CO и CO<sub>2</sub>. Если необходимо вести раздельно анализ на оба компонента, то метод спектрального анализа следует комбинировать с химическим поглощением одного из компонентов. Иногда бывает достаточно простого вымораживания, так как CO практически не вымораживается.

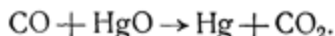
Чувствительность определения углекислоты и окиси углерода в воздухе при возбуждении высокочастотным разрядом порядка 1%; анализ ведется по аналитическим парам COλ4835 Å — N<sub>2</sub>λ4709 Å и COλ5198 Å — N<sub>2</sub><sup>+</sup>λ5228 Å в капилляре диаметром 0,5 мм при давлении 1—2 мм рт. ст. Ошибка определения порядка 5%. Градуировочные графики в интервале концентраций 1—30% прямолинейны.

Винен и Ван-Тиггелен [425] проводили анализ углекислоты в воздухе с изменяющейся концентрацией кислорода. Источником возбуждения служил высокочастотный генератор с длиной волны 11 м. Разряд возбуждался в стеклянной гейслеровской трубке диаметром 5 мм при давлении смеси 2,5 мм рт. ст. Перед анализом разрядные трубки, заполненные смесью, отпаивались от установки. В результате исследований было замечено, что поглощение азота стенками разрядной трубки происходит сильнее, чем поглощение углекислого газа. Для лучшей воспроизводимости результатов анализа спектры снимались в первые 2—5 мин после включения разряда. Изменение давления в разрядной трубке от 2 до 3,1 мм рт. ст. не влияло на относительную интенсивность полос N<sub>2</sub>λ3159,3 Å и COλ3127 Å. Изменение концентрации кислорода в смеси также не влияло на относительную интенсивность полос N<sub>2</sub> и CO до тех пор, пока содержание кислорода не превышало 20%.

Разработанная авторами методика позволяет определять азот в интервале концентраций 3,5—37,5%, углекислый газ — в интервале 46—95%. Средняя ошибка

метода при определении азота составляет 3%, углекислого газа — 1%. Указанная авторами точность анализа при определении углекислого газа вызывает сомнения, так как при отпайке трубок из стекла выделяются большие количества углекислого газа, которые должны загрязнять пробу. Эти загрязнения вряд ли могут быть контролируемы.

Чрезвычайно высокой чувствительности определения окиси углерода в воздухе удается добиться применением метода, изложенного в работе [428]. Метод основан на освобождении Hg в результате реакции:



Количество освободившейся ртути, измеряемое по поглощению резонансной линии ртути  $\lambda 2537 \text{ \AA}$ , позволяет определять количество CO. Чувствительность метода  $10^{-6}\%$ .

*Определение кислорода.* Кислород в воздухе легко определяется в интервале концентраций 5—50% по аналитической паре линий  $\text{OI} \lambda 7772 \text{ \AA}$  —  $\text{NI} \lambda 7468 \text{ \AA}$ . Смесь возбуждается высокочастотным разрядом (6 Мгц) в капилляре диаметром около 1 мм при давлении несколько мм рт. ст. Уменьшение давления газа в разрядной трубке приводит к повышению чувствительности анализа. Присутствие в воздухе водорода, паров воды и углекислоты сказывается на результатах определения кислорода. Вода и углекислота, разлагаясь в разряде, дают дополнительные количества кислорода. Было установлено, что присутствие углекислоты в количествах меньших 1% не влияет на результат определения кислорода. При наличии углекислоты в больших количествах анализ на кислород следует производить с учетом влияния третьего компонента, приводящего к сдвигу градуировочных графиков.

Азот и кислород в процессе разряда сильно сорбируются стенками разрядной трубки. Поэтому относительная интенсивность линий кислорода и азота не остается неизменной во время свечения. Для достижения хорошей воспроизводимости результатов анализа следует фиксировать это отношение в определенный момент времени от начала разряда с увеличением концентрации

кислорода интенсивность излучения молекулярных полос азота, а также и линий атомарного азота резко падает. Поэтому градуировочные графики имеют наклон всегда значительно больший единицы.

Изменение интенсивности полос азота с изменением концентрации кислорода может быть использовано при создании методов контроля быстроменяющихся количеств  $O_2$  в воздухе.

Применение фотоэлектрической регистрации излучения азота, выделенного довольно широким фильтром в области 3900—4200 Å, дает возможность создать очень простой и компактный прибор.

Об определении содержания озона в атмосферном воздухе см. гл. VI.

**Анализ содержания инертных газов в воздухе.** *Определение аргона.* Аргон в воздухе содержится в сравнительно больших количествах (до 1%). Поэтому естественная концентрация аргона в воздухе легко обнаруживается при использовании различных типов разряда: полого катода [366], высокочастотного полого катода [367], импульсного разряда [271], положительного столба высокочастотного разряда [362, 382], высоковольтной искры при давлении, близком к атмосферному [415]. Наименьшая концентрация аргона, которая может быть обнаружена в воздухе без обогащения при возбуждении в высокочастотном разряде, составляет 0,1%.

На результаты определения аргона в воздухе влияет изменение концентрации кислорода. Как показано в работе [382], влиянием изменения концентрации кислорода от 0 до 10% можно пренебречь. При дальнейшем увеличении концентрации кислорода происходит параллельный сдвиг градуировочных графиков для смеси аргон—азот (см. § 23). Исследования проводились в высокочастотном разряде в разрядной трубке с диаметром капилляра 0,5 мм при давлении несколько мм рт. ст.; точность определения по аналитической паре  $Ar\lambda 7504 \text{ Å} — Ni\lambda 7468 \text{ Å}$  порядка 5%.

Быстрый (весь анализ занимает не более 1 мин) и точный метод определения аргона в воздухе с фотоэлектрической регистрацией излучения разработал Ли [361] (см. рис. 81). Разряд возбуждался в капилляре от

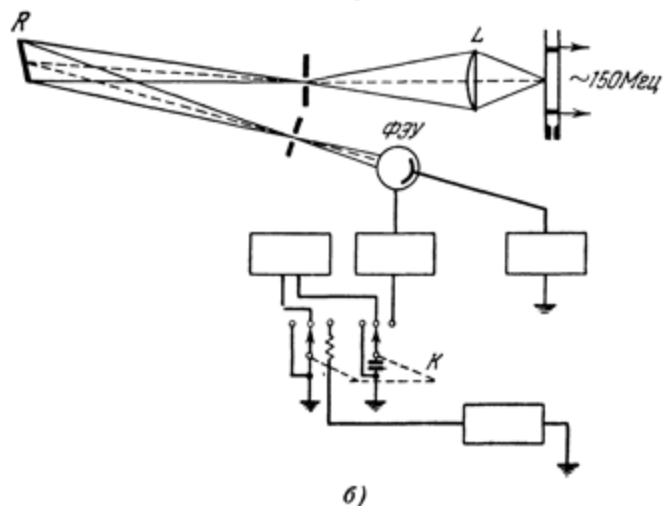
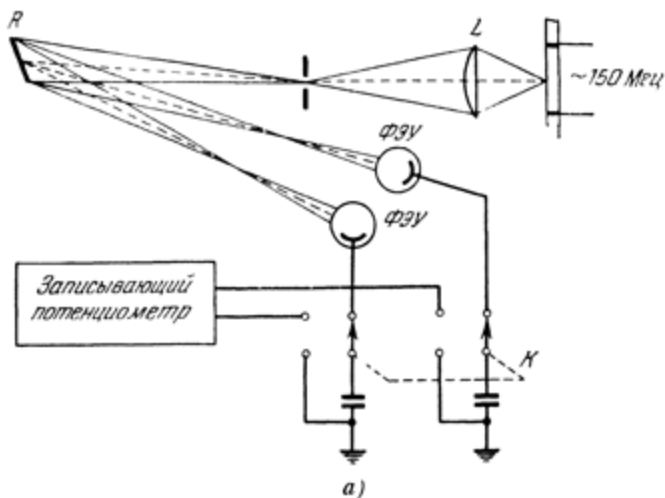


Рис. 81. Схема установки Ли для анализа аргона в воздухе:  $a$  — по относительной интенсивности линий аргона — азот,  $б$  — по абсолютной интенсивности линий аргона.

генератора высокой частоты. Циркуляционная система, аналогичная предложенной Бройда и Мойером (см. § 29), позволяла протягивать воздух непрерывным потоком через разрядную трубку. Капилляр разрядной трубки охлаждался водой. С помощью ФЭУ регистрировалось излучение аргона  $\lambda 4158 \text{ \AA}$  и азота  $\lambda 3998 \text{ \AA}$ . Излучение соответствующих длин волн выделялось монохроматором с дифракционной решеткой. В качестве регистрирующего прибора использовался самописец.

В интервале концентраций аргона 0,9—1,1% аргон с высокой точностью можно определять как по относительной интенсивности линий аргон — азот, так и по абсолютной интенсивности линий аргона. Подробно исследованы причины отклонения отношения двух сигналов (аргон/азот) и выбраны оптимальные условия возбуждения и давление газа в разрядной трубке. При этом достигнута точность  $95 \pm 0,43\%$  \*) по абсолютным интенсивностям линий аргона и  $95 \pm 1,4\%$  по отношению аргон/азот. Следовательно, при абсолютных измерениях точность анализа выше, чем при относительных. Это объясняется тем, что интенсивность линий азота сильно меняется с изменением условий разряда, а интенсивность линии аргона остается постоянной. В этом случае имеет смысл отказаться от относительных измерений. В работе указывается, что увеличения точности анализа можно достичь при переходе к возбуждению смеси генератором с частотой 2450 Мгц. Соотношение концентраций азот — кислород в этих исследованиях было неизменным. Поэтому не рассматривался вопрос об изменении интенсивности линий азота и аргона с изменением концентрации кислорода.

*Определение гелия.* Естественная концентрация гелия в воздухе незначительна, поэтому он не может быть обнаружен спектроскопически даже после удаления всех активных газов и анализа остатка инертных газов. Концентрация гелия в естественной смеси инертных газов порядка  $5 \cdot 10^{-4}\%$ , а чувствительность его определения в аргоне не превышает 0,05—0,1%. Следовательно, спектроскопическое определение естественного содержания

\*) Такая форма записи означает, что 95% измерений имеют ошибку, не превышающую 0,43%.



гелия может быть выполнено лишь после того, как из смеси будет удален аргон. Повышенное содержание гелия в некоторых природных газах из буровых скважин позволяет определять его содержание без очистки от аргона.

Наименьшая концентрация гелия, которая может быть обнаружена в воздухе без очистки его от активных газов в высокочастотном разряде, порядка 0,1%. Возбуждение смеси происходит в капилляре диаметром 0,5 мм и давлении 1—2 мм рт. ст.; аналитическая пара  $\text{He}\lambda 5876 \text{ \AA} - \text{Ne}\lambda 5800 \text{ \AA}$ . В области малых концентраций градуировочный график криволинеен. Изменение наклона обусловлено, с одной стороны, уменьшением относительной чувствительности, и с другой — наличием фона от молекулярных полос азота. Для определения гелия в воздухе можно использовать импульсный разряд [271]. Чувствительность определения гелия в воздухе 0,05% при следующих параметрах разряда: диаметр трубки 15 мм, давление 8 мм рт. ст.,  $V = 3000 \text{ в}$ ,  $C = 12 \text{ мкф}$ . В схеме не было искрового промежутка, поджиг осуществлялся от аппарата Тесла. Спектр фотографировался за несколько импульсов без временной развертки. Выделение определенного промежутка времени в течение самого импульса может значительно увеличить интенсивность линий гелия по отношению к фону и тем самым повысить чувствительность анализа.

Для определения малых концентраций гелия в воздухе В. И. Гладушак и Е. Я. Шрейдер применили разряд внутри импульсного полого катода. На трубку разряжалась батарея конденсаторов емкостью 5 мкф при напряжении 10 кВ. Поджиг осуществлялся с помощью тиратрона, включенного последовательно с разрядной трубкой. Полый катод диаметром 10 мм изготовлялся из алюминия, так как алюминий мало распыляется и разряд происходит главным образом в самом анализируемом газе, а не в парах металла. Давление в разрядной трубке было порядка 0,5 мм рт. ст. Чувствительность анализа порядка 0,02%.

По-видимому, импульсные источники дают более высокую относительную чувствительность при определении гелия в воздухе, чем высокочастотный разряд. Это отча-

сти связано с тем, что последняя линия гелия  $\lambda 5876 \text{ \AA}$  накладывается на полосы азота, которые хорошо возбуждаются в высокочастотном разряде и не возбуждаются в импульсном разряде.

**Определение криптона.** Криптон в воздухе может быть обнаружен спектроскопически вплоть до естественной концентрации при условии удаления из воздуха всех активных примесей до остатка суммы инертных газов. Минимальное количество воздуха, достаточное для проведения анализа на криптон, составляет  $\sim 10 \text{ см}^3$ . Первоначальная очистка производится в дуге с кальциевыми электродами в течение 5 мин, полное удаление остатка азота и кислорода в разряде в парах Na или K в течение 20 мин. После такой очистки в спектре, снятом в высокочастотном разряде, обнаруживаются только линии Ag и линия Kг  $4319 \text{ \AA}$ , по которой и ведется анализ. Определенное нами количество криптона составляет  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ , что в пределах ошибок хорошо согласуется с другими данными по содержанию Kг в приземном воздухе. Значительно большие концентрации Kг в воздухе, начиная с  $0,2\%$ , легко обнаруживаются без предварительной очистки.

**Анализ состава воздуха верхних слоев атмосферы.** Спектроскопически анализ воздуха верхних слоев атмосферы может быть проведен лишь на 3 компонента (азот, кислород, аргон). Практически методика анализа на эти составляющие мало отличается от анализа приземного воздуха. Трудность заключается в том, что анализируются газы, легко поглощающиеся в разряде, а количества анализируемой смеси малы. Для получения достоверных результатов анализа необходимо тщательно отработать два момента: 1) отбор и сохранение пробы для анализа, 2) проведение анализа микроколичеств газа.

Исследования, связанные с отбором и сохранением проб воздуха для анализа, подробно изложены в статье Б. А. Миртова [389]. Многие результаты этих исследований, несмотря на свою специфичность, можно считать общими при подготовке к анализу микропроб газа.

Методика определения примесей кислорода, азота и аргона в микроколичествах воздуха изложена в ста-

тье [382]. При проведении анализа использовалась установка для микроанализа газов (см. § 19). Воздух из баллона с пробой отбирался в объем емкостью 200—250 см<sup>3</sup> и затем поджимался в капилляр диаметром 0,5 мм и длиной 15 см. Свечение возбуждалось от высокочастотного генератора ВГ-2. В качестве аналитических пар линий при определении кислорода были выбраны линии  $O I \lambda 7772 \text{ \AA} - N I \lambda 7468 \text{ \AA}$ ; при определении аргона — линии  $Ar I \lambda 7503 \text{ \AA} - N I \lambda 7468 \text{ \AA}$ . Градуировочные кривые

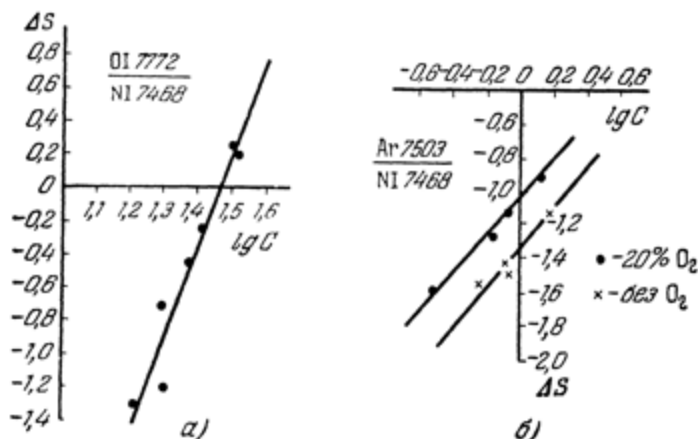


Рис 82. Градуировочные кривые для определения кислорода (а) и аргона (б) в воздухе без разбавления смеси гелием.

для определения кислорода и аргона в воздухе приведены на рис. 82.

Было замечено, что изменение концентрации аргона в смеси не сказывается на относительной интенсивности линий  $O-N$ , а следовательно, и на ходе градуировочных кривых. Изменение же концентрации кислорода изменяет относительную интенсивность линий  $Ar-N$  и приводит к параллельному сдвигу градуировочных кривых, что необходимо учитывать при проведении анализов. Средняя ошибка метода при определении кислорода 15%, при определении аргона 8%. Как было выяснено впоследствии, такая большая ошибка в определении аргона и кислорода в воздухе была обусловлена усреднением результатов анализа при возбуждении проб

воздуха в «слабом» и сильном разряде (см. § 5). Фактическая ошибка в определении аргона не превышает 3,5—5%, в определении кислорода 5—8%.

Ошибки в определении аргона и кислорода значительно снижаются при увеличении порции газа. Б. А. Миртовым [389] при анализе проб воздуха верхних слоев были использованы пробы в объеме 0,5 л при  $p = 10^{-3}$  мм; ошибка в определении кислорода составляла 5%, в определении аргона — 3%.

Второй прием, который может быть использован при анализе малых порций воздуха, — это добавление к исходной смеси инертного газа. В качестве такого газа — носителя разряда — выгоднее всего использовать гелий. Гелий имеет самый высокий потенциал возбуждения из всех газов, поэтому все другие газы являются легковозбуждаемыми компонентами по отношению к гелию, и чувствительность определения их в гелии составляет  $10^{-3}$  —  $10^{-5}\%$ . При добавлении гелия значительно увеличивается общая масса газа, используемая для анализа. Это уменьшает эффекты, связанные с изменением состава смеси и обусловленные сорбцией и десорбцией газа стенками разрядной трубки.

С целью улучшения воспроизводимости результатов анализа воздуха на составляющие к исходной порции воздуха ( $p = 1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.,  $V = 250$  см<sup>3</sup>) добавлялся гелий в количествах, превышающих давление исходной порции воздуха не менее, чем в 3 раза, и не более, чем в 100 раз. Лучшие результаты получены при условии добавления гелия в 5-кратном количестве. Добавление гелия в 100-кратном и в еще больших количествах позволяет осуществить *количественный* спектральный анализ таких масс смеси газов, которые практически без добавления гелия не могут быть проанализированы. Для единичного анализа необходимое количество воздуха может быть уменьшено до  $3 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. в объеме 250 см<sup>3</sup> (т. е. 0,01 мм<sup>3</sup> при атмосферном давлении).

На рис. 83 даны градуировочные кривые для анализа аргона и кислорода в воздухе, полученные при разбавлении исходной смеси воздуха гелием в 80-кратном размере. При определении кислорода в качестве линий сравнения могут быть использованы как линии атомар-

ного азота, так и линии гелия. Ошибка в количественном определении кислорода составляет 10—12%. Следует заметить, что при добавлении к смеси гелия изменение концентрации кислорода не вызывает сдвига градуировочных кривых для анализа аргона. Абсолютная чув-

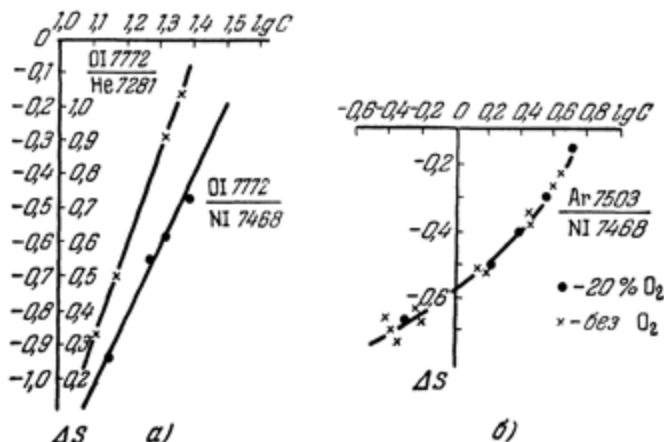


Рис. 83. Градуировочные кривые для определения кислорода (а) и аргона (б) в воздухе при разбавлении смеси гелием.

Отрицательные значения  $\Delta S$  относятся к линии гелия, положительные — к линии азота.

ствительность определения  $Ar$  в воздухе составляет  $5 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$  при атмосферном давлении.

Определение ионного и изотопного состава верхних слоев атмосферы производится масс-спектроскопически.

Результаты исследований по количественному составу верхних слоев атмосферы можно найти в [389, 429—432].

## § 26. Экспрессные методы анализа газовых смесей

В предыдущих параграфах нами были рассмотрены методы количественного спектрального анализа газовых смесей, в которых в качестве диспергирующих систем служили спектрографы или монохроматоры. Необходимость использования вакуумной установки и сложной спектральной аппаратуры делает большинство методик

спектрального анализа газов слишком громоздкими, поэтому их применение, как правило, не выходит за пределы заводских лабораторий.

Автоматизация многих отраслей металлургической промышленности, где для получения чистых и сверхчистых материалов широко используются чистые инертные газы, автоматизация технологического процесса самого газового производства требуют создания простых и быстрых методов контроля состава газовой среды. Методы должны быть использованы в цеховых условиях и обеспечивать достаточно высокую точность и чувствительность анализа. Этим требованиям отвечают так называемые экспрессные методы спектрального анализа газов. Оказывается, во многих случаях, особенно при анализе бинарных смесей газов, сложный спектральный аппарат может быть заменен подходящим монохроматическим фильтром [417, 433]. Этот прием особенно широко используется в абсорбционной спектроскопии (см. гл. VI) и в некоторых случаях уже стал находить применение в эмиссионном спектральном анализе металлов. Возможность осуществления потока газа значительно упрощает вакуумную установку [416]. В свою очередь, выделение излучения соответствующей длины волны с помощью монохроматических фильтров благодаря увеличению светового потока позволяет использовать более простые фотоэлектрические установки [358, 359, 418].

Принципиально большинство методик количественного спектрального анализа газов может быть упрощено за счет этих изменений. Практическое осуществление этого задерживается из-за отсутствия серийного производства монохроматических фильтров с узкой полосой пропускания.

Остановимся подробнее на пока еще немногочисленных исследованиях по созданию таких методов. Сервинь, Монт — Гарей и Домине [417] разработали упрощенную методику анализа азота в аргоне и неоне. В работе применялись магнетронный генератор ( $f = 2450 \text{ Мгц}$ ), интерференционный фильтр ( $\lambda_m = 3998 \text{ Å}$ ) и вакуумный фотоэлемент. Чувствительность анализа  $10^{-4} \%$ , расход газа  $100 \text{ см}^3$ , анализ занимает несколько минут.

Аналогичная методика, по указанию авторов, может найти применение для определения водорода в инертных газах по линии  $H_{\beta}$  ( $\lambda 4861 \text{ \AA}$ )

Тот же метод и та же аппаратура были применены Верноттом [312]

Упрощенные методы анализа азота в аргоне и в других инертных газах с применением интерференционных фильтров изложены в серии работ О. П. Бочковой, Л. П. Разумовской, С. Э. Фриша, Н. В. Чернышевой и В. Г. Сагайдак [418—420]. При осуществлении потока газа использовалась вакуумная установка, изображенная на рис. 19. Газ с разливочного стенда протягивается с помощью форвакуумного насоса через капилляр разрядной трубки, давление в которой регулируется по манометру с помощью кранов. Свечение газа в капилляре возбуждается высокочастотным генератором ВГ 2.

Излучение разряда проектируется конденсорной линзой на фотокатод фотоумножителя ФЭУ 19, питаемого от выпрямителя ВС-9, и регистрируется (без использования усиления) стрелочным микроамперметром. Для выделения полос азота в области  $\lambda 3600 \text{ \AA}$  применяется стеклянный светофильтр с максимумом пропускания около  $3700 \text{ \AA}$  и  $\Delta\lambda \approx 400 \text{ \AA}$ .

По известным эталонным смесям строится рабочий градуировочный график, в котором по оси абсцисс откладываются концентрации азота, а по оси ординат — отсчеты микроамперметра  $\alpha$ , пропорциональные световому потоку, соответствующему излучению полос азота, выделенных светофильтром. Можно также пользоваться отношением световых потоков  $\alpha/\alpha_0$ , где  $\alpha_0$  — фототок, соответствующий полному излучению разряда. Так как интенсивность полос азота, содержащегося в аргоне, сильно зависит от давления смеси, то для каждого практически важного интервала концентраций азота в аргоне надо подбирать давление газа в разрядной трубке (см. рис. 84).

Остановимся на методике определения содержания азота в аргоне различной степени чистоты.

*Технический аргон.* Технический аргон содержит 9—15% азота. При таких концентрациях азота интенсивное возбуждение молекулярных полос наблюдается уже при

давлении в разрядной трубке порядка 1—3 мм рт. ст. Этому давлению соответствует график, представленный кривой 5 на рис. 84, сохраняющий прямолинейность во всем интервале концентраций азота от 1 до 20%, но имеющий сравнительно небольшой наклон. С увеличением давления до 10 мм рт. ст. график становится не прямолинейным: наклон увеличивается в области концентраций азота от 1 до 10% и значительно снижается

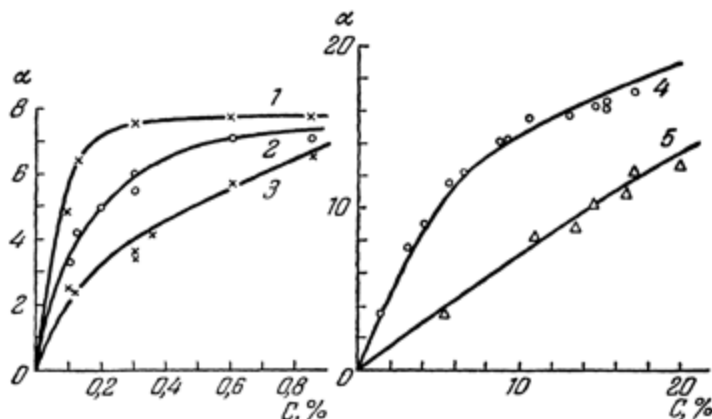


Рис. 84. Влияние давления на ход градуировочных кривых при определении азота в аргоне (диаметр капилляра 1, 2 мм).

1 —  $p = 100$  мм рт. ст., 2 —  $p = 80$  мм рт. ст., 3 —  $p = 50$  мм рт. ст., 4 —  $p = 10$  мм рт. ст., 5 —  $p = 2-3$  мм рт. ст.

в области концентрации 10—20% (см. рис. 84, кривая 4). Такой график приведен для анализа азота в аргоне в интервале концентраций 1—10%. При концентрациях азота больше 10% приходится работать при более низком давлении.

**Чистый и спектрально чистый аргон.** Количество азота в чистом аргоне обычно не должно превышать 0,5%. В этом случае для интенсивного возбуждения полос азота необходимо создать давление в разрядной трубке порядка 50—80 мм рт. ст. Так называемый спектрально чистый аргон должен содержать меньше 0,01% азота. Для определения таких малых примесей азота в разрядной трубке следует поддерживать давление порядка сотни миллиметров ртутного столба.



Практически всегда подбором диаметра разрядной трубки и давления в ней для интервалов концентраций 0,001—0,01, 0,01—0,1, 0,1—1% азота в аргоне можно получить прямолинейные градуировочные кривые. Как уже указывалось, кривые могут быть построены как по абсолютным значениям фототока  $\alpha$ , так и по относительным значениям  $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ . При относительных измерениях можно работать с твердым градуировочным графиком, который остается постоянным в течение длительного промежутка времени. При абсолютных же измерениях градуировочные графики могут обнаруживать параллельный сдвиг, вызываемый нестабильностью работы установки. Если анализ ведется с помощью установки с одним ФЭУ, то для анализа по относительным значениям  $\frac{\alpha}{\alpha_0}$  надо проводить два отсчета: один с фильтром и другой без фильтра. Удобнее получать отношение  $\frac{\alpha}{\alpha_0}$  непосредственно при использовании лагометрической схемы.

Различные варианты фотоэлектрических схем для регистрации отношения двух световых потоков рассмотрены в § 14.

Существенное влияние на анализ азота в аргоне могут оказать примеси других газов, таких как кислород и углекислота. Как показали исследования, присутствие кислорода в чистом и техническом аргоне в количестве не более нескольких десятых процента не оказывает влияния на результат определения азота. Если концентрация кислорода порядка целых процентов, то наблюдается параллельный сдвиг кривых, приводящий к заниженным значениям содержания азота в аргоне. Поэтому на установке предусматривается очистка анализируемого газа от кислорода (см. рис. 19). Очистка происходит в ловушке с медными стружками, помещаемой в печь, температура которой поддерживается около 350—400° С. Небольшое количество углекислого газа также не сказывается на результатах определения азота; кроме того, его легко можно удалить из аргона.

Принцип выделения соответствующего излучения при помощи фильтров был использован М. Т. Бороком и

Основные результаты применения упрощенного метода анализа

| Смесь газов                                                                    | Определяемая примесь                                                                                      | Интервал концентраций, %                                           | Условия возбуждения                                                                                              | Фильтры                        | Приемник излучения                                                                      | Примечание                                                                          |                 |                |       |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|-------|
| Ar + N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + примеси углеводородов | N <sub>2</sub>                                                                                            | 10 <sup>-3</sup> —10 <sup>-2</sup>                                 | в. ч. разряд $f = 6 \text{ Мгц}$<br>$d = 1 \text{ мм}$<br>$p = 50\text{—}100 \text{ мм рт. ст.}$<br>поток газа   | УФС-3<br>УФС-4                 | ФЭУ-17<br>ФЭУ-19                                                                        | Примеси O <sub>2</sub> и CO <sub>2</sub> меньше 0,1% не влияют на определение азота |                 |                |       |
|                                                                                |                                                                                                           | 10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-1</sup>                                 |                                                                                                                  |                                |                                                                                         |                                                                                     |                 |                |       |
|                                                                                |                                                                                                           | 10 <sup>-1</sup> —1                                                |                                                                                                                  |                                |                                                                                         |                                                                                     |                 |                |       |
|                                                                                |                                                                                                           | 1—20                                                               | в. ч. разряд $f = 6 \text{ Мгц}$<br>$d = 1 \text{ мм}$<br>$p = 2\text{—}5 \text{ мм рт. ст.}$<br>без потока газа | $\lambda_m = 366 \text{ м.мк}$ |                                                                                         |                                                                                     |                 |                |       |
|                                                                                |                                                                                                           | 0,1—1<br>0,01—0,1                                                  |                                                                                                                  |                                | в. ч. разряд $f = 30 \text{ Мгц}$<br>$d = 5 \text{ мм}$<br>$p = 0,3 \text{ мм рт. ст.}$ |                                                                                     | С36-11<br>ПС-11 | СЦВ-3<br>СЦВ-6 | [353] |
|                                                                                |                                                                                                           | 10 <sup>-2</sup> —10 <sup>-1</sup>                                 |                                                                                                                  |                                |                                                                                         |                                                                                     |                 |                |       |
| 10 <sup>-4</sup> и выше                                                        | в. ч. разряд $f = 2450 \text{ Мгц}$<br>$p = 20 \text{ мм рт. ст.}$<br>в. ч. разряд $f = 2450 \text{ Мгц}$ | $\lambda_m = 400 \text{ м.мк}$<br>$\lambda_m = 399,9 \text{ м.мк}$ | Фотоэлемент                                                                                                      | [312]<br>[417]                 |                                                                                         |                                                                                     |                 |                |       |

|  |                     |                                                |                                                                                    |                                                |                                  |                                                                                                                      |
|--|---------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | Сумма углеводородов | $10^{-3}$ — $10^{-2}$                          | в. ч. разряд $f = 6$ МГц<br>$d = 1$ мм<br>$p = 200$ мм рт. ст.                     | $\lambda_m = 516,8$ мкм                        | ФЭУ-19                           | N <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> определяются независимо в пределах одинакового десятикратного интервала концентрации |
|  | N <sub>2</sub>      | $10^{-3}$ — $10^{-2}$<br>$10^{-2}$ — $10^{-1}$ | в. ч. разряд $f = 6$ МГц<br>$d = 2$ мм<br>$p = 40$ — $60$ мм рт. ст.<br>поток газа | $\lambda_m = 420$ мкм                          | ФЭУ-17                           |                                                                                                                      |
|  | H <sub>2</sub>      | $10^{-3}$ — $10^{-2}$<br>$10^{-2}$ — $10^{-1}$ | в. ч. разряд $f = 6$ МГц<br>$d = 2$ мм<br>$p = 40$ — $60$ мм рт. ст.               | $\lambda_m = 507$ мкм<br>$\lambda_m = 486$ мкм | ФЭУ-17<br>ФЭУ-19                 |                                                                                                                      |
|  | He + Ne             | $10^{-3}$ —1                                   | в. ч. разряд $f = 6$ МГц<br>$d = 1$ мм<br>$p = 100$ мм рт. ст.                     | $\lambda_m = 640$ мкм<br>красный фильтр        | ФЭУ-19<br>ФЭУ-22<br>с усилителем |                                                                                                                      |
|  | Ne                  | 20—35                                          | в. ч. разряд $f = 6$ МГц<br>$d = 0,5$ мм<br>$p = 2$ мм рт. ст.                     | $\lambda_m = 640$ мкм<br>$\lambda_m = 588$ мкм | ФЭУ-22<br>ФЭУ-19<br>с усилителем |                                                                                                                      |
|  | He + Ne в воздухе   | 5—10                                           | в. ч. разряд $f = 6$ МГц<br>$d = 0,5$ мм<br>$p = 2$ мм рт. ст.                     | $\lambda_m = 588$ мкм<br>$\lambda_m = 447$ мкм |                                  |                                                                                                                      |

В. В. Александровым [358] при создании автоматического газоанализатора для непрерывного контроля содержания азота в аргоне. Они применили два фильтра СЗС-11 и ПС-11. Первый выделяет в основном область спектра 4000—5500 Å, богатую линиями аргона; максимум пропускания второго фильтра соответствует полосам азота 3600 Å. Применение разрядной трубки диаметром 5 мм, имеющей форму петли, позволило регистрировать излучение фотоэлементами СЦВ-6. Специально проводились исследования влияния давления на ход градуировочной кривой. Рабочее давление было выбрано равным 0,3 мм рт. ст., исходя из общих соображений по расходу газа и нормального режима работы диффузионного масляного насоса, осуществляющего поток газа. Давление регулировалось автоматически. Подробное описание газоанализатора и принципа его действия дано в § 14.

В работе В. И. Дианова-Клокова и В. А. Салтыковой [359] для выделения излучения азота использовался фильтр с  $\lambda_m 3900$  Å,  $\Delta\lambda 150$  Å, а для аргона — фильтр ЖС-11. Анализ азота в аргоне также ведется в струе газа. Свечение возбуждается в разряднике с внутренними электродами, с диаметром капилляра 2 мм при давлении порядка 10 мм рт. ст. Для регистрации отношения интенсивностей двух потоков использована оригинальная схема с одним фотоумножителем и лагометром (см. § 14).

Все эти работы, несмотря на несколько различные варианты технического исполнения, основаны на одном принципе — использовании больших световых потоков, что приводит к значительному упрощению методики проведения анализа и упрощению аппаратуры. Метод, обладая точностью, присущей более сложным спектроаналитическим методам, позволяет проводить анализ в течение 2—3 мин. Он может быть применен при определении азота в других инертных газах, а также водорода в гелии, неона в гелии, неоне-гелиевой смеси в азоте. Для этого нужно подобрать лишь соответствующие фильтры.

Результаты применения упрощенного метода к решению различных аналитических задач сведены в табл. 2. (см. стр. 222).

Как было показано на примере определения водорода в гелии, применение фильтров с широкой полосой пропускания приводит к снижению относительной чувствительности анализа.

## § 27. Анализ газовых смесей в электровакуумной промышленности

В электровакуумной промышленности для наполнения многих типов газоразрядных приборов (газотронов, тиратронов, стабилотронов) используются чистые инертные газы, смеси инертных газов или водород. Режим работы приборов, их срок службы во многом зависит от состава наполняющего газа и его неизменности и чистоты во время эксплуатации. Обычными методами спектрального анализа, связанными с отбором проб, нельзя провести анализ наполняющего газа во время работы готового прибора. Состав газа можно проконтролировать лишь до окончательного изготовления прибора и после выхода его из строя.

Однако во многих случаях для контроля чистоты и состава наполняющих газов может быть использован тот или иной тип разряда, возникающий в самих газоразрядных приборах во время нормального режима работы. Хотя число этих исследований очень невелико, они представляют несомненный интерес и расширяют область применения методов эмиссионного анализа.

В работе [293] анализ примесей неона в гелии ( $10^{-3}$  — 1%) проводится непосредственно в лампе ТГ-1П. При нормальном режиме работы лампы (напряжение накала 6,3 в, анодный ток 35 ма, рабочее давление газа 2 мм рт. ст.) в ней возникает дуговой разряд. Для наблюдения свечения аноды ламп были изготовлены с отверстиями диаметром 1 мм, что не сказалось на параметрах лампы. Анализ состава смесей гелий — неон в готовых лампах проводился по методу трех эталонов. Эталонные смеси в лампах ТГ-1П готовились на отдельной установке. Сравнение результатов анализа, полученных непосредственно с лампами ТГ-1П, с результатами анализа в обычном высокочастотном разряде дало хорошее совпадение. Во время проверки срока службы ламп не

было замечено изменений в составе смеси газов. В работе указывается также на возможность применения ламп ТГ-1П в качестве источника света при определении чистоты гелия.

Л. Л. Котлик и Л. С. Ломоносова [294] для контроля за составом аргон-гелиевой и аргон-неоновой смеси рекомендуют применять тлеющий разряд, возникающий в сигнальной лампе СН-1. Лампа питалась от сети переменного тока. Аргон в гелии определяется по аналитической паре  $\text{Ar}\lambda 4159 \text{ \AA} - \text{Ne}\lambda 4471 \text{ \AA}$  в интервале концентраций 0,5—2%  $\text{Ar}$  при рабочем давлении газа в лампе 30 мм рт.ст. При анализе аргон-неоновой смеси рабочее давление равнялось 30 мм рт.ст. для 0,1—1%  $\text{Ar}$  и 20 мм рт.ст. для 2—8%  $\text{Ar}$ . Аналитическая пара линий  $\text{Ar}\lambda 4191 \text{ \AA} - \text{Ne}\lambda 5341 \text{ \AA}$ . Регистрация спектров осуществлялась фотографическим методом. При анализе аргон-гелиевой смеси использовалась также фотоэлектрическая регистрация. Излучение аргона выделялось интерференционным фильтром с  $\lambda_m 4200 \text{ \AA}$ .

Массон-Женон и Дешамп [434] определили содержание паров воды в трубках, применяемых в радарных установках во время их работы. Регистрировалось изменение интенсивности полосы  $\text{OH}\lambda 3064 \text{ \AA}$ . Разряд возбуждался импульсным сверхвысокочастотным генератором при общем давлении в трубке 1—20 мм рт.ст. Наполняющая смесь состояла из углекислоты (основной компонент смеси), водорода и паров воды. Градуировочная кривая строилась до работы трубки по известным концентрациям паров воды (давление паров воды изменялось от 0,5 до 16 мм рт.ст.); по ней можно было проследить за изменением концентрации паров воды во время работы трубок. Предлагаемый авторами метод не безупречен, так как полоса  $\text{OH}$  может появиться в разряде не только от паров воды.

Анализ остаточных газов и газов, выделяющихся в процессе работы вакуумных приборов, провести спектроскопически значительно труднее. Как правило, для проведения данных анализов используют масс-спектрометрические методы.

Специальная конструкция масс-спектрометра для анализа газов, выделяющихся при изготовлении и в нор-

мальном режиме работы электронных ламп, дана в статье Моррисона [435]. Вскрытие ламп производится под вакуумом с помощью специального устройства. Газы собираются небольшим ртутным насосом Тепплера в мерную пипетку и затем анализируются на масс-спектрометре. Как показали исследования, основная масса газа в виде окиси углерода выделяется из анода и поддерживающих его деталей. Газы, отобранные таким способом, можно анализировать спектроскопически, пользуясь методами микроанализа.

Анализ остаточных газов можно также производить на стандартных резонансных масс-спектрометрах типа омегатрон [436], позволяющих проводить анализ при давлении газа  $10^{-11}$  мм рт. ст.

## § 28. Анализ газовых смесей в медицине

Первые работы по анализу азота в выдыхаемых газах появились в 1944 г. Лилли и Андерсон [437] разработали простой газоанализатор для определения азота. В качестве источника света применялась трубка, питающаяся стабилизированным постоянным током (2—5 ма). Исследовалось свечение положительного столба. С помощью фильтра и фотоэлемента выделялась область длин волн 3100—4800 Å. Специальными опытами было установлено, что фотоэлемент не реагировал на излучение примесей  $O_2$ ,  $CO_2$  и водяных паров и таким образом регистрировал изменение концентрации азота. Этот газоанализатор был усовершенствован [438] и мог использоваться для определения азота в диапазоне концентраций от 0,5 до 80%. Анализ велся в струе газа.

Ряд работ по анализу выдыхаемых газов был выполнен Уайтом и сотрудниками [439—443]. В качестве источника света применялись трубки Лилли и Андерсона [437], а также трубки с внешними электродами. Частота генератора колебалась от  $3 \cdot 10^3$ — $6 \cdot 10^3$  гц. Для регистрации излучения применялся спектрофотометр Бекмана, переделанный в монохроматор. Одновременно велись фотографические измерения. Давление в разрядной трубке менялось от десятых долей до нескольких мм рт. ст. Была разработана методика анализа для определения  $CO_2$ ,  $N_2$

и  $O_2$ . Для определения  $CO_2$  в ранних работах использовалась полоса  $CO_2^+$   $\lambda 4815 \text{ \AA}$  и в более поздних — полоса  $CO_2^+$  в области  $\lambda 2883 — 2896 \text{ \AA}$ . Были получены градуировочные кривые для анализа  $CO_2^+$  в интервале концентраций 3—10%. Анализ азота проводился по полосе  $\lambda 2372 \text{ \AA}$  в интервале концентраций 25—80%. Анализ кислорода велся по линии триплета  $\lambda 7774 \text{ \AA}$  и по одиночному  $\lambda 8446 \text{ \AA}$  в интервале концентраций 0,25—100%. Анализ мог проводиться непрерывно, и общее время анализа не превышало 0,1 сек.

Обзор работ по эмиссионному спектральному анализу выдыхаемых газов можно найти в статьях Уайта и Ловелажа [438, 439]

Уайт [439] сравнивал результаты масс-спектрометрического и масс-спектрального анализа азота и пришел к заключению, что спектральный анализ уступает масс-спектрометрическому только по точности, между тем как чувствительность спектрального анализа выше и время, необходимое для его проведения, меньше.

О применении низкочастотного разряда для определения изменяющихся количеств азота в медицине см. работу Накагава [441]. Об определении быстроменяющихся количеств кислорода в смеси  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  по поглощению кислорода в шумановской области см. § 33.

## § 29. Изотопный спектральный анализ

Определение изотопного состава смеси может производиться по атомным и по молекулярным спектрам\*). Атомы одного и того же элемента, обладающие различным атомным весом, имеют сдвинутые друг относительно друга энергетические уровни. Сдвиг энергетических уровней приводит к изменению частот перехода между ними, что, в свою очередь, выражается в изменении длины волны.

Существуют две причины, вызывающие изотопное смещение: 1) конечная масса ядра (масса ядра не бесконечно велика по сравнению с массой электрона) и

\*) Основы изотопного спектрального анализа и важнейшие результаты изложены в ряде статей и монографий [209, 445, 446].



2) конечный объем ядра [19]. Различие масс ядер приводит к изменению постоянной Ридберга. Для одноэлектронной системы справедлива формула:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{m}{M} \left( \frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right) = \frac{m}{M} \frac{(A_2 - A_1)}{A_1 A_2}, \quad (5.1)$$

где  $m$  — масса электрона,  $M$  — масса протона,  $A_1$  и  $A_2$  — атомные веса различных изотопов. Из формулы (5.1) следует, что изотопное смещение обратно пропорционально квадрату атомного веса. Для легких ядер изотопное смещение, обусловленное изменением массы ядра, может быть обнаружено без применения приборов высокой разрешающей силы. Для смеси водород — тритий для первых членов бальмеровской серии смещение порядка двух ангстрем (2,37 Å для  $H_\alpha$  и 1,78 Å для  $H_\beta$ ). Значительно меньше изотопное смещение для линий гелия и еще меньше для линий углерода и азота. Для элементов середины периодической системы изотопное смещение очень мало. Для тяжелых элементов оно увеличивается благодаря той роли, которую начинает играть объемный эффект: ядро уже нельзя считать точечным и необходимо учитывать его размеры [19].

Малая величина изотопного смещения для линий почти всех элементов заставляет использовать для анализа молекулярные спектры, так как изотопные смещения для них, как правило, значительно больше. Изотопные смещения в молекулярных спектрах обусловлены как различием частот собственных колебаний изотопных молекул, так и различием их моментов инерции. Энергия молекулы может быть представлена как сумма электронной ( $E_e$ ), колебательной ( $E_k$ ) и вращательной ( $E_v$ ) энергий:

$$E = E_e + E_k + E_v. *) \quad (5.2)$$

Электронная энергия молекулы очень мало зависит от массы изотопа; поэтому сдвиг уровней энергии, обусловленный смещением электронных уровней, не учитывается.

\*) Равенство (5.2) носит приближенный характер, так как эти энергии не независимы.

Вычислим изотопные смещения для колебательных уровней. Колебательная энергия может быть найдена по формуле

$$E_k = h\omega \left(v + \frac{1}{2}\right) - h x \omega \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots, \quad (5.3)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $\omega$  — частота колебания,  $v$  — колебательное квантовое число,  $x$  — константа ангармоничности

Пренебрегая отклонением от ангармоничности, вычислим частоту колебания ( $\nu_k$ ), соответствующую переходу между двумя колебательными уровнями:

$$\nu_k = \omega (v' - v''). \quad (5.4)$$

Частота колебания  $\omega$  может быть вычислена по формуле

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (5.5)$$

где  $k$  — квазиупругий коэффициент,  $\mu$  — приведенная масса. Для двухатомной молекулы:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (5.6)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы обоих ядер.

Для величины изотопного смещения  $\Delta\nu_k$  получим

$$\nu_{k_1} - \nu_{k_2} = \Delta\nu_k = (\omega_1 - \omega_2) (v' - v''). \quad (5.7)$$

Выразим  $\omega_1$  и  $\omega_2$  через приведенные массы двух изотопных молекул:

$$\nu_{k_1} - \nu_{k_2} = \omega_1 (1 - \rho) (v' - v''), \quad (5.8)$$

где  $\rho = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}$ . Отсюда следует, что

$$\frac{\Delta\nu_k}{\nu_k} = \rho - 1. \quad (5.9)$$

На колебательный изотопический эффект накладывается вращательный изотопический эффект, который вызывает дополнительное смещение вращательных линий [16] Вращательная энергия двухатомной молекулы может быть найдена по формуле

$$E_J = h B_0 J(J+1), \quad (5.10)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $J$  — вращательное квантовое число,  $B_0$  — постоянная, зависящая от момента инерции молекулы  $I_0 = \mu r_0^2$ ,  $r_0$  — расстояние между ядрами:

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 I_0}. \quad (5.11)$$

Частота колебания, соответствующая переходу между двумя вращательными термами, определяется как

$$\nu_B = 2B_0 J. \quad (5.12)$$

Из формул (5.10), (5.11) и (5.12) вычислим  $\frac{\Delta \nu_B}{\nu_B}$  для двух изотопных молекул:

$$\frac{\Delta \nu_B}{\nu_B} = \rho^2 - 1. \quad (5.13)$$

Изотопные смещения, вызванные смещением колебательных и вращательных термов, можно найти по приближенной формуле

$$\Delta \nu = (\rho - 1) \nu_K + (\rho^2 - 1) \nu_B. \quad (5.14)$$

Так как  $\nu_K \gg \nu_B$ , то, следовательно, основная часть изотопного смещения определяется сдвигом колебательных уровней.

Переходим к изложению методов и основных результатов по изотопному анализу.

В настоящее время разработаны методы анализа следующих изотопных газовых смесей: водорода ( $^{209}, ^{290}, ^{447} - ^{455}$ ), гелия [ $^{209}, ^{456}, ^{457}$ ], углерода [ $^{209}, ^{458}, ^{459}$ ] и азота [ $^{209}, ^{460} - ^{464}$ ].

Спектроскопические исследования изотопных смесей связаны с некоторыми трудностями. Для разрешения спектральных линий, отличающихся по длине волны лишь на десятые доли ангстрема, и измерения их относительной интенсивности при количественном определении необходимы приборы высокой разрешающей силы. К разрешающей силе приборов предъявляются еще большие требования, когда определяются малые примеси одного изотопа в другом, так как в этом случае необходимо измерять интенсивность слабой линии, расположенной рядом с очень сильной линией. Поэтому при разработке

методик спектрального анализа изотопов используют либо спектрографы с дифракционной решеткой, либо эталоны Фабри — Перо, скрещенные со спектрографом или в комбинации с соответствующим светофильтром.

С другой стороны, анализ изотопных смесей не связан с некоторыми специфическими трудностями анализа газовых смесей произвольного состава. При анализе изотопных смесей предъявляются значительно меньшие требования к стабильности источников света, постоянству давления в разрядной трубке, кроме того, нет необходимости создавать условия разряда, специально выгодные для возбуждения того или иного компонента смеси. Это связано с тем, что изменение параметров разряда должно одинаково сказываться на интенсивности спектральных линий обоих изотопов, так как у различных изотопов близки потенциалы возбуждения отдельных спектральных линий, эффективные сечения возбуждения атомов, вероятности перехода.

Основной вопрос, который встает при разработке методики анализа изотопных смесей, это вопрос о возможности создания безэталонного метода анализа. В этом случае необходима предварительная проверка равенства отношения концентраций изотопов в смеси отношению интенсивности спектральных линий изотопов. Если это соотношение имеет место, нет необходимости применять эталоны, и отношение интенсивностей компонент изотопической структуры является мерой концентрации. Целый ряд факторов влияет на отношение интенсивности компонент изотопной структуры. По-видимому, наиболее существенное влияние может оказать разделение изотопов в узких капиллярах подводящей системы и самой разрядной трубки. Это означает, что для проведения анализа без эталонов следует выбирать такие условия, при которых разделения не наблюдается [209]. Отказ от применения эталонов значительно упрощает анализ и сокращает его длительность.

Остановимся более подробно на анализе различных изотопных смесей.

*Определение изотопного состава водорода.* Наибольшее число работ посвящено анализу смеси изотопов водорода. Первые работы ставили своей задачей произ-

вести оценку степени обогащения водорода тяжелым изотопом  $[^{401}, ^{465}]$  Более детально метод анализа дейтерия был разработан Ван-Тигеленом  $[^{447}]$ , который производил анализ в закрытой разрядной трубке, пользуясь фотографической регистрацией спектра Существенные изменения в ранее применявшихся методах анализа изотопных смесей водорода внесли Бройда и его сотрудники  $[^{448} - ^{540}]$  Анализ велся в струе газа с применением фотоэлектрической регистрации

Бройда и Майер  $[^{448}]$  показали, что относительная интенсивность линий водорода и дейтерия, служащих мерой концентрации дейтерия, зависит от диаметра разрядной трубки и давления в ней, плотности тока и скорости протекания струи газа через разрядную трубку.

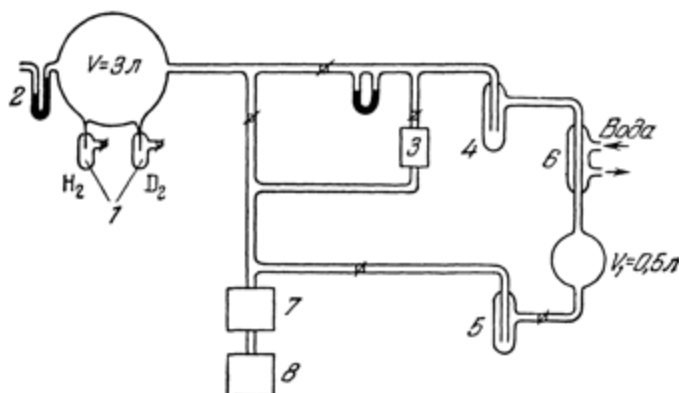


Рис 85 Схема установки Бройда для анализа смеси водород — дейтерий

1 — палладиевые капилляры, 2 — U образный манометр, 3 — манометр Мак-Леода 4 и 5 — ловушка для вымораживания ртути 6 — разрядная трубка, 7 — высоковакуумный насос 8 — форвакуумный насос

Присутствие примесей также может сказаться на относительной интенсивности линий На рис 85 изображена схема установки Бройда для анализа дейтерия в водороде в интервале концентраций дейтерия 75—95% Водород и дейтерий получались электролитически, дейтерий очищался от примеси водорода путем диффузии через нагретый палладиевый капилляр Стандартные смеси составлялись в трехлитровом сосуде при давлении по-

рядка 60 мм рт. ст. Для устранения эффекта поглощения и выделения водорода стенками разрядной трубки работа велась в непрерывной струе газа. Скорость протекания газа регулировалась капиллярами разных сечений. Смесь возбуждалась в разрядной трубке диаметром 4—8 мм, длиной 10 см. Питание трубки осуществлялось с помощью высокочастотного генератора мощностью около 400 вт. Для большей стабильности горения, трубка охлаждалась проточной водой. Для регистрации излучения применялся монохроматор с дифракционной решеткой ( $D = 10,4 \text{ \AA/мм}$ ) в сочетании с фотоумножителем.

Отношение интенсивностей линий водорода и дейтерия меняется с изменением давления в разрядной трубке. Поэтому для сохранения неизменным давления к разрядной трубке присоединялся сосуд объемом 500 см<sup>3</sup>; кроме того, на установке имелся насос Тепплера, с помощью которого, не изменяя состава смеси, можно было менять давление в трубке примерно в 4 раза. Авторы указывают, что если в смеси преобладает один из изотопов, то нет необходимости измерять интенсивность каждой линии с точностью до 0,5%, чтобы определить концентрацию этой примеси с той же точностью. Погрешность определения отношения концентрации дейтерия к водороду  $\delta\left(\frac{D}{H}\right)$ , по расчету авторов, определяется по формуле

$$\delta\left(\frac{D}{H}\right) \leq 0,005 \left(\frac{D}{H}\right)^2. \quad (5.15)$$

Это значит, что для частного случая, когда  $\frac{D}{H} = 9$ , можно допустить ошибку при определении  $\frac{D}{H}$  приблизительно на 0,4, что составляет около 4%, и при этом ошибиться в концентрации дейтерия на 0,5%.

В работе Бройда и Моргана [449] дается метод анализа тройной смеси водород — дейтерий — воздух на установке, изображенной на рис. 85. Присутствие воздуха не сказывается на относительной интенсивности линий водорода и дейтерия. Отношение  $\frac{D}{H+D}$  при прибавлении

воздуха в количестве 4,8% сохраняется постоянным с точностью до 0,07%, при прибавлении 50% воздуха — с точностью до 0,1%. На рис. 86 приводятся градуировочные кривые Бройда и Моргана для анализа воздуха в смеси водород — воздух — дейтерий. Точность определения по этим кривым примерно 0,1%, минимальная концентрация воздуха, которая может быть определена, равна 0,01%. Градуировочные кривые построены лишь для концентраций воздуха, меньших 6%, и концентраций дейтерия, больших 90%, но интервал концентраций как для воздуха, так и для дейтерия может быть значительно расширен.

Было установлено, что отношение интенсивностей линий водорода и дейтерия не равно отношению концентраций этих изотопов; поэтому анализ велся по градуировочной кривой, построенной при определенных условиях разряда.

А. Н. Зайдель и сотрудники [453] специально исследовали причины отклонения отношения интенсивностей линий дейтерия и водорода от отношения концентраций изотопов. Проводились исследования влияния самопоглощения, степени диссоциации, разделения смеси, рассеяния света, переложения контуров и ряда других причин. Авторы пришли к заключению, что основную роль играет разделение изотопов в капиллярах. При удачном выборе давления и скорости струи можно добиться равенства отношения интенсивностей отношению концентраций изотопов в смеси. Это дало авторам возможность разработать безэталоный метод анализа в интервале концентраций от 2 до 90% водорода в дейтерии. Схема установки и полученные результаты подробно описаны в [209, 290, 453].

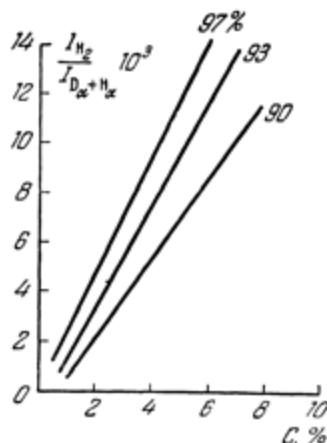


Рис. 86. Градуировочные кривые для анализа воздуха в смеси воздух — водород — дейтерий при разных концентрациях дейтерия.

Для анализа малых концентраций дейтерия в водороде В. А. Боргест и А. Н. Зайдель [209, 455] предложили использовать интерференционно-поляризационный фильтр. Фильтр ослаблял более интенсивную линию  $H_{\alpha}$ , так как крыло линии мешало определению сотых долей процента дейтерия. Анализ проводился с помощью градуировочной кривой. Разработанная методика позволяла определять сотые процента водорода в дейтерии.

Г. В. Островская и А. Н. Зайдель [454] для улучшения разрешения линий водорода и дейтерия предложили снизить давление в разрядной трубке до 1—2 мм рт. ст. Это приводило к сужению контуров линий дейтерия и водорода, так как контур линии определялся ударным уширением. Безэталонный анализ по данным этой работы возможен до концентраций порядка 0,1%. Для анализа более низких концентраций необходимо применять эталоны. При концентрациях дейтерия, близких к естественной (0,015%), ошибка достигает 25% и падает с увеличением концентрации. Для анализа больших примесей дейтерия в водороде разработан визуальный метод с применением поляризационного дейтерометра [455].

М. Н. Оганов и А. Р. Стриганов разработали методику анализа смесей водород — дейтерий — тритий с использованием эталонов [451, 452].

Анализ изотопных смесей водород — дейтерий применяется при анализе водорода в металлах методом изотопического уравнивания [290].

*Определение изотопного состава гелия.* Метод анализа изотопов гелия был разработан Арто, Блэзом и Герстенкорном [209, 457]. Изотопное смещение для линии  $He\lambda 6678\text{ \AA}$  составляет 0,5 Å; поэтому необходимо применять приборы с большой дисперсией. Схема установки дана на рис. 87.

Специальные меры были приняты для получения узких спектральных линий. Изучалось свечение внутри полого катода, охлаждаемого жидким воздухом; сила тока через разрядную трубку составляла несколько миллиампер. В качестве аналитической линии применялась линия  $\lambda 6678\text{ \AA}$ . Анализ проводился без эталонов. Отношение концентраций изотопов гелия принималось равным отношению площадей контуров спектральных ли-



ний. Специальные опыты показали, что инструментальный контур не искажает распределения интенсивностей и контуры линий являются доплеровскими. Доплеровское уширение обратно пропорционально корню квадратному из массы атома, и отношение концентраций изотопов гелия определяется следующей формулой

$$\frac{C_{\text{He}^3}}{C_{\text{He}^4}} = \frac{h_3}{h_4} \sqrt{\frac{\mu_{\text{He}^4}}{\mu_{\text{He}^3}}} = 1,15 \frac{h_3}{h_4}, \quad (5.16)$$

где  $h_3$  и  $h_4$  — высоты максимумов на регистрограмме,  $\mu_{\text{He}^4}$  и  $\mu_{\text{He}^3}$  — массы изотопов гелия.

**Определение изотопного состава углерода.** Изотопный анализ углерода проводится по молекулярным спектрам, где изотопное смещение достигает нескольких ангстрем. Бройда и Фергусон [458] превращали углерод в ацетилен и возбуждали свечение в ацетиленовом пламени. Анализ

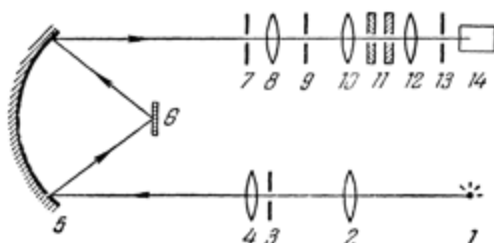


Рис. 87. Оптическая схема установки для изотопного анализа He, Li, Pb, U.

1 — источник света, 2, 4 — осветительные линзы, 3, 7 — щели монохроматора, 5 — зеркало, 6 — решетка, 8, 10, 12 — проектирующие линзы, 11 — интерферометр Фабри — Перо, 9, 13 — диафрагмы, 14 — ФЭУ.

ацетилена проводился по кантам полос  $\text{C}^{12}\text{C}^{12}$  ( $\lambda 4737 \text{ \AA}$ ) и  $\text{C}^{13}\text{C}^{13}$  ( $\lambda 4744 \text{ \AA}$ ). Авторы применяли фотоэлектрическую регистрацию, градуировочный график строился по эталонным смесям. Результаты анализа искажаются присутствием углекислого газа в атмосфере. Метод применим не только для анализа образцов, содержащих углерод, но и для определения изотопного состава ацетилена.

Другой метод был разработан А. Н. Зайделем и Г. В. Островской [209, 459]. Использовалась та же установка, что и при анализе смеси изотопов водорода [453]. Углерод анализировался по полосам CO, которые возбуждались в смеси метана и кислорода. В качестве аналитической полосы выбиралась полоса  $\lambda 4124 \text{ \AA}$ , причем оказалось необходимым произвести учет наложения полосы  $\text{N}_2 \lambda 4142 \text{ \AA}$ . Для построения градуировочных кривых использовались эталонные смеси. Метод пригоден для интервала концентраций от 1 до 60%. Точность анализа при малых концентрациях (1—5%) составляет 5—7% и в области концентраций 10—60% повышается до 2—3%. Расход газа на один анализ 0,1—0,2 см<sup>3</sup>. Время анализа 10—15 мин.

*Определение изотопного состава азота.* Первые исследования изотопного состава азота носили качественный характер и ставили своей задачей контроль над процессом разделения изотопов. Впервые количественный метод анализа азота был разработан Хохом и Вейсером [460]. Авторы предложили необычный фотографический метод анализа. Сравнивались калиты молекулярных полос, интенсивность которых определялась на снимках, полученных при различной экспозиции. Поэтому специальные опыты ставились для определения константы Шварцшильда. В качестве аналитических пар применялись  $\lambda 3159$  и  $\lambda 3577 \text{ \AA}$  для  $\text{N}^{14}\text{N}^{14}$  и  $\lambda 3162$  и  $\lambda 3573 \text{ \AA}$  для  $\text{N}^{14}\text{N}^{15}$ . Источником света служил высокочастотный генератор; интервал концентрации 0,38—99%, точность — порядка 2%. Аналогичный метод анализа был разработан Цаном [463]. Смесь анализировалась в высокочастотном разряде при частоте генератора 7 Мгц, разрядная трубка имела капилляр диаметром 1 мм, давление газа в трубке около 2 мм рт. ст.

Фотографический метод анализа смесей изотопов азота был также разработан А. И. Горбуновым и П. А. Загорецом [461]. Ими охвачен интервал концентраций от 0,38 до 8,5%. Для анализа использовался высокочастотный генератор и кварцевая разрядная трубка с внешними электродами. Давление азота менялось от 0,05 до 2,5 мм рт. ст. Достигнутая точность анализа составляла 2—3%. Фотоэлектрический метод анализа изотопов азо-

та был применен в работах [462] и [464]. В работе [462] использовался высокочастотный генератор на частоте 2450 Мгц при давлении 1 мм рт. ст. Для записи применялся монохроматор с разрешением 0,1 Å при скорости сканирования 5 Å/мин. Анализ велся как в потоке газа, так и в закрытой трубке. Точность выше при анализе в струе, чем в закрытой трубке, но в первом случае количество газа, необходимое для анализа, резко возрастает. Время анализа составляло 10 мин, объем газа, необходимого для анализа, около 20 см<sup>3</sup> при  $p = 1,5$  мм рт. ст. Для анализа использовались линии вращательной структуры полос 1,0 и 0,1 второй положительной системы. Охвачен интервал концентраций от 0,38 до 90%. Анализ велся по градуировочной кривой.

В работе А. Н. Зайделя и Г. В. Островской [464] описывается безэталонный метод анализа изотопов азота в интервале концентраций от 0,38% до 15%. Спектр возбуждался в высокочастотном разряде при частоте 6 Мгц. Для анализа использовались канты второй положительной системы полосы 2,0. Была достигнута точность около 5% при концентрациях, близких к естественной (0,038%).

Этим пока исчерпывается перечень газовых смесей изотопов, которые могут быть проанализированы спектроскопическими методами. Безусловно, этот список будет расширен и вероятно состав любой смеси изотопов может быть определен спектроскопически. Интересно отметить, что тяжелый изотоп водорода — дейтерий [465] как и ряд других изотопов впервые были открыты по их спектру.

---

## ГЛАВА VI

# АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

### § 30. Общая характеристика абсорбционных методов

Абсорбционные методы анализа газовых смесей с успехом могут конкурировать с методами анализа, основанными на исследовании спектров испускания. Известно, что в последние годы весьма интенсивно разрабатываются абсорбционные методы анализа металлов [374, 466—468].

В работе Уолша [374] дается общая характеристика этих методов и рассматриваются их преимущества по сравнению с другими. Уолш доказывает, что анализ по спектрам поглощения можно расценивать как абсолютный метод и, таким образом, отпадает необходимость использования эталонов. Кроме того, весьма существенно отсутствие влияния третьего компонента и, наконец, благодаря использованию линий поглощения чувствительность анализа перестает зависеть от потенциала возбуждения линии; например, чувствительность анализа для натрия та же, что и для цинка [466].

Однако оценка Уолша об абсолютности метода анализа по спектрам поглощения оказалась слишком оптимистической: во-первых, далеко не для всех резонансных линий известны вероятности перехода, а во-вторых, большинство линий поглощения искажается изотопической и сверхтонкой структурой. Это вносит ошибки в определение коэффициентов поглощения, а следовательно, и абсолютных концентраций. Кроме того, для анализируемых металлов необходимо знать уравнение упругости паров. Вообще, для металлов, особенно тугоплавких,

получение спектров поглощения связано с большими экспериментальными трудностями, так как для получения заметного поглощения необходим нагрев до высоких температур. Для газов отпадает необходимость использовать высокотемпературные печи и тем самым упрощается техника эксперимента, но имеются свои специфические трудности. Так, при анализе инертных газов, линии поглощения которых лежат в вакуумной области спектра, нужно или заполнять весь спектрограф смесью, или изготавливать кюветы с прозрачными для вакуумного ультрафиолета окошками. Экспериментальные трудности, с этим связанные, по-видимому, задерживают разработку методов анализа газов в вакуумной области спектра. Спектры поглощения в области длин волн от 1100 Å и выше можно получить с помощью кювет с окошками из фтористого лития. Линии поглощения гелия, неона и аргона в таких кюветах не могут быть зарегистрированы, так как длины волн резонансных линий этих газов соответственно равны 584, 736, 1048 Å. Однако эту задачу нельзя считать безнадежной, так как в настоящее время разрабатывается техника изготовления твердых прозрачных пленок для далекой ультрафиолетовой области спектра.

Значительно проще обстоит дело для газов, поглощающих в близкой ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Особенно широкое развитие получил анализ по спектрам поглощения в инфракрасной области спектра. Инфракрасные спектры поглощения — это по преимуществу вращательные и вращательно-колебательные спектры молекул.

Вращательные спектры относятся к далекой инфракрасной области и соответствуют длинам волн от сотен микрон до сантиметров. Этот диапазон волн мало доступен для оптической спектроскопии, и с целью его исследования используются радиотехнические методы. О применении микроволновой спектроскопии для анализа см. обзор [469].

Вращательно-колебательным спектрам соответствуют длины волн от 2 до 100 мк. Они частично захватывают ту область спектра, которая легко может быть зарегистри-

стрирована как на фотографической пластинке, так и с помощью термопар и других детекторов.

Колебательные полосы возникают только в спектрах молекул, обладающих дипольным моментом. Следовательно, симметричные двухатомные молекулы не имеют вращательно-колебательных спектров и для них анализ должен вестись по электронным спектрам. Электронные спектры молекул соответствуют значительно большим квантам, и поэтому наблюдаются в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Изложение основных принципов молекулярного анализа по спектрам поглощения можно найти в ряде монографий [317, 470, 471]. Вследствие трудностей анализа по поглощению резонансных линий инертных газов был разработан метод абсорбции в возбужденных газах [433].

### § 31. Использование абсорбции в возбужденном газе для аналитических целей

Для определения примесей в инертных газах через электрически возбужденный инертный газ пропускают свет от источника, заполненного таким же газом. При этом наблюдается ослабление некоторых спектральных линий (поглощение). Как показали исследования ряда авторов [64, 433, 472], наибольшее поглощение обнаружено для линий, возникающих в результате переходов с верхних уровней на метастабильные уровни  $^3P_0$  и  $^3P_2$ , а также на возбужденный уровень  $^3P_1$  (см. схемы уровней § 1). Было замечено, что концентрация возбужденных атомов существенным образом зависит от чистоты газа в адсорбционной разрядной трубке. Наличие таких загрязнений как азот, водород, кислород, пары воды ведет к уменьшению концентрации возбужденных атомов. Это происходит как за счет возможных ударов второго рода между атомами примеси и метастабильными атомами основного газа, так и за счет уменьшения электронной температуры. Уменьшение концентрации возбужденных атомов, в свою очередь, ведет к уменьшению величины поглощения. Этот процесс имеет место лишь в том случае, если первый потенциал возбуждения примеси мень-

ше, чем энергия возбуждения метастабильных уровней основного газа.

Для характеристики процесса поглощения введем величину поглощения  $A$ , определяющую отношение поглощенного излучения к падающему:

$$A = \frac{I_3 + I_a - I_0}{I_3} 100\%; \quad (6.1)$$

здесь  $I_3$ ,  $I_a$  и  $I_0$  — соответственно излучения эмиссионной разрядной трубки, абсорбционной разрядной трубки и общее излучение обоих трубок.

Величина поглощения для различных линий неона в зависимости от концентрации примеси по данным Экштейна [473] и О. П. Бочковой [433] приводится в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость величины поглощения от концентрации примеси для различных линий неона

| Примесь | C, %  | A (в %) для линий (в Å) |      |         |      |
|---------|-------|-------------------------|------|---------|------|
|         |       | $^3P_2$                 |      | $^3P_0$ |      |
|         |       | 6143                    | 6402 | 6266    | 6163 |
| Азот    | 0,00  | 60,7                    | 70   | 43,4    | 40,7 |
|         | 0,075 | 51,3                    | 63   | 39,4    | 33,3 |
|         | 0,15  | 49                      | 63   | 34,1    | 27,7 |
|         | 0,26  | 45                      | 58   | 24,1    | 20,5 |
|         | 0,39  | 21,8                    | 27   | 9,8     | 7,9  |
| Аргон   | 0,00  | 100                     | 100  | 109     | 90   |
|         | 0,50  | 90                      | 85   | 55      | 34   |
|         | 1,0   | 76                      | 80   | 35      | 25   |
|         | 2,0   | 45                      | 65   | 4       | 9    |
| Водород | 0,00  | 48,3                    | 61   | 31,4    | 26,3 |
|         | 0,06  | 33,5                    | 48   | 18,5    | 15,4 |
|         | 0,12  | 12,2                    | 17   | 4,5     | 6,0  |
|         | 0,29  | 8,7                     | 10   | 1,8     | 2,6  |
|         | 0,17  | 11,2                    | 14   | 3,7     | 4,0  |

Неодинаковая величина поглощения в чистом неоне объясняется тем, что для каждой смеси измерения проводились при разных условиях (при разных давлениях и длинах разрядной трубки).

Эта зависимость величины поглощения от концентрации примеси может быть использована для построения градуировочных кривых при анализе легковозбудимых примесей в инертных газах, а также для анализа примеси инертного газа с меньшим потенциалом ионизации в инертном газе с большим потенциалом ионизации.

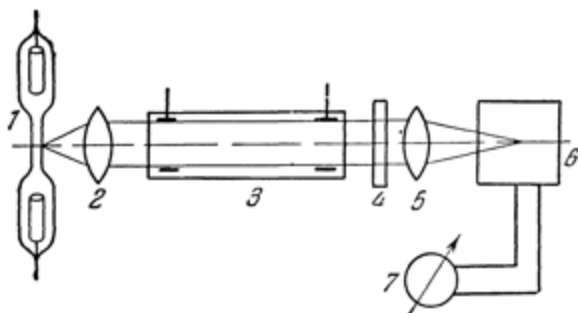


Рис. 88. Схема установки для абсорбционного анализа газовых смесей.

Следует подчеркнуть, что определяется не поглощение излучения примесями, а уменьшение поглощения самими атомами неона. В этом и достоинство и недостаток метода. С одной стороны, примеси не индивидуализированы, а с другой — значительно упрощается метод анализа, так как легче измерить поглощение линий неона, чем линий примеси.

Значительная величина поглощения для линий в довольно узкой спектральной области ( $\text{Ne} \lambda 6143-6506 \text{ \AA}$ ;  $\text{Ar} \lambda 6365-8014 \text{ \AA}$ ) позволяет проводить измерения без использования спектрального аппарата, выделяя соответствующую область излучения фильтром. В свою очередь, использование интегрального поглощения излучения дает возможность применить простую схему фотоэлектрической регистрации.

На рис. 88 приводится схема установки для абсорбционного анализа газовых смесей [133]. Эмиссионная раз-



рядная трубка 1 заполняется основным компонентом смеси; она дает интенсивный поток излучения (диаметр капилляра несколько миллиметров). Абсорбционная разрядная трубка 3 заполняется анализируемой газовой смесью. Размеры трубки могут быть различны в зависимости от состава смеси. Ее назначение — обеспечить достаточную длину поглощающего столба. Обе трубки питаются постоянным током высокого напряжения (1500 в); сила тока в эмиссионной трубке 30 ма, в абсорбционной трубке — 10 ма. Объектив 2 дает от эмиссионной трубки параллельный пучок света, который затем проходит через абсорбционную трубку и светофильтр 4 и собирается объективом 5 на фотокатоде фотоумножителя 6. Фототок усиливается усилителем постоянного тока и регистрируется стрелочным гальванометром 7. В качестве фильтров могут быть использованы как интерференционные фильтры, так и набор цветных стекол. Интерференционные фильтры, обладающие сравнительно узкой областью пропускания (100—150 Å), дают большую точность измерений, чем обыкновенные цветные фильтры. При выделении света цветным фильтром всегда в большей или меньшей степени присутствует часть излучения, которая не участвует в поглощении и является балластом, снижающим точность измерений. Данная установка позволяет при заполнении абсорбционной трубки газовыми смесями известного состава измерить поглощение и построить градуировочные кривые: по оси абсцисс откладывается концентрация определяемого газа, по оси ординат — поглощение. По градуировочной кривой, предварительно измерив поглощение, можно найти концентрацию примеси.

Отсчеты гальванометра можно непосредственно проградуировать в процентах примеси, что значительно ускоряет процесс анализа. Схема дифференциальной установки изображена на рис. 89, где обозначения те же, что и на рис. 88. Свет от эмиссионной разрядной трубки (в виде двух параллельных пучков) проходит через две одинаковые абсорбционные трубки 3 и 3'. Излучение регистрируется двумя независимыми фотоумножителями 6 и 6'. Гальванометр фиксирует разность обоих световых потоков. Если абсорбционные трубки заполнены, так же

как и эмиссионная разрядная трубка, основным компонентом смеси, то оба потока равны, и стрелка гальванометра стоит на нуле. Если одна из абсорбционных тру-

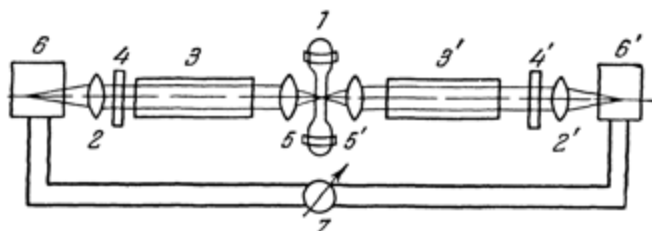


Рис. 89. Схема дифференциальной установки для абсорбционного анализа газовых смесей.

бок заполнена смесью газов, поток, прошедший через нее, испытывает меньшее ослабление, так как примесь уменьшает концентрацию поглощающих атомов; показание стрелки гальванометра будет давать разность световых потоков, которая зависит от концентрации примеси.

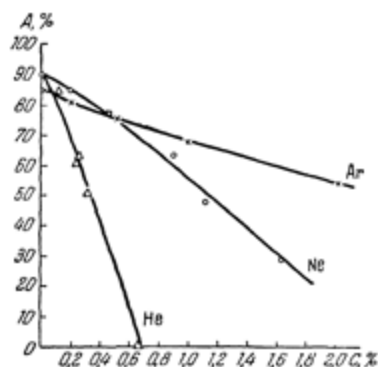


Рис. 90. Градуировочные кривые для определения азота в инертных газах.

энергия метастабильных уровней инертных газов (см. рис. 91). Первая точка соответствует поглощению в чистом газе. Условия съемки: эмиссионная разрядная трубка с капилляром диаметром 2 мм, длиной 60 мм, давление 6 мм рт. ст., сила тока 30 ма; абсорбционная раз-

Этот метод анализа наиболее легко осуществить в случае двухкомпонентных газовых смесей. Им можно определять как примеси инертных газов с потенциалом ионизации меньшим, чем у основного газа (см. рис. 90), так и молекулярные газы (азот, водород, кислород, углекислота), потенциалы ионизации которых ниже, чем

рядная трубка длиной 500 мм, диаметром 20 мм, сила тока 10 ма, давление варьировалось от 1 до 5 мм рт ст в зависимости от конкретной задачи. При построении градуировочных кривых особое внимание обращалось на выбор спектральной области и условий возбуждения в абсорбционной разрядной трубке. Обычно выбирается та спектральная область, где наблюдается наибольшее поглощение. Так как эта область довольно широка, то дальнейшие ограничения определяются имеющимися в распоряжении фильтрами и спектральной чувствительностью катода фотоэлемента и фотоумножителя.

Кривые на рис 90 и 91 получены с интерференционными фильтрами для аргона (максимум пропускания  $\lambda_m 7850 \text{ \AA}$ ) и для неона (максимум пропускания  $\lambda_m 6300 \text{ \AA}$ ), для гелия использовались комбинации стеклянных фильтров, пропускающих практически только инфракрасную часть спектра начиная с  $\lambda 8000 \text{ \AA}$ .

Концентрационная чувствительность анализа заметно повышается с увеличением диаметра абсорбционной разрядной трубки и давления в ней (см рис 92). Следовательно, для определения примесей порядка сотых и тысячных долей процента необходимо брать абсорбционные разрядные трубки большого диаметра и работать при больших давлениях. В этом случае поглощение в чистом газе невелико, что значительно снижает точность измерений, поэтому для увеличения точности измерений увеличивают длину поглощающего столба газа, т. е. длину трубки.

Анализ многокомпонентных смесей по измерению величины поглощения возможен только в том случае, если один из компонентов смеси имеет более высокий

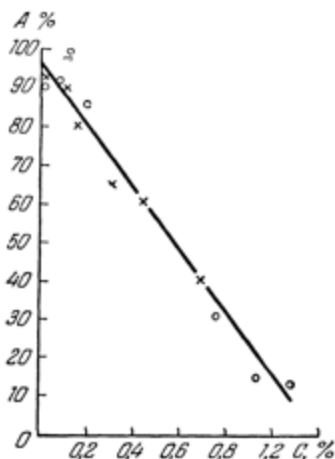


Рис 91 Градуировочная кривая для определения аргона в неоне

потенциал ионизации, чем основной компонент. В противном случае невозможно установить за счет какого компонента происходит уменьшение поглощения.

Описанный выше метод позволяет очень просто и быстро дать ответ на вопрос, имеются ли примеси в инертных газах, хотя процентный состав смеси может оставаться неизвестным.

Поглощение излучения в возбужденном газе было использовано Г. В. Островской для анализа смеси изо-

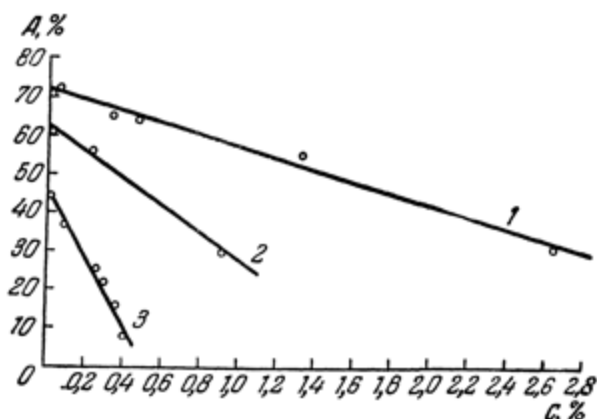


Рис. 92. Влияние давления на чувствительность определения азота в аргоне.

1 —  $p = 0,5$  мм рт. ст., 2 —  $p = 1,4$  мм рт. ст., 3 —  $p = 2,8$  мм рт. ст.

топов водорода [209, 446]. Эмиссионная разрядная трубка содержала анализируемую смесь; в поглощающей разрядной трубке находился легкий изотоп водорода; обе трубки питались постоянным током. Свет в эмиссионной трубке модулировался, и с помощью специального усилителя, настроенного на частоту модулятора, регистрировалось только ее излучение. Наблюдалось заметное поглощение линий бальмеровской серии. Коэффициент поглощения зависел от состава смеси. Возможны и другие варианты этого метода: анализируемой смесью может заполняться не эмиссионная, а абсорбционная трубка. Абсорбцию в возбужденных газах можно применить и для анализа изотопных смесей инертных газов.

## § 32. Абсорбционный анализ газовых смесей в инфракрасной области спектра

Инфракрасные спектры поглощения применяются для анализа газовых смесей более 20 лет. Имеется ряд обзоров по применению инфракрасной спектроскопии для аналитических целей [471, 474–476]\*). Абсорбционный анализ в этой области спектра может быть осуществлен двумя методами: с помощью разложения излучения и без спектрального разложения.

*Анализ с помощью разложения излучения* основан на том, что каждый компонент смеси имеет свои полосы поглощения; предполагается, что остальные компоненты смеси в этой области не поглощают. Концентрация анализируемого газа в смеси определяется по интенсивности полос поглощения. Разложение света производится с помощью спектрографа или монохроматора. Для регистрации спектров поглощения применяют болометры, термоэлементы и фотопластинки. Условия регистрации оказывают существенное влияние на точность измерения [478].

Абсорбционный анализ методом разложения излучения основан на применении для каждого компонента смеси закона Бера. Однако от закона Бера часто наблюдаются отступления, что может вызвать ошибки анализа. Имеется ряд способов внесения поправок на отступления от закона Бера [479, 480].

Методы спектрального разложения с использованием спектрографов и монохроматоров обычно применяются в тех случаях, когда нужна высокая точность анализа. Для применения этих приборов необходимы детекторы высокой чувствительности.

Газоанализатор, основанный на принципах дифференциальной спектрофотометрии, предложен Пемслером и Планетом [481]. Спектрофотометр состоит из двух камер, заполняемых тем компонентом смеси, процентное содержание которого определяется. Затем одна из камер закрывается, а другая откачивается. В эту камеру

---

\*) О технике спектроскопии в инфракрасной области см. общие руководства и обзоры [317, 477].

медленно впускается анализируемая смесь до тех пор, пока поглощение в обеих камерах не станет одинаковым и стрелка прибора окажется на нуле. Отношение давлений в обеих камерах дает процентное содержание определяемого газа. Точность метода 0,1—0,2%. Описание автоматического призмочно-дифракционного инфракрасного газоанализатора дано в работе [482].

*Анализ без спектрального разложения излучения* получил название метода интегрального поглощения [470]. Избирательность достигается или с помощью селективного детектора, или селективного фильтра, или селективного излучателя. Наибольшие трудности связаны с созданием селективных излучателей. Возможно, что с помощью квантовых генераторов эта проблема будет решена. Селективным детектором, как правило, является сам определяемый газ: поглощая излучение он нагревается, что может быть зарегистрировано с помощью болометра. Селективным фильтром опять-таки является сам газ, выделяющий то излучение, которое он поглощает. Роль селективного фильтра может также играть

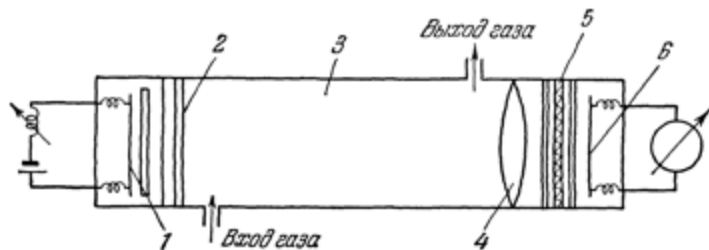


Рис. 93. Схема газоанализатора Парсонса — Ирланда — Брайана.

интерференционный фильтр, который выделяет узкий спектральный участок. Интерференционные фильтры широко применяются в простых газоанализаторах [483, 484].

Схема газоанализатора Парсонса — Ирланда — Брайана [484], предназначенного для анализа углеводородов в выхлопных газах, приведена на рис. 93. Прибор состоит из бандлампы 1, алюминиевой трубки 3, через которую пропускается газ, кварцевой линзы 4, кварце-

вого окошка 2, фильтров 5 и термопары 6. Интерференционный фильтр с полушириной  $0,15 \text{ мк}$  выделяет полосу поглощения  $3,43 \text{ мк}$ ; второй фильтр отсекает область длин волн короче  $2,4 \text{ мк}$ . Для определения *n*-гексана в воздухе была построена аналитическая кривая в области концентраций от  $0,1$  до  $0,2 \text{ мол } \%$  с точностью до  $0,1 \%$ . Термопара регистрирует долю прошедшего излучения. Показания термопары зависят от концентрации.

Интерференционные фильтры с выделением отдельных линий вращательной структуры полосы применяются также в приборе Гаррисона и Рейда [483] (см. рис. 94). Прибор предназначен для определения фтористого водорода в коррозионных газовых смесях в интервале давлений от  $0,02\text{--}20 \text{ мм рт. ст.}$  при общем давлении в

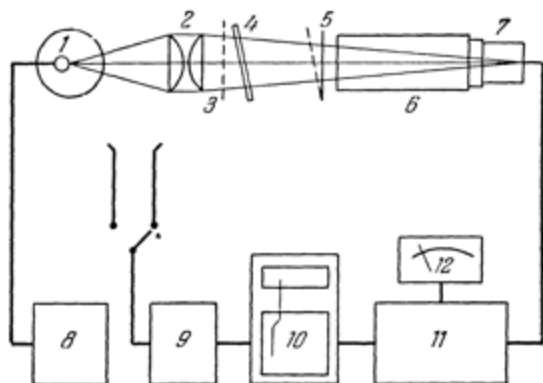


Рис. 94. Схема газоанализатора с подвижным фильтром.

1 — источник света, 2 — линзы, 3 — затвор, 4 — фильтр, 5 — колеблющийся фильтр, 6 — камера с анализируемой смесью, 7 — детектор, 8 — питание источника света, 9 — генератор, 10 — самописец, 11 — усилитель, 12 — измерительный прибор.

1 атм. Основной смеси является азот, в качестве примеси присутствует шестифтористый уран. Прибор состоит из вольфрамовой лампы со стабилизатором, системы линз, затвора и детектора. Через прибор проходят два луча: один без поглощения, второй с поглощением, оба попадают на детектор. Имеется два фильтра: неподвижный широкополосный (область пропускания  $2\text{--}2,5 \text{ мк}$ ) и

узкополосный с полушириной 0,004 мк. Фильтр укреплен на модуляторе реле, колеблющемся с частотой 10 гц. Для сканирования спектра в небольшом спектральном интервале используется свойство интерференционного фильтра менять  $\lambda_m$  с изменением угла падения света. Когда реле выключено, проходит линия  $\lambda_0$  (одна из вращательных линий HF), после включения реле проходит линия  $\lambda_1$  (линия, находящаяся между линиями вращательной структуры). Разность отсчетов для этих двух длин волн является мерой парциального давления фтористого водорода.

*Газоанализатор с селективным фильтром*, роль которого выполняет сам газ, был предложен Пфундом [485] (см. рис. 95). Как видно из рисунка, оба луча от источника света 1 проходят через анализируемую смесь 2, затем через фильтр для газа, полосы которого совпадают с анализируемым, потом попадают в камеры 3 и 4 и в два навстречу включенные детектора 5 и 6 с прибором 7. Камера 3 наполняется газом, процентное содержание которого определяется в смеси, с тем, чтобы излучение, соответствующее этим частотам, полностью поглотилось и не попало на детектор 5; камера 4 наполняется

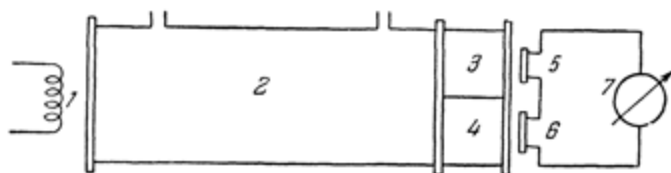


Рис. 95. Схема газоанализатора Пфунда.

любым не поглощающим газом. Детектор 5 регистрирует все излучение за вычетом излучения анализируемого газа, а детектор 6 — общее излучение. Следовательно, разность двух интенсивных сигналов является функцией концентрации анализируемого газа. Чем больше концентрация анализируемого газа, тем ближе показания 5 и 6, так как при этом условии в камере 3 поглощения почти не происходит: все, что могло поглотиться, уже поглотилось.



Достоинство газоанализатора этого типа в его простоте. Недостаток в том, что величина сигнала по отношению к общему излучению очень мала, и поэтому необходимы детекторы высокой чувствительности и стабильные источники света.

Наибольшее распространение получили системы с селективными детекторами. Первый газоанализатор такого типа был предложен М. Л. Вейнгеровым [486] и несколько позже в другом варианте — Луфтом [487] (см. рис. 96).

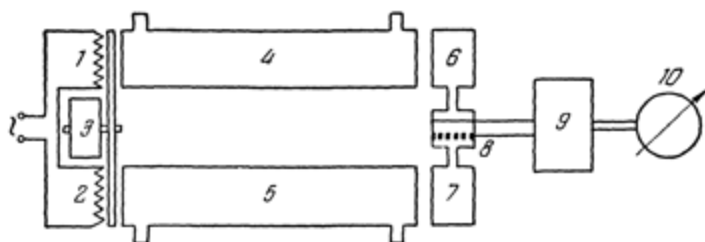


Рис. 96. Схема газоанализатора Луфта.

Излучение от двух спиралей 1, 2 после модуляции 3 проходит через две камеры — одна из них 4 наполнена анализируемой смесью, а другая 5 — пустая и может наполняться любой эталонной смесью.

Камеры 6, 7 разделены мембранным конденсатором 8 и заполнены анализируемым газом (селективный детектор). Различное поглощение в камерах 4 и 5 обуславливает различия в поглощении и в камерах 6 и 7. Если камера пустая, то благодаря поглощению в 4 поглощение в 6 меньше, чем в 7, и поэтому температура газа в обеих камерах различна, — появляется разность давлений. Благодаря разности давлений на мембрану конденсатора создается переменный ток, который с помощью усилителя 9 автоматически записывается прибором 10. Это дает возможность непрерывно следить за составом анализируемых газов.

Газоанализаторы с селективным детектором обладают значительно более высокой чувствительностью, чем газоанализаторы с селективными фильтрами, но значительно сложнее.

Оригинальный вариант газоанализатора без разложения света был создан М. Л. Вейнгером [486] и применен для анализа молекулярных газов и паров. Метод, названный *оптико-акустическим*, основан на явлении «звучания» газа, поглощающего инфракрасную радиацию, если эта радиация прерывается со звуковой частотой. При поглощении газ нагревается, что приводит к повышению его давления. Так как поток радиации прерывается со звуковой частотой, в газе возникает пульсация давления — порождается звук, который и регистрируется микрофоном. Сила звука зависит от способности данного газа поглощать радиацию.

Блок-схема оптико-акустического газоанализатора изображена на рис. 97. Источником радиации служит платиновая лента 4 толщиной около 0,05 мм, длиной

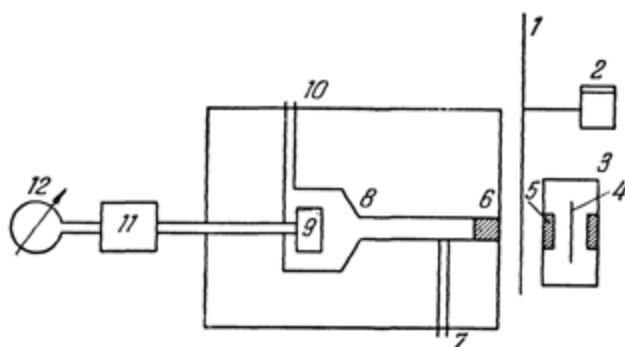


Рис. 97. Блок-схема оптико-акустического газоанализатора.

20 мм, шириной 15 мм, помещенная в герметически закрытый металлический кожух 3. Радиация, выходящая из кожуха через увиолевое окошко 5, прерывается с частотой 200 гц обтуратором 1, насаженным на ось электромотора 2, и через флюоритовое окошко 6 попадает в звукооптическую камеру 8, в которую вводится анализируемая смесь. Смесь протягивается сквозь камеру через каналы 7 и 10. Внутренняя поверхность камеры позолочена и отполирована, поэтому потери на отражение от стенок незначительны. Электродинамический микро-

фон 9 отделен от камеры перегородкой из тонкой алюминиевой фольги. Ток, возникающий в микрофоне, усиливается двухламповым усилителем постоянного тока 11 и регистрируется стрелочным гальванометром 12.

Наиболее простым случаем анализа является анализ бинарной смеси, состоящей из одного поглощающего и одного непоглощающего газа. В этом случае показания стрелки гальванометра непосредственно связаны с концентрацией поглощающего газа. Градуировочная кривая строится с помощью смесей заданных концентраций. На рис. 98 приводятся градуировочные кривые для анализа углекислоты в воздухе. Воздух считается непоглощающим компонентом, так как ни азот, ни кислород инфракрасной радиации не поглощают. Следовательно, метод не может быть применен к анализу смесей, состоящих из кислорода и азота. Он не применим и для обнаружения водорода, так как молекулы водорода в близкой инфракрасной области не поглощают. Градуировочная кривая идет очень круто при малых концентрациях, затем более полого, и, наконец, при больших концентрациях величина отклонения  $\alpha$  стрелки гальванометра почти не зависит от концентрации углекислого газа. Это объясняется тем, что количество энергии, поглощенной в полосе, определяется в основном средней областью полосы, а не боковыми ее частями. При больших концентрациях средняя часть практически полностью поглощена, увеличение поглощения за счет боковых частей почти не изменяет количества энергии, поглощенной во всей полосе. Для увеличения чувствительности анализа в области больших концентраций М. Л. Вейнгеровым и С. М. Лучиным [488, 489] предложены два способа.

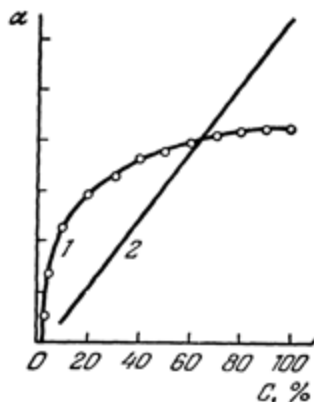


Рис. 98. Градуировочная кривая для определения концентрации углекислоты в смеси углекислота — воздух.

1 — без фильтра, 2 — с фильтром.

Первый способ — введение фильтра между поглощающей камерой и источником. Фильтр представляет собой трубку с отражающими стенками, снабженную прозрачными для радиации окошками, заполненную или газом, концентрация которого в воздухе определяется, или смесью, содержащей определенное количество этого газа. Фильтром убирается та часть радиации, которая наиболее сильно поглощается газом; тогда свет, попадающий в измерительную камеру, поглощается значительно слабее, и система возвращается к начальной прямолинейной части характеристики (кривая 2 рис. 98).

Второй способ — уменьшение длины поглощающего столба газа. Если длина столба велика, то очень сильное поглощение радиации происходит уже при малых концентрациях, и увеличение концентрации заметно не влияет на количество тепла, выделяющегося в объеме газа. Если длина столба мала, количество тепла, выделившееся во всем объеме, линейно зависит от концентрации, и этим можно воспользоваться для построения аналитической кривой.

Метод фильтров позволяет проводить анализ газовой смеси, состоящей из двух поглощающих радиацию компонентов, и в том случае, когда спектры их поглощения сильно отличаются друг от друга. Фильтр, введенный между поглощающей камерой и источником радиации, поглощает те области спектра, которые соответствуют поглощению одного компонента, звук порождается другим компонентом смеси. Метод фильтров практически не всегда можно применять при анализе многокомпонентных смесей.

Для анализа многокомпонентных газовых смесей М. Л. Вейнгером и С. М. Лучиным [488, 489] предложен несколько иной вариант газоанализатора. Анализируемая смесь ( $A + B + C$ ) протягивается не через оптико-акустическую камеру, а через абсорбционную трубку, помещенную между камерой и источником радиации. Камера заполняется исследуемым компонентом смеси, например  $A$ . В этом случае радиация, проходящая через абсорбционную трубку, поглощается исследуемой смесью, и тем самым уменьшается количество света, попадающего в камеру, а следовательно, ослабляется сила

звука. Чем больше в смеси концентрация определяемого компонента  $A$ , тем сильнее уменьшается сила звука. По градуировочной кривой, построенной для компонента  $A$ , находят его концентрацию. Заполняя камеру последовательно каждым из компонентов смеси и определяя их концентрацию по соответствующим градуировочным кривым, можно произвести полный анализ многокомпонентной смеси. Практически оказывается удобнее иметь столько отдельных камер, сколько компонентов данной сложной смеси нужно исследовать. При измерении камера с нужным компонентом помещается между источником излучения и поглощающей камерой; стрелка выходного прибора показывает концентрацию этого компонента в смеси. Для анализа компонента с перекрывающимися полосами поглощения необходимо использовать монохроматический источник излучения [470].

Основным преимуществом газоанализатора М. Л. Вейнгера является его большая чувствительность ( $10^{-3}\%$ ) и быстрота регистрации.

Теория ошибок оптико-акустического газоанализатора разработана Саллем [490].

Инфракрасные газоанализаторы были с успехом применены для анализа изотопов углерода и азота [491—493].

### § 33. Абсорбционный анализ газовых смесей в ультрафиолетовой области спектра

Абсорбционный анализ газовых смесей в ультрафиолетовой области спектра до последнего времени почти не применялся. Это связано с тем, что число газов, имеющих полосы поглощения в близкой ультрафиолетовой области спектра (2000—4000 Å), весьма ограничено, а вакуумная область спектра, как отмечалось выше, была почти недоступна для аналитической спектроскопии.

Автоматический газоанализатор для ультрафиолетовой области спектра был создан Глазером [494] (см. рис. 99). Как видно из рисунка, газоанализатор работает по дифференциальной схеме; фотоумножители включены в мостовую схему. Анализ ведется в потоке газа.

В зависимости от поставленной задачи прибор используется или с фильтром или с монохроматором. Все применяемые фильтры подробно описаны. Для анализа можно использовать любую длину волны от 2200 до 12 000 Å. Длина поглощающей кюветы меняется от сотых миллиметра до 200 мм. Это позволяет анализировать и

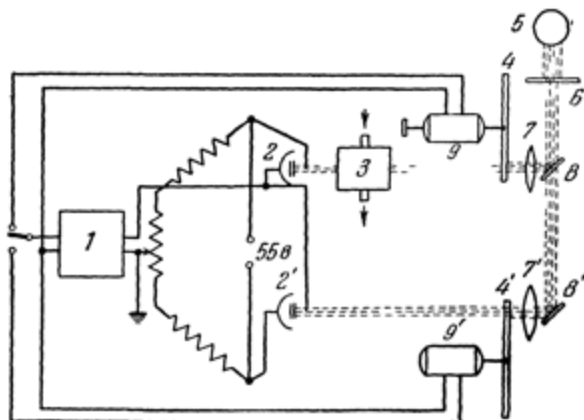


Рис 99. Принципиальная схема автоматического газоанализатора Глазера.

1 — электрометр, 2, 2' — приемники излучения, 3 — поглощающая ячейка, 4, 4' — модуляторы, 5 — источник света, 6 — фильтр, 7, 7' — конденсорные линзы, 8, 8' — зеркала, 9, 9' — мотор.

очень низкие концентрации и очень высокие. Чувствительность прибора такова, что можно обнаружить концентрации порядка  $10^{-4}\%$ .

Газоанализатор был применен для анализа следующих газов сернистого газа ( $\lambda 3130$  Å), двуокиси азота ( $\lambda 3650$  Å и  $\lambda 4050$  Å), хлора ( $\lambda 3340$  Å и  $\lambda 3650$  Å), фосгена ( $\lambda 2540$  Å и  $\lambda 2300$  Å).

Содержание озона в атмосферном воздухе может быть определено по полосам озона в области 2500—3000 Å [495, 496]. Чувствительность анализа  $2 \cdot 10^{-6}\%$ . Был создан автоматический прибор с круглосуточной записью.

Количественный анализ по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области спектра может сыграть боль-

шую роль при изучении кинетики химических реакций. Примером служит работа по изучению реакций атомарных газов [497].

Дадим описание нескольких аналитических методик в вакуумной области спектра. Чэб и Фридман [498] определяли концентрацию водяного пара в воздухе по поглощению в полосе  $\lambda 1220 \text{ \AA}$  линии водорода  $L_\alpha$  ( $1216 \text{ \AA}$ ); молекулярный азот и молекулярный кислород почти прозрачны в этой области спектра. В качестве детектора использовался счетчик фотонов, чувствительный к очень узкой области спектра около  $1216 \text{ \AA}$ . Таким образом, не было необходимости использовать монохроматор. По мнению авторов, эта методика применима для абсорбционных измерений следов молекулярного кислорода в редких газах, азоте и водороде. Гартон, Вэб, Уилди [499] определяли концентрацию воды в азоте, кислороде и углекислом газе. Анализ проводился по поглощению в полосе  $\lambda 1220 \text{ \AA}$   $L_\alpha$  ( $1216 \text{ \AA}$ ). В безэлектродном разряде при частоте  $20 \text{ Мгц}$  возбуждалась водородная линия  $L_\alpha$ . Абсорбционный сосуд был сделан с окошками из фтористого лития, излучение регистрировалось с помощью фотоумножителя с вольфрамовым катодом, который был чувствителен к излучению, начиная с  $1400 \text{ \AA}$ . Использовались две абсорбционные трубки длиной 1 и 42 см. Для повышения чувствительности применялись алюминиевые зеркала, благодаря которым свет проходил через кювету многократно. Чувствительность анализа  $10^{-4}\%$  для азота,  $10^{-3}\%$  для кислорода и  $10^{-2}\%$  для углекислого газа.

Аналізу кислорода по спектрам поглощения в шумановской области спектра посвящена работа Пруггера и Ульмера [500]. Кислород определялся в присутствии азота, углекислого газа и водяных паров. Процентное содержание кислорода менялось от 11 до 20%. Анализ значительно осложнялся тем, что водяные пары поглощают в той же области спектра, что и кислород. Это снижает точность анализа, но не делает его невозможным, так как существует область спектра ( $1600\text{—}1350 \text{ \AA}$ ), где кислород поглощает сильнее водяных паров. Кроме того, концентрация кислорода в анализируемых смесях в несколько раз выше, чем водяных паров. Таким образом,

предложенный метод годится только для определения больших концентраций кислорода. Точность анализа около 1%. Излучатель и поглотитель выбираются так, что отпадает необходимость в монохроматоре. Источником непрерывного спектра является водородная лампа с тонким кварцевым окном. Роль селективного приемника играет вольфрамовый катод. Анализ удается вести непрерывно; это необходимо, так как содержание кислорода в анализируемой смеси меняется очень быстро.

Из приведенных примеров следует, что анализ в вакуумной области спектра с успехом может применяться для определения состава газовых смесей.

В ультрафиолетовой области спектра могут также найти применение оптико-акустические газоанализаторы [501]. Оптико-акустический эффект в ультрафиолетовой области спектра наблюдался в азоте, кислороде и ацетилене.

---



### Чувствительные линии и устойчивые канты \*) полос

| Длина волны, Å | Интенсивность | Потенциал возбуждения, в |
|----------------|---------------|--------------------------|
| А р г о н      |               |                          |
| 8115,31        | 5000          | 13,1                     |
| 7503,87        | 700           | 13,5                     |
| 7067,22        | 400           | 13,3                     |
| 6965,43        | 400           | 13,3                     |
| 4348,00        | 500           | 19,5                     |
| В о д о р о д  |               |                          |
| 6562,79        | 2000          | 12,1                     |
| 4861,33        | 500           | 12,7                     |
| 4340,47        | 200           | 13,0                     |
| Г е л и й      |               |                          |
| 5875,62        | 1000          | 23,0                     |
| 4471,48        | 100           | 23,7                     |
| 3888,65        | 1000          | 23,0                     |

\*) Буквы ф и к у длин волн кантов полос означают соответственно, что полоса оттенена в фиолетовую или красную часть спектра. Интенсивности спектральных линий указаны по таблицам [6], интенсивности кантов полос — по таблицам [20].

Продолжение

| Длина волны, Å  | Интенсивность | Потенциал возбуждения, в |
|-----------------|---------------|--------------------------|
| К и с л о р о д |               |                          |
| 7771,95         | 1000          | 10,70                    |
| 6158,21         | 1000          | 12,75                    |
| 5330,65         | 500           | 13,06                    |
| 4368,30         | 1000          | 12,36                    |
| 3947,33         | 300           | 12,28                    |
| К р и п т о н   |               |                          |
| 5870,92         | 3000          | 12,1                     |
| 5570,29         | 2000          | 12,1                     |
| К с е н о н     |               |                          |
| 4671,22         | 2000          | 10,9                     |
| 4624,27         | 1000          | 11,0                     |
| 4500,98         | 500           | 11,1                     |
| Н е о н         |               |                          |
| 6402,25         | 2000          | 18,6                     |
| 5852,49         | 2000          | 19,0                     |
| 5400,56         | 2000          | 19,0                     |
| А з о т         |               |                          |
| 8911,6ф         | 10            | 7,3                      |
| 6544,8ф         | 10            |                          |
| 6468,5ф         | 10            |                          |
| 6394,7ф         | 9             |                          |
| 5755,2ф         | 7             |                          |
| 4059,4ф         | 8             | 11                       |
| 3998,4ф         | 9             |                          |
| 3804,9ф         | 10            |                          |

\*) I положительная система

\*\*) II положительная система.

Продолжение

| Длина волны, Å              | Интенсивность | Потенциал возбуждения, в |
|-----------------------------|---------------|--------------------------|
| О к и с ь   у г л е р о д а |               |                          |
| 6079,9ф                     | 8             | 10,8                     |
| 5198,2ф                     | 10            |                          |
| 4835,3ф                     | 10            |                          |
| 4510,9ф                     | 10            |                          |
| 4393,1                      | 8             | 10,4                     |
| 3305,7                      | 7             |                          |
| С Н                         |               |                          |
| 4112,5ф                     | 10            | 2,86                     |
| Ц и а н                     |               |                          |
| 6631,6к                     | 9             | 1,35                     |
| 6478,7к                     | 10            |                          |
| 6332,2к                     | 9             |                          |
| 5858,2к                     | 9             |                          |
| 4197,2ф                     | 9             |                          |
| 4181,0ф                     | 8             |                          |
| 3871,4ф                     | 7             |                          |
| У г л е р о д               |               |                          |
| 5635,4ф                     | 8             | 2,4                      |
| 5540,7ф                     | 6             |                          |
| 5165,2ф                     | 10            |                          |

\*) Полосы Ангстрема

\*\*) III положительная система.

## ПРИЛОЖЕНИЕ II

**Аналитические пары линий,  
используемые при количественном анализе газовых смесей**

В таблице приведены основные результаты по спектральному анализу газовых смесей. Интервалы концентраций во многих случаях могут быть расширены. Не всегда условия возбуждения смеси являются наиболее благоприятными. Зачастую они диктовались конкретными условиями опыта (например, малое количество газа). Поэтому при разработке методики анализа необходимо руководствоваться практическими соображениями (см. § 16). Отсутствие ссылок на литературный источник означает, что метод разработан в лаборатории НИФИ ЛГУ.

| Интервал концентраций, %                                    | Аналитическая пара линий, Å                                                                          | Условия возбуждения смеси                                                                                        | Средне-квадратичная ошибка, % |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| <i>Анализ азота на примеси</i><br><b>Определение аргона</b> |                                                                                                      |                                                                                                                  |                               |
| 0,1—20                                                      | Ar II 4806 — N II 4810<br>Ar II 4806 — N II 4743<br>Ar II 4736 — N II 4810<br>Ar II 4736 — N II 4743 | $p = 0,2$ мм рт. ст.<br>$d = 0,4—0,5$ мм<br>$i = 400$ ма<br>$f = 6$ МГц                                          | 6                             |
| 0,1—1                                                       | Ar I 7504 — N I 7469                                                                                 | $p = 0,2$ мм рт. ст.<br>$d = 0,5$ мм<br>$i = 400$ ма<br>$f = 6$ МГц                                              |                               |
| 0,5—20                                                      | Ar II 4610 — N <sub>2</sub> 4600                                                                     | Высокочастотный<br>полюс катод<br>$p = 6 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.<br>$d = 12$ мм<br>$i = 300$ ма                |                               |
| Чувствительность определения<br>0,8                         | Ar II 4806                                                                                           | Кольцевой разряд<br>$p = 0,2$ мм рт. ст.<br>$d = 30—50$ мм<br>$\lambda = 60$ м<br>$V = 3000$ в<br>$C = 0,01$ мкф |                               |

Продолжение

| Интервал концентраций, % | Аналитическая пара линий, Å                                                                    | Условия возбуждения смеси                                                              | Средне-квадратичная ошибка, % |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 0,1—98                   | Ar II 4736 — N <sub>2</sub> <sup>+</sup> 4709<br>Ar II 4765 — N <sub>2</sub> <sup>+</sup> 4709 | $p = 0,4 - 2$ мм рт. ст.<br>Полый катод<br>$i = 40 - 100$ ма                           |                               |
| 0,90—1,1<br>[361]        | Ar I 4159 — N <sub>2</sub> 3998                                                                | $p = 2 - 10$ мм рт. ст.<br>$f = 150$ Мгц                                               |                               |
| Определение водорода     |                                                                                                |                                                                                        |                               |
| 0,1—10                   | H <sub>3</sub> 4861 — N <sub>2</sub> 4800                                                      | $p = 0,5$ мм рт. ст.<br>$d = 0,5$ мм<br>$i = 200$ ма<br>$f = 6$ Мгц                    | 15                            |
| Определение гелия        |                                                                                                |                                                                                        |                               |
| 0,04—1                   | He 5876 — N II 5667                                                                            | Импульсный разряд<br>$p = 8$ мм рт. ст.<br>$d = 12$ мм<br>$V = 3000$ в<br>$C = 30$ мкф | 7                             |
| 0,3—2                    | He 5876 — N II 5667<br>He 5876 — N II 4815<br>He 5876 — N <sub>2</sub> 5854                    | $p = 0,4$ мм рт. ст.<br>$d = 0,3$ мм<br>$i = 400$ ма<br>$f = 6$ Мгц                    | 10                            |
| 0,1—1                    | He 5876 — N <sub>2</sub> 5854                                                                  | $p = 0,5$ мм рт. ст.<br>$d = 0,5$ мм<br>$i = 200$ ма<br>$f = 6$ Мгц                    |                               |
| 1,5—12                   | He 5876 — N <sub>2</sub> 4815<br>He 5876 — N <sub>2</sub> 4724                                 | $p = 1,2$ мм рт. ст.<br>$d = 0,4$ мм<br>$i = 400$ ма                                   |                               |
| Определение неона        |                                                                                                |                                                                                        |                               |
| 0,1—30                   | Ne 6929 — N I 7424                                                                             | $p = 0,4$ мм рт. ст.<br>$d = 0,3$ мм<br>$i = 400$ ма                                   | 10                            |

Продолжение

| Интервал концентраций, %     | Аналитическая пара линий, Å                          | Условия возбуждения смеси                                                              | Средне-квадратичная ошибка, % |
|------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Определение углекислого газа |                                                      |                                                                                        |                               |
| 0,5—30                       | CO 4835 — N <sub>2</sub> 4815<br>CO 4835 — N II 4601 | $p = 0,3$ мм рт. ст.<br>$d = 5$ мм<br>$i = 350$ ма                                     | 6                             |
|                              | CN 3883 — N II 4601<br>CN 4216 — N II 4601           | $p = 0,4$ мм рт. ст.<br>$d = 5$ мм<br>$i = 350$ ма                                     | 27                            |
| 51—95<br>[ <sup>425</sup> ]  | CO 3127 — N <sub>2</sub> 3159                        | $d = 5$ мм<br>$p = 2,5$ мм рт. ст.<br>$f = 11$ МГц                                     | 1,5%                          |
| Анализ аргона на примеси     |                                                      |                                                                                        |                               |
| Определение азота            |                                                      |                                                                                        |                               |
| 0,001—0,1                    | N <sub>2</sub> 3998 — Ar I 4251                      | $p = 10—20$ мм рт. ст.<br>$d = 10$ мм<br>$i = 200$ ма                                  | 7,5                           |
| 0,1—10                       | N <sub>2</sub> 3998 — Ar I 4251                      | $p = 0,5—5$ мм рт. ст.<br>$d = 5$ мм<br>$i = 200$ ма                                   |                               |
| Определение гелия            |                                                      |                                                                                        |                               |
| 0,05—1                       | He 5876 — Ar II 5145                                 | Импульсный разряд<br>$p = 5$ мм рт. ст.<br>$d = 10$ мм<br>$V = 3000$ в<br>$C = 72$ мкф |                               |
| 0,1—1                        | He 5876 — Ar I 6416<br>He 5876 — Ar II 5062          | $p = 0,9$ мм рт. ст.<br>$d = 2$ мм                                                     |                               |
| Определение кислорода        |                                                      |                                                                                        |                               |
| 0,05—1                       | O 7772 — Ar I 7724                                   | $p = 0,5$ мм рт. ст.<br>$d = 1$ мм<br>$f = 6$ МГц                                      |                               |

Продолжение

| Интервал<br>концентра-<br>ций, %  | Аналитическая пара<br>линий, Å                                                                                                                        | Условия<br>возбуждения смеси                                                                    | Средне-<br>квadra-<br>тичная<br>ошибка,<br>% |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <i>Анализ водорода на примеси</i> |                                                                                                                                                       |                                                                                                 |                                              |
| Определение азота                 |                                                                                                                                                       |                                                                                                 |                                              |
| 0,05—3                            | N <sub>2</sub> 3755 — H <sub>2</sub> 3924<br>N <sub>2</sub> 3805 — H <sub>2</sub> 3924                                                                | $p = 1$ мм рт. ст.<br>$d = 0,5$ мм<br>$i = 150$ ма                                              | 4,5                                          |
| Определение гелия                 |                                                                                                                                                       |                                                                                                 |                                              |
| 0,1—1                             | He 4471 — H <sub>γ</sub> 4340                                                                                                                         | $p = 0,5$ мм рт. ст.<br>$d = 0,3$ мм<br>$i = 350$ ма                                            | 15                                           |
| Определение кислорода             |                                                                                                                                                       |                                                                                                 |                                              |
| 0,05—3                            | O I 7772 — H <sub>2</sub> 7789 *)                                                                                                                     | $p = 1$ мм рт. ст.<br>$d = 0,5$ мм<br>$i = 150$ ма                                              | 9                                            |
| <i>Анализ гелия на примеси</i>    |                                                                                                                                                       |                                                                                                 |                                              |
| Определение азота                 |                                                                                                                                                       |                                                                                                 |                                              |
| 0,04—0,3<br>[ <sup>381</sup> ]    | N <sub>2</sub> 3020 — Ar I 4300 **)                                                                                                                   | Положительный столб<br>гелеющего разряда<br>$p = 0,5—8$ мм рт. ст.<br>$d = 3$ мм<br>$i = 25$ ма |                                              |
| 0,002—0,01                        | N <sub>2</sub> <sup>+</sup> 4600 — He <sub>2</sub> 4626<br>N <sub>2</sub> <sup>+</sup> 4600 — He <sub>2</sub> 4648<br>N <sub>2</sub> 3998 — He I 3889 | $p = 600$ мм рт. ст.<br>$d = 1$ мм<br>$i = 300$ ма<br>$f = 6$ Мгц                               |                                              |

\*) Смесь обогащалась через палладневый капилляр.

\*\*) Аргон вводился в качестве внутреннего стандарта.

Продолжение

| Интервал концентраций, %         | Аналитическая пара линий, Å                                       | Условия возбуждения смеси                                                                      | Среднеквадратичная ошибка, % |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| 0,001—0,1                        | $N_2^+$ 4278 — He I 5047                                          | $p = 18$ мм рт. ст.<br>$d = 1$ мм<br>$f = 6$ МГц                                               |                              |
| Определение аргона               |                                                                   |                                                                                                |                              |
| 0,005—0,1                        | Ar 4400 — He 4388<br>Ar II 4426 — He 4388                         | $p = 200$ мм рт. ст.<br>$d = 0,5$ мм<br>$f = 6$ МГц                                            |                              |
| 1,5—10                           | Ar I 4259 — He 4144<br>Ar I 4259 — He 4121<br>Ar I 4159 — He 4144 | $p = 0,6$ мм рт. ст.<br>$d = 2$ мм<br>$l = 300$ ма                                             | 6                            |
| 0,5—2<br>[ <sup>294</sup> ]      | Ar I 4159 — He 4471                                               | Тлеющий разряд,<br>сигнальная лампа<br>CH-1<br>$p = 30$ мм рт. ст.                             |                              |
| Определение водорода             |                                                                   |                                                                                                |                              |
| 0,05—2                           | $H_2$ 6562 — He 6678<br>$H_3$ 4861 — He 4922                      | $p = 2$ мм рт. ст.<br>$d = 10$ мм<br>$l = 300$ ма<br>$f = 6$ МГц                               | 7,5                          |
| 0,001—0,08<br>[ <sup>381</sup> ] | $H_3$ 4861 — Ar I 4300 *)                                         | Положительный столб<br>тлеющего разряда<br>$p = 0,5—8$ мм рт. ст.<br>$d = 3$ мм<br>$l = 25$ ма |                              |
| 0,001—0,1<br>[ <sup>384</sup> ]  | $H_3$ 4861 — He 4922<br>$H_3$ 4861 — He 5047                      | $p = 18$ мм<br>$d = 1$ мм<br>$f = 6$ МГц                                                       | 30                           |

\*) Аргон вводился в качестве внутреннего стандарта.



Продолжение

| Интервал<br>концентра-<br>ций, % | Аналитическая пара<br>линий, Å                                                                                  | Условия<br>возбуждения смеси                                                                     | Средне-<br>квадра-<br>тичная<br>ошибка,<br>% |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Определение кислорода            |                                                                                                                 |                                                                                                  |                                              |
| 0,2—1,2<br>[ <sup>381</sup> ]    | O I 3964 — Ar I 4300 *)                                                                                         | Положительный столбе-<br>тлеющего разряда<br>$p = 0,5—8$ мм рт. ст.<br>$d = 3$ мм<br>$i = 25$ ма |                                              |
| Определение метана               |                                                                                                                 |                                                                                                  |                                              |
| 0,002—0,1                        | CH 4312 — He 4388                                                                                               | $p = 10$ мм рт. ст.<br>$d = 8$ мм<br>$i = 25$ ма                                                 | 12                                           |
| Определение неона                |                                                                                                                 |                                                                                                  |                                              |
| 0,002—0,2                        | Ne I 6402 — He 6678                                                                                             | $p = 10$ мм рт. ст.<br>$d = 2—10$ мм<br>$i = 300$ ма                                             | 7,5                                          |
| 0,2—2                            | Ne I 6402 — He 6678<br>Ne I 6507 — He 6678<br>Ne I 6383 — He 6678                                               | $p = 6$ мм рт. ст.<br>$d = 2$ мм<br>$i = 300$ ма                                                 | 7,5                                          |
| 2—16                             | Ne I 5341 — He 5048<br>Ne I 5341 — He 5876<br>Ne I 5401 — He 5048<br>Ne I 5401 — He 5876<br>Ne I 5038 — He 5401 | $p = 0,8$ мм рт. ст.<br>$d = 2$ мм<br>$i = 300$ ма                                               | 6                                            |
| 18—75                            | Ne I 5401 — He 4922<br>Ne I 5852 — He 5876<br>Ne I 5038 — He 4922                                               | $p = 0,8$ мм рт. ст.<br>$d = 2$ мм<br>$i = 300$ ма                                               | 4—6                                          |

\*) Аргон вводился в качестве внутреннего стандарта.

Продолжение

| Интервал<br>концентра-<br>ций, % | Аналитическая пара<br>линий, Å                                                                                               | Условия<br>возбуждения смеси                                                                  | Средне-<br>квadra-<br>тичная<br>ошибка,<br>% |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Определение окиси углерода       |                                                                                                                              |                                                                                               |                                              |
| 0,01—1<br>[ <sup>381</sup> ]     | CO 2296 — Ar I 4300 *)                                                                                                       | Положительный столб<br>тлеющего разряда<br>$p = 0,5—8$ мм рт. ст<br>$d = 3$ мм<br>$i = 25$ ма |                                              |
| Анализ кислорода на примеси      |                                                                                                                              |                                                                                               |                                              |
| Определение азота                |                                                                                                                              |                                                                                               |                                              |
| 0,1—10                           | N <sub>2</sub> 3998 — O I 3947                                                                                               | $p = 0,5$ мм рт. ст.<br>$d = 5$ мм<br>$i = 300$ ма                                            | 4,5                                          |
| Определение криптона             |                                                                                                                              |                                                                                               |                                              |
| 0,1—10                           | Kr I 5871 — O I 5331<br>Kr I 5871 — O I 6158<br>Kr I 5570 — O I 6158                                                         | $p = 0,8$ мм рт. ст<br>$d = 0,5$ мм<br>$i = 300$ ма                                           |                                              |
| Анализ ксенона на примеси        |                                                                                                                              |                                                                                               |                                              |
| Определение криптона             |                                                                                                                              |                                                                                               |                                              |
| 0,2—14                           | Kr I 5871 — Xe I 5875<br>Kr I 5871 — Xe I 5895<br>Kr I 5871 — Xe II 6036<br>Kr I 5570 — Xe II 5419<br>Kr I 5871 — Xe II 5976 | $p = 0,3$ мм рт. ст.<br>$d = 0,4$ мм<br>$i = 300$ ма                                          | 15                                           |
| Анализ криптона на примеси       |                                                                                                                              |                                                                                               |                                              |
| Определение аргона               |                                                                                                                              |                                                                                               |                                              |
| 0,3—1                            | Ar I 6965 — Kr I 6904 **)<br>Ar I 7067 — Kr I 6904                                                                           | $p = 0,3$ мм рт. ст.<br>$d = 0,5$ мм<br>$i = 300$ ма                                          | 12                                           |

\*) Аргон вводился в качестве внутреннего стандарта.

\*\*) Криптон содержал 0,1% ксенона.

Продолжение

| Интервал<br>концентра-<br>ций, %          | Аналитическая пара<br>линий, Å                                                      | Условия<br>возбуждения смеси                                       | Средне-<br>квadra-<br>тичная<br>ошибка,<br>% |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <i>Анализ неона на примеси</i>            |                                                                                     |                                                                    |                                              |
| <b>Определение аргона</b>                 |                                                                                     |                                                                    |                                              |
| 1,5—10                                    | Ar I 4510 — Ne I 5038<br>Ar I 4510 — Ne I 5080<br>Ar I 4510 — Ar II 4736            | $p = 1,3$ мм рт. ст.<br>$d = 2$ мм<br>$i = 350$ ма                 | 4,5                                          |
| 2—8<br>[ <sup>294</sup> ]                 | Ar I 4191 — Ne I 5341                                                               | Тлеющий разряд,<br>сигнальная лампа<br>СН-1<br>$p = 30$ мм рт. ст. |                                              |
| <b>Определение гелия</b>                  |                                                                                     |                                                                    |                                              |
| 0,1—1                                     | He 5876 — Ne I 5882                                                                 | $p = 0,5$ мм рт. ст.<br>$d = 0,5$ мм<br>$i = 300$ ма               |                                              |
| 3—15                                      | He 4922 — Ne I 5074<br>He 5016 — Ne I 5038                                          | $p = 0,5$ мм рт. ст.<br>$d = 2$ мм<br>$i = 300$ ма                 |                                              |
| <i>Анализ углекислого газа на примеси</i> |                                                                                     |                                                                    |                                              |
| <b>Определение азота</b>                  |                                                                                     |                                                                    |                                              |
| 0,5—25<br>[ <sup>425</sup> ]              | CN 3883 — CO 4124<br>N <sub>2</sub> 3998 — CO 4124<br>N <sub>2</sub> 3998 — CO 4392 | $p = 0,5$ мм рт. ст.<br>$d = 5$ мм<br>$i = 350$ ма                 | 4,5                                          |
| 4—40                                      | N <sub>2</sub> 3159 — CO 3242                                                       | $p = 2,5$ мм                                                       | 5                                            |
| <b>Определение паров воды</b>             |                                                                                     |                                                                    |                                              |
| 2,5—80<br>[ <sup>434</sup> ]              | ОН 3064                                                                             | СВЧ разряд<br>в трубках TR и ATR                                   |                                              |

# ПРИЛОЖЕНИЕ III Основные характеристики спектральных приборов [202]

| Марка            | Область спектра, Å | Диспергирующая система                                             | Относительное отверстие, мм |                          | Фокусное расстояние, мм   | Оптическая схема <sup>*)</sup> | Обратная линейная дисперсия (в Å/мм) для λ (в Å) |                                                    |                 |                   |                         |                  |
|------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------|-------------------|-------------------------|------------------|
|                  |                    |                                                                    | колли-матора                | ка-меры                  |                           |                                | 2000                                             | 3000                                               | 4000            | 5000              | 6000                    | 10000            |
| ИСП-22<br>ИСП-28 | 2000—7000          | Призма Корню                                                       | 1 : 15                      | 1 : 25                   | 600                       | 850                            | Рис. I                                           | 3,9                                                | 13,5            | 31,5              | 58,0                    | 110              |
| ИСП-51           | 3600—10000         | Две призмы 60° и одна призма Аббе                                  | 1 : 5<br>1 : 5<br>1 : 10    | 1 : 3<br>1 : 5<br>1 : 13 | 300<br>300<br>600         | 120<br>270<br>800              | Рис. II                                          |                                                    | 42<br>19<br>6,3 | 105<br>47<br>17,5 | 196<br>87<br>30         | 336<br>149<br>50 |
| ИСП-51А          | 3600—10000         | Две призмы 60° и одна призма Аббе                                  | 1 : 23                      |                          | 1300                      |                                | Рис. III                                         |                                                    | 2               | 5                 | 9,3                     | 16               |
| КС-55<br>КСА-1   | 2000—10000         | Сменные кварцевая и стеклянная призмы 30°                          | 1 : 40<br>1 : 25            |                          | кварц 1750<br>стекло 1725 |                                | Рис. IV                                          | 1,2                                                | 4,6             | 11,5<br>5,5       | кварц 21<br>стекло 21,5 | 34<br>12         |
| ДФС-3<br>ДФС-13  | 2000—10000         | Плоская решетка 600 штрих/мм, или N = 7200 штрих/мм, или N = 14000 | 1 : 40                      |                          | 4000                      |                                | Рис. V                                           | Для решеток 1200 и 1800 штрих/мм 1-й порядок 4—4,5 |                 |                   |                         |                  |
| УМ 2             | 3800—10000         | Призма постоянного отклонения 60°                                  | 1 : 6                       |                          | 280                       |                                | Рис. VI                                          |                                                    |                 |                   |                         |                  |
| МС               | 4000—7000          | Призма постоянного отклонения 60°                                  | 1 : 4,5                     |                          | 130                       |                                |                                                  |                                                    |                 |                   |                         |                  |
| ДМ               | 2000—10000         | Плоская решетка 600 штрих/мм                                       |                             |                          | 600                       |                                | Рис. VII                                         |                                                    |                 |                   |                         |                  |
| СЛ-3             | 4000—7000          | 3 призмы 60°                                                       | 1 : 8                       |                          | 190                       | 380                            | Рис. VIII                                        |                                                    |                 |                   |                         |                  |

<sup>\*)</sup> Рис. I—VIII см. на стр. 000.

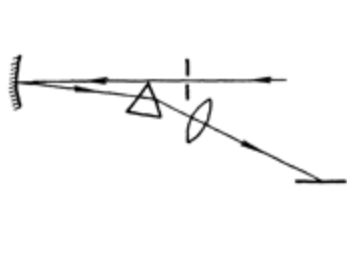


Рис. I.

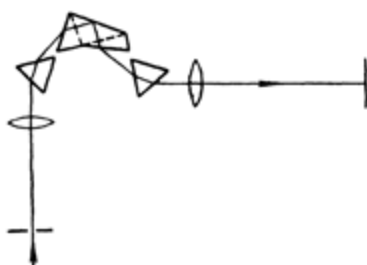


Рис. II.

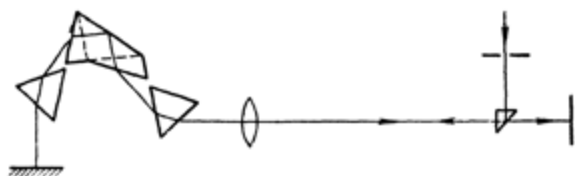


Рис. III.



Рис. IV.

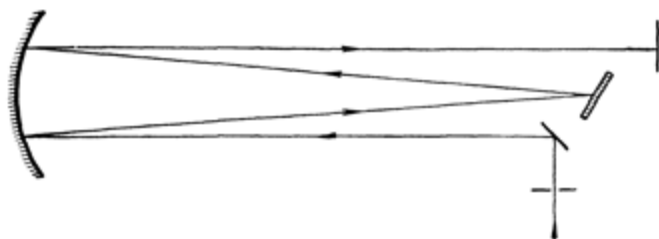


Рис V.

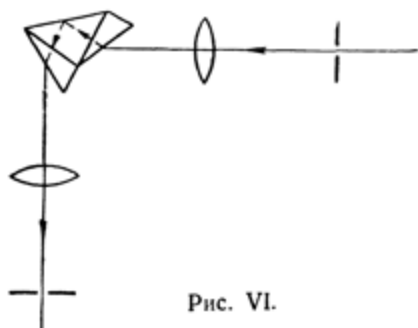


Рис. VI.

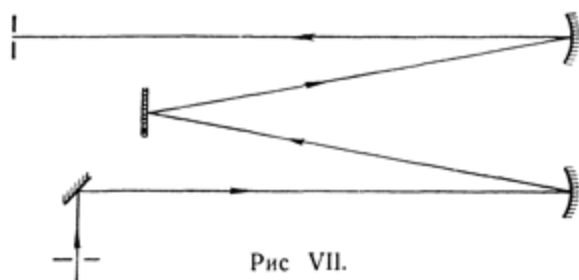


Рис VII.

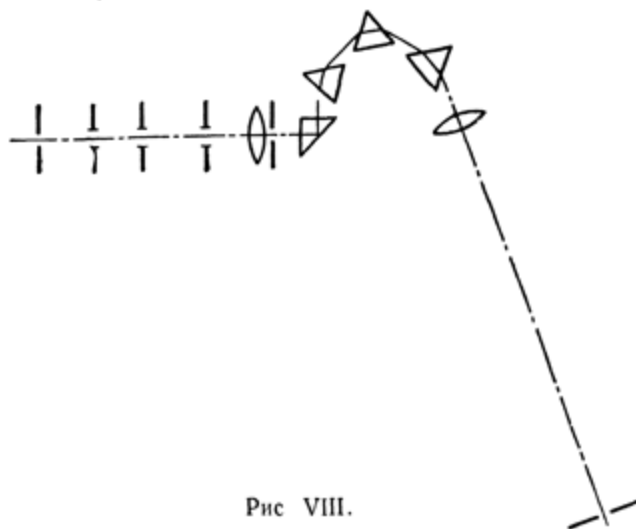


Рис VIII.

ПРИЛОЖЕНИЕ IV  
Основные типы фотоумножителей, применяемых в спектроскопии\*), и их параметры

| Тип ФЭУ | Область спектральной чувствительности, Å | Область максимальной чувствительности, Å | Наименьшая интегральная чувствительность, мкА/мм | Наибольшее напряжение питания, в | Наибольший темновой ток, мкА | Размеры фото-катода, мм | Примечания                                                          |
|---------|------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| ФЭУ-17А | 3200—6000                                | 4000±200                                 | 20                                               | 900<br>1400                      | 0,003<br>0,3                 | 16×5                    |                                                                     |
| ФЭУ-18А | 2200—6000                                | 4000±200                                 | 20                                               | 900<br>1400                      | 0,003<br>0,3                 | 16×5                    |                                                                     |
| ФЭУ-19М | 3000—6000                                | 4000±200                                 | 10                                               | 1100<br>1400<br>1900<br>2600     | 0,006<br>0,06<br>0,6<br>12   | 34                      |                                                                     |
| ФЭУ-20  | 3700—6000                                | 4000±200                                 | 20                                               | 900                              | 0,008                        | 10×5                    | Для портативной аппаратуры с узкими световыми пучками               |
| ФЭУ-22  | 3700—10000                               | 7500±1000                                | —                                                | 1400                             | 0,2                          | 16×5                    |                                                                     |
| ФЭУ-24  | 3200—6000                                | 4000±200                                 | 25                                               | 1600<br>2000                     | 0,3<br>—                     | 75                      |                                                                     |
| ФЭУ-27  | 3000—8000                                | 5000±200                                 | 30                                               | 1100<br>1500<br>2000             | 0,005<br>—<br>—              | 25                      |                                                                     |
| ФЭУ-29  | 3000—6000                                | 4000±200                                 | 30                                               | 1400<br>1800<br>2300             | 0,03<br>—<br>—               | 34                      |                                                                     |
| ФЭУ-31  | 3000—6000                                | 4000±200                                 | 20                                               | 850<br>1300                      | —<br>0,5                     | 18                      | Для портативной аппаратуры                                          |
| ФЭУ-33  | 3000—6000                                | 4000±200                                 | 30                                               | 2100<br>2900                     | 1<br>20                      | 34                      | Для исследований процессов, разделенных малыми промежутками времени |

\*) Более подробные сведения о типах ФЭУ и их параметрах см. [402].

## ПРИЛОЖЕНИЕ V

**Содержание примесей (в %) в чистых инертных газах,  
выпускаемых промышленностью**  
(данные на 1961 г.) \*)

| Предприятие                                   | Сумма углеводородов    | N <sub>2</sub>       | O <sub>2</sub>         | Материал, объем баллона, давление                   |
|-----------------------------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------------------------|
| <i>Аргон</i>                                  |                        |                      |                        |                                                     |
| ВЭИ . . . . .                                 | 4—5 · 10 <sup>-3</sup> | 10 <sup>-2</sup>     | —                      | Стекло, 2 л, 600 мм рт. ст.                         |
| Балашихинский кислородный завод . . . . .     | 10 <sup>-3</sup>       | 10 <sup>-3</sup>     | 10 <sup>-2</sup>       | Стекло, 2 л, 600 мм рт. ст.<br>Сталь, 40 л, 150 атм |
| ВНИИКИМАШ .                                   | 10 <sup>-4</sup>       | —                    | —                      | Стекло, 2 л, 600 мм рт. ст.                         |
| Красный автоген № 2 . . . . .                 | 10 <sup>-2</sup>       | 10 <sup>-2</sup>     | 5 · 10 <sup>-2</sup>   | Сталь, 40 л, 150 атм                                |
| Лисичанская станция «Подземгаз»               | —                      | 1 · 10 <sup>-2</sup> | 2—5 · 10 <sup>-2</sup> | То же                                               |
| Ново-тульский металлургический комбинат . . . | —                      | 10 <sup>-2</sup>     | —                      | » »                                                 |
| Предприятие                                   | N <sub>2</sub>         | H <sub>2</sub>       | Ne                     | Материал, объем баллона, давление                   |
| <i>Гелий **)</i>                              |                        |                      |                        |                                                     |
| ВЭИ . . . . .                                 | —                      | 10 <sup>-2</sup>     | 10 <sup>-3</sup>       | Стекло, 2 л, 600 мм рт. ст.                         |
| Балашихинский кислородный завод . . . . .     | 10 <sup>-3</sup>       | 10 <sup>-3</sup>     | 4 · 10 <sup>-3</sup>   | То же                                               |
| ВНИИКИМАШ .                                   | —                      | —                    | 10 <sup>-3</sup>       | » »                                                 |

\*) Криптон и ксенон выпускаются Московским электроламповым заводом и ВЭИ в 2-литровых стеклянных баллонах ( $p \leq 600$  мм рт. ст.). Криптон содержит не более 10<sup>-3</sup>% ксенона; ксенон — не более 0,2—0,3% криптона. Количество примесей углеводородов в обоих газах не превышает 10<sup>-3</sup>%.

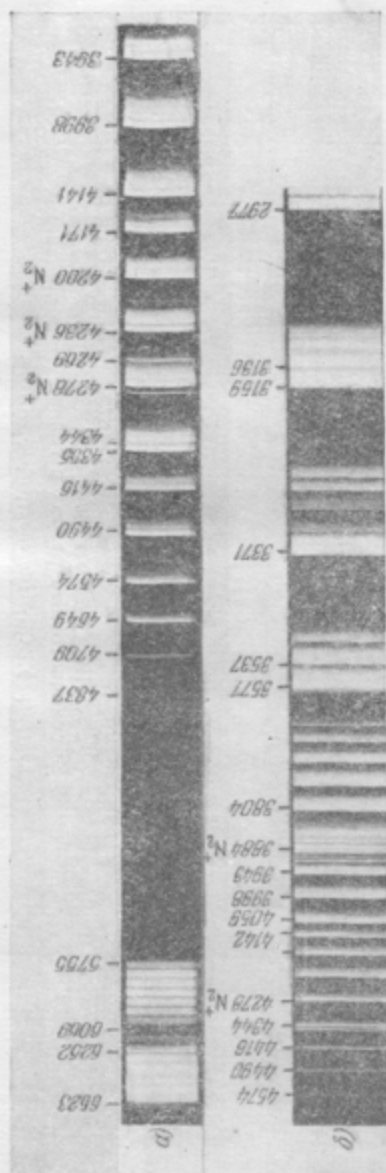
\*\*) Сумма углеводородов в He и Ne не превышает 10<sup>-3</sup>%.



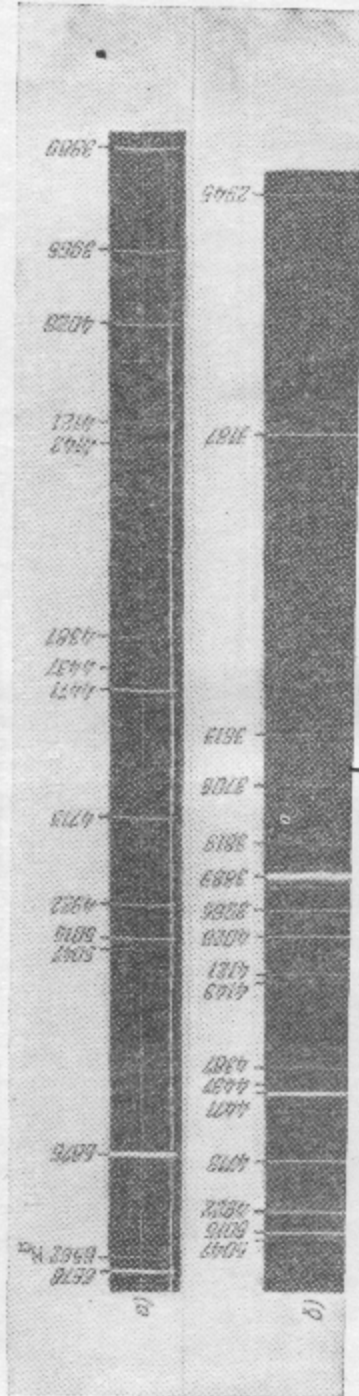
Продолжение

| Предприятие                                                  | N <sub>2</sub>         | H <sub>2</sub>                                 | Ne  | Материал,<br>объем баллона,<br>давление |
|--------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------|-----|-----------------------------------------|
| Газоперерабатывающий завод<br>Ухтинского комбината . . . . . | 1—5 · 10 <sup>-3</sup> | 5 · 10 <sup>-3</sup> —<br>1 · 10 <sup>-2</sup> | —   | То же                                   |
| Предприятие                                                  | N <sub>2</sub>         | H <sub>2</sub>                                 | Ne  | Материал,<br>объем баллона,<br>давление |
| <i>Неон **</i>                                               |                        |                                                |     |                                         |
| ВЭИ . . . . .                                                | 10 <sup>-3</sup>       | 10 <sup>-3</sup>                               | 0,5 | Стекло, 2 л,<br>600 мм рт. ст.          |
| Балашихинский<br>кислородный завод . . . . .                 | 10 <sup>-3</sup>       | 10 <sup>-3</sup>                               | 0,3 | То же                                   |
| ВНИИКИМАШ .                                                  | 10 <sup>-3</sup>       | 10 <sup>-3</sup>                               | 0,2 | » »                                     |

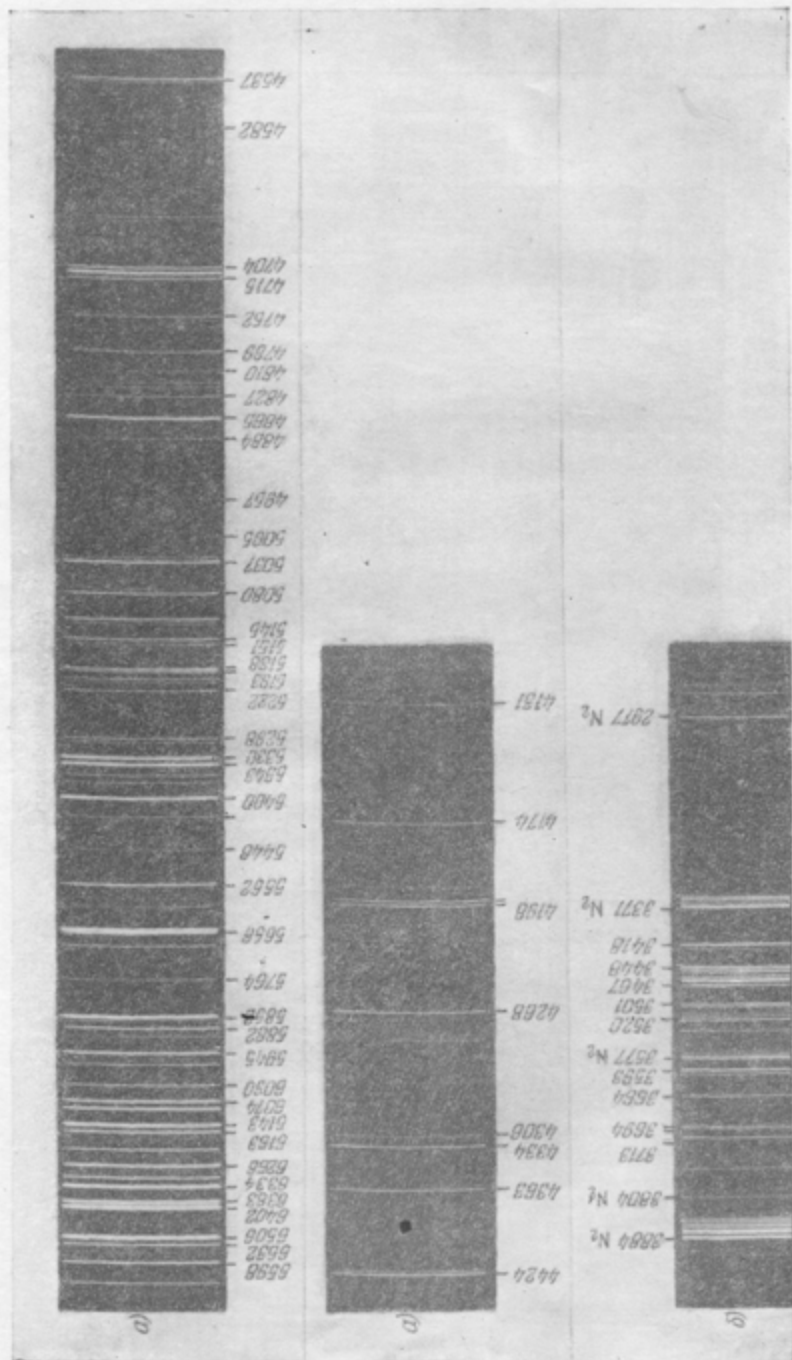




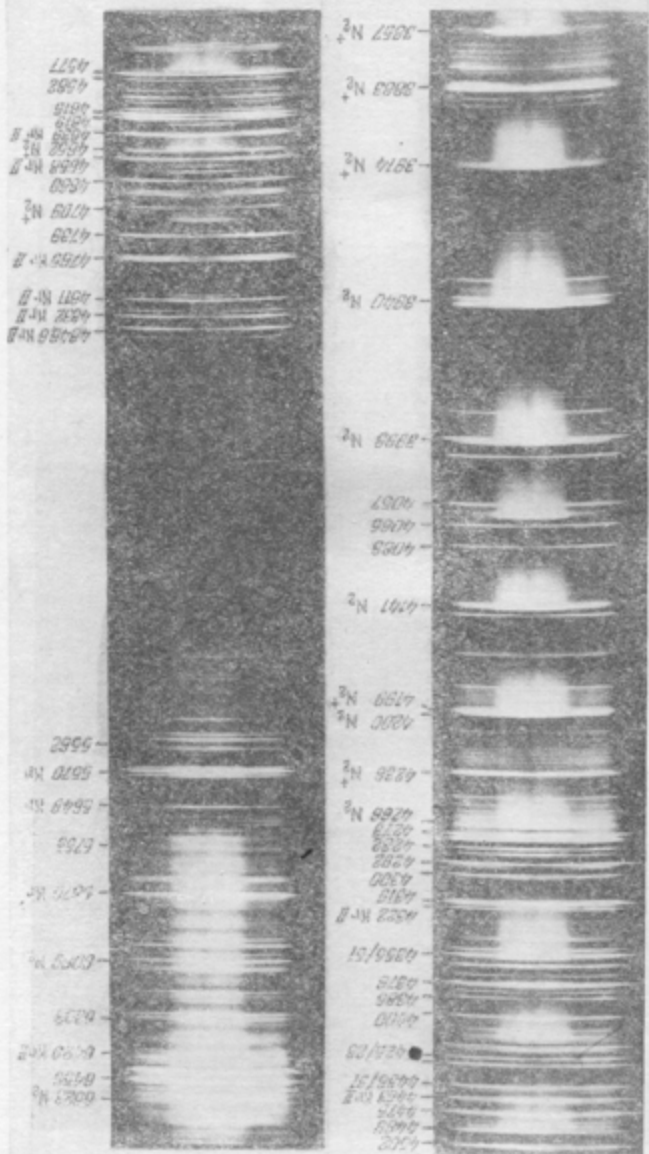
II. Спектр азота.  
Положительный столб высокочастотного разряда в воздухе, капилляр диаметром 1 м.м.  
а) Спектрограф ИСП-31; б) спектрограф ИСП-28.

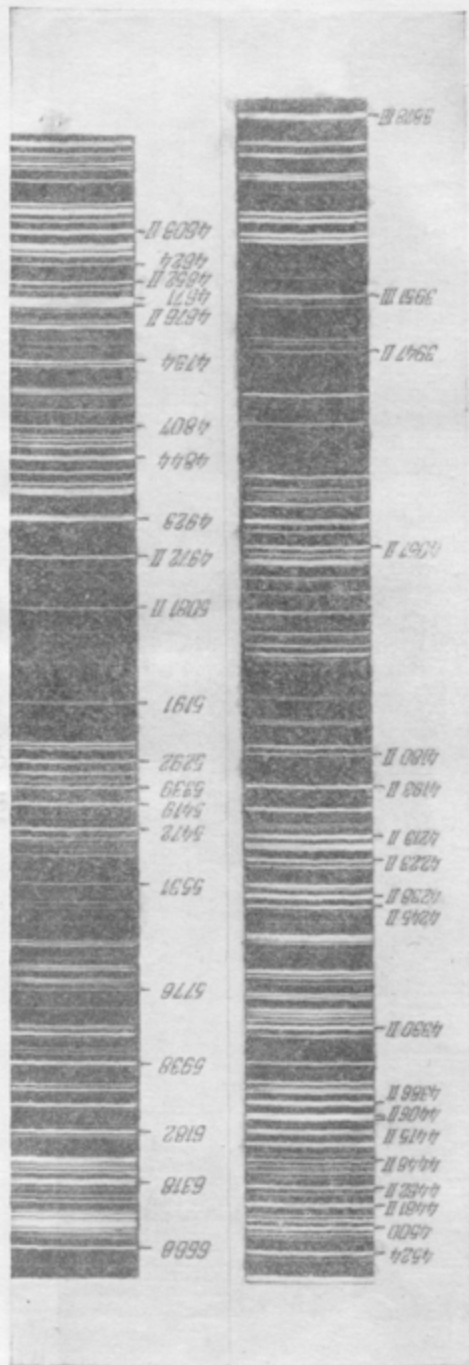


III. Спектр геля.  
Высокочастотный разряд в гелии.  
а) Спектрограф ИСП-51; б) спектрограф ИСП-28.

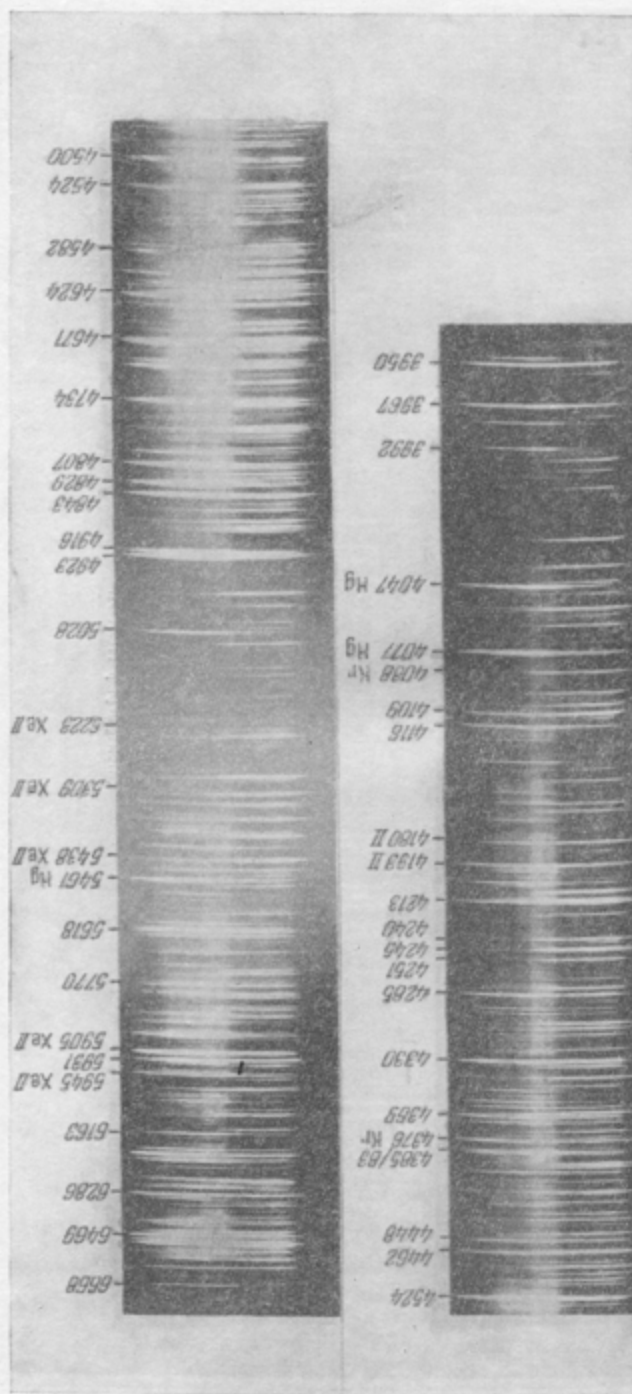


IV. Спектр неона.  
Положительный столб высокочастотного разряда в неоне, капилляр диаметром 1 мм.  
а) Спектрограф ИСП-31; б) спектрограф ИСП-28 (на спектрограмме видны следы полос азота).





VI. Спектр ксенона.  
Разряд в полном катоде, катод железный.  
Спектрограф ИСП-51.

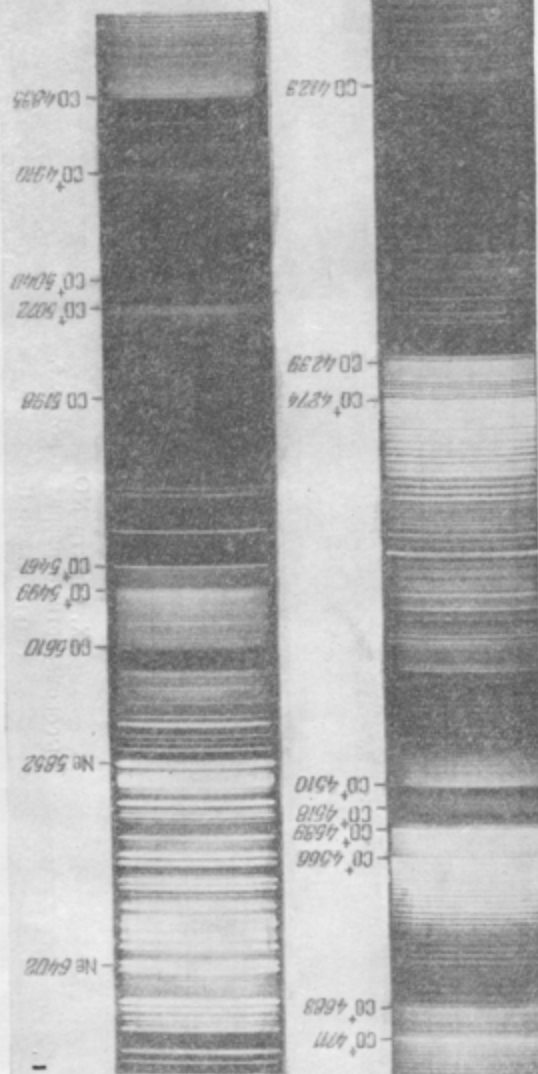


## VII. Спектр ксенона.

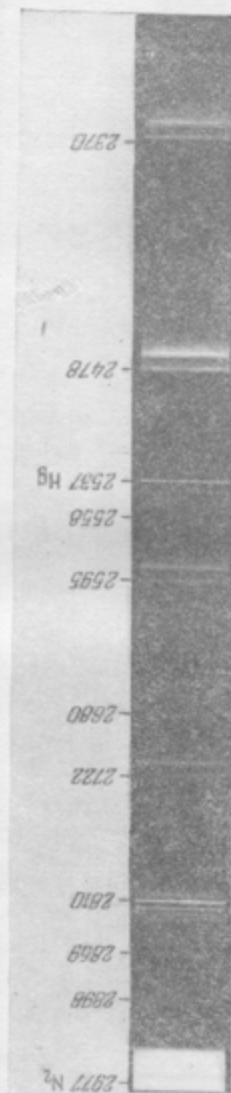
Высокочастотный разряд, капилляр диаметром 1 мм (верхняя часть снимка соответствует возбуждению в положительном столбе разряда, нижняя часть — возбуждению вблизи электродов).

Спектрограф ИСП-51.

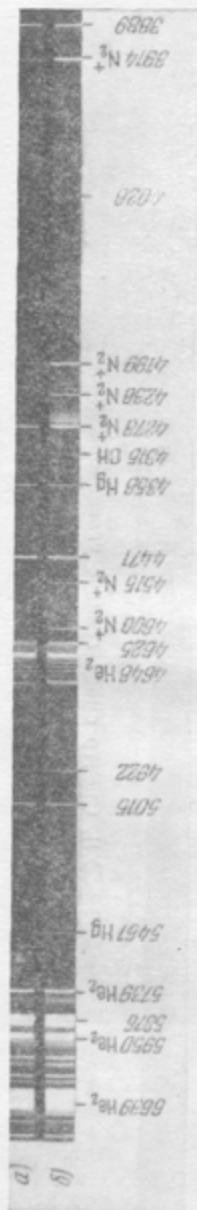




VIII. Спектр  $\text{CO}^+$ .  
 Разряд в полном катодe в неоне с примесью  $\text{CO}_2$ .  
 Спектрограф ИСП-51.

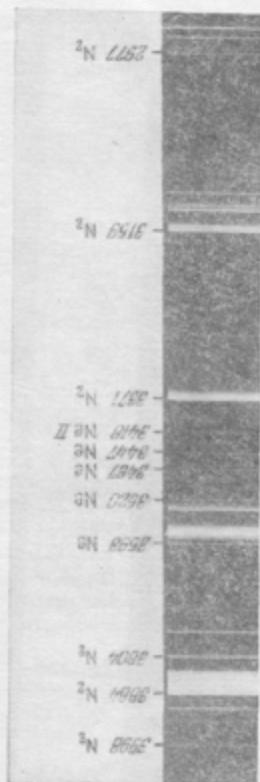


IX. Спектр NO.  
Высокочастотный разряд в воздухе.  
Спектрограф ИСП-28.

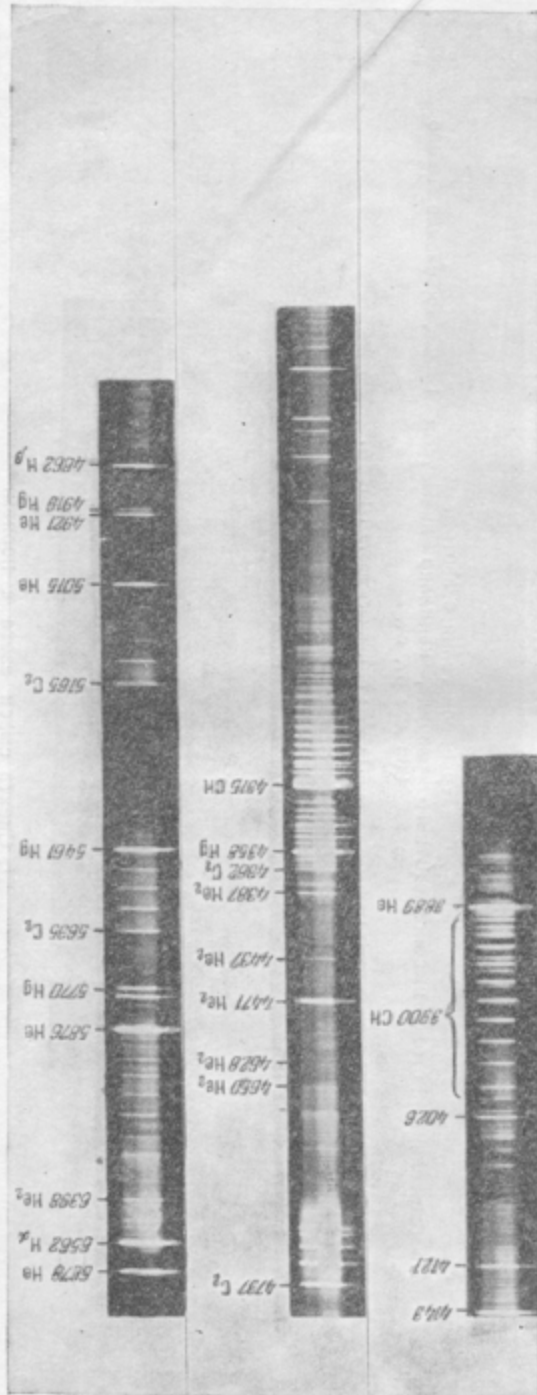


X. Спектр смеси гелия с азотом.  
 Положительный столб высокочастотного разряда, капилляр диаметром 1 мм, давление около 600 мм рт. ст.

а) Примесь азота  $6 \cdot 10^{-4}$ ; б) примесь азота  $1 \cdot 10^{-2}\%$ .



XI. Спектр смеси азота с неоном.  
 Положительный столб высокочастотного разряда, капилляр диаметром 1 мм.  
 Спектрограф ИСП-28.



ХП. Спектр смеси гелия с углеводородами.  
Положительный столб высокочастотного разряда, капилляр диаметром 1 мм.  
Спектрограф ИСП-51.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Соколов В А, Методы анализа газов, Гостоптехиздат, 1958
- 2 Еремина Б Г, Газовый анализ, Госхимиздат, 1955
- 3 Guerin H, Traite de manipulation et d'analyse des gaz, Paris, Masson, 1952
- 4 Mullen P W, Modern gas analysis, New York—London, Interscience publ, 1955
- 5 Зайдель А Н, Прокофьев В К, Райский С М, Шреидер Е Я, Таблицы спектральных линий, Физматгиз, 1962
- 6 Harrison G, Wavelength Tables of 100 000 Spectrum Lines, New York 1939
- 7 Русанов А К, Ильясова Н В, Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов, Госгеолтехиздат, 1958
- 8 Калинин С К, Явнель А А, Алексеева А И, Наймарк Л Э, Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа, Гостехиздат, 1952, Госгеолтехиздат, 1959
- 9 Калинин С К, Марзуванов В Л, Наймарк Л Э, Исмагулов К И, Атлас спектральных линий для стеклянного спектрографа, Госгеолтехиздат 1956, Изд во Акад Наук Каз ССР, 1960
- 10 Grotrian W, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, В II, Berlin, J Springer 1928
- 11 Merril P W, Lines of the chemical elements in Astronomical Spectra Washington 1958, 2 ed, Рус пер с 1 го изд 1956  
Меррил П, Линии химических элементов в астрономических спектрах, Физматгиз, 1959
- 12 Moore C E, Atomic Energy Levels, vol 1, II, III, Washington, 1949, 1952, 1958
- 13 Moore C E, A multiplet table of astrophysical interest, p 1, 2, Princeton, New Jersey 1945
- 14 Moore C E, An ultra violet multiplet table Washington, sect I, 1950, II, 1952
- 15 Фриш С Э, Оптические спектры атомов, Физматгиз, 1963
- 16 Кондратьев В Н, Структура атомов и молекул, Физматгиз, 1959
- 17 Герцберг Г, Атомные спектры и строение атомов, И. Л., 1948

- 18 Шпольский Э В, Атомная физика, т I, II, Гостехиздат, 1950, 1951
- 19 Ельяшевич М А, Атомная и молекулярная спектроскопия, Физматгиз, 1962
- 20 Pease R W, Gaydon A G, The Identification of Molecular Spectra, London, 1950, Рус пер с 1 изд 1941, Пирс Р и Гейдон А, Отождествление молекулярных спектров, ИЛ, 1949
- 21 Рожанский Д А, Физика газового разряда, ОНТИ, 1937.
- 22 Капцов Н А, Электрические явления в газах и вакууме, Гостехиздат, 1950
- 23 Сена А А, Столкновение электронов и ионов с атомами газа, Гостехиздат, 1918
- 24 Митчелл А и Земанский М, Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, 1937
- 25 Мандельштам С Л, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, 1946
- 26 Месси Г и Бархон Е, Электронные и ионные столкновения, ИЛ, 1958
- 27 Яхонтова В Е, Вестн ЛГУ, № 10, 27, 1959
- 28 Hanle W, Z Phys 56, 94, 1929
- 29 Lees J H, Proc Roy Soc, A 137, 173, 1932
- 30 Stewart D T, Gabathuler E, Proc Phys Soc, 74, 473, 1959
- 31 St John R M, Bronco C J, Fowler R G, JOSA 50, 28, 1960
- 32 Schaffernicht W, Z Phys, 62, 106, 1930
- 33 Фриш С Э, Запесочный И П, ДАН СССР, 95, 971, 1954
- 34 Herrmann O, Ann Phys, 25, 143, 1936
- 35 Син-Сан Гук, Девятков А М, Вестн МГУ, № 2, 103, 1957
- 36 Smit J A, Jongerius H M, Appl sci Res, B 5, 59, 1955
- 37 Фабрикант В А, Механизм излучения газового разряда, сб «Электронные и ионные приборы» под ред Тимофеева П В, Труды ВЭИ, вып 41, Госэнергоиздат, 1940, стр 236
- 38 Фабрикант В А, ДАН СССР, 15, 451, 1937
- 39 Фриш С Э, Вестн ЛГУ, сер матем, физ и хим, № 8, 129, 1953
- 40 Фриш С Э, УФН, 43, 512, 1951
- 41 Bezold D V, Z angew Phys, 8, 269, 1956
- 42 Smit Chr, Smit J A, Rev universelle mines, 15, 350, 1959
- 43 Tozer B A, Craggs J D, J Electronics and Control, 8, 103, 1960
- 44 Очкур В И, Вестн ЛГУ, сер матем, физ и хим, № 4, 53, 1958
- 45 Вайнштейн Л А, Долгов Г Г, Опт и спектр, 7, 3, 1959
- 46 Kingston A E, Moiseiwitsch B L, Skinner B, Proc Fourth Intern Conf Ion Phenom in Gases (Uppsala, 1959), vol 1, Amsterdam, 1960, p 236

- 47 Sluyters Th J M, de Haas E, Kistemaker J, *Rev. universelle mines*, **15**, 264, 1959
- 48 Федоренко Н В, УФН, **68**, 481, 1959
- 49 Haiteck P, Dondes S, Kentzeris P, *Z Phys*, **156**, 522, 1959
- 50 Koch L, *Proc Fourth Intern Conf Ion Phenom in Gases (Uppsala, 1959)*, vol I, Amsterdam, 1960, p 230
- 51 Minnhagen L, Stigmark L, *Ark Fys*, **13**, 27, 1957; **16**, 541, 1960
- 52 Kaufman A S, Hughes T P, Williams R V, *Proc. Phys Soc*, **76**, 17, 1960
- 53 Compton K T, *Phys Rev*, **20**, 283, 1922
- 54 Compton K T, *Phil Mag*, **45**, 750, 1923
- 55 Биберман Л М, ЖЭТФ, **17**, 416, 1947
- 56 Holstein T, *Phys Rev*, **72**, 1212, 1947
- 57 Dorgelo H B, *Физика* **5**, 90, 1925
- 58 Фабрикант В А, Бутаева Ф, Цирг И, ЖЭТФ, **8**, 35, 1938
- 59 Barnes B I, *J Appl Phys*, **31**, 852, 1960
- 60 Cayless M A, *Brit J Appl Phys*, **10**, 186, 1959
- 61 Фриш С Э, Ревалд В Ф, *Оптика и спектр*, **15**, 1963
- 62 Каган Ю М, Захарова В М, ЖЭТФ, **22**, 400, 1952
- 63 Фриш С Э и Каган Ю М, ЖЭТФ **11**, 286, 1941
- 64 Meißner K W, *Ann Phys*, **76**, 124, 1925
- 65 Nakaya T, *J Phys Soc Japan*, **11**, 1254, 1956
- 66 Meissner K W, Graffunder W, *Ann Phys*, **84**, 1009, 1927
- 67 Kenty C, *Phys Rev*, **80**, 95, 1950
- 68 Penning Г М, *Phil Mag*, **11**, 961, 1931
- 69 Колесников В П, Соболев Н Н, *Радиотехника и электроника*, **4**, 1286, 1959
- 70 Sobolev N N, Kolesnikov V N, Kitaeva V F, *Proc IV Intern Conf Ion Phenom in Gases (Uppsala, 1959)*, vol I, Amsterdam, 1960 p 370
- 71 Langmuir J, Mott-Smith H, *Gen Electr Rev*, **27**, 449, 538, 616, 762-810, 1924
- 72 Killian T J, *Phys Rev*, **35**, 1238, 1930
- 73 Каган Ю М, Лигушенко Р И, ЖГФ **31**, 445, 1961
- 74 Boyd R L F, Twiddy N D, *Proc Roy Soc*, **A250**, 53, 1959
- 74а Воробьева Н А, Каган Ю М, Миленин В М, ЖГФ, **33**, 1963
- 75 Клярфельд Б Н, Положительный столб газового разряда и его использование для получения света сб «Электронные и ионные приборы» под ред Тимофеева П В, Труды ВЭИ, вып 41, Госэнергоиздат, 1940 стр 166
- 76 Johnson E O, Maltz L, *Phys Rev*, **80**, 58, 1950
- 77 Биберман Л, Панин Б, ЖТФ **21**, 12, 1951
- 78 Твердохлебов В П, ЖГФ **27**, 753, 1957
- 79 Каган Ю М, Перель В И, Рипатти П О, *Вестн ЛГУ, сер физ хим им тем № 8* 129, 1955
- 80 Малышев Г М, Федоров В Л, *ДАН СССР*, **92**, 269, 1953

- 81 Richelmann B, Rev sci Instrum, **30**, 593, 1959
- 82 Weymouth J F, J Appl Phys, **30**, 1404, 1959
- 83 Левитский С М, Шашурин И П, ЖТФ, **31**, 436, 1961
- 84 Fetz H, Oechsner H, Z angew Phys, **12**, 250, 1960
- 85 Джерпетов Х А, Патеюк Г М, ЖЭТФ, **28**, 343, 1955
- 86 Левитский С М, Шашурин И П, Радиотехника и электроника, **4**, 1238, 1959
- 87 Аврамов В В, Джерпетов Х А, Вестн МГУ, № 3, 55, 1960
- 88 Шухтин А М, Опт и спектр, **7**, 838, 1959
- 89 Alpher R A, White D R, Phys of Fluids, **1**, 452, 1958
- 90 Seeliger R, Hirschert R, Ann Phys, **11**, 817, 1931
- 91 Зайцев А А, Янковская Е И, ДАН СССР, **29**, 562, 1940
- 92 Виленская Т В, Макарова А С, Изв высш уч зав, Физика, № 6, 102, 1959
- 93 Касабов Г, Фабрикант В А, Материалы X всесоюзного совещания по спектроскопии, Львов, т II, 51, 1958
- 94 Захарова В М, Каган Ю М, Опт и спектр, **1**, 627, 1956
- 95 Mohler F L, J Res Nat Bur Stand, **21**, 696, 1938
- 96 Клярфельд Б Н, ЖТФ, **8**, 410, 1938
- 97 Карелина Н А, Сб трудов по технической физике, 1948, стр 167
- 98 Engelke V A, Z Phys, **158**, 422, 1960
- 99 Бочкова О П, Разумовская Л П, Фриш С Э, Опт. и спектр, **11**, 697, 1961
- 100 Зайцев А А, Вестн МГУ, № 10, 69, 1947
- 101 Зайцев А А, ЖЭТФ, **8**, 569, 1938
- 102 Dorgelo H B, Altling H, Boers C J, Physica, **2**, 959, 1935
- 103 Малышев Г М, Павлов Б В, Вестн ЛГУ, № 16, 32, 1957
- 104 Morgenroth H, Ann Phys, **3**, 373, 1959
- 105 Энгель А, Штенбек М, Физика и техника электрического разряда в газах, ОНТИ, т I, 1935, т II, 1936
- 106 Пенкин Н П, Опт и спектр, **2**, 545, 1957
- 107 Пеннинг Ф, Электрические разряды в газах, ИЛ, 1960
- 108 Pahl M, Weimer U, Z Naturforsch, **12a**, 926, 1957
- 109 Рождественский Д С, ЖРФХО, **44**, 395, 1912
- 110 Рождественский Д С, Работы по аномальной дисперсии в парах металлов под ред С Э Фриша, АН СССР, 1951
- 111 Ладенбург Р, УФН, **14**, 721, 1934
- 112 Пенкин Н П, Изв АН СССР, сер физ, **11**, 217, 1947
- 113 Каган Ю М, Пенкин Н П, Изв АН СССР, сер физ, **14**, 721, 1950
- 114 Пенкин Н П, Палладин М Н, Изв АН СССР, сер физ, **19**, 16, 1955
- 115 Шухтин А М, Егоров В С, Вестн ЛГУ, № 16, 61, 1959
- 116 Ladenburg R, Reiche F, Ann Phys, **42**, 181, 1913
- 117 Ladenburg R, Levy S Z Phys **65**, 189, 1930
- 118 Фабрикант В А, Пульвер В, ДАН СССР, **3**, 435, 1934



- 119 Фабрикант В А, Бутаева Ф А, Цирг И, ЖЭТФ, 7, 733, 1937
- 120 Ladenburg R, Levy S, Z Phys, 88, 461, 1934
- 121 Паневкин К И, ЖЭТФ, 9, 1007, 1939
- 122 Фриш С Э, Изв АН СССР, сер физ 14, 711, 1950
- 123 Фриш С Э, Богданова И П, Сб памяти С И Вавилова, Изд АН СССР, 1952, стр 220
- 124 Фриш С Э, Бочкова О П, XIII совещание по спектроскопии, 1960, физ пробл спектр, I, 142, 1962
- 125 Фриш С Э, Бочкова О П, Вестн ЛГУ, сер хим, физ, № 16, 40, 1961
- 126 Harrison J A, Proc Phys Soc, 73, 841, 1959
- 127 Биберман Л М, Опт и спектр, 3, 397, 1957
- 128 Филиппов А Н, Труды ГОИ, 8, вып 85, 1932
- 129 Kohn H, Phys Z S 29, 49, 1928, 33, 957, 1932
- 130 Mohler F L, J Res Nat Bur Stand, 16, 227, 1936
- 131 Пенкин Н П, Шухтин А М, Изв АН СССР, сер физ, 12, 376, 1948
- 132 Пенкин Н П, Шухтин А М, Уч зап ЛГУ, № 7, 28, 1949
- 133 Kopfermann H, Ladenburg R, Z Phys, 65, 167, 1930
- 134 Levy S, Z Phys, 72, 578, 1931
- 135 Schon K, Ann Phys 28, 649 1937
- 136 Kruse M, Z Phys, 109, 312, 1938
- 137 Krebs K, Z Phys, 101, 604, 1936
- 138 Богданова И П, Вестн ЛГУ, сер физ и хим № 22, 41, 1956
- 139 Herzberg G, Z Phys, 146, 269, 1956
- 140 Туркин Ю И, Опт и спектр, 2, 290, 1957
- 141 Туркин Ю И, Опт и спектр, 7, 10, 1959
- 142 Фриш С Э, УФН, 61, 461, 1957
- 143 Захарова В М, Каган Ю М, Вестн ЛГУ, № 16, 44, 1959
- 144 Каган Ю М, Перель В И, Опт и спектр, 2, 298, 1957
- 145 Condell W J, JOSA 50, 610, 1960
- 146 Богданова И П, Чен Ги Тхек, Опт и спектр, 2, 681, 1957
- 147 Богданова И П, Фриш С Э, Исслед по эксперим и теор физике, сб памяти Г С Ландсберга, 1959, стр 275
- 148 Schneidei F, Ann Phys, 18, 297, 1956
- 149 Tsui-Fang, Craggs J D, J Electr Contr 4, 385, 1958
- 150 Harrison J A, Craggs J D, J Electr Contr, 4, 289, 1958
- 151 Dutta A K, Ganntayet U, JOSA, 46, 1046, 1956
- 152 Яхонтова В Е, Клиот-Дашинский М И, Опт и спектр, 7, 446, 1959
- 153 Little P F, von Engel A, Proc Roy Soc, A 224, 209, 1954
- 154 Phelps A V, Phys Rev, 110, 1362, 1958
- 155 Громов В А, Опт и спектр, 1, 334 1956
- 156 Kunisz M D, Seguer J, J Phys Rad, 21, 527, 1960.

- 157 Baker M R, Adelstein S J, Vallee B L, JOSA, **46**, 138, 1956
- 158 Ломоносова Л С, Недоспасов А В, Новик А Е, Материалы X совещания по спектроскопии, Львов, т II, 1958, стр 201
- 159 Фриш С Э, Ферхмин А А, Phys Z S d Sow Jun, **9**, 466 1936
- 160 Фриш С Э, Краулиня Э К, ДАН СССР, **101**, 837, 1955
- 161 Фриш С Э, Краулиня Э К, Богданова И П, Материалы X совещания по спектроскопии, Львов, т II, 1958, стр 54
- 162 Сычев В П, Опт и спектр, **6**, 419, 1959
- 163 Schmidt K, Z Naturforsch, **11a**, 1023, 1956
- 164 Hanle W, Schmidt K Ann Phys, **20**, 173, 1957
- 165 Hagen S, Ritschl R, Spectr Acta **14**, 477, 1959
- 166 Friedl W, Hagen S, Optik, **15**, 686, 1958
- 167 Friedrich H, Seiwert R Ann Phys, **20**, 215, 1957
- 168 Friedl W, Z Naturforsch, **15a**, 398, 1960
- 169 Javan A, Bennet W R, Herriott D R, Phys Rev Lett, **6**, 106, 1961
- 170 Addink N W H, Spectr Acta, **14**, 349, 1959
- 171 Леб Л, Основные процессы электрических разрядов в газах, Гостехиздат, 1950
- 172 Радиофизическая электроника, под ред Капцова Н А, Изд МГУ, 1960
- 173 Энгель А, Ионизованные газы, Физматгиз, 1959
- 174 Мик Дж, Крэгс Дж, Электрический пробой в газах, ИЛ, 1960.
- 175 Jenkins J, Jones T B J Appl Phys, **28**, 663, 1957
- 176 Boyle W S, Haworth F E, Phys Rev, **101**, 935, 1956
- 177 Schlumbohm H, Z Phys, **159**, 212, 1960
- 178 Neu H, Z Phys, **154**, 423, 1959, **155**, 77, 1959
- 179 Blodgett K B, Vanderslice T A, J Appl Phys, **31**, 1017, 1960
- 180 Bartholomew C Y, La Padula A R, J Appl Phys, **31**, 445, 1960
- 181 Hall L D, Rev sci Instrum, **29**, 367, 1958
- 182 Holland L D, J sci Instrum **36**, 105 1959
- 183 Strotzer G, Z angew Phys, **10**, 207, 1958, **11**, 223, 1959
- 184 Carter G, Vacuum, **9**, 190 1959
- 185 Каган Ю М, Перель В И, Опт и спектр, **4**, 285, 1958
- 186 Рохлин Г Н, ЖЭТФ, **9**, 804, 1939
- 187 Фаталиев Х М, ЖЭТФ, **9**, 813, 1939
- 188 Слуцкий А А, ЖТФ, **7**, 1862, 1937
- 189 Davies L W, Proc Phys Soc, B **66**, 898, 1953
- 190 Tardy O, Lennuier R, J Phys Rad, **19**, 75A, 1958
- 191 Клярфельд Б Н, ЖЭТФ, **22**, 66, 1952
- 192 Wojaszek K Ann Phys **3**, 37, 1959
- 193 Недоспасов А В, ЖТФ, **28**, 173, 1958
- 194 Ruffenauer A, Z Phys, **10**, 269, 1922

- 195 Skaupy F, Z Phys, **2**, 213, 1920, Verh d D Phys Ges, 18, 230, 1916, Skaupy F, Bobek F, Z f techn Phys, **6**, 284, 1925
- 196 Выгодский Я С, Клярфельд Б Н, ЖТФ, **3**, 610, 1933.
- 197 Druyvesteyn M J, Physica, **2**, 255, 1935
- 198 Riesz R, Dieke G H, J Appl Phys, **25**, 196, 1954
- 199 Krysmanski K H, Ann Phys, **2**, 263, 1958
- 200 Groth W, Harteck P, Naturwissenschaften, **27**, 390, 1939
- 201 Beckey H D, Groth W E, Welge K H, Z Naturforsch 8a, 556, 1953
- 202 Матвеева Н А, Зав лаб, **24**, 746, 1958
- 203 Матвеева Н А, Вестн ЛГУ, № 4, 11, 1959
- 204 Фриш С Э, Матвеева Н А, ДАН СССР, **122**, 375, 1958
- 205 Loeb L B, J Appl Phys, **29**, 1369, 1958
- 206 Каган Ю М, Малышев Г М, ЖТФ, **23**, 950, 1953
- 207 Paschen F, Ann Phys, **50**, 901, 1916
- 208 Толанский С, Спектроскопия высокой разрешающей силы, ИЛ, 1955
- 209 Зайдель А Н, Калитеевский Н И, Липис Л В, Чайка М П, Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов, Физматгиз, 1960
- 210 Jones W G, Walsh A, Spectr Acta, **16**, 249, 1960
- 211 Veith W, Naturwissenschaften, **42**, 40, 1955
- 212 Lompe A, Seeliger R, Wolter E, Ann Phys, **36**, 9, 1939
- 213 Badareu E, Popescu I, Iova I, Ann Phys, **5**, 308, 1960, Rev de Physique, **5**, 287, 1960
- 214 Holstein T, Phys Rev, **70**, 367, 1946
- 215 Margenau H, Phys Rev, **73**, 297, 309, 326, 1948, Phys Rev, **74**, 706, 1948
- 216 Hartman L M, Phys Rev, **73**, 316, 1948
- 217 Hiedemann E, Ann Phys, **85**, 649, 1928
- 218 Lodge J I, Stewart R W, Canad J Res, A **26**, 205, 1948
- 219 Левитский С М, ЖТФ, **27**, 1001, 1957
- 220 Banerji D, Ganguli R, Phil Mag, **15**, 676, 1933, Banerji D, Bhattacharya D, Phil Mag, **17**, 313, 1934
- 221 Bay Z, Steiner W, Z phys Chem, B **3**, 149, 1929
- 222 Патюк Г М, ЖЭТФ, **30**, 12, 1956
- 223 Левитский С М, ЖТФ, **27**, 970, 1957
- 224 Salmon J, Ann Physique, **2**, 827, 1957
- 225 Gill E W, von Engel A, Proc Roy Soc, A **192**, 446, 1948
- 226 Beck H, Z Phys, **97**, 355, 1935
- 227 Джерпетов Х А, Патюк Г М, ЖЭТФ, **28**, 343, 1955
- 228 Kojima S, Takayama K, Shimauchi A, J Phys Soc Japan, **8**, 55, 1953
- 229 Bhatt N B, Proc Ind Acad Sci, **1**, 891, 1935
- 230 Noller W, Z Phys, **110**, 320, 1938
- 231 Fox G W, Bachman C H, Phys Rev, **50**, 939, 1936
- 232 Robertson J K, Hay R H, Canad J Res, **14**, 201, 1936

- 233 Hayes K I, Winans J G, Warren C, Phys Rev, **68**, 98(A), 1945
- 234 Tawde N R, Mehta G K, Proc Ind Acad Sci, **23**, 67, 1945, Phys Rev, **69**, 245, 1946
- 235 Вагнер С Д, Каган Ю М, Романова Е В, Вестн ЛГУ, № 10, 15, 1958
- 236 Вавилин Е И, Вагнер С Д, Друкман А М, ЖТФ, **29**, 1263, 1959
- 237 Разумовская Л П, Бочкова О П, Опт и спектр, **9**, 271, 1960
- 238 Голант В Е, УФН, **65**, 39, 1958
- 239 Бакакина В В, Опт и спектр, **9**, 784, 1960
- 240 Meggers W F, Westfall F O, J Res Nat Bur Stand, **44**, 447, 1950
- 241 Вашман А А, Липис Л В, Тетерина Н А, Опт и спектр, **6**, 260, 1959
- 242 Мицук В Е, Козьминных М Д, Талалаева И В, Изв АН СССР, сер физ, **23**, 1031, 1959
- 243 Jacobsen E, Harrison G R, JOSA, **39**, 1054, 1949
- 244 Forrester A T, Gundmundsen R A, Johnson P O JOSA, **46**, 339, 1956
- 245 Meggers W F, JOSA, **38**, 7, 1948
- 246 Cabannes F, Ann Physique, **10**, 1026, 1955
- 247 Ham N S, Walsh A, Spectrochim Acta, **12**, 88, 1958
- 248 Thomson J, Phil Mag, **4**, 1128, 1927
- 249 Mierdel G, Ann Phys, **85**, 612, 1928
- 250 Wachsmuth R, Ann Phys, **39**, 611, 1912, Wachsmuth R Winaver B, Ann Phys, **42**, 585, 1913
- 251 Strauss H J, Ann Phys, **1**, 281, 1958
- 252 Давыдов Б И, Сб физики плазмы и проблемы управляемых термоядерных реакций, Изд АН СССР, **1**, 89, 1958
- 253 Birkhoff G, Z Angew Phys, **10**, 204, 1958
- 254 Esclangon F, Ann Physique, **1**, 267 1934
- 255 Bloch L, Bloch E, J de Phys, **4**, 333, 1923
- 256 Dejardin G, Ann Physique, **2**, 241, 1924
- 257 Bloch L, Bloch E, Dejardin G J de Phys, **7**, 129, 1926
- 258 Bloch L, Bloch E, Ann Physique, **13**, 233, 1930
- 259 Goudet G, Herreng P, Niff G, C R Acad Sci, **214**, 62, 1942
- 260 Roig J, Buret A, C R Acad Sci, **230**, 1394, 1950
- 261 Ewest H, Z techn Phys, **20**, 294, 1939
- 262 Drewell P, Elektrot Z S, **60**, 1335, 1939
- 263 Богданов С Я, Вульфсон К С, ДАН СССР, **30**, 309, 1941
- 264 Вульфсон К С, Изв АН СССР, сер физ, **9**, 239, 1945; Электричество, № 11, 16, 1946
- 265 Шухтин А М, Егоров В С, Опт и спектр, **2**, 543, 1957, Шухтин А М, Егоров В С, Тумакаев Г К, Опт и спектр, **8**, 423, 1960
- 266 Л Ч, УФН, **42**, 500, 1950
- 267 Карякин А В, УФН, **53**, 413, 1954.

- 268 Murphy P M, Edgerton H E, J Appl Phys, 12, 848, 1941
- 269 Hoyt G D, Mc Cormick W W, JOSA 40, 658, 1950
- 270 Sittner W R, Peck E R, JOSA, 39, 474, 1949
- 271 Бочкова О П, Шрейдер Е Я, Изв АН СССР, сер физ, 19, 75, 1955
- 272 Laporte M, Les lampes a eclaire lumiere blanche et leurs applications, Paris, 1949
- 273 Bardocz A, Appl Spectr 11, 167, 1957
- 274 McNobbs J, Spectr Acta, 14, 939, 1959
- 275 Spath H, Krempl H, Z angew Phys, 12, 8, 1960
- 276 Дэшман С, Научные основы вакуумной техники, ИЛ, 1950
- 277 Чмутов К В, Техника физико химического исследования, Госхимиздат, 1954
- 278 Ангелер Е, Лабораторная техника, Физматгиз, 1962
- 279 Стронг Д, Техника физического эксперимента, Лениздат, 1948
- 280 Королев Б И, Основы вакуумной техники, Госэнергоиздат, 1958
- 281 Грошковский Я, Технология высокого вакуума, ИЛ, 1957
- 282 Эспе В, Кноль М, Технология электровакуумных материалов ГИОП, 1939
- 283 Ярвуд Дж, Техника высокого вакуума Госэнергоиздат, 1960
- 284 Jansen C G J, Venema A, Vacuum 9, 219, 1959
- 285 Шишаков Н А, ЖПФ, 3, 279, 1926
- 286 Terrien J, Rev optique 38, 29, 1959
- 287 Veis S, Vacuum, 9, 186, 1959
- 288 Drawin H W, Vacuum Technik, 7, 177, 1958
- 289 Миртов Б А, Бойков А А, Зав лаб, 21, 871, 1955
- 290 Зайдель А Н, Петров А А, Вейнберг Г В, Спектально изотопный метод определения водорода в металлах, Изд ЛГУ, 1957
- 291 Raty L, Vacuum, 7, 8, 80 1957 1958
- 292 Астров Д Н, Воронель А В, ПТЭ, № 3, 149, 1960
- 293 Видро Г И, Луфг Б Д, Маторин Ю В, Материалы X всесоюзного совещания по спектроскопии, Львов, т II 1958, стр 212
- 294 Котлик Л Л, Ломоносова Л С, Зав лаб, 25, 1482, 1959
- 295 Hansen N R, J sci Instrum 32, 75, 1955
- 296 Roberts R M, Madison J J, Anal Chem, 29, 1555, 1957
- 297 McKelvey J M, Hoelscher H E, Anal Chem, 29, 123, 1957
- 298 Hersch P, Whittle J E, J sci Instrum, 35, 32, 1958
- 299 Агейкин Д И, Ицкович Э Л, Михайлов С П, Зав лаб, 23, 492, 1957
- 300 Брунауер С, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948
- 301 Manley J J, Proc Phys Soc, 36, 288, 1924
- 302 Curry J R, J Phys Chem, 35, 859 1931
- 303 Frank H S, J Phys Chem, 33, 970, 1929.

- 303а Моргулис Н Д, Птушинский Ю Г, Чуйков Б А, ДАН СССР, 128, 930, 1959
- 304 Hickmott T W, J Appl Phys, 31, 128, 1960
- 305 Blodgett K B, J Chem Phys, 29, 39, 1958
- 306 Whetten N R, Young J R, Rev sci Instrum, 30, 472, 1959
- 307 Bennett W R, Rev sci Instrum, 28, 1092, 1957
- 308 Фастовский В Г, Ровинский А Е, ЖПХ, 33, 1641, 1960
- 309 Krummer J T, Appl Spectroscopy, 12, 155, 1958
- 310 Устинов В Б, Бочкова О П, Разумовская Л П, Зав лаб, 26, 621, 1960
- 311 Зайдель А Н, Петров А А, Устинов В Б, Зав лаб, 27, 904, 1961
- 312 Vernotte M, Groupement pour l'Avancement des Methodes d'Analyse Spectrographique des Produits Metallurgiques XIX Congres, Paris, 1956, p 357
- 313 Фриш С Э, Техника спектроскопии, Изд ЛГУ, 1936
- 314 Ломоносова Л С, Фалькова О Б, Спектральный анализ, Гостехиздат, 1958
- 315 Прокофьев В К, Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч I, II, Гостехиздат, 1951
- 316 Соьер Р, Экспериментальная спектроскопия, ИЛ, 1953
- 317 Гаррисон Дж, Лорд Р, Луфбуров Дж, Практическая спектроскопия, ИЛ, 1950
- 318 Жакино П УФН, 72, 799, 1960
- 319 Виноградова А К, Иванцов Л М, Опт и спектр, 6, 829, 1959
- 320 Boillet P, Rev Opt, 39, 47, 147, 1960
- 321 Каталог цветного стекла, Оборонгиз, 1960
- 322 Christiansen C, Ann Physik und Chemie, 23, 298, 1884, 24, 439, 1885
- 323 Королев Ф А и Кlementьева А Ю, ДАН СССР, 94, 1025, 1954
- 324 Lyot B, C R Acad Sci, 197, 1593, 1933
- 325 Баранов С, Меланхолин Н, ЖТФ, 15, 89, 1945
- 326 Geffcken W, Angew Chem, 60, 1, 1948
- 327 Королев Ф А, Изв АН СССР, Сер физ, 11, 448, 1947
- 328 Крылова Т Н, Опт и спектр, 6, 784, 1959
- 329 Weigert F, Staude H, Z Phys Chem, A 130, 607, 1927
- 330 Kohn H, Fragstein K, Phys Z S, 33, 929, 1932
- 331 Barnes R B, Bonner L G, Phys Rev, 49, 732, 1936
- 332 Sethi N K, Proc Ind Assoc Cult sci, 6, 121, 1921
- 333 Sogan C M, Phil Mag, 1, 321, 1926
- 334 Raman C V, Proc Ind Acad Sci, A 29, 381, 1949
- 335 Гильварг Л В, Дистлер Г И, Макарова Е А, ДАН СССР, 100, 1067, 1955
- 336 Королев Ф А Вестн МГУ № 3, 97, 1958
- 337 Schroder H, Z angew Phys, 3, 53, 1951
- 338 Dufour Ch, J Phys. Radium, 11, 327, 1950, Rev Opt, 31, 1, 1952

- 339 Polster H D JOSA, 42, 21, 1952
- 340 Королев Ф А, Клементьева А Ю Вестн МГУ, № 3, 65 1957
- 341 Крылова Т Н, Опт и спектр, 4, 217, 1958
- 342 Крылова Т Н, Опт и спектр, 6, 784 1959
- 343 Соколова Р С Крылова Т Н, Опт и спектр, 6, 788, 1959
- 344 Климентьева Л Ю, Вестн МГУ, № 1, 23, 1960
- 345 Heavens O S, Ring J, Smith S D, Spectrochim. Acta 10, 179, 1957
- 346 Синельников К Д Власенко Н А ЖТФ 26, 96, 1956
- 347 Сперанская Н И, Раутман Г Н, ЖТФ, 22, 620, 1952
- 348 Чечик Н О, Файнштейн С М, Лифшиц Г М, Электронные умножители Гостехиздат, Москва, 1957, изд 2 е
- 349 Родионов С Ф Ошерович А Л, Павлова Е Н, Фишкова Л М, ЖТФ 19, 184, 1949
- 350 Описание ПС 381 Гос союзный завод, 1956
- 351 Описание ПС 382 Гос союзный завод, 1956
- 352 Описание ФЭП I Гос союзный завод, 1959
- 353 Абрамсон И С, Зав лаб, 20, 168 1954
- 354 Sanderson J L, Caldecourt V J, Peterson E W, JOSA, 35, 681, 1945
- 355 Carpenter R O B Du Bois E Sterner, JOSA 37, 707, 1947
- 356 Oldenberg O, Broida H P, JOSA, 40, 381, 1950
- 357 Krumbein A D, Grant F A Ward A L, JOSA 42, 277 (L) 1952
- 358 Борок М Т, Александров В В, Зав лаб, 26, 214, 1960
- 359 Дианов Клоков В И, Салтыкова В А, Зав лаб, 26, 1124, 1960
- 360 Etzel H W, JOSA, 43, 87 1953
- 361 Lee T, Appl Spectr 9, 5, 1955
- 362 Гольдкреер И Г, Петрова М Л Сборник производственно технической информации по геофизическому приборостроению вып 3 59 1959, Измерит техника № 5 57—59 1960
- 363 Сб Проблемы современной физики, сер 3 вып 16 5 1951
- 364 Electronics for spectroscopists ed by Cannon C G, London, 1960
- 365 Фриш С Э Вестн ЛГУ № 8 157 1954
- 366 Фриш С Э, и Коновалов В А, ЖТФ 4, 523, 1934
- 367 Фриш С Э и Шрейдер Е Я, Изв АН СССР, сер физ, 13, 465, 1949
- 368 Фриш С Э, Вестн ЛГУ № 6, 26 1950
- 369 Фриш С Э, Изв АН СССР, сер физ 18, 251, 1954
- 370 Klauber G Ann Phys 20 145 1934
- 371 Шрейдер Е Я, Зав лаб, 18, 326 1952
- 372 Romand J, Ballofet G, Vodar B, Spectrochim Acta, 14, 454, 1959
- 373 Фриш С Э Изв АН СССР сер физ, 4, 56, 1940
- 374 Walsh A, Spectrochim Acta, 7, 108, 1955

- 375 Филиппов А Н, Спектральный анализ и его применение, ОНТИ, 1937
- 376 Фишман И С, Изв АН СССР сер физ, 9, 759, 1945
- 377 Gatterer A, Spectrochim Acta 1, 513, 1941
- 378 Винниченко Э Н Зайдель А Н, Калитеевский Н И, Изв АН СССР, сер физ, 18, 272, 1954, Вести ЛГУ, № 11, 119, 1954
- 379 Спекторов Л А, Энгельшт В С, Материалы X совещания по спектроскопии, Изд Льв унив, т II, 1958, стр 543
- 380 Иванов Н П, ЖАХ 15, 315 1960
- 381 Duffendack O S, Wolfe R A, Proc of the Sixth Summ Conf on Spectr, p 66 1939
- 382 Фриш С Э Бочкова О П Разумовская Л П, Опт и спектр, 5, 624 1958
- 383 Бочкова О П, Разумовская Л П, Материалы X совещания по спектроскопии, Изд Льв унив, т II, 1958, стр 214
- 384 Бочкова О П, Чернышева Н В, Газовая промышленность, № 1, 49, 1961
- 385 Chackett K F, Paneth F A, Wilson E J, J Atm Terrest Phys, 1, 49 1950
- 386 Chackett K F, Paneth F A, Reasbeck P, Wiborg B S, Nature 168, 358 1951
- 387 Paneth F A, Peters K, Z phys Chem, 134, 353, 1928
- 388 Karlik B Sitzungsberichte der Akad der Wiss in Wien Abt II a, 145, 145, 1936
- 389 Миртов Б А, УФН 63, 181, 1957
- 390 Kaiser H Z techn Phys, 17, 227, 1936
- 391 Райский С М, Зав лаб 6, 265, 1937 8, 124, 1939
- 392 Беренштейн Л Е, Налимов В В, Фалькова О Б, Зав лаб, 27, 1254, 1961
- 393 Налимов В В, Зав лаб 27, 1268, 1961
- 394 Шаевич А Б, Зав лаб, 27, 1276, 1961
- 395 Налимов В В, Применение математической статистики при анализе вещества Физматгиз, 1960
- 396 Маликов М Ф, Основы метрологии, ч I, Учение об измерении, Изд комитета по делам мер и измерительных приборов, 1949
- 397 Налимов В В, Недлер В В, Меньшова Н П, Зав лаб, 27, 861, 1961
- 398 Kaiser H, Spectrochim Acta 3, 40 1948
- 399 Мандельштам С Л, Недлер В В, Опт и спектр, 10, 390, 1961
- 400 Мандельштам С Л, Изв АН СССР, сер физ, 26, 848, 1962
- 401 Бродский А И, Химия изотопов Изд АН СССР, 1952
- 402 Фриш С Э Черняев В И, ДАН СССР 3, 245 1934
- 403 Collie J N, Ramsay W, Proc Roy Soc 59, 257, 1896
- 404 Moureu Ch, Lepare A Comp Rend, 152, 691, 1911, 153, 740, 1911, 174, 908, 1922 183, 171, 1926
- 405 Pentcheff N P, Comp Rend, 185, 511, 1927 192, 691, 1931.
- 406 Heyes J, Z phys Chem, A 172, 95, 1935.



- 407 Paneth F A, Petters K, *Z phys Chem, A* 134, 353, 1928  
408 Paneth F A, Günther P L, *Z phys Chem, A* 173, 401, 1935  
409 Pettersson H, *Sitzungsberichte der Akad des Wiss in Wien, Abt II a*, 142, 325, 1933  
410 Van Liempt J A M, Visser S H R, *Rec trav Chim Pays Bas*, 53, 1084, 1934  
411 Monfils A, Posen P, *Rev Univer mines*, 6, 79, 1950  
412 Mellichamp J W, Adams I, Wolff G A, *Appl Spectr*, 15, 52, 1961  
413 Свентицкий Н С, Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа, Физматгиз, Москва, 1961  
414 Бочкова О П, Шрейдер Е Я, *Зав лаб*, 21, 311, 1955  
415 Бочкова О П, Шрейдер Е Я, *Вестн ЛГУ*, № 16, 57, 1956  
416 Дианов Клоков В И, *Зав лаб*, 22, 444, 1956  
417 Servigne M, de Montgareeil P G, Dominè D, *C R Acad Sci*, 242, 2827, 1956  
418 Бочкова О П, Разумовская Л П, Сагайдак В Г, *Кислород* № 4, 24, 1957  
419 Бочкова О П, Разумовская Л П, Фриш С Э, Чернышева Н В, *Опт и спектр*, 6, 818, 1959  
420 Бочкова О П, Разумовская Л П, Фриш С Э, *Опт и спектр*, 5, 91, 1958  
421 *Brit Pat*, 758302, 1957  
422 *Pat U S*, 2916693, 1959  
423 Сагайдак В Г, Афонина А В, *Зав лаб*, 27, 315, 1961  
424 Бочкова О П, Шрейдер Е Я, *Спектральный анализ газовых смесей*, Гостехиздат, 1955  
425 Wignen J, Van-Tiggelen A, *Spectrochim Acta*, 4, 8, 1950  
426 Gatterer A, *Phys Z S*, 33, 64, 1932  
427 Гаргер К С, *ЖТФ*, 20, 1413, 1950  
428 Tombery, *Experientia*, 10, 388, 1954, *Phys Ber*, 35, Hf 12, 1956  
429 Миртов Б А, Истомин В Г, *УФН*, 63, 227, 1957  
430 Миртов Б А, Газовый состав атмосферы земли и методы его анализа, Изд АН СССР 1961  
431 Mac Donald A D, *Proc IRE*, 47, 436, 1959  
432 Reasbach P, Wiborg B S, *Rocket exploration of the Upper Atmosphere*, London, 1954, p 158  
433 Бочкова О П, *Изв АН СССР, сер физ*, 18, 252, 1954  
434 Musson Genon R P, Deschamps E, *Proc of the Fourth Internat conf on Ionisation Phenomen on Gases* (Uppsala, 1959), vol 1, 511, 1960, Amsterdam  
435 Morrison J, 4th Nat Symps Vacuum Technol Trans, 1958, 100—103, цитир по РЖФ, № 7, 1959 16002  
436 Charles D, Warnecke R J, Marchais J C, *Vide*, 14, 274, 1959, цитир по РЖФ, 8, № 20864, 1960  
437 Lilly J C, Anderson T F, Report № 299, National Research Council Committee on Aviation Medicine, 28, 11, 1944 (цитируется по 438 и 439).

- 438 White C, Lovelage W R, Aviation Medicine Selected Reviews, № 25, 253, 1958
- 439 White C, Aviation Medicine Selected Reviews, № 25, 157, 1958
- 440 White C S, Lockyear W H Smith L L, J Aviation Medicine, 26, 104, 1955
- 441 White C S Watkins L C, Fletcher E E, J Aviation Medicine, 27, 332, 1956
- 442 White C S Watkins L C, Fletcher E E, J Aviation Medicine, 27, 414, 1956
- 443 White C S, Watkins L C, Fletcher E E, J Aviation Medicine, 28, 406, 1957
- 444 Nakagawa K J Technol Res, 4, 71, 1959
- 445 Стриганов А Р УФН 58, 365, 1956
- 446 Зайдель А Н, УФН, 68, 123, 1959
- 447 Van Tiggelen A, Bull Soc Chim Belg, 55, 133, 1946
- 448 Broida H P, Moyer J W, JOSA, 42, 37, 1952
- 449 Broida H P, Morgan G H, Anal Chem, 24, 799, 1952
- 450 Broida H P, Morowitz H J, Selgin M, J Res Nat Bur Stand, 52, 293, 1954
- 451 Оганов М Н, Стриганов А Р, Атомная энергия 3, 112, 1957
- 452 Оганов М Н, Стриганов А Р, Spectrochim Acta 13, 139, 1958
- 453 Вейнберг Г В, Зайдель А Н, Петров А А, Опт и спектр, 1, 972, 1956
- 454 Зайдель А Н, Островская Г В, Вестн ЛГУ, № 16, 39, 1959
- 455 Боррест В А, Зайдель А Н, Опт и спектр, 5, 686, 1958
- 456 Biody J K, Tompkins F S Доклад на II Женевской конф по мирн использ атомн энерг, 15/P 1945, 1958
- 457 Artaud J, Blaise J, Gerstenkorn S, Доклад на II Женевской конф по мирн использ атомн энерг, 15/P, 132, 1958
- 458 Fergusson R E, Broida H P, Anal Chem, 28, 1436, 1956
- 459 Зайдель А Н, Островская Г В, Опт и спектр, 9, 137, 1960
- 460 Hoch M, Weissen H Helv chim acta, 33, 2128, 1950
- 461 Горбунов А И, Загорец П А, ЖФХ, 29, 1442, 1955
- 462 Broida H P, Chapman M W Analyt Chem, 30, 2049, 1958
- 463 Zahn H, Optik aller Wellenlange, Berlin, 1959, стр 58
- 464 Зайдель А Н Островская Г. В, Петров А А, Опт. и спектр, 10, 673, 1961
- 465 Urey H C, Brickwedde F G, Murphy G M, Phys Rev, 40, 1, 1932
- 466 Russel B J, Shelton J P, Walsh A, Spectr Acta 8, 317, 1957
- 467 Allan J E Spectr Acta 14, 800, 1959
- 468 Lockyer R, Hames G E, Analyst, 84, 385, 1959.

- 469 Zeil W, *Z analyt Chem*, **170**, 19, 1959  
470 Чулановский В М, Введение в молекулярный спектральный анализ, Гостехиздат, 1950  
471 Леконт Ж Инфракрасное излучение, Физматгиз, 1958  
472 Dorgelo H B, *Z Phys*, **34**, 766, 1925  
473 Eckstein L, *Ann Phys*, **87**, 1003, 1928  
474 Lecomte J, *Handbuch der Physik*, B XXVI, 849, Springer, 1958  
475 Lecomte J, *Bull Soc Chim, France*, № 7—8, 1080, 1959  
476 Rouie E V, *Ind Chim, Belge*, **21**, 221, 1956  
477 Williams V Z, *Rev sci Instrum* **19**, 135, 1948, есть рус пер, УФН, **37**, 183, 1949  
478 Петраш Г Г, *Опт и спектр*, **8**, 122, 1960  
479 Brattain R R, Rasmussen R S, Cravath A M, *J Appl Phys*, **14**, 418 1943  
480 Coggeshall N D, Sailer E L, *J Appl Phys*, **17**, 450, 1946  
481 Pemsler J P, Planet W G, *Spectr Acta*, **8**, 302, 1956  
482 Herscher L W, *Spectr Acta*, **14**, 901, 1959  
483 Harrison J A, Reid C D, *J sci Instrum*, **36**, 240, 1959  
484 Parsons J L, Irland M J, Bryan F R, *JOSA*, **46**, 164, 1956  
485 Pfund A H, *Science*, **90**, 326, 1939, Fastie W G, Pfund A H, *JOSA*, **37**, 762 1947  
486 Вейнтеров М Л, *ДАН СССР*, **19**, 687, 1938, Изв АН СССР, сер физ, **4**, 94 1940  
487 Luft K F, *Z techn Phys*, **24**, 97, 1943, *C R Acad Sci*, **241**, 482 1956  
488 Вейнтеров М Л, *Зав лаб* **13**, 426, 1947  
489 Лучин С М, *ДАН СССР*, **49**, 428, 1945  
490 Сатль А О, *Опт и спектр*, **8**, 135 247, 571, 1960, *ЖТФ*, **26**, 157, 1956  
491 Kluuyver J C, Milatz J M W, *Physica*, **19**, 401, 1953  
492 Kluuyver J C, Blokhuys E W, *Physica*, **20**, 427, 1954  
493 Kluuyver J C, *Recueil Trav Chim Pays Bas* **74**, 322, 1955  
494 Glasser L G, *JOSA*, **45**, 556, 1955, *J Electrochem Soc*, **97**, 201 c, 1950  
495 Broida H P, Schiff H I, Sugden T M *Nature*, **185**, 759, 1960  
496 Rasool S I, Vassy A, Leroy B *Ann de Geophys*, **12**, 239, 1956  
497 Renzetti N A, *Anal Chem*, **29**, 869 1957  
498 Chubb T A, Friedman H, *Spectrochim Acta*, **8**, 121, 1956  
499 Garton W R S, Webb M S W, Wildy P C, *J sci Instrum*, **34**, 496, 1957.  
500 Prugger H, Ulmer W, *Z angew Physik*, **11**, 467, 1959  
501 Герловин Я И, *Опт и спектр*, **7**, 571, 1959  
502 Справочник по дозиметрическим, радиометрическим и электронофизическим приборам, счетчикам, сцинтилляторам и фотомножителям Изд Главного управления по использованию атомной энергии при Сов Министров СССР, Москва, 1959.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот, изотопный анализ** 238, 239  
 —, определение в аргоне 186, 218—224, 266  
 — — — водороде 267  
 — — — воздухе 214  
 — — — гелии 184, 185, 267, 268  
 — — — кислороде 270  
 — — — неоне 218  
 — — — углекислом газе 271  
 — — примеси водорода, гелия, неона, углекислого газа 265, 266  
 — — — аргона 194—196, 264, 265  
 —, очистка 80  
 —, получение 80  
 —, последние полосы 262  
**Анализ абсорбционный без спектрального разложения** 250, 251  
 — — в возбужденном газе 242—248  
 — — — инфракрасной области 249—257  
 — — — ультрафиолетовой области 257—260  
 — — методом разложения излучения 249, 250  
 — — качественный 174—183  
 — — на стилоскопе 181—183  
 — — многокомпонентных смесей 199—206  
**Аргон, определение в азоте** 194—196, 264, 265  
 — — — воздухе 210—212, 214—217  
 — — — гелии 268  
 — — — криптоне 270  
 — — — криптоно ксеноновой смеси 193  
 — — — неоне 271  
**Аргон, определение примеси азота** 186, 218—224, 266  
 — — — гелия, кислорода 266  
 —, последние линии 261  
**Вакуумная установка** 60—63  
 — — упрощенная 65, 66  
**Вентиль-натекатель** 66, 67  
**Водород, изотопный анализ** 232—236  
 —, определение в азоте 265  
 — — — воздухе 207  
 — — — гелии 268  
 — — — инертных газах 188, 189  
 — — примеси азота, кислорода 267  
 — — — гелия 197, 267  
 —, очистка 79  
 —, получение 79, 80  
 —, последние линии 261  
 —, схема уровней 10  
**Водяные пары, определение в воздухе** 207, 259  
**Возбуждение, вероятность** 14  
 — ступенчатое 18, 19, 137  
**Воздух, определение примеси азота, аргона, водорода, гелия, криптона, неона, углекислого газа** 207—217  
 — — — водяных паров 207, 259  
 — — — кислорода 209, 210, 214—217, 259, 260  
**Выпрямитель двухполупериодный** 82  
**Газоанализатор Вейнгера** 254—257  
 — Глазера 257, 258

- Газоанализатор НИФИ ЛГУ 120,  
 121, 128—130  
 — Пфунда 252  
 — СФ 4101 119, 120, 125—128  
 Газы, хранение 79  
 Гауссовский закон 159  
 Гелий, изотопический анализ 236,  
 237  
 —, определение в азоте 265  
 — — — аргоне 266  
 — — — водороде 197, 267  
 — — — воздухе 212, 213  
 — — — неоне 271  
 — — примеси азота 184, 185,  
 267, 268  
 — — — аргона, водорода, кис-  
 лорода, метана, окиси углерода  
 268—270  
 — — — неона 190—192, 269  
 —, последние линии 261  
 —, схема уровней 11  
 Генератор высокочастотный 83—  
 88  
 — импульсный 82, 83  
 — сверхвысокочастотный 89  
 Гомологичность 150  
 Границы обнаружения 168, 169  
  
 Дисперсия линейная 91  
 — угловая 90, 91  
 Диффузия 171, 172  
  
 Излучение резонансное 18  
 Изотопное смещение 229, 230  
 Изотопный анализ 228—232  
 Инертные газы, определение при  
 меси азота 184—186  
 — — — — углеводородов 189,  
 190  
 — — — — водорода 188, 189  
 — — — — кислорода 187  
 — —, очистка 81  
 — —, содержание примесей 276,  
 277  
 Интенсивность спектральной ли-  
 нии 30—35  
  
 Катод, поглощение газа 40, 41  
 — полый 45  
  
 Катод, распыление 40  
 Кислород, определение в аргоне  
 266  
 — — — водороде 267  
 — — — воздухе 209, 210, 214—  
 217, 259, 260  
 — — — гелии 269  
 — — — инертных газах 187  
 — — — примеси азота 270  
 — — — криптона 196, 197, 270.  
 —, очистка 79, 80  
 —, получение 79, 80  
 —, последние линии 262  
 Концентрационная чувстви-  
 тельность 149  
 Концентрация возбужденных  
 атомов 25—30  
 — электронов 22, 25  
 Кран порционный 63  
 — с электрическим управлением  
 64, 65  
 Криптон-ксеноновая смесь, опре-  
 деление примеси аргона 193  
 —, определение в воздухе 214  
 — — — кислороде 196, 197, 270  
 — — — примеси аргона 270  
 — — — ксенона 270  
 —, последние линии 262  
 Ксенон, определение в криптоне  
 270  
 —, последние линии 262  
  
 Метан, определение в гелии 269  
 Метастабильное состояние 12  
 Метастабильные атомы 19, 20  
 Метод добавок 147—149  
 — зондов Ленгмюра 22  
 — — спускания 27  
 — контрольного эталона 144, 145  
 — крюков 26  
 — мыгания 119, 120, 122, 123  
 — накопления 121, 122  
 — обращения 27  
 — поглощения 26  
 — реабсорбции 26  
 — твердого графика 144  
 — грех эталонов 143, 144  
 — ширины спектральной линии  
 27  
 Методы анализа в газоразряд-  
 ном приборе 225—227

- Методы анализа в медицине 227, 228  
 — — многокомпонентных смесей 151—153  
 — — экспрессные 217—225  
 Микроанализ газов 153—157
- Насос Тепплера 155
- Неон, определение в азоте 265  
 — — — гелии 190—192, 269  
 — — примеси азота 218  
 — — — аргона и гелия 271  
 —, последние линии 262  
 —, схема уровней рис 3
- Обогащение смеси 171—173  
 Ошибка вероятная 159 160  
 — систематическая 158  
 — случайная 158—160  
 — средняя арифметическая 160  
 — квадратичная 159
- Плазма изотермическая 20 21  
 — неизотермическая 21
- Положительный столб 38, 42, 43
- Потенциал зажигания 36
- Разрешающая сила 92 93
- Разряд высокочастотный 46—55  
 — — тлеющий 48—53  
 — — кольцевой 53—55  
 — импульсный 55—59  
 — тлеющий 36—46
- Разрядные трубки 68—70  
 — — тренировка 174 175
- Реабсорбция 20, 26, 34, 142
- Светосила прибора 93—97
- Светофильтры абсорбционные 100  
 —, апертура 102, 103  
 — дисперсионные 100, 101  
 — интерференционно поляризационные 100—101  
 — интерференционные 90, 101 — 107
- Светофильтры коэффициент пропускания 101, 102  
 — мультиплекс 105, 106  
 —, ширина полосы пропускания 102, 104
- Спектральные приборы Основные характеристики 272—274
- Температура электронная 21, 22  
 — — зависимость от давления 23  
 — — — диаметра столба 23  
 — — — силы тока 23  
 — — — состава смеси 23—25  
 Тлсущее свечение 41
- Углеводороды, определение в инертных газах 189 190
- Углекислый газ, определение в азоте 266  
 — — — — воздухе 208, 209  
 — — — примеси азота 198 199, 271  
 — —, получение 80
- Углерод, изотопный анализ 237, 238  
 —, окись, определение в гелии 270  
 — — получение 80  
 — —, последние полосы 263
- Удары второго рода 12, 13, 18, 19, 35
- Фактор обхода 25
- Фон 145 146
- Фотометры нулевого отсчета 118, 119  
 — прямого отсчета 109
- Фотоумножители, характеристика 275
- Фотэлектрическая приставка НИФИ ЛГУ 109—111  
 — — ПС 381 111—113  
 — — ПС 382 112 113  
 — — ФЭП 1 114—116
- Функция возбуждения линий гелия 15  
 — — спектральной линии 14

- Функция возбуждения уровня  
14  
— ионизации 17
- Циан последние полосы 263
- Чувствительность абсолютная  
168  
— относительная 168
- Щель нормальная 93  
—, освещение 98—100
- Электронная пушка 157  
Электрофорез 43—45, 172, 173  
Эталонные смеси, составление  
70—79  
Эффективное сечение 14
-

*Ольга Павловна Бочкова  
и Елена Яковлевна Шрейдер*

Спектральный анализ  
газовых смесей

Л., Физматгиз, 1963 г., 308 стр. с илл.

Редактор Л. И. Орлова  
Техн. редактор А. А. Лукьянов  
Корректор Л. А. Любимич

---

Сдано в набор 5/IV 1963 г.  
Подписано к печати 4/VII 1963 г.  
Бумага 84×108<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Физ. печ. л. 9,625+2 вкл.  
Усл. печ. л. 15,79 Уч.-изд. л. 16,43  
Тираж 5700 Т-06829  
Цена книги 97 коп. Заказ № 1301

---

Государственное издательство  
физико-математической литературы  
Москва, Б-71, Ленинский проспект, 15

---

Типография № 2 им. Ем. Соколовой  
УЦБ и ПП Ленсовнархоза  
Ленинград, Измайловский пр., 29.