

К.В. Петренко

О воссоздании спектров химических элементов по справочным данным

Спектроскопия, являясь прикладной областью науки, обычно своей целью имеет решение обратной задачи – восстановление элементного состава вещества по его спектру. В зависимости от конкретной физической ситуации способы ее решения могут быть различными. Чаще всего выделяются характерные для химических элементов спектральные линии с последующим измерением их яркостей и вычислением концентрации соответствующих элементов методом характеристических кривых. Однако этот сравнительно простой и надежный способ применим не во всех случаях. Часто случается так, что бывает невозможно различить две рядом стоящие спектральные линии, принадлежащие различным химическим элементам. Иногда это происходит из-за недостаточной разрешающей способности спектральных приборов, а иногда даже на спектральном приборе с достаточным разрешением не удастся различить линии ввиду того, что они имеют большую ширину, вследствие чего сливаются друг с другом. Уширение спектральных линий может иметь различную природу и сильно зависит от способа возбуждения спектра. Естественное уширение спектральных линий, вызванное ограниченным временем жизни атомов в возбужденном состоянии, имеет величину порядка 10^{-4}Å , доплеровское уширение – $0.001\text{--}0.4\text{Å}$, уширение вследствие эффекта Штарка при атмосферном давлении составляет от десятых долей до нескольких ангстрем, при давлениях более 10 атмосфер штарковская ширина иногда равна десяткам и даже сотням ангстрем [1]. В эмиссионном спектральном анализе спектр исследуемого образца часто возбуждается с помощью дуги, горящей при атмосферном давлении. В этом случае основной вклад в ширину линий вносит обычно штарковское уширение, а ширина линий составляет от десятых долей до нескольких ангстрем [1]. Если учесть, что разница между длинами волн двух спектральных линий, принадлежащих различным химическим элементам, может составлять сотые доли ангстрема, то становится очевидной невозможность применения метода выделения характерных спектральных линий для дуговых источников спектров в общем случае. В этой ситуации приходится прибегать к другим, более сложным методам обработки спектров. Один из таких методов описан в [2]. Он адаптирован к спектральным приборам, имеющим в своем составе в качестве регистраторов спектра многоэлементные фотоприемники, в частности фотодиодные линейки.

Суть метода заключается в том, что спектр каждого химического элемента представляется N-мерным вектором, координаты которого отражают освещенности фотоэлементов при регистрации спектра данного химического элемента, спектр исследуемого образца рассматривается как суперпозиция спектров составляющих его химических элементов, а их весовые коэффициенты находятся с использованием метода наименьших квадратов [2]. Указанный метод позволяет решать задачу восстановления элементного состава вещества по его спектру, не осуществляя операцию разрешения отдельных спектральных линий, что значительно уменьшает требования к аппаратной части спектральных приборов. Однако он требует достаточно точной информации о спектрах каждого из химических элементов, линии которых попадают в рассматриваемую область длин волн. Другими словами, требуется воссоздать образ (N-мерный вектор) спектра каждого химического элемента. Для определенности будем рассматривать случай возбуждения спектра дугой, горящей при атмосферном давлении. Как известно, основной вклад в ширину спектральных линий в этом случае дает штарковское уширение, которое описывается так называемым дисперсионным контуром, имеющим вид

$$i_{\nu} = i_0 \frac{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2},$$

где $\Delta\nu$ – ширина линии по уровню 0,5; ν_0 – частота, соответствующая центру линии [1].

Как было указано выше, координатой N-вектора спектра химического элемента является освещенность соответствующего фотоэлемента многоэлементного фотоприемника. Поэтому для воссоздания образа спектра выведем формулу для вычисления интегральной освещенности фотоэлемента, на который попадает излучение в диапазоне частот от ν_1 до ν_2 . Для этого следует проинтегрировать спектральную плотность излучения по указанному интервалу частот, используя формулу дисперсионного контура. Итак, спектральная линия со спектральной плотностью i_0 в центре и шириной $\Delta\nu$ создаст на упомянутом фотоэлементе освещенность

$$I = \int_{\nu_1}^{\nu_2} i_{\nu} d\nu = \int_{\nu_1}^{\nu_2} i_0 \frac{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} d\nu =$$

$$= i_0 \frac{\Delta\nu}{2} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{\nu_2 - \nu_0}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{\nu_1 - \nu_0}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)} \right) \right). \quad (1)$$

Для вычисления i_0 воспользуемся условием нормировки $\int_0^{+\infty} i_\nu d\nu = I_0$, где I_0 – полная освещенность, создаваемая данной спектральной линией.

Тогда имеем

$$I_0 = \int_0^{+\infty} i_\nu d\nu = \int_0^{+\infty} i_0 \frac{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} d\nu =$$

$$= i_0 \frac{\Delta\nu}{2} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{\infty - \nu_0}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{0 - \nu_0}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)} \right) \right). \quad (2)$$

Примем во внимание, что $\operatorname{arctg}(\infty) = \frac{\pi}{2}$, а ν_0 много

больше, чем $\frac{\Delta\nu}{2}$, следовательно, $\operatorname{arctg} \left(-\frac{\nu_0}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)} \right) \approx -\frac{\pi}{2}$.

Поэтому из (2) имеем $I_0 = i_0 \frac{\Delta\nu}{2} \pi$. Выразив отсюда i_0 и подставив в (1), получим

$$I = \frac{I_0}{\pi} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{\nu_2 - \nu_0}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{\nu_1 - \nu_0}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)} \right) \right). \quad (3)$$

Перейти от ν к более удобной величине λ можно, воспользовавшись соотношениями $\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0}$, $\nu_1 = \frac{c}{\lambda_1}$, $\nu_2 = \frac{c}{\lambda_2}$, $\Delta\nu = \frac{c}{\lambda_0^2} \Delta\lambda$ и учитывая, что вблизи спектральной линии $\frac{\lambda_0}{\lambda_1} \approx 1$ и $\frac{\lambda_0}{\lambda_2} \approx 1$. Получается соотношение, аналогичное (3)

$$I = \frac{I_0}{\pi} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{\lambda_0 - \lambda_2}{\left(\frac{\Delta\lambda}{2}\right)} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{\lambda_0 - \lambda_1}{\left(\frac{\Delta\lambda}{2}\right)} \right) \right). \quad (4)$$

Это формула для вычисления освещенности фотоэлемента, обусловленной излучением одной спектральной линии. Для вычисления полной освещенности фотоэлемента следует просуммировать освещенности по всем спектральным линиям

$$I_\Sigma = \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^n I_{0k} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{\lambda_{0k} - \lambda_2}{\left(\frac{\Delta\lambda_k}{2}\right)} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{\lambda_{0k} - \lambda_1}{\left(\frac{\Delta\lambda_k}{2}\right)} \right) \right). \quad (5)$$

Здесь I_{0k} – полная освещенность, создаваемая k -й спектральной линией; $\Delta\lambda_k$ – ширина k -й спектральной линии по уровню 0.5; λ_{0k} – длина волны, соответствующая центру k -й спектральной линии; I_Σ – суммарная освещенность фотоэлемента, на который падает излучение в диапазоне длин волн от λ_1 до λ_2 .

С помощью формулы (5) можно воссоздавать спектры химических элементов для дуги атмосферного давления, пользуясь данными о длинах волн и яркостях спектральных линий, взятыми из справочной литературы, например, из [3]. В формулу входят также ширины спектральных линий, сведения о которых не приводятся в справочниках. Эти данные можно получить в результате проведения серии экспериментов с конкретным способом возбуждения спектров.

Автор выражает благодарность профессору В.И. Букатому за помощь в работе.

Библиографический список

1. Зайдель, А.Н. Техника и практика спектроскопии / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. – М., 1976.
2. Букатый, В.И. К методике определения элементного состава веществ спектральным методом на основе фото-

диодной линейки / В.И. Букатый, К.В. Петренко // ИКИ-2005 : мат. междунар. науч.-техн. конф. – Барнаул, 2005.

3. Зайдель, А.Н. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. – М., 1977.