

СРАВНЕНИЕ ВАРИАНТОВ ЛИНЕЙЧАТОГО И ПОЛНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В. Г. Мурадов

Получены расчетные формулы для определения абсолютной (β) и относительной (ξ) чувствительности вариантов линейчатого и полного поглощения, которые содержат величины $\delta A_L / \delta(\lg X)$ и $\delta(\lg A_e / \Delta \nu_D) / \delta(\lg X)$, легко определяемые по «кривым роста». Для случаев слабой и сильной линий поглощения выведены соотношения, позволяющие рассчитывать значения β_L и β без использования «кривых роста». Анализ полученных соотношений и расчет чувствительности для линий CdI 326.4 нм и ZnI 307.6 нм показали, что в области малых и средних оптических толщин (X) преимущество имеет вариант линейчатого поглощения.

1. Для определения концентрации (N) и парциального давления (p) атомов в газовой фазе широко используется метод атомно-абсорбционной спектроскопии [1, 2]. Обычно вариант линейчатой абсорбции применяется при величинах $N = 10^{10} \div 10^{13} \text{ см}^{-3}$, а метод полного поглощения — для определения концентрации в интервале $10^{13} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Введенные в работе [3] «кривые роста» для случая линейчатого поглощения открывают возможности для существенного увеличения диапазона определяемых концентраций или давлений атомов в паре, если измерения проводить при величинах поглощения ($A_L = \lg(I_0/I)$) вплоть до 4.0. Например, в работе [4] показано, что методом линейчатого поглощения по резонансной линии Cd I 326.4 нм при исследовании термодинамически равновесной системы конденсированный кадмий — насыщенный пар удалось измерить величины A_L в температурном интервале $(200 \div 540)^\circ \text{C}$, который соответствует изменению величин N_{Cd} и p_{Cd} на 5 порядков. С другой стороны, в этих же условиях информация о концентрации и давлении атомов может быть получена методом полного поглощения [5].

В настоящей работе проведено сравнение чувствительности двух вариантов метода атомно-абсорбционной спектроскопии, не касаясь вопроса о точности измерения. Однако принято во внимание, что путем повышения чувствительности измерения слабых световых сигналов можно существенно расширить оптимальный интервал значений A_L , в котором относительная погрешность измерения не превышает удвоенной минимальной величины [6, 7]. При этом минимальная ошибка величины поглощения будет соответствовать значениям $A_L \gg 0.43$. Кроме того, предполагается, что условия эксперимента позволяют почти полностью устранить рассеянный свет и другие неселективные помехи в области расположения анализируемых линий.

2. Основываясь на соотношениях, полученных в работе [3], рассмотрим абсолютную чувствительность варианта линейчатого поглощения (β_L), определяемую равенством

$$\beta_L = \frac{\delta A'_L}{\delta(\lg X)} \cdot \quad (1)$$

Здесь X — оптическая толщина поглощающего слоя.

Экспериментально определяемая величина A'_L из-за конечной ширины выходной и входной щелей монохроматора несколько отличается от значений A_L , определяемых формулой (8) работы [3]. Используя методику расчета поправки на крылья линии, аналогичную описанной для случая полного поглощения [8], и опуская подробный вывод, получим следующее соотношение:

$$A'_L = A_L + \lg \left\{ 1 + \frac{2a_1\alpha}{\pi\omega_2} 10^{A_L} \left[\left(1 + \frac{l^2}{3} + \frac{l^4}{5} \right) - \frac{aX}{1!3\sqrt{\pi}\omega_2^2} (1 + 2l^2 + 3l^4) + \dots \right] \right\}, \quad (2)$$

где $l = \omega_1/\omega_2$, ω_1 и ω_2 — полуширины входной и выходной щелей монохроматора в единицах доплеровской ширины линии поглощения. Остальные обозначения те же, что и в работе [3].

Нетрудно убедиться, что формула (2) при условии, когда $l^2 \ll 1$, что легко реализуется на практике, может быть значительно упрощена

$$A'_L = A_L + \lg \left[1 + \frac{2a_1\alpha}{\pi\omega_2} 10^{A_L} (1 + \gamma_L) \right], \quad (3)$$

где

$$\gamma_L = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!(2m+1)} \left(\frac{aX}{\sqrt{\pi}\omega_2^2} \right)^m.$$

Для достаточно больших значений ω_2 выражение (3) преобразуется к виду

$$A'_L \simeq A_L + \Delta A_L, \quad (4)$$

где

$$\Delta A_L = \frac{0.8686}{\pi\omega_2} 10^{A_L} (1 + \gamma_L).$$

Введем обозначение $z = aX/\sqrt{\pi}\omega_2^2$. Тогда

$$\gamma_L(z_2) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-z_2)^m}{m!(2m+1)}. \quad (5)$$

Поправкой на крылья линии в методе линейчатого поглощения ΔA_L можно пренебречь, если выполняется следующее неравенство:

$$\Delta A_L \leq 0.01 A_L. \quad (6)$$

При $z_2 < 1$ величина

$$\Delta A_L < \frac{0.8686a_1\alpha}{\pi\omega_2} 10^{A_L}. \quad (7)$$

Следовательно, на основе (6) и (7) получим, что при значениях

$$\omega_2 \geq \frac{0.8686a_1\alpha}{\pi A_L} 10^{A_L} \quad \text{и} \quad \omega_2 > \sqrt{\frac{aX}{\sqrt{\pi}}} \quad (8)$$

крылья линии поглощения можно не учитывать, т. е. $A'_L \simeq A_L$.

В случае невыполнимости неравенств (8) расчет абсолютной чувствительности варианта линейчатой абсорбции следует проводить по формуле

$$\beta_L = \frac{\delta A_L}{\delta (\lg X)} \left[1 + \frac{2a_1\alpha}{\pi\omega_2} 10^{A_L} (1 + \gamma_L(z_2)) \right] - \frac{2a_1\alpha z_2}{\pi\omega_2} 10^{A_L} \left[1 + \frac{X}{a} \frac{\delta a}{\delta X} \left(\frac{1}{3} + \gamma'_L(z_2) \right) \right], \quad (9)$$

где $\gamma'_L(z_2) = \sum_{m=1}^{\infty} [(-z_2)^m / m!(2m+3)]$.

Анализ выражения (9) показывает, что при оптимальном выборе величины ω_2 множитель $(a_1 z_2 / \omega_2) 10^{A_L}$ достаточно мал даже в области сильного поглощения ($X > 10^4$). Поэтому в формуле (9) можно ограничиться первым слагаемым

$$\beta_L = \frac{\delta A_L}{\delta (\lg X)} \left[1 + \frac{2a_1 \alpha}{\pi \omega_2} 10^{A_L} (1 + \gamma_L) \right]. \quad (10)$$

Рассмотрим теперь частные случаи.

а. Область слабых поглощений ($X \leq 4$) характеризуется величинами $z_2 \approx 0$ и $A_L < 1$. Следовательно, легко реализуются на практике условия (8). Поэтому для слабой линии поглощения $\beta_L \approx \delta A_L / \delta (\lg X)$, т. е. абсолютная чувствительность может быть определена непосредственно по крутизне «кривой роста» на первом участке. Однако величина β_L в рассматриваемой области может быть рассчитана для простой линии и аналитически, используя достаточно точное приближение для величины A_L [2]

$$\beta_L \approx \frac{X}{(1 + \alpha^2)^{1/2}} \left[1 - \frac{X}{(1 + \alpha^2)^{1/2}} \left(\frac{1 + \alpha^2}{\sqrt{1 + 2\alpha^2}} - 1 \right) \right]. \quad (11)$$

Для сложной линии, характеризующейся слабо выраженной сверхтонкой структурой (СТС), после достаточно громоздких математических преобразований можно получить простое выражение для чувствительности при $X \leq 4$, если ограничиться величинами $\Delta\omega_i$ не выше 2-го порядка малости,

$$\beta_L^{\text{СТС}} \approx \beta_L - \frac{X \sum_{i=1}^n b_i \Delta\omega_i^2}{\left(1 + X \sum_{i=1}^n b_i \Delta\omega_i^2 \right)}, \quad (12)$$

где β_L определяется формулой (11), b_i — относительная интенсивность компонент СТС, $\Delta\omega_i$ — расстояние от i -й компоненты СТС до несмещенного центра в единицах доплеровской ширины.

Для иллюстрации величин β_L и $\beta_L^{\text{СТС}}$ выполнены расчеты по формулам (11) и (12) при $\alpha = 1$ для случаев простой и сложной линии ZnI 307,6 нм, когда $T = 775$ К. При значениях $X = 1, 2, 3$ величины β_L соответственно равны: для простой линии 0.630, 1.105, 1.425, а для сложной линии ZnI 307.6 нм 0.419, 0.756, 0.972.

б. Для области сильного поглощения ($X > 10^3 \div 10^4$) параметр Фойгта $a \approx cX$, где $c = \text{const}$, а величина $\delta A_L / \delta (\lg X)$ может быть определена на основе выражения (10) из работы [3]

$$\frac{\delta A_L}{\delta (\lg X)} = 2z_1 \frac{\left[\frac{1}{3} + \gamma'_L(z_1) \right]}{\left[1 + \gamma_L(z_1) \right]}. \quad (13)$$

Из формулы (13), а также из поведения зависимости $A_L = f(\lg X)$ на третьем участке «кривой роста» следует, что $\delta A_L / \delta (\lg X) \approx 1$. Следовательно, для сильной линии поглощения формулы (9) и (10) примут вид

$$\beta_L = \left\{ 1 + \frac{2a_1 \alpha}{\pi \omega_2} 10^{A_L} [1 + \gamma_L(z_2)] \right\} - \frac{2a_1 \alpha z_2}{\pi \omega_2} 10^{A_L} \left\{ 1 + \frac{X}{a} \frac{\delta a}{\delta X} \left[\frac{1}{3} + \gamma'_L(z_2) \right] \right\}, \quad (14)$$

$$\beta_L = \left\{ 1 + \frac{2a_1 \alpha}{\pi \omega_2} 10^{A_L} [1 + \gamma'_L(z_2)] \right\}. \quad (15)$$

Из анализа выражений (14) и (15) видно, что для сильной линии поглощения, когда A_L порядка $3 \div 4$ единиц, чувствительность метода линейчатого поглощения $\beta_L \geq 1$ зависит от выбранной величины ω_2 .

3. Перейдем теперь к рассмотрению величины абсолютной чувствительности варианта полного поглощения β , которая определяется аналогичным формуле (1) равенством

$$\beta = \frac{\delta A}{\delta (\lg X)}, \quad (16)$$

где величина поглощения [2]

$$A = \lg \frac{2\omega_2}{\int_{-\omega_2}^{+\omega_2} \exp[-XH(\omega, a)] d\omega} = \lg \frac{2\omega_2}{2\omega_2 - A'_\omega}. \quad (17)$$

Обычно в методе полного поглощения используется понятие эквивалентной ширины линии поглощения A_v [1], которое удобно записать в следующем виде:

$$A_v = \frac{\Delta\nu_D}{2\sqrt{\ln 2}} \left\{ \int_{-\omega_2}^{+\omega_2} [1 - \exp(-XH(\omega, a))] d\omega + 2 \int_{\omega_2}^{\infty} [1 - \exp(-XH(\omega, a))] d\omega \right\}. \quad (18)$$

Известно [9], что при $\omega_2 \gg 10$ функция Фойгта достаточно точно описывается формулой

$$H(\omega, a) \simeq \frac{a}{\sqrt{\pi} \omega^2}. \quad (19)$$

Тогда выражение (18) легко преобразуется к виду

$$\frac{A_v}{\Delta\nu_D} = \frac{\omega_2}{\sqrt{\ln 2}} \left(\frac{A'_\omega}{2\omega_2} + \gamma \right), \quad (20)$$

где

$$\gamma = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-z_2)^m}{m!(2m-1)}. \quad (21)$$

Здесь γ характеризует фактически величину поправки на крылья линии в методе полного поглощения без учета аппаратной функции спектрального прибора.

Опуская вывод, приведем выражение для поправки на крылья линии при конечной ширине входной щели монохроматора $2\omega_1$

$$\gamma' = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-z_2)^m}{m!(2m-1)} \left[1 + \frac{1}{3} m(2m-1)l^2 + \frac{1}{30} m(4m^2-1)(m+1)l^4 + \dots \right]. \quad (22)$$

Здесь величина l имеет тот же смысл, что и в варианте линейчатого поглощения.

Нетрудно убедиться, что значения γ' и γ полностью совпадают с величинами, определяемыми формулой (25) работы [6], если выражения (21) и (22) преобразовать для случая больших значений оптических толщин. Подчеркнем, что формулы (21) и (22) справедливы при любых величинах эквивалентных ширин, а не только при значениях $A_v/\Delta\nu_D \gg 10$, при которых применимы поправки на крылья линии работы [8]. При $l \leq 1/3$ с точностью до нескольких процентов $\gamma' \simeq \gamma$.

Комбинируя формулы (17) и (20), находим связь между величинами A и A'_ω

$$A = -\lg(1 - A' - \gamma), \quad (23)$$

где $A' = A'_\omega/2\omega_2 = A'_v/2\nu_2$.

Подставляя выражение (23) в формулу (16) и учитывая соотношение (20), получаем следующее выражение для абсолютной чувствительности варианта полного поглощения:

$$\beta = \frac{\left[A' \frac{\delta (\lg A_v/\Delta\nu_D)}{\delta (\lg X)} + \left(1 + \frac{X}{a} \frac{\delta a}{\delta X} \right) \gamma_1 \right]}{(1 - A' - \gamma)}, \quad (24)$$

где $\gamma_1 = \sum_{m=1}^{\infty} [(-z_2)^m/(m-1)!(2m-1)]$.

Таким образом, величина β , согласно (24), определяется крутизной «кривой роста» $\lg(A_v/\Delta v_D) = f(\lg X)$, а также безразмерной величиной A' , которую на практике выбирают всегда меньше 0.5, чтобы повысить точность измерений и корректно ввести поправку на крылья линии.

а. Для области слабых поглощений ($X \leq 4$) величину $A_v/\Delta v_D$ для простой линии удобно представить через функцию Ладенбурга—Леви $S(X)$ [1]

$$\frac{A_v}{\Delta v_D} = \frac{X}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} S(X). \quad (25)$$

В рассматриваемых условиях величины γ и γ_1 значительно меньше единицы, и ими можно пренебречь. Поэтому формула (25) примет вид

$$\beta = \frac{X \sqrt{\pi}}{2\omega_2} \frac{[S(X) + XS'(X)]}{\left[1 - \frac{X \sqrt{\pi}}{2\omega_2} S(X)\right]}. \quad (26)$$

При $X \leq 1$ с достаточной степенью точности

$$S(X) = \left(1 - \frac{X}{2\sqrt{2}}\right). \quad (27)$$

Тогда с учетом (27) выражение (26) запишется так:

$$\beta = \frac{\frac{X \sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}} \left(\frac{\Delta v_D}{\Delta v_2}\right) \left(1 - \frac{X}{\sqrt{2}}\right)}{\left[1 - \frac{X}{2} \left(\frac{\Delta v_D}{\Delta v_2}\right) \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \left(1 - \frac{X}{2\sqrt{2}}\right)\right]}, \quad (28)$$

где $\Delta v_2/\Delta v_D = \omega_2/\sqrt{\ln 2}$.

Из (28) следует, что даже при величинах $(\Delta v_2/\Delta v_D) = 10$ абсолютная чувствительность варианта полного поглощения для простой линии при $X \leq 1$ измеряется сотыми долями, т. е. более чем на порядок меньше величин β_L в рассматриваемой области поглощений.

Для сложной линии $S^{\text{стс}}(X) > S(X)$ [10]. Поэтому, согласно (26), $\beta^{\text{стс}} > \beta$, т. е. в области слабой абсорбции СТС линии увеличивает чувствительность метода полного поглощения.

б. В области сильных поглощений ($X > 10^3 \div 10^4$) эквивалентную ширину удобно записать в виде [1, 7]

$$A_v = \Delta v_D \sqrt{\frac{aX \sqrt{\pi}}{\ln 2}}. \quad (29)$$

Тогда легко убедиться, что

$$\frac{\delta(\lg A_v/\Delta v_D)}{\delta(\lg X)} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{X}{a} \frac{\delta a}{\delta X}\right) = 1, \quad (30)$$

так как $a \approx cX$. Следовательно, для рассматриваемой области значений X

$$\beta = \frac{(A' + 2\gamma_1)}{(1 - A' - \gamma)}. \quad (31)$$

Из анализа выражения (31) следует, что при $A' < 0.5$ абсолютная чувствительность варианта полного поглощения для сильной линии будет порядка единицы. Следовательно, при $X > 10^3 \div 10^4$ оба варианта атомно-абсорбционной спектроскопии практически равноценны.

в. В области средних поглощений величины β_L и β можно оценить только на основе крутизны «кривых роста», используя соответственно формулы (10) и (24).

4. Воспользовавшись формулами (9) и (24), введем в рассмотрение относительную чувствительность (ξ) вариантов линейчатого и полного поглощений

$$\xi = \frac{\beta_L}{\beta} =$$

$$= \frac{\frac{\delta A_L}{\delta (\lg X)} \left\{ 1 + \frac{2a_1 \alpha}{\pi \omega_2} 10^{A_L} [1 + \gamma_L(z_2)] \right\} - \frac{2a_1 \alpha z_2}{\pi \omega_2} 10^{A_L} \left[1 + \frac{X}{a} \frac{\delta a}{\delta X} \left(\frac{1}{3} + \gamma'_L(z_2) \right) \right]}{\left[A' \frac{\delta (\lg A_v / \Delta \nu_D)}{\delta (\lg X)} + \left(1 + \frac{X}{a} \frac{\delta a}{\delta X} \right) \gamma_1(z_2) \right] / (1 - A' - \gamma)} \quad (32)$$

Если величина ω_2 удовлетворяет условию (8), то формула (32) значительно упрощается

$$\xi \approx \frac{\frac{\delta A_L}{\delta (\lg X)}}{\frac{\delta (\lg A_v / \Delta \nu_D)}{\delta (\lg X)}} \frac{\left[\frac{(1 - \gamma)}{A'} - 1 \right]}{\left[1 + \frac{1}{A'} \left(1 + \frac{X}{a} \frac{\delta a}{\delta X} \right) \gamma_1(z_2) \frac{\delta (\lg X)}{\delta (\lg A_v / \Delta \nu_D)} \right]} \quad (33)$$

Из формулы (33) следует, что величина ξ прежде всего определяется относительным расположением «кривых роста» для случаев линейчатого

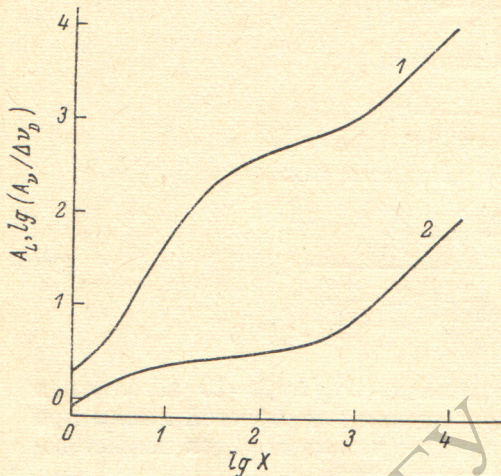


Рис. 1. «Кривые роста» для линии Cd I 326.1 нм при $T=750$ К, $T'=423$ К, $l=5$ см.

1 — линейчатое поглощение, 2 — полное поглощение.

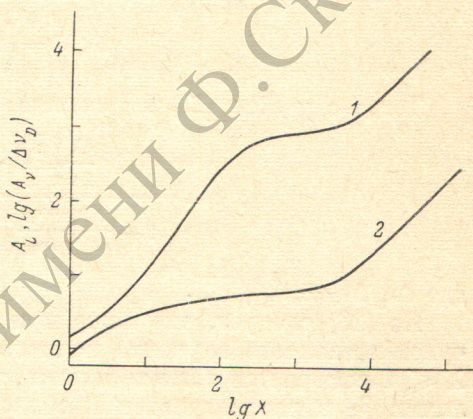


Рис. 2. «Кривые роста» для линии Zn I 307.6 нм при $T=775$ К, $T'=425$ К, $l=3.5$ см.

1 — линейчатое поглощение, 2 — полное поглощение.

и полного поглощений при одинаковых условиях, а также величиной A' . При достаточно широкой выходной щели монохроматора, когда поправка на крылья линии в варианте полного поглощения не превышает 10%, можно приближенно оценить относительную чувствительность по следующей формуле, которая получается из соотношения (33),

$$\xi \approx \left(\frac{1}{A'} - 1 \right) \frac{\delta A_L / \delta (\lg X)}{\delta (\lg A_v / \Delta \nu_D) / \delta (\lg X)} \quad (34)$$

Нетрудно убедиться, что формула (34) справедлива только при $A' \leq 0.1$. Поэтому первый множитель в выражении (34) при оптимальных условиях равен примерно 10. Таким образом, представив зависимости $A_L = f(\lg X)$ и $\lg(A_v / \Delta \nu_D) = f(\lg X)$ на одном рисунке, мы получаем возможность наглядно сравнить относительную чувствительность двух вариантов атомно-абсорбционной спектроскопии в одинаковых условиях, когда значения $A' \leq 0.1$.

5. В качестве примера рассмотрим результаты расчетов «кривых роста» для резонансных линий Cd I 326.1 нм (рис. 1) и Zn I 307.6 нм (рис. 2), выполненные на ЭВМ с учетом их СТС для случаев линейчатого и полного поглощений при определенных условиях. Используя графики рис. 1 и 2, можно по формулам (9), (24) и (32) рассчитать величины абсолютной и относительной чувствительности вариантов линейчатого и полного поглощения при выбранной ширине выходной щели монохрома-

Величины A' и ξ в зависимости от значений X

X	CdI (326,1 нм)			ZnI (307,6 нм)		
	A'	ξ		A'	ξ	
		по (32)	по (34)		по (32)	по (34)
1	0.018	26	26	0.017	42	42
4	0.046	45	45	0.036	125	125
10	0.067	48	48	0.047	140	140
$1 \cdot 10^2$	0.112	62	62	0.066	46	46
$2 \cdot 10^2$	0.122	49	49	0.074	19	19
$4 \cdot 10^2$	0.130	17	17	0.088	13	12
$1 \cdot 10^3$	0.144	4.8	4.5	0.145	5.7	4.6
$2 \cdot 10^3$	0.157	6.1	4.8	0.259	4.0	2.6
$4 \cdot 10^3$	0.201	3.1	2.6	0.464	3.1	1.2
$1 \cdot 10^4$	0.375	2.3	1.5	—	—	—
$2 \cdot 10^4$	0.626	2.8	0.6	—	—	—

Примечание. $\omega_2 = 40$ (с использованием кривых рис. 1 и 2).

тора. Например, для спектрального прибора ДФС-8-2 (обратная дисперсия $3 \text{ \AA}/\text{мм}$) при ширине выходной щели 0.10 и 0.12 мм и $T = 750$ и 775 К для линий Cd I 326.1 нм и Zn I 307.6 нм соответственно величина $\omega_2 \approx 40$.

Расчитанные для этих условий величины A' и ξ в зависимости от значений X приведены в таблице. Здесь же для сравнения представлены значения относительной чувствительности, найденные по приближенной формуле (34). Данные таблицы показывают, что при средних оптических толщинах ($4 < X < 10^3$), так же как и в случае слабой линии поглощения, неоспоримое преимущество по чувствительности имеет вариант линейчатой абсорбции. При $X > 10^3$ величины ξ составляют порядка нескольких единиц.

Таким образом, можно сделать вывод, что вариант линейчатого поглощения при любых значениях X характеризуется более высокой чувствительностью по сравнению с методом полного поглощения.

Литература

- [1] С. Э. Фриш. В сб.: Спектроскопия газоразрядной плазмы, 7. «Наука», Л., 1970.
- [2] В. Г. Мурадов. Атомно-абсорбционная спектроскопия в термодинамических исследованиях. Изд. УГПИ, Ульяновск, 1975.
- [3] В. Г. Мурадов. Опт. и спектр., 44, 1071, 1978.
- [4] В. Г. Мурадов. Опт. и спектр., 45, 1028, 1978.
- [5] Е. Ю. Яблочков, В. Г. Мурадов. Опт. и спектр., 41, 367, 1976.
- [6] Н. П. Комарь, В. П. Самойлов. Ж. анал. химии, 22, 1285, 1967; 24, 1133, 1800, 1969.
- [7] В. К. Гудым. Ж. прикл. спектр., 28, 527, 1978.
- [8] Ю. И. Островский, Н. П. Пенкин. Опт. и спектр., 11, 3, 1961.
- [9] А. Унзольд. Физика звездных атмосфер. ИЛ, М., 1949.
- [10] Э. К. Краулиня. В сб. Сенсibilизированная флуоресценция смесей паров металлов, 3. Изд. Латв. ГУ, Рига, 1971.

Поступило в Редакцию 23 мая 1978 г.