

располагается на окружности радиуса $0,5 R$. Однако призма Ферри обладает значит. астигматизмом и может применяться только в приборах с малой апертурой.

До 1970-х гг. С. п. широко применялись в спектральных приборах разл. типов. В 1970—80-х гг. серьёзным конкурентом С. п. стали дифракционные решётки. Однако С. п. продолжают использоваться в простых спектральных приборах, предварит. монохроматорах, а также в качестве разделителей порядков в приборах с решётками. Призмы также с успехом используются в качестве селекторов в резонаторах твердотельных и жидкостных лазеров.

Лит.: Пейсахсон И. В., Оптика спектральных приборов, 2 изд., Л., 1975; Лебедева В. В., Техника оптической спектроскопии, 2 изд., М., 1986; Малышев В. И., Введение в экспериментальную спектроскопию, М., 1979; Скоков И. В., Оптические спектральные приборы, М., 1984. Л. Н. Капорский.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ — совокупность методов определения элементного и молекулярного состава и строения веществ по их спектрам. С помощью С. а. определяют как осн. компоненты, составляющие 50—60% вещества анализируемых объектов, так и незначит. примеси в них (до 10^{-5} — $10^{-8}\%$ и менее). С. а. — наиб. распространённый аналитич. метод, св. 20—30% всех анализов выполняется с помощью этого метода, в т. ч. контроль состава сплавов в металлургии, автомоб. и авиац. пром-сти, технологии переработки руд, анализ экологич. объектов и материалов высокой чистоты, хим., биол. и мед. исследования. Особо важное значение С. а. имеет при поисках полезных ископаемых.

Основа С. а. — спектроскопия атомов и молекул; его классифицируют по целям анализа и типам спектров. В атомном С. а. (АСА) определяют элементный состав образцов по атомным (ионным) спектрам испускания и поглощения; в молекулярном С. а. (МСА) — молекулярный состав вещества по молекулярным спектрам поглощения, испускания, отражения, люминесценции и комбинационного рассеяния света. Эмиссионный С. а. проводят по спектрам испускания возбуждённых атомов, ионов и молекул. Абсорбционный С. а. осуществляют по спектрам поглощения анализируемых объектов. В С. а. часто сочетают неск. спектральных методов, а также применяют др. аналитич. методы, что расширяет возможности анализа. Для получения спектров используют разл. типы спектральных приборов в зависимости от целей и условий анализа. Обработка эксперим. данных может производиться на ЭВМ, встроенных в спектральный прибор.

Атомный спектральный анализ

Различают два осн. варианта атомного С. а. — атомно-эмиссионный (АЭСА) и атомно-абсорбционный (ААА).

Атомно-эмиссионный спектральный анализ основан на зависимости $I = f(c)$ интенсивности I спектральной линии испускания (эмиссии) определяемого элемента x от его концентрации в анализируемом объекте:

$$I_x = \frac{1}{4\pi} A_{qp} n_q h\nu_{qp}, \quad (1)$$

где A_{qp} — вероятность квантового перехода из состояния q в состояние p , n_q — концентрация атомов, находящихся в состоянии q в источнике излучения (исследуемом веществе), ν_{qp} — частота квантового перехода.

Если в зоне излучения выполняется локальное термодинамическое равновесие, концентрация электронов $n_e > 10^{14}$ — 10^{16} и их распределение по скоростям максвелловское, то

$$n_q = n_a \frac{g_q}{Z} \exp(-\epsilon_q/kT), \quad (2)$$

где n_a — концентрация невозбуждённых атомов определяемого элемента в области излучения, g_q — ста-

тистический вес состояния q , Z — статистическая сумма по состояниям q , причём $Z = \sum_{q=0}^n g_q \exp(-\epsilon_q/kT)$,

ϵ_q — энергия возбуждения уровня q . Т. о., искомая концентрация n_a — ф-ция темп-ры, к-рая практически не может строго контролироваться. Поэтому обычно измеряют интенсивность аналитич. линии относительно нек-рого внутр. стандарта, присутствующего в анализируемом объекте в известной концентрации $n_{ст}$. Если стандартная линия близка к аналитической, то $I_x/I_{ст} = Kn_a$ (K — постоянная величина). Эта зависимость используется в С. а. в тех случаях, когда отсутствует самообращение используемых линий.

В АЭСА применяются в осн. спектральные приборы с фоторегистацией (спектрографы) и фотоэлектрич. регистрацией (квантометры). Излучение исследуемого образца направляется на входную щель прибора с помощью системы линз, попадает на диспергирующее устройство (призма или дифракц. решётка) и после монохроматизации фокусируется системой линз в фокальной плоскости, где располагается фотопластинка или система выходных щелей (квантометр), за к-рыми установлены фотоэлементы или фотоумножители. При фоторегистрации интенсивности линий определяют по плотности почернения S , измеряемой микрофотометром:

$$S = \gamma \log It^p,$$

где p — т. н. константа Шварцшильда, γ — фактор контрастности; t — время экспозиции.

В АЭСА исследуемое вещество должно находиться в состоянии атомного газа. Обычно атомизация и возбуждение атомов осуществляются одновременно — в источниках света. Для анализа металлов, сплавов и др. проводников чаще всего используют дуговой разряд или искровой разряд, где в качестве электродов служат сами анализируемые пробы. Дуговой разряд применяется и для анализа непроводящих веществ. В этом случае порошкообразную пробу помещают в углубление в графитовом электроде (метод испарения) или с помощью разл. устройств вводят порошок в плазму дугового разряда между горизонтально расположенными графитовыми электродами. Применяется также введение порошкообразных проб в дуговые плазмотроны.

При АЭСА растворов в качестве источников возбуждающего света применяют пламя горючих газов (смеси ацетилен — кислород, ацетилен — закись азота и др.). В качестве источников света начали использовать также безэлектродный разряд и особенно индуктивно-связанную плазму. Во всех случаях раствор в виде аэрозоля потоком аргона вводят в зону возбуждения спектра (темп-ра 2500—3000 К в пламенах и 6000—10000 К в плазме разряда), где происходит высушивание, испарение и атомизация аэрозоля.

Процесс атомизации в методах АЭСА обычно носит термич. характер, что позволяет сделать нек-рые обобщения. В реальных условиях, учитывающих кинетику процесса, для частиц, находящихся в зоне с темп-рой $T > T_{кип}$ ($T_{кип}$ — темп-ра кипения), зависимость кол-ва испарившихся частиц от времени описывается ур-нием:

$$r^3 - r^3_0 = 6D\sigma p M^2 t (\beta RT)^2,$$

где r — радиус частицы, D — коэф. диффузии, σ — поверхностное натяжение раствора, p — давление насыщенных паров, M — мол. масса, β — плотность. Пользуясь этим ур-нием, можно найти кол-во вещества, испарившееся за время t .

Если при этом молекула состоит из элементов n_1 и n_2 , то степень атомизации может быть рассчитана по ур-нию:

$$\frac{n_1}{n_{мол} + n_1} = \frac{1,88 \cdot 10^{20}}{n_2} \cdot \frac{Z_1 Z_2}{Z_3} \left(\frac{M_1 M_2}{M_{мол}} \right)^{3/2} T^{1/2} \cdot \exp(-\epsilon/kT),$$