

## Сдвиг спектральных линий некоторых элементов в излучении плазмы источников возбуждения атомно-эмиссионных спектрометров

\*Э.Г. Силькис

Институт спектроскопии РАН,  
Российская Федерация, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5

\*Адрес для переписки: Силькис Эммануил Гершович, E-mail: [silkis@isan.troitsk.ru](mailto:silkis@isan.troitsk.ru)

Поступила в редакцию 31 марта 2018 г., после исправлений – 27 декабря 2018 г.

В атомно-эмиссионных спектрах проб различного химического состава, полученных с аргоновым дуговым двухструйным плазмотроном (ДДП) обнаружен и измерен сдвиг по длине волны нескольких десятков спектральных линий элементов Ar, O, S и Si. Сдвиг измеряли между значением длины волны центра тяжести (ЦТ) линии в откалиброванной по линиям нормалей шкале участка спектра и значением этой длины волны по справочнику NIST. Разработана методика измерения сдвига ЦТ спектральных линий с использованием возможностей программного обеспечения системы регистрации спектров типа «МОРС». Для этих измерений в оптическую схему эмиссионного спектрометра добавлен дополнительный источник газового разряда низкого давления с линейчатыми спектрами Cu, Fe и Ne, которые можно использовать как нормали длин волн спектральных линий. В качестве такого источника можно применять лампы с полым катодом (ЛПК). Излучение ДДП и ЛПК регистрировали в спектрометре одновременно. В эмиссионном спектрометре с ДДП использовали спектрограф PGS-2 со средним значением обратной дисперсии 0.73 нм/мм и систему регистрации типа «МОРС» на линейных приборах с зарядовой связью (ПЗС). Точность измерения сдвига ЦТ спектральных линий составляла 0.001–0.0015 нм. В диапазоне концентраций серы в «чистом» графите 130–11700 ppm измеренная величина сдвига линии S 921.286 нм изменялась в интервале 0.006–0.012 нм, величина сдвига спектральных линий Ar и O также зависела от концентрации серы. Измерены сдвиги линий Ar, Cu и O в эмиссионных спектрах проб различного состава, полученных с другими типами источниками возбуждения спектров: гелиевым дуговым плазмотроном, низковольтной искрой в аргоне, лазерной искрой.

**Ключевые слова:** спектр атомной эмиссии, эмиссионный спектрометр, сдвиг спектральных линий, дуговой двухструйный плазмотрон, система регистрации спектров на линейных ПЗС.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 43–60

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.009

## Shift of the spectral lines of some elements in the plasma radiation of excitation sources of atomic emission spectrometers

\*E.G. Silkis

Institute of Spectroscopy RAS,  
ul. Phizicheskaya, 5, Troitsk, Moscow, 108840, Russian Federation

\*Corresponding author: Emmanuil G. Silkis, E-mail: [silkis@isan.troitsk.ru](mailto:silkis@isan.troitsk.ru)

Submitted 31 March 2018, received in revised form 27 December 2018

A shift in the wavelength of several dozen lines of Ar, O, S, and Si elements in the spectra of an emission spectrometer with a two-jet plasmatron (TJP) as a source of excitation of the spectra (SES) is measured. The shift was measured between the value of the center of gravity (CG) wavelength of the contour of the line in the scale of the spectral range calibrated by the normal spectral lines and the value of this wavelength in the NIST directory. A method has been developed for measuring the shift of the CG of spectral lines using

the capabilities of the software for the recording of the "MORS" type spectra. For such measurements, an additional low-pressure gas discharge source with line spectra for Cu, Fe and Ne elements was added to the optical scheme of the emission spectrometer, which can be used as normal wavelengths of spectral lines. As such source, a lamp with a hollow cathode (HCL) could be used. The radiation of the TJP and the radiation of the HCL were simultaneously recorded by the spectrometer. The PGS-2 spectrograph with an average inverse dispersion of 0.73 nm/mm and a linear charge coupled devices (CCD) as a recording system have been used in the TJP-spectrometer. The accuracy of the measurement of the CG shift of the spectral lines was 0.001-0.0015 nm. In the sulfur concentration range in the "pure" graphite of 130-11700 ppm, the measured shift of the S line 921.286 nm varied in the range of 0.006-0.012 nm; the magnitude of the shift of Ar and O lines was also depended on the concentration of sulfur. The shifts of Ar, O, and Cu lines in several spectra of emission spectrometers with different types of SES (helium plasmatron, low voltage argon spark and laser spark) have been measured.

**Keywords:** atomic emission spectrum, emission spectrometer, line shift, arc two-jet plasmatron, system for recording spectra on linear CCDs.

## ВВЕДЕНИЕ

При разработке аналитических методик атомно-эмиссионного определения концентрации серы в геологических и графитовых образцах [1] с источником возбуждения спектров (ИВС) типа аргоновый дуговой двухструйный плазматрон (ДДП) [2] и спектрографом PGS-2 в спектрах графита с примесью серы в области 914-934 нм был зафиксирован сдвиг по длине волны трех спектральных линий S, а также линий Ar и O относительно значений их длин волн по справочнику NIST [3]. Калибровку шкалы этого участка спектра, полученного с помощью системы регистрации МОРС-6 [4], осуществляли по линиям Ne лампы с полым катодом (ЛПК) из железа. Для исключения температурного смещения спектральной шкалы излучение ЛПК регистрировали одновременно с излучением плазмы ДДП. Сдвиг линий Ar, O и S в спектрах различных составов проб, полученных в факеле ДДП в интервале 914-934 нм составил 0.005-0.059 нм при точности измерения центра тяжести (ЦТ) спектральной линии (в некоторых статьях используют термин «центр тяжести контура спектральной линии») 0.001-0.0015 нм.

Эффекты сдвига и уширения эмиссионных спектральных линий в низкотемпературной плазме описаны в ряде монографий и статей [5-8 и многих других]. Отмечено, что значения этих двух параметров являются спектроскопическим зондом для диагностики плазмы. Соотношение величин ширины спектральной линии и ее сдвига позволяет определить вклады в уширение линии, вносимые атомами, ионами и электронами. В обзорной работе [8] приведены значения сдвига спектральных линий нескольких десятков элементов в интервале температур 9300-80000 К, которые были измерены в период 1989-2002 гг. В 1957-1959 гг. сдвиг и уширение спектральных линий Ar и Ca были измерены в искровой плазме С.Л. Мандельштамом с коллегами [9-11]. Возможно, что это были одни из первых работ, в которых указанные параметры исследовали в плазме, созданной широко используемым в атомно-эмиссионной спектроскопии искровым ИВС. В работе [12] с помощью Фурье-спектрометра высокого разрешения измерены сдвиг

и уширение линий Ar, Ba, Ca, Fe и Sr в излучении плазмы индуктивно связанного разряда (температура плазмы  $T \sim 6500$  К).

В отличие от перечисленных публикаций [5-12], в которых принципиально важными являлись величины уширения и сдвига спектральных линий, в нашей работе основное внимание уделено выявлению линий со сдвигом, в частности, с целью исключения использования таких линий для калибровки спектральной шкалы спектрометров.

В наших экспериментах была отмечена зависимость сдвига линий Ar, O и S от концентрации серы в «чистом» графите (содержание примесей Fe, Mg и Mn составляло  $\sim 0.1$  ppm). Определение диапазона значений сдвига аналитических линий S в разработанной аналитической методике [1] необходимо для оценки адекватности подпрограммы измерения интенсивности аналитических линий (с учетом сдвига линии) по выделенным пикселям этой линии в конкретном программном обеспечении (ПО) атомно-эмиссионного спектрометра, оснащенного приборами с зарядовой связью (ПЗС) для регистрации спектра. Это также требуется для реализации любых других методик атомно-эмиссионного спектрального анализа, в которых наблюдается сдвиг аналитической линии.

Наиболее детально для выявления сдвигов линий нами исследованы спектры ДДП в диапазоне 350-953 нм, где были зарегистрированы сдвиги линий Ar, O, S и Si. Сдвиг спектральных линий был зафиксирован на нескольких участках спектра и в излучении плазмы эмиссионных спектрометров с другими ИВС: гелиевым дуговым плазматроном (HeДП), низковольтным искровым генератором в аргоне и лазерно-искровым генератором (в диапазоне  $T = 7000-15000$  К).

Существование заметных сдвигов спектральных линий (т.е. более 0.001 нм) в излучении плазмы разных ИВС показывает, что в атомно-эмиссионной спектроскопии в диапазоне 200-1000 нм нужна системная работа по выявлению элементов, линии которых могут иметь значимый сдвиг, проявляемый уже при спектральном разрешении конкретных типов используемых спектрометров.

## АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ СДВИГА ЛИНИЙ В СПЕКТРАХ ИСТОЧНИКОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМНО- ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

Очевидно, что для измерения сдвига спектральных линий нужны:

- точная спектральная шкала;
- надежная база (библиотека) линий;
- целевая подпрограмма в ПО по калибровке шкалы;
- подпрограмма определения центра тяжести линии;
- оценка точности измерения сдвига.

Для калибровки спектральной шкалы в данной работе использовали так называемые «вторичные» нормали длин волн класса В (по терминологии [13]), источниками излучения таких линий названы ЛПК. В справочнике [14] эти линии названы «нормальными» и «стандартными», отдельно приведены таблицы линий нормалей элементов Ar, Fe, Ne, Kr и Xe. Кроме ЛПК источниками линий нормалей являются газоразрядные лампы низкого давления Ne и Ne-Ar. База спектральных линий используемого ПО в приборах серии «МОРС» [4] для 80 элементов Периодической таблицы сформирована на основе данных нескольких справочников [3, 14, 15]. Значения длин волн, применяемых в данной работе линий нормалей и изучаемых спектральных линий в плазме ИВС, уточнены в базе линий ПО по справочнику NIST [3], иногда расхождения данных между справочниками [3] и [14] достигали значения 0.009 нм.

Блок-схема используемой аппаратуры приведена на рис. 1. В оптическую схему атомно-эмиссионных спектрометров введен дополнительный излучатель (ДИ) линий нормалей. Он должен обеспечивать наличие определенного числа выбранных линий нормалей для калибровки шкалы по длинам волн в изучаемой области спектра, включающей линию, сдвиг которой измеряется. По линиям ДИ производили калибровку шкалы длин волн нужной области спектра и создавали «точную» спектральную шкалу спектрометра. Очевидно, что излучение ДИ необходимо регистрировать одновременно с излучением плазмы ИВС. Подобная схема измерений была ранее предложена в [12 и др.]. Одновременность измерений исключает влияние возможного температурного сдвига шкалы спектра, величина которого может быть сравнима со сдвигом изучаемых линий при длительном проведении измерений. При измерениях с ДДП излучение ДИ направляли на щель спектрографа с помощью полупрозрачного зеркала, при измерениях в спектрометре НеДП – сквозь плазменный факел. Излучение ДДП, которое существенно ярче излучения ДИ, ослабляли нейтральными фильтрами с коэффициентом ослабления в 100-500 раз. При необходимости применяли отрезающий фильтр с пропусканием от нужной длины волны. Например, при работе в области 914-934 нм применяли фильтр

№ 106 из комплекта к спектрографу PGS-2 с полосой пропускания от 500 нм.

Кроме того, спектр суммарного излучения двух спектральных источников измеряли в режиме «Серия» (один из режимов ПО системы регистрации МОРС-6 [4]) с длительностью кадра 200-1000 мс. В этом режиме можно:

- перекрыть излучение любого из двух источников;
- суммированием нужных кадров серии получить достаточно большое значение соотношения сигнал/шум (с/ш) для линий ДИ при сильном непрерывном фоне спектра ДДП;
- по кадрам серии оценить величину сдвига линии нормали за полную длительность серии.

За время регистрации кадров серии (10-60 с) сдвиг линий спектра ДИ, как правило, не превышает доли пикселя. При проведении измерений в спектрометре с ДДП в течение часа сдвиг спектральной шкалы (из-за изменения температуры) мог составить 1-3 пикселя.

В системах регистрации серии МОРС применены приборы с зарядовой связью типа TCD1304 DG с размером пикселя 8 x 200 мкм. При дисперсии спектрального прибора на участке спектра 914-934 нм равной 0.7 нм/мм цена одного пикселя в длинах волн составляет 0.006 нм. Входную щель спектрографа PGS-2 в спектрометре с ДДП и НеДП устанавливали равной 10-12 мкм. При этом в полученных спектрах ширина линий «нормалей» по полувысоте составляла 2-3 пикселя (~0.012-0.018 нм). Подпрограмма ПО [4] вычисляет ЦТ спектральных линий с точностью до 0.1 пикселя (~0.0006 нм), но реальная точность измерения ЦТ составляет 0.001-0.0015 нм. Она зависит от количества линий нормалей в регистрируемом

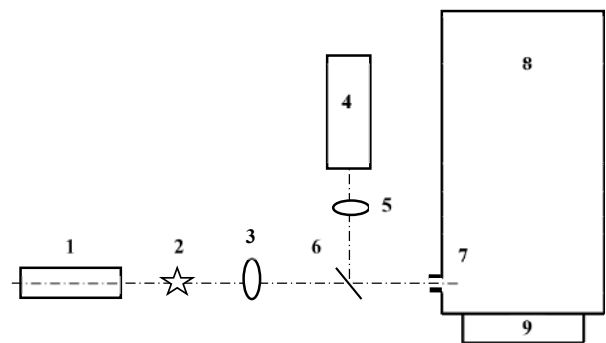


Рис. 1. Схема спектрометра с дополнительным источником (ДИ) линий нормалей. 1, 4 – ДИ; 2 – плазменный факел (ДДП или другой тип источника возбуждения спектра); 3, 5 – объективы; 6 – полупрозрачное зеркало; 7 – щель спектрографа; 8 – спектрограф; 9 – система регистрации спектров на линейных ПЗС (МОРС-1, МОРС-6, МОРС-9).

Fig. 1. Spectrometer scheme with an additional source (AS) of normal lines. 1, 4 – AS; 2 – plasma torch (TJP or other type of spectra excitation source); 3, 5 – lenses; 6 – translucent mirror; 7 – spectrograph slit; 8 – spectrograph; 9 – system for recording the spectra on linear CCD (MORS-1, MORS-6, MORS-9).

участке спектра и от соотношения с/ш линий в спектре. Для измерений ЦТ линии в ПО выделяются пиксели контура измеряемой спектральной линии по полувысоте этой линии и пиксели для измерения фонового сигнала с двух сторон от пикселей контура спектральной линии. В ПО в пределах контура линии отображается вертикальная полоска от оси длин волн; ее значение на оси длин волн является вычисленным значением ЦТ линии.

Вычитая из величины ширины контура измеряемой спектральной линии (на полувысоте амплитуды в максимуме контура линии) величину ширины контура линии нормали, близкой по амплитуде сигнала к измеряемой линии, получали величину уширения линии. Указанный параметр может быть измерен одновременно со сдвигом.

Уточним некоторые термины, употребляемые далее: метки химических элементов из базы спектральных линий; реперные линии; калибровка шкалы; точная спектральная шкала; «несмещенные» линии; точность измерения сдвига, контрольная линия.

**Метки химических элементов.** На изображениях спектральных участков (рисунки в тексте) над примерным значением максимума контура спектральных линий выбранного химического элемента в откалиброванной шкале стоят метки элемента, вызванные из полной базы линий ПО. Положение метки на спектральной шкале определяется с точностью до 0.0002 нм (увеличением масштаба отображения шкалы длин волн). Разница между величиной метки (в единицах длин волн) и величиной ЦТ линии (также в единицах длин волн) определяет величину сдвига линии.

**Реперные линии, калибровка шкалы.** Спектральная шкала участка спектра калибруется подпрограммой ПО [4] по выбранным линиям нормалей с точно известным значением длины волны, в ПО они обозначены как «реперные». Каждая реперная линия имеет закраску пикселей, занимаемых спектральной линией и закраску пикселей фона рядом с линией. В ПО также указан уровень дискриминации сигнала реперной линии (это, как правило, 5-10 значений СКО сигналов от всех пикселей шума). Относительно уровня дискриминации программа вычисляет ЦТ реперной линии и этому значению ЦТ присваивается длина волны реперной линии из базы линий ПО по шкале в пикселях с точностью 0.1 пикселя. По реперным линиям с использованием выбранной степени полинома аппроксимации осуществляется калибровка спектральной шкалы. Она производится таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений значений ЦТ всех участвующих в калибровке реперных линий (значение отклонения для каждой линии – разница между значением длины волны по базе линий и по вычисленной спектральной шкале) была минимальной.

**Точная спектральная шкала.** Определяя среднее отклонение значений ЦТ контура реперных линий на откалиброванном участке спектра от их

значения по базе спектральных линий, а также величину средне-квадратичного отклонения ( $\sigma$ ) для значений длин волн этих реперных линий, можно рассчитать точность определения длины волны на данном участке спектра для исследуемого спектрометра с конкретным ДИ и с конкретным ПО. Спектральную шкалу участка спектра можно считать точной, если значения ЦТ всех линий нормалей на этом участке отличаются от значения длины волны этой линии из базы NIST на величину, не превышающую  $3\sigma$ .

**«Несмещенная» линия; «контрольная» линия.**

Для диффузных и часто ассиметричных спектральных линий ЦТ линии является очень удобным параметром. Для линий нормалей в откалиброванном спектре (они практически симметричны относительно своего медианного центра) значение ЦТ этих линий в длинах волн, как правило, отличается от длины волны по базе линий незначительно: для рассмотренных в работе спектрометров это составляет не более чем 0.001 нм. Подавляющее большинство линий в атомно-эмиссионных спектрах не смещены, т.е. значение величины их ЦТ в длинах волн на откалиброванной шкале отличается от значения длины волны по базе данных не более, чем на 0.001-0.002 нм. Такие линии названы нами «несмещенными». Для реальных спектров точность измерения сдвига конкретной выбранной линии зависит от количества линий нормали или заведомо «несмещенных» линий на участке спектра, включающем измеряемую линию. В настоящей работе точность определения величины сдвига ЦТ изучаемой линии определяли точностью измерения величины сдвига ЦТ наиболее близкой к ней по длине волны линии нормали или «несмещенной» линии. Такие линии названы нами «контрольными».

**Точность измерения сдвига спектральных линий.** В экспериментах по измерению сдвига линий спектр на выходе прибора PGS-2 регистрировали с помощью систем регистрации МОРС с разным числом ПЗС. На каждой ПЗС регистрируется участок шкалы примерно в 21 нм (средний размер участка в диапазоне 350-953 нм). При наличии 6-7 линий «нормали» на участке спектра одного ПЗС производится калибровка спектральной шкалы.

Для измерений сдвигов спектральных линий на шкале одного ПЗС важна точность калибровки полного участка спектра одного ПЗС, а для повышения точности измерений сдвига выбранной линии – возможность калибровки участка спектра рядом с измеряемой линией. Проведенная нами в работе [16] оценка показала, что если на участке шкалы спектрографа PGS-2 в 5 нм есть три-четыре линии нормалей и участок шкалы откалиброван по трем из них, то ЦТ 4-ой линии можно вычислить с точностью не хуже, чем 0.001-0.0015 нм для значения дисперсии 0.7 нм/мм и полиноме калибровки первой-второй степени. Контрольная линия на этапе оценки точности измерения величины ее ЦТ не являлась реперной, участок спектра рядом с

измеряемой линией калибруется по другим реперным линиям. Далее, для повышения точности определения величины ЦТ, измеряемой на сдвиг спектральной линии, контрольную линию делали реперной, снова калибровали этот же участок спектра и по более точной спектральной шкале определяли сдвиг ЦТ выбранной линии.

#### **Выбор ДИ и линий для измерения сдвига.**

Линий «нормалей» ДИ типа ЛПК и газоразрядных ламп низкого давления иногда совершенно недостаточно для реализации вышеуказанной точности измерений в диапазоне 350–953 нм, в особенности, в поддиапазоне 450–953 нм. Поэтому в качестве ДИ для некоторых измерений сдвига спектральных линий использовали водородную лампу ДВС-25 [17], в которой плотность линий молекулы  $H_2$  на участке 450–953 нм существенно выше, чем в ЛПК. При одновременной регистрации излучений ЛПК Fe-Ne и ДВС-25 (схема измерения подобна схеме, представленной на рис. 1) было показано, что одинаковая точность калибровки шкалы достигается при использовании линий  $H_2$ , Fe и Ne в любом сочетании, т.е. линии  $H_2$  можно применять наряду с линиями нормалей. При построении таблицы линий  $H_2$  по длинам волн в [17] использовали значения линий  $H_2$ , получаемые по спектральной шкале, построенной по реперным линиям нормалей Ne и Fe, и сопоставленным со значениями длин волн  $H_2$  из справочника [18].

Интенсивность линий ДИ иногда мала и крайне желательно было определить элементы, линии которых не смещены и которые могут быть использованы для измерений сдвига при отсутствии ДИ. Очевидно, что такие несмещенные линии нужны в качестве реперных, когда исследуются сдвиги в спектрах, полученных ранее также без ДИ.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

### **1. Доказательство отсутствия сдвига линий Fe в спектрах излучения ДДП**

Крайне удобно было сопоставить положение линий Fe излучения плазмы ДДП и линий Fe от ЛПК, которые, наряду с линиями Ne, являются нормальными [17]. Был выбран диапазон 363–384 нм, в котором линии Fe и Ne от ЛПК достаточно интенсивны. Исследовали зарегистрированный в режиме «Серия» суммарный спектр излучения ЛПК Fe-Ne и спектр ДДП при введении в его факел Государственного стандартного образца (ГСО) порошка графита типа СПГ-27Пр (ГСО 2820-83) с содержанием железа 910 ppm. На указанном участке спектра есть три линии Ne (366.411, 371.308 и 377.716 нм) без наложения спектральных помех, не менее 16 достаточно ярких линий Fe от ЛПК и 42 линии Fe от СПГ-27Пр с с/ш более 10. Оценивали два спектра: спектр излучения ЛПК, суммированный за 9 кадров серии, и спектр совместного излучения ЛПК и ДДП,

суммированный за 40 кадров серии. Участок спектра в диапазоне 363.6–373.5 нм приведен на рис. 2. На рис. 2, а представлен<sup>1</sup> спектр только ЛПК, на рис. 2, б – суммарный спектр ЛПК и ДДП. Спектр ЛПК откалиброван как по линиям нормалей Ne (на рис. 2, а четыре спектральные линии Ne отмечены закраской, как реперные линии), так и по линиям нормалей Fe. В суммарном спектре (рис. 2, б) видны линии Fe, которые имеют малую интенсивность или вообще не возбуждаются в ЛПК. В результате сравнения спектров в кадрах серии суммарного излучения было установлено малое (0.0002 нм) смещение линий Ne за время экспозиции. Величина смещения ЦТ линий Fe от суммарного излучения ЛПК и ДДП по сравнению с ЦТ линий Fe только от ЛПК составляет менее 0.001 нм. Спектральная шкала суммарного излучения практически неизменна при выборе в качестве реперных линий Ne от ЛПК, линий Fe от суммы излучений ДДП и ЛПК, либо линий Fe от ДДП. Таким образом, показано, что линии Fe являются несмещенными в спектре ДДП.

На данном участке спектра СПГ-27Пр, кроме линий Fe, зарегистрированы ионные линии Ti и линии Mg. Установлено, что смещение ЦТ трех ионных линий Ti 368.519, Ti 375.929 и Ti 376.132 нм не превышает 0.0015 нм (интенсивность линий мала), смещение ЦТ трех ярких и диффузных линий Mg 382.940, Mg 383.230 и Mg 383.829 нм составляет менее 0.001 нм. Таким образом, ЦТ спектральных линий элементов Ti и Mg также «не смещены» и данные линии можно применять для калибровок шкалы в спектрометре с ДДП.

Тем не менее, в связи с возможными сдвигами спектральных линий, необходимо соблюдать принцип проверки ЦТ любых используемых для калибровки шкалы линий. Как правило, какое-то количество линий нормалей и других несмещенных линий должно находиться на участке спектра с еще не исследованными на сдвиг линиями, т.е. новый участок спектра должен включать в себя часть уже исследованного участка спектра с несмещенными линиями (методика работы со «смежными» участками спектра). Выбор на новом участке спектра новой реперной линии и калибровка общей шкалы части старого и части нового участка спектра позволяет считать новую реперную линию несмещенной, если качество калибровки на старом участке спектра не изменилось. Увеличение части нового участка

<sup>1</sup> Примечание. На рис. 2 (а также далее на рис. 3 – рис. 9) обозначения меток линий элементов и их интенсивность взяты из работы [14], но длина волны всех нужных по работе линий была перепроверена по [3]. Метки с буквами N и s обозначают, что в полную базу линий добавлены новые линии из [3], значения интенсивностей этих линий (относительно линии с интенсивностью сигнала равном 1) приведены по измерениям на конкретном спектрометре. Значок (+) обозначает ионную линию.

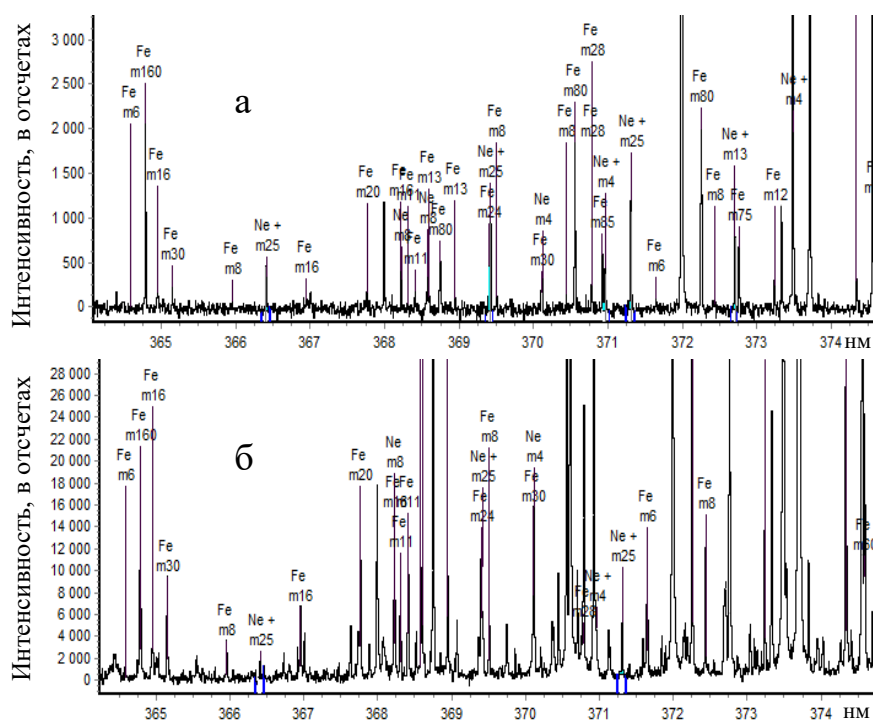


Рис. 2. Участок спектра излучения ЛПК Fe-Ne и стандартного образца СПГ-27Пр, измеренный в спектрометре с дуговым двухструйным плазматроном в режиме «Серия»: а) спектр излучения ЛПК Fe-Ne за первые 9 кадров серии; б) спектр суммарного ЛПК и ДДП излучения за 40 кадров серии.

Fig. 2. Spectral region from the radiation of the Fe-Ne hollow cathode lamp (HCL) and from the introduction into the flame of the SPG-27 reference sample, measured in the spectrometer with the arc two-jet plasmatron in the “Series” mode: а) emission spectrum of the Fe-Ne HCL for the first 9 frames of the series; б) spectrum of the HLP and TJP total radiation for 40 frames of the series.

спектра позволяет определять на нем все новые несмещенные линии.

На разных участках спектра спектрометра с ДДП мы оценили две сотни линий Fe, свободных от спектральных помех, и можно утверждать, что, в спектрометре с ДДП сдвиг линий Fe составляет менее 0.001 нм, т.е. сдвиг не зафиксирован при данной точности измерений. В работе [12] было указано, что сдвиг спектральных линий Fe в индуктивно связанной плазме (ИСП) составлял 0.0001-0.003 нм. При нашей точности измерений (~0.001 нм) и сопоставимых значениях температуры плазмы сдвиг более 0.001 нм мог бы быть обнаружен хотя бы для некоторых линий Fe.

Если при регистрации спектров излучения ДДП не применять отрезающий фильтр, а в изучаемой пробе присутствует достаточно высокое содержание железа, то в спектре СПГ-27Пр на участке 914-934 нм регистрируются линии Fe второго порядка дифракции, соответствующие линиям Fe первого порядка дифракции из участка спектра 457-467 нм. Эти линии также могут быть использованы для калибровки рабочего участка шкалы (при их введении в базу линий, например, с обозначением «Fe<sub>2</sub>»). Измерения показали, что ЦТ линий Fe<sub>2</sub> не сдвинуты, если калибровка участка 914-934 нм осуществлена по линиям Ne от ДИ. Таким образом, для правильной калибровки этого участка спектра можно применять несмещенные линии Fe<sub>2</sub>. На любых

участках спектра в диапазоне 400-1000 нм, где нет или мало линий нормалей и Fe, но есть линии Fe<sub>2</sub>, то последние могут использоваться для точной калибровки шкалы.

Далее в разделе 2 будет изложены варианты калибровки спектральной шкалы и другими способами.

## 2. Сдвиг спектральных линий Ar, O и S на участке 914-934 нм в спектре «чистого» графита и зависимость величины сдвига от концентрации S

Типичный спектр синтетического (модельного) образца сравнения «чистого» графита с концентрацией серы 500 ppm в диапазоне 914-934 нм (шкала на одном ПЗС системы регистрации) изображен на рис. 3, а. В спектре три линии S, три «составные» линии O (каждая линия состоит из 2-3 линий кислорода, на рисунке обозначены самые длинноволновые линии O каждой группы) и линия Ar. Остальные многочисленные линии небольшой интенсивности – это неопознанные линии молекул. Калибровка шкалы была проведена по 8 линиям Ne спектра ДИ. Было выявлено, что ЦТ всех спектральных линий Ar, O и S сдвинуты.

Аналитическую методику определения серы разрабатывали с использованием 7 синтетических образцов сравнения (диапазон 43-11700 ppm). При

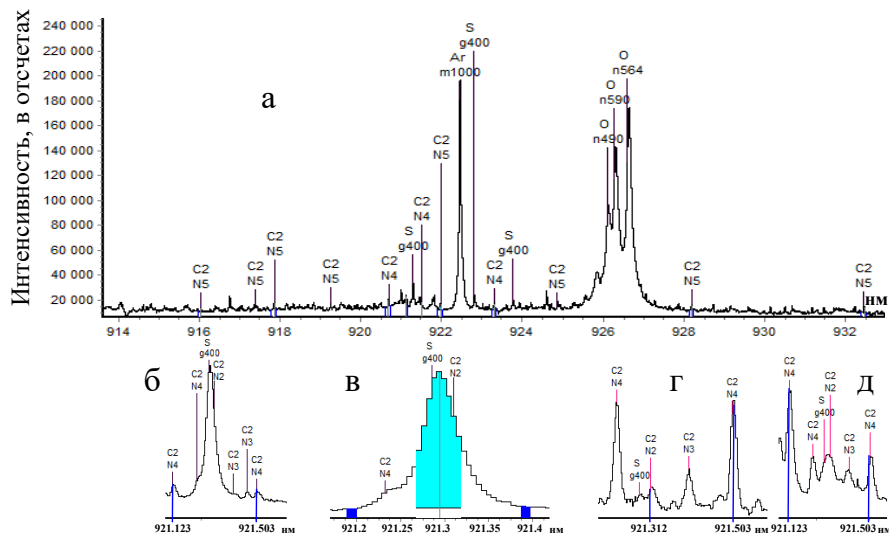


Рис. 3. Участки спектра графитовых синтетических образцов сравнения с серой, полученные на спектрометре с дуговым двухструйным плазматроном: а) полный участок спектра на одном ПЗС, содержание серы 500 ppm; б) участок спектра с линией S 921.286 nm; в) центр тяжести линии S 921.286 nm; г) участок спектра вблизи линии S 921.286 nm при концентрации серы 10 ppm и дисперсии спектрографа 0.3 nm/mm; д) участок спектра вблизи линии S 921.286 nm при концентрации серы 130 ppm и дисперсии спектрографа 0.7 nm/mm.

Fig. 3. Spectral portions of the graphite synthetic comparison samples with sulfur obtained on the spectrometer with the arc two-jet plasmatron: а) full spectral range on the single CCD, the content of sulfur is 500 ppm; б) spectral section with the S 921.286 nm line; в) center of gravity of the S 921.286 nm; г) portion of the spectrum near the S 921.286 nm line at the concentration of 10 ppm S and the spectrograph dispersion of 0.3 nm / mm; д) portion of the spectrum near the S 921.286 nm line at the concentration of 130 ppm S and the spectrograph dispersion of 0.7 nm / mm.

разработке этой методики нужны реперные линии для автоматической коррекции спектральной шкалы из-за ее температурного смещения в длиннофокусном спектрографе высокого разрешения (PGS-2). Для этого были выбраны линии молекул на участке 914-934 nm, так как других линий для этой цели на «экзотическом» участке спектра ДДП нет. В этом спектре ЦТ 15 линиям молекул (из них 7 находились вблизи измеряемых на сдвиг линий) были присвоены значения длин волн по полученной точной спектральной шкале. Линии были внесены в базу спектральных линий как линии условной молекулы «С2». Часть этих линий показана на рис. 3, а. Измерения показали, что значения ЦТ этих линий молекул не смещаются (при имеющейся точности измерений) в спектрах с разной концентрацией серы. При получении начальной шкалы по линиям Ne использовали режим «Серия» с таким подбором количества кадров и яркости излучения ДДП, чтобы линии Ne и линии молекул С2 регистрировались с достаточной интенсивностью как для проведения калибровки шкалы, так и для максимально точного определения длин волн 15 линий С2.

Отметим, что разработанная аналитическая методика определения серы в графите [1] не предусматривает использование ДИ для калибровки шкалы длин волн. Это неудобно и не всегда возможно для пользователей, и именно поэтому для автоматической коррекции спектров в ПО были введены линии «С2» и они же использованы для калибровки шкалы и измерения сдвига линий Ar, O и S. Спектры образцов

сравнения с разным значением концентрации серы были получены в режиме накопления (экспозиция 20 с). Это соответствует длительности экспозиции в разработанной аналитической методике. Измерения на 7 синтетических образцах сравнения с разным содержанием серы показали, что величина сдвига ЦТ спектральных линий S, а также O и Ar, зависит от концентрации серы.

На рис. 3, б показан участок спектра (из рис. 3, а) с линией S и двумя реперными линиями молекулы С2; интенсивность двух линий помех С2, совпадающих с контуром линии S, мала по сравнению с интенсивностью линии S; для измерения сдвига линии S 921.286 nm участок спектра калибруется 4 близкими по длине волны реперными линиями С2 (рис. 3, а). На рис. 3, в показано, что ЦТ спектральной линии S 921.286 nm вычисляется по размеченным пикселям линии; на полувысоте амплитуды максимума контура линии; вертикальная полоска – это центр тяжести линии с координатой по длине волны [16]. Разница этого значения со значением метки линии S составляет величину сдвига.

На рис. 3, г показан участок спектра синтетического образца сравнения особо чистого графита с концентрацией серы 10 ppm около линии S 921.286 nm, полученный при дисперсии 0.3 nm/mm (режим двойного прохождения на спектрографе PGS-2). Спектр был измерен для оценки влияния сигнала молекулярных помех на точность измерения сдвига линии S. Очевидно, что при малых значениях концентрации серы трудно точно измерять сдвиг спектральной линии

Таблица 1

Зависимость величины сдвига ЦТ спектральных линий Ar, O и S от концентрации серы в синтетических образцах сравнения «чистого» графита в диапазоне 914 -934 нм

Table 1

Dependence of the shift value of the center of gravity of the Ar, O and S spectral lines on the sulfur concentration in the synthetic comparison samples of "pure" graphite in the range of 914-934 nm

Типы образцов	Концентрация серы в образцах сравнения и ГСО, ppm	Сдвиг ЦТ спектральной линии		
		S 921.286 нм	Ar 924.450 нм	O 926.601 нм
Чистый графит с добавками серы	130	0.012	-	0.058
	400	0.011	-	0.057
	500	0.01	0.013	0.047
	700	0.007	-	-
	7000	0.006	0.008	0.028
	11700	0.006	0.008	0.028
Факел ДДП без ввода пробы			0.019	0.059
ГСО СГХМ-1	500	0.005	0.005	0.015

Примечание: «-» – сдвиг невозможно измерить.

Note: "-" – shift cannot be measured.

S 921.286 нм, так как и малая интенсивность линии S и присутствие линии молекулярной помехи C2 931.312 нм мешают точному измерению сдвига. Была измерена интенсивность сигнала мешающей линии C2 291.312 нм. Определили, что при концентрации серы 130 ppm влияние помехи линии 931.312 нм уже незначительно и величина сдвига линии S 921.286 нм, а также линий Ar 924.450 нм и O 926.601 нм, указаны в табл. 1, начиная с образца сравнения с этим значением концентрации.

Необходимо отметить, что длины волн S по справочнику NIST [3] и по справочнику [14] значительно отличаются: S 921.286, S 922.809, S 923.754 нм [3] и S 921.291, S 922.811, S 923.759 нм [14]. Нами использованы значения справочника NIST.

В табл. 1 для нескольких образцов сравнения сдвиг линии Ar 922.450 нм не указан из-за ее «перенасыщения» в пределах динамического диапазона системы регистрации. Контрольной линией при измерении сдвига линии S 921.286 нм являлась линия C2 921.123 нм. Как видно из данных табл. 1, значения сдвига спектральных линий S 921.286 нм, O 926.601 нм и Ar 922.450 нм уменьшаются при возрастании концентрации серы. Для минимального значения концентрации серы (130 ppm), сдвиг линии S 921.286 нм составил 0.012 нм; для максимального значения (11700 ppm) – 0.006 нм. При концентрации серы равной 130 ppm (это значение примерно в три раза выше предельно обнаружимого для данного спектрометра с ДДП), величина сдвига 0.012 нм соответствует смещению спектральной линии на два пикселя ПЗС при используемой дисперсии

спектрографа PGS-2 (0.7 нм/мм). Подпрограмма в ПО систем регистрации МОРС [4] учитывает возможность такого сдвига линии для вычисления интенсивности аналитической линии S 921.286 нм.

Кроме того, в табл. 1 для сравнения приведены значения сдвига спектральных линий Ar и O без ввода пробы в факел. Установлено, что значения сдвигов спектральных линий Ar и O для факела без ввода пробы больше, чем при вводе проб «чистого» графита.

Для сравнения в табл. 1 приведены и значения сдвигов линий Ar, O и S при вводе стандартного образца состава карбонатносиликатных, рыхлых отложений СГХМ-1 (ГСО 3483-86) с содержанием серы по паспортным данным 500 ppm. Величина сдвига по всем исследуемым линиям уменьшается по сравнению с синтетическими графитовыми образцами сравнения с серой.

В этой же точке рабочей зоны факела ДДП (10 мм над слиянием двух аргонных плазменных струй) были исследованы спектры нескольких геологических образцов с разными основами и показано, что величины сдвигов линий менялись незначительно: в пределах 0.001-0.005 нм. Измерения сдвигов линий Ar, O и S в спектрах синтетического образца сравнения графита с содержанием серы 500 ppm в нескольких разных точках зоны факела не выявили существенного изменения сдвига (на уровне 0.001 нм). Отметим, что исследование зависимости сдвига спектральных линий от этих факторов (рабочая зона факела, разная основа геологических образцов сравнения) не является предметом данной статьи.



### 3. Количественное измерение сдвига спектральных линий ряда элементов в спектрах плазмы ДДП в диапазоне 350-953 нм

Значения выявленных спектральных сдвигов по 6 элементам сведены в табл. 2. В этой таблице представлены только те линии, сдвиг которых надежно измерен. Определению сдвигов ряда линий мешали спектральные помехи, малое количество несмещенных линий вблизи изучаемой на сдвиг спектральной линии, значение с/ш изучаемых линий менее 5. В табл. 2 указаны элемент и длина волны измеренной спектральной линии, ее сдвиг, контрольная линия и точность измерения контрольной линии. Если измеряется сдвиг ЦТ «составных» линий О (например, две-три линии), сдвиг отсчитывается от значения ЦТ к значению длины волны ближайшей линии О. Сдвиг со знаком «-» означает сдвиг в

коротковолновую область спектра. Результаты сдвигов линий представлены, начиная с длинноволновой области спектра. В табл. 2 повторены результаты для некоторых линий из табл. 1 (диапазон 914-934 нм) с указанием точности измерения сдвига и длины волны контрольной линии.

При получении спектров, в которых измеряли сдвиг линий, использовали оптимальный режим работы ДДП с точки зрения получения максимального сигнала для большинства элементов пробы [2]: ток дуги 80 А; напряжение на электродах 110 В; расход аргона на каждую плазменную головку 0.1 г/с (ламинарный поток плазмы); расход транспортирующего азроувзвесь порошка пробы аргона 0.05 г/с; рабочая зона плазмы расположена в 10 мм над слиянием двух плазменных струй аргона. Сдвиги спектральных линий Ar и O исследовали без и с вводом пробы в факел ДДП, а сдвиги линий S и Si – при вводе проб разного химического состава. При измерениях

**Таблица 2**

Сдвиги ЦТ спектральных линий Ar, O, S и Si излучения факела плазмы ДДП в диапазоне 350-953 нм

**Table 2**

Shifts of the center of gravity of the Ar, O, S and Si spectral lines of the radiation of the TJP plasma flame in the range of 350-953 nm

Спектр	Длина волны линии, нм	Сдвиг линии, нм	Длина волны контрольной линии, нм	Сдвиг контрольной линии, нм
Участок спектра («факел ДДП» + ЛПК Fe-Ne) в диапазоне 914-934 нм	O 926.601	0.059	Ne 927.552	0.0015
	Ar 922.450	0.0167	Ne 922.158	0.0008
Участок спектра стандартного образца (МО-5 + ЛПК Fe-Ne) в диапазоне 914-934 нм	O 926.601	0.032	Ne 927.552	0.0015
	S 923.754	0.005	Ne 922.669	0.0013
	S 922.809	0.006	Ne 922.669	0.0013
	Ar 922.450	0.007	Ne 922.158	0.0008
Участок спектра («факел ДДП» + ЛПК Fe-Ne) в диапазоне 835-895 нм	S 921.286	0.006	Ne 922.006	0.0012
	O 882.043	0.0065	Ne 879.251	0.001
	Ar 866.794	0.006	Fe2 868.193	0.0014
	Ar 852.144	0.013	Fe2 852.096	0.0011
	O 844.636	0.021	Fe2 845.486	0.0012
	O 844.625	0.02	Fe2 845.486	0.0012
Участок спектра МО-5 в факеле ДДП в диапазоне 622-642 нм	Ar 842.465	0.014	Fe2 845.477	0.0011
	Ar 840.821	0.015	Fe2 840.406	0.0008
Участок спектр («факела ДДП» + ЛПК Cu-Ne) в диапазоне 406-447 нм	Si 637.136	-0.007	Fe2 637.064	0.001
	Si 634.710	-0.007	Fe2.634.414	0.0012
	Ar 434.517	0.012	Ne 436.986	0.0014
	Ar 433.534	0.022	Ne 436.986	0.0014
	Ar 433.356	0.019	Ne 436.986	0.0014
	Ar 430.010	0.016	Ne429.037	0.0012
	Ar 427.217	0.022	Cu427.511	0.001
	Ar 420.067	0.032	Ne421.974	0.0012
	Ar 419.832	0.036	Ne421.974	0.0012
	Ar 418.188	0.037	Ne421.974	0.0012
Участок спектра («факела ДДП» + ЛПК Fe-Ne) в диапазоне 382-406 нм	Ar 416.418	0.034	Ne413.106	0.0015
	Ar 415.859	0.037	Ne 413.106	0.0015
	O 395.452	<0.001	Fe 396.926	0.001
Участок спектра («факела ДДП» + ЛПК Fe-Ne) в диапазоне 382-406 нм	Ar 394.898	0.025	Fe 393.030	0.0008
	Ar 394.750	-0.009	Fe 393.030	0.0008

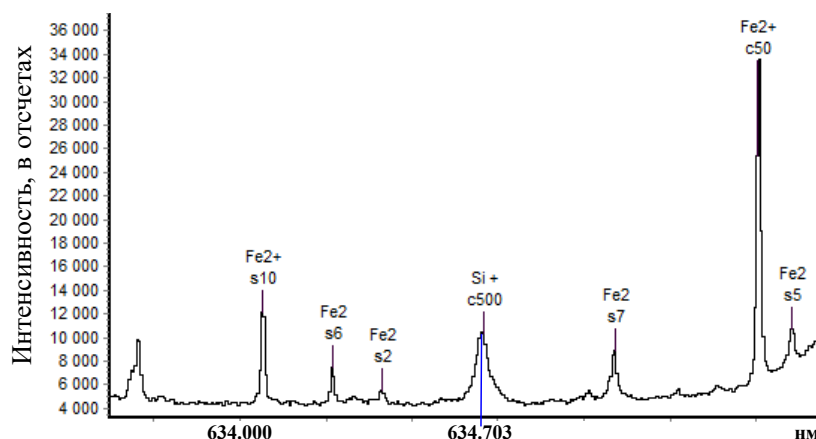


Рис. 4. Участок суммарного спектра ЛПК Fe-Ne и введенного в факел стандартного образца МО-5, измеренный в спектрометре с дуговым двухструйным плазматроном.

Fig. 4. Plot of the total spectrum from the Fe-Ne hollow cathode lamp and from the MO-5 reference sample, introduced into the flare, measured in the spectrometer with the arc two-jet plasmatron.

сдвига спектральных линий были использованы линии нормалей ДИ, линии Fe и Fe<sub>2</sub>, а также линии других элементов, проверенных на сдвиг.

**Комментарий и спектры к некоторым результатам табл. 2.** В диапазоне 914-934 нм при поступлении в аргонную плазму ДДП состава габро рудное оливиновое МО-5 (ГСО 2119-81, концентрация серы 820 ppm) сдвиг спектральных линий Ag и O существенно уменьшается по сравнению со сдвигом при измерении спектра плазмы без поступления пробы; близкие величины сдвига этих линий наблюдали и при вводе в плазму стандартного образца СГХМ-1 с концентрацией серы 500 ppm (табл. 1); сдвиг линий S близок к значениям, измеренным при поступлении в плазму синтетического образца сравнения графита с концентрацией серы 700 ppm и СГХМ -1 (табл. 1).

В диапазоне 835-895 нм зарегистрированы сдвиги спектральных линий Ag и O, сдвиг спектральных линий N не наблюдался. Например, на участке 835-875 нм в спектре факела ДДП зарегистрировано 12 линий N. Для точной калибровки шкалы на участке спектра 856-868 нм использованы 7 линий Ne и одна линия Fe<sub>2</sub>. Сдвиг ЦТ линий N с точностью 0.001 нм не зафиксирован. Предположительно его нет и для 5 линий N на участке 870-875 нм, однако для точной оценки сдвигов линий N реперных линий было недостаточно.

Сдвиг двух ионных линий Si (637.064 и 634.710 нм) в коротковолновую область был зафиксирован в диапазоне 622-642 нм при вводе стандартного образца МО-5 в факел ДДП. На рис. 4 показан участок спектра с линией Si 634.710 нм, обозначено значение длины волны ЦТ этой спектральной линии (634.703 нм); значком Fe<sub>2</sub> обозначены линии ЛПК, участвующие в точной калибровке шкалы вблизи линии Si 634.710 нм. Смещение ЦТ линий Si 634.710 и Si 637.064 нм одинаково и составляет 0.007 нм.

Отметим, что ЦТ всех измеренных линий в спектрометре с ДДП, кроме указанных линий Si и линии Ag 394.750 нм, смещались в длинноволновую

область. Смещение именно этих двух ионных линий Si в спектрах лазерной абляции матрицы Si в аргоне и водороде было исследовано в работе [19], в которой было показано, что при некоторых значениях давления водорода это смещение происходит в коротковолновую область. В работах [8, 12] отмечено, что подавляющее большинство линий смещено в длинноволновую область.

В диапазоне 427-447 нм (участок спектра одного ПЗС) регистрировали 5 ярких линий Ag. Линии смещены в пределах 0.012-0.022 нм. Данный пример наглядно показывает, что по линиям Ag нельзя точно откалибровать по длинам волн этот участок шкалы. Необходимо отметить, что в этом диапазоне значения длин волн нескольких важных реперных линий Ne по справочнику NIST [3] существенно (для измерений величины сдвига) отличаются от значений в справочнике [14]: например, 436.986 [3] и 436.977 нм [14]; 437.955 [3] и 437.950 нм [14]; 439.199 [3] и 439.194 нм [14]; 439.799 [3] и 439.794 нм [14]. Как и во всех измерениях нами были приняты значения длин волн по справочнику NIST; измерения с помощью совпадающих по двум справочникам линиям Ne (например, Ne 436.352 нм) и линиям Fe в ЛПК Fe-Ne показали, что с погрешностью 0.001 нм точнее представлены линии по NIST.

На участке суммарного спектра ЛПК (Fe-Ne) и факела ДДП в диапазоне 392-397 нм (рис. 5, а) смещены две близкие по длине волны и по потенциалу возбуждения спектральные линии Ag: линия Ag 394.7505 нм смещена в коротковолновую область (сдвиг 0.009 нм); линия Ag 394.8979 нм – в длинноволновую (сдвиг 0.025 нм). Калибровку шкалы осуществляли по линиям Fe от ЛПК. На рис. 5, б участок спектра с двумя линиями Ag отображен на шкале 394-395 нм для более наглядной демонстрации сдвига этих линий в разных направлениях по длине волны. Соотношение интенсивностей этих двух линий Ag существенно отличается от их соотношения в спектре газоразрядной лампы низкого

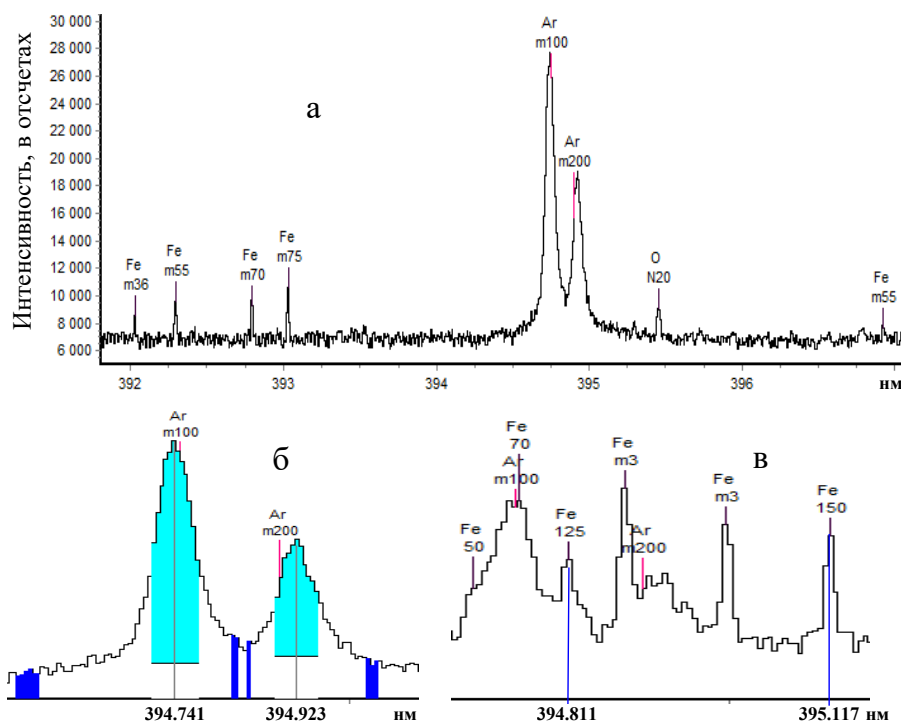


Рис. 5. Участок суммарного спектра ЛПК Fe-Ne и излучения факела в спектрометре с дуговым двухструйным плазматроном: а) индикация центра тяжести двух линий Ar факела ДДП без введения пробы; б) участок спектра стандартного образца СПГ-27 Пр, содержащем Fe.

Fig. 5. Portion of the total spectrum from the Fe-Ne LPK and from the radiation of the torch in the spectrometer with the arc two-jet plasmatron: a) indication of the center of gravity of the two lines of the Ar DDP torch without introducing the sample; б) part of the spectrum of the SPG-27 Pr reference sample containing Fe.

давления Ar и от соотношения интенсивности по справочнику NIST (7 : 35): линия Ar 394.7505 нм в спектре ДДП является более интенсивной. Для уточнения спектральной шкалы в области спектра двух линий Ar измерен спектр стандартного образца СПГ-27Пр (ГСО 2820-83) с железом (рис. 5, в). Шкалу этого участка спектра (392-397 нм) калибровали по тем же линиям Fe, как для спектра (ЛПК + факел ДДП), в спектре появились слабые линии железа и по точности калибровки «контрольной» линии Fe 394.811 нм (сдвиг ЦТ линии менее 0.001 нм) можно судить о точности шкалы спектра факела ДДП и о правильности определения направления и величины сдвига для двух линий Ar. На рис. 5, в видно сильное ослабление интенсивности линий Ar при введении СПГ-27Пр и уменьшение сдвига в «синюю» область линии Ar 394.7505 нм. Отметим, что в работе [12] приведена только одна линия Ar 394.70 нм с неточным значением длины волны в первом знаке после запятой (несмотря на существенно более высокую точность измерения абсолютной величины длины волны и величины сдвига, а также на то, что в ИСП возбуждаются обе указанные линии Ar) и указан ее сдвиг в длинноволновую область спектра,

На рис. 5, а в факеле ДДП зарегистрирована линия O 395.452 нм и это пока в исследованном

диапазоне 350-953 нм единственная спектральная линия O, ЦТ которой не смещен (с точностью 0.001 нм).

Всего в табл. 2 приведены значения смещения 29 спектральных линий элементов Ar, O, S и Si в полученных спектрах с ДДП (температура в зоне факела составляла ~8000 К [2]). Сопоставить смещения этих линий с литературными данными [8, 10, 12] достаточно сложно, так как либо нет данных для таких же линий, либо существенно отличаются температуры в ИВС. Например, в работе [10] при исследовании сдвига и уширения спектральных линий Ar температура плазмы составляла 30000-40000 К.

Один из примеров сравнения наших результатов для линии Ar 842.465 нм с литературными данными: в ДДП смещение составляло 0.014 нм ( $T \sim 8000$  К), а в работе [8] – 0.0084 нм ( $T \sim 10000$  К). Сравнение по сдвигу спектральных линий ДДП (факел) с ИСП (факел) с температурой 6500 К можно провести по 4 линиям аргона: Ar 922.450 нм – 0.0167 нм (ДДП) и 0.002 нм [12]; Ar 866.794 нм – 0.006 нм (ДДП) и 0.003 нм [12]; Ar 852.174 нм – 0.013 нм (ДДП) и 0.002 нм [12]; Ar 840.821 нм – 0.015 нм (ДДП) и 0.002 нм [12]. Результат сравнения показывает, что измеренное смещение линий в спектрометре с ДДП существенно выше.

#### 4. Измерение сдвигов спектральных линий в излучении плазмы других источников возбуждения спектра

##### Измерение в спектрометре с гелиевым дуговым плазматроном

Участок спектра 591-933 нм стандартного образца состава черного сланца СЧС-1 (ГСО 8549-04) регистрировали в спектрометре с НеДП [20] с помощью кассеты МОРС-9 (9 линейных ПЗС) и спектрографа PGS-2 при нескольких положениях решетки PGS-2. Основные рабочие параметры НеДП: напряжение дуги плазматрона 320 В; ток 40-50 А; глубина электрода-анода 2 мм; навеска пробы 40 мг; расход гелия 10 л/мин. Средняя температура плазмы составляла ~15000 К [21]. В качестве ДИ на разных участках спектра использовали ЛПК Fe-Ne и ДВС-25. Излучение ДИ направляли через факел плазматрона и собирали на щели PGS-2 основным рабочим объективом 3 (рис. 1).

К настоящему времени обнаружен сдвиг спектральных линий только элемента О (табл. 3),

**Таблица 3**

Сдвиг ЦТ спектральных линий О в спектре стандартного образца СЧС-1, полученный в спектрометре с гелиевым плазматроном в диапазоне 600-930 нм

**Table 3**

Shift of the center of gravity of the O spectral lines in the spectrum of SCHS-1 reference sample obtained in the spectrometer with the helium plasmatron in the range of 600-930 nm

Длина волны линий О, нм	Сдвиг линии, нм
604.649	0.056
645.598	0.013
700.223	0.04
725.453	0.008
777.194	<0.001
777.417	<0.001
777.539	<0.001
926.094	<0.001
926.277	<0.001
926.601	<0.001

причем по разным причинам не все линии О в указанном диапазоне спектра удалось измерить на сдвиг. Было доказано, пользуясь линиями ЛПК, отсутствие сдвигов для таких элементов как Вг, Са, Сl, F, Fe и N. В добавке КВг, инициализирующей разряд НеДП [21], содержится небольшое количество Сl, что и обусловило наличие в спектре линий Вг и Сl. Наличие линий Вг, Са, Сl и N, дополнительно к линиям Fe и Ne в диапазоне 591-933 нм, где мало эмиссионных линий, позволяет получать точную спектральную шкалу.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что в диапазоне 591-933 нм сдвиги ЦТ спектральных линий О существенно отличаются: есть смещенные и «несмещенные» линии О. В частности, для трех линий О в поддиапазоне 777.1-777.6 нм и трех линий О в поддиапазоне 926-927 нм при нашей точности измерений сдвиг был менее 0.001 нм.

На рис. 6 показан небольшой участок суммарного спектра ЛПК (Fe-Ne) и введенного в факел НеДП стандартного образца СЧС-1 в диапазоне 644.8-647.2 нм со смещенными линиями О 645.598, О 645.445 и О 645.360 нм (из участка спектра одного ПЗС, равного 632-652 нм). Спектр калибровали по линиям Ne от ЛПК, линиям Са, Сu и Fe. Этот рисунок демонстрирует наличие сдвига спектральных линий О и достоинство измерений по сдвигу в режиме «Серия». На рис. 6, а представлен 5-ый кадр из серии, на котором удалось разделить линию О 645.598 нм и контрольную линию Са 645.560 нм, в то время как в 11-ом кадре серии (рис. 6, б) контуры этих двух линий перекрываются. Сдвиг линии О 645.598 нм составил 0.013 нм (измерен по спектру, отображенному на рис. 6, б с некоторой погрешностью из-за линии помехи), сдвиг линий О 645.445 и О 645.360 нм точно не может быть измерен, но смещение меток линий О относительно пиков линий О очевидно.

Для уточнения значения величины сдвига спектральных линий О и S, на участке спектра 913-933 нм (в спектрометре с ДДП зафиксирован сдвиг этих линий), в качестве ДИ применяли источник ДВС-25. В излучении этой лампы в данном спектральном диапазоне больше линий Н<sub>2</sub>, чем линий Ne в ЛПК Fe-Ne, поэтому можно было немного улучшить

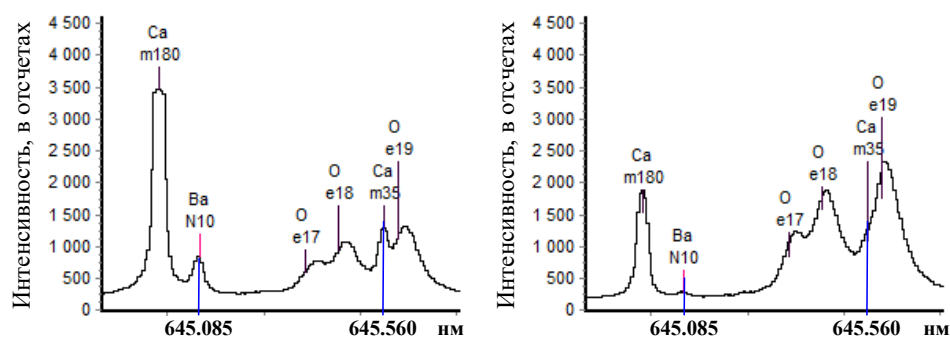


Рис. 6. Участок спектра стандартного образца СЧС-1, полученный в режиме «Серия» в спектрометре с гелиевым дуговым плазматроном: а) 5-ый кадр Серии; б) 11-ый кадр Серии.

Fig. 6. Spectrum section of the SCHS-1 reference sample obtained in the “Series” mode in the spectrometer with the helium arc plasmtron: а) 5th frame of the Series; б) 11th frame of the Series.

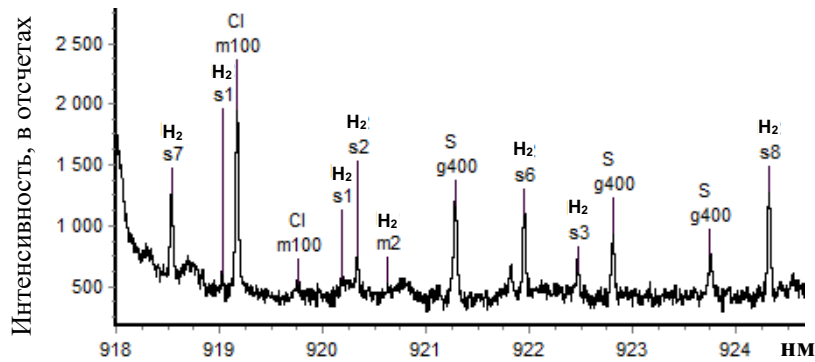


Рис. 7. Участок суммарного спектра ДВС-25 и стандартного образца СЧТ-1, зарегистрированный в спектрометре с гелиевым дуговым плазматроном.

Fig. 7. Plot of the total spectrum from the DVS-25 and from the SCHT-1 reference sample, registered in the spectrometer with the helium arc plasmatron.

точность измерения до  $\sim 0.0008$  нм. Измерение проводили с помощью системы регистрации МОПС-1. На выходе PGS-2 перед ПЗС размещали цилиндрическую линзу, что позволило регистрировать относительно слабые по интенсивности линии ДВС-25. На рис. 7 приведен участок спектра стандартного образца состава чернозем типичный СЧТ-1 (ГСО 2507-83) в диапазоне 918-925 нм с тремя линиями S, линией Cl 919.173 нм и реперными линиями  $H_2$ , иллюстрирующий отсутствие сдвига для линий S и Cl. Измерению значения сдвига на линии S 921.286 нм незначительно мешают линии Cl 921.239 и  $H_2$  921.264 нм, но интенсивности этих линий существенно меньше, чем интенсивность линии S 921.286 нм. На линии S 922.809 нм нет спектральных помех. Измерения с более высокой точностью подтвердили, что на участке спектра 913-933 нм сдвиг линий O и S, а также линий Вг и Cl, не превышает 0.001 нм. Таким образом, в отличие от измеренных сдвигов линий S и O в излучении ДДП (табл. 2), в излучении плазмы НеДП, т.е. при более высокой температуре источника возбуждения, сдвиг линий O и S был меньше 0.001 нм.

### Измерения с лазерно-искровым генератором спектрометра ЛИЭС-2М

Проблема калибровки спектральной шкалы 24-х участков спектра в широкодиапазонном лазерно-искровом эмиссионном спектрометре ЛИЭС-2М [22] возникла при разработке аналитической методики с использованием комплекта стандартных образцов состава меди VSM14-1 - VSM14-8 (ГСО 10216-2013), поскольку, как показали проведенные измерения, не менее 13 ионных линий Cu имеют заметный сдвиг на уровне 0.006-0.019 нм (табл. 4) и не могут использоваться в качестве реперных линий при малых концентрациях других элементов. В атомно-эмиссионной спектроскопии именно линии основы часто используются для калибровки спектральной шкалы. В образце VSM14-1 с самой малой концентрацией 9 элементов-примесей наблюдается низкая интенсивность ионных линий Fe, Ni, Mn и других элементов. По

этой причине данные линии, не имеющие сдвига, не могут являться реперными линиями. Несмещенные линии перечисленных элементов были изучены на стандартном образце с максимальной концентрацией примесей (VSM14-6). Отсутствие смещения (при точности измерения 0.0008-0.001 нм) проверяли методом калибровок шкалы по набору реперных линий разных элементов, опираясь в основном на ионные линии Fe. Несмещенными линиями были, в частности ионные линии S и атомные линии Cu, Mn, Si, Sb и других элементов

В состав прибора ЛИЭС-2М входят лазерно-искровой генератор, спектрограф с регистрацией спектра в широком диапазоне 180-935 нм и система регистрации МОПС-24 (на 24-х линейных ПЗС). В области 180-335 нм (создается первой решеткой спектрографа) спектр регистрируется с помощью 11 линейных ПЗС со значением обратной дисперсии 0.54 нм/мм (среднее значение по диапазону), размер одного пикселя 0.004 нм. Поскольку дифракционная решетка спектрографа вогнутая и ПЗС располагаются по кругу Роуланда, то спектр калибруется полиномом 3-4 степени на участке спектра одного ПЗС длиной в 13-14 нм. Для «точной» калибровки одного участка спектра нужны 7-8 линий, для оценки сдвига – 3-5 линий на участке в 4 нм. Более высокая точность измерения сдвига (до 0.0008 нм) реализуется за счет спектрального размера пикселя. В области 335-935 нм, которую создает вторая дифракционная решетка спектрографа (эта область регистрируется 13 ПЗС), дисперсия составляет 1.8 нм/мм, точность измерения сдвига – 0.002-0.003 нм и смещенных линий Cu не выявлено. (Примечание: в разных конструкциях ЛИЭС-2М реализовано разное соотношение областей, создаваемых первой и второй решетками).

Большое количество несмещенных линий элементов-примесей и наличие ряда несмещенных линий основы (Cu) позволили обойтись при измерениях сдвига ЦТ спектральных линий Cu без применения ДИ (ЛПК); кроме того, сдвиг спектральных линий Cu измеряли в диапазоне 237-280 нм, что требует применения полупрозрачного зеркала с хорошим коэффициентом отражения в этой области спектра.

**Таблица 4**

Сдвиг ЦТ спектральных линий Cu в спектрах стандартных образцов VSM14-1 и VSM14-6, полученных в спектрометре ЛИЭС-2М

**Table 4**

Shift of the center of gravity of the Cu spectral lines in the spectra of VSM14-1 and VSM14-6, obtained in the LIES-2M spectrometer

Длина волны линий Cu нм	Сдвиг линии (нм), VSM14-6	Сдвиг линии (нм), VSM14-1
276.967	0.012	0.014
271.878	0.019	-
271.351	0.016	-
270.318	0.015	-
270.096	0.015	-
268.930	0.006	-
260.027	0.015	-
250.627	0.010	0.018
248.579	0.013	0.014
242.443	0.011	0.011
240.334	0.011	0.013
239.268	0.010	0.010
237.630	0.011	0.015

Примечание: «-» – точное измерение сдвига затруднено из-за отсутствия реперных линий.

Note: “-” – accurate measurement of the shift is difficult due to the lack of reference lines.

Основные параметры лазерно-искрового генератора следующие: длительность импульса лазера YAG(Nd) 40 нс; энергия в импульсе 0.4 Дж; высоковольтная искра с напряжением на электродах 6 кВ. Измеряемые спектры получены за один импульс лазера. Оценочная средняя температура плазмы лазерно-искрового генератора составляет ~13000 К.

Измерения сдвигов проводили в спектрах двух стандартных образцов состава меди VSM14-1 и VSM14-6, отличающихся по концентрации примесей по 9 элементам иногда на два порядка (например, по

Fe). Для ряда линий Cu в образце VSM14-1 с низким содержанием примесей величина сдвига имеет более высокое значение. На некоторых участках спектра этого сплава реперных линий было недостаточно для точного измерения сдвига линий Cu (табл. 4). Все смещенные линии диффузные. Следует отметить, что значительное количество диффузных линий Cu на участке спектра 296-335 нм не смещены (на уровне точности 0.001 нм). Информация о сдвигах линий Cu важна, поскольку, в частности, на 4 участках спектра в диапазоне 237-277 нм, регистрируемых с помощью 4 ПЗС системы регистрации ЛИЭС-2М (шкала каждого такого участка калибруется отдельно) смещенных ионных линий Cu много, они существенно более интенсивны по сравнению с другими линиями, но ими нельзя пользоваться для калибровки шкалы.

**Измерения с низковольтной искрой спектрометра «Аргон- 5СФ»**

На спектрометре «Аргон- 5СФ» [23] проводили измерение спектра стандартного образца состава меди VSM02 (ГСО 10054- 2011), содержащего примесные элементы на уровне 0.1-11 ppm (концентрация железа – 0.104 ppm). Дисперсия спектрографа – 1.6 нм/мм, точность измерения смещения спектральных линий – 0.0015-0.002 нм. Источником возбуждения спектра являлась низковольтная искра в аргоне с температурой плазмы ~7000 К.

На рис. 8 представлен участок спектра VSM02 с 7-ю смещенными линиями Ag в диапазоне 405-420 нм (в приборе Аргон-5СФ максимальная длина волны составляет 423.1 нм). Калибровку участка осуществляли по несмещенным линиям Cu.

В табл. 5 представлены сдвиг и полуширина для 9 линий Ag в диапазоне 355-423 нм. Как указывалось в работах [5-8 и др.], именно эти два параметра, а также отношение величины полуширины к величине сдвига интересуют специалистов по плазме. Представленные измерения демонстрируют возможности ПО в определении величины полуширины спектральной линии.

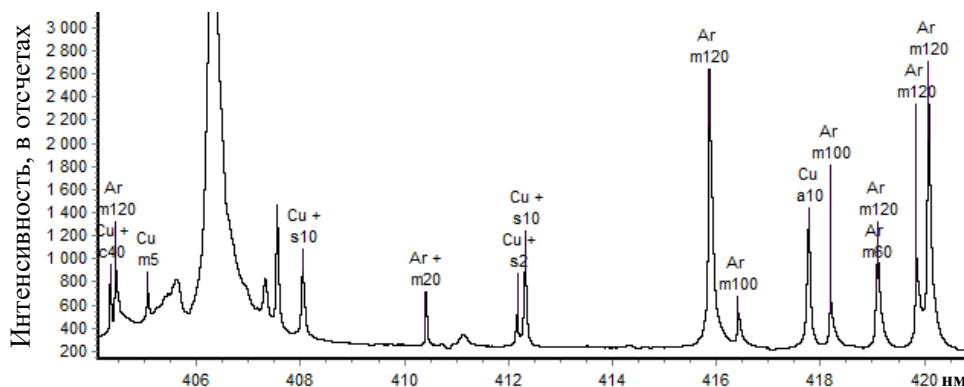


Рис. 8. Сдвиг линий Ag на участке спектра стандартного образца VSM02, полученный в искровом спектрометре Аргон 5СФ.

Fig. 8. Shift of the Ar lines in the part of the spectrum of the VSM02 reference sample obtained in the Argon 5SF spark spectrometer.

**Таблица 5**

Сдвиг ЦТ спектральных линий Ar и их полуширина в спектре стандартного образца VSM 02-2, полученном в спектрометре «АРГОН5Ф» в диапазоне 346-423 нм

**Table 5**

Shift of the center of gravity of the Ar spectral lines and their half-width in the spectrum of the VSM02-2, obtained in the "ARGON5F" spectrometer in the range of 346-423 nm

Длина волны линий Ar, нм	Сдвиг линии, нм	Полуширина линии, нм
420.067	0.020	0.026
418.188	0.018	0.022
416.418	0.017	0.031
415.859	0.019	0.011
404.442	0.015	0.034
394.898	0.019	0.011
357.662	0.034	0.055
356.766	0.063	0.027
355.431	0.059	0.091

Для двух спектральных линий Ar возможно сопоставление по полуширине с работой [8], есть данные по полуширине этих линий, измеренных при температуре 9800 К: для линии Ar 416.418 нм: 0.031 нм (табл. 5) и 0.03 нм [8]; для линии Ar 418.188 нм: 0.022 нм (табл. 5) и 0.035 нм [8]. По остальным линиям, приведенным в табл. 5, сопоставление с [8] провести нельзя: либо нет данных по этим линиям, либо значительно разные температуры в ИВС. Следует отметить, что температура ИВС не является единственным фактором, влияющим на величину уширения.

На рис. 9, а представлен участок спектра ГСО VSM02 с теми же двумя смещенными линиями Ar (394.7505 и 394.8979 нм), что и для спектра факела ДДП (рис. 5, б). Калибровку участка спектра, близкого к 395 нм, проводили по линиям Cu. В отличие от спектра факела ДДП, здесь обе линии смещены в «красную» (длинноволновую) область и линии Ar имеют существенно другое соотношение интенсивностей.

Сдвиг ЦТ линии Ar 394.7505 нм составляет 0.032 нм; линии Ar 394.8979 нм – 0.033 нм. Контрольная линия Cu 394.694 нм имеет смещение ЦТ менее 0.0015 нм.

Для оценки помех от линий Fe на точность измерения смещения ЦТ линий Ar был получен спектр (рис. 9, б) стандартного образца состава меди VSB3-6 (ГСО 9526-2010) с содержанием железа 80000 ppm. Практически, даже при такой концентрации железа интенсивность спектральных линий Fe 394.753 и Fe 394.878 нм не влияет на измерение сдвига линий Ar 394.7505 и Ar 394.8979 нм, соответственно. Сигнал от этих линий Fe начинает существенно влиять на точность измерения сдвига при его концентрациях ~800000 ppm. В спектре VSB3-6 сдвиг линий Ar составил: для линии Ar 394.7505 нм – 0.021 нм, Ar 394.8979 нм – 0.019 нм. Как и в других экспериментах, сдвиг ЦТ линии уменьшается при увеличении концентрации примесей. Для VSB3-6 аттестовано, кроме Fe, содержание примесей еще 12 элементов с концентрацией 30-110000 ppm; возможно они также влияют на уменьшение величины сдвига линий Ar.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика измерения сдвигов спектральных линий излучения плазмы источников возбуждения атомно-эмиссионных спектрометров с использованием дополнительных источников линейчатого спектра с линиями нормалей и имеющимися опциями программного обеспечения систем регистрации спектров типа МОПС. Для этого в состав спектрометров введены лампы с полым катодом (Fe-Ne и Cu-Ne), излучающие линии нормалей. Излучение ЛПК необходимо регистрировать одновременно с излучением плазмы источника возбуждения атомно-эмиссионного спектрометра. Показана возможность применения в качестве источника излучения для калибровки спектральных шкал водородной лампы ДВС-25 с несмещенными линиями молекулы H<sub>2</sub>, обладающей большим коли-

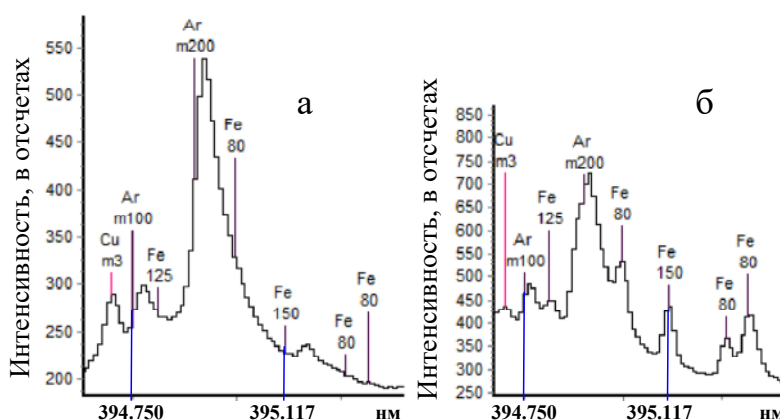


Рис. 9. Сдвиг линий Ar в спектрах стандартных образцов состава меди, полученных на искровом спектрометре Аргон 5СФ: а) образец VSM02; б) образец VSB3-6.

Fig. 9. Shift of the Ar lines in the spectra of reference samples obtained on an Argon 5SF spark spectrometer: а) VSM02; б) VSB3-6.

чеством линий в области 450-950 нм. Достигнутая точность измерения сдвига спектральных линий составляет 0.0008-0.0015 нм. Возможно, что сдвиги меньшей величины не важны для большинства типов применяемых атомно-эмиссионных спектрометров.

2. В спектрометре с аргоновым дуговым двухструйным плазмотроном в диапазоне 350-953 нм зафиксирован сдвиг спектральных линий таких элементов как Ag, O, S и Si. Диапазон сдвигов линий составляет 0.005-0.059 нм. Сдвиг линий элементов Ca, Fe, Mg, N и Ti в спектрах стандартных образцов на величину более 0.001 нм не зафиксирован. Скорее всего, большинство линий химических элементов в плазме источников возбуждения спектров в эмиссионных спектрометрах имеют сдвиг, не имеющий практического значения.

3. Сдвиг линий обнаружен также в спектрах гелиевого высокотемпературного дугового плазматрона, низковольтной искры в аргоне и лазерной искры. Для гелиевого дугового плазматрона исследована область 500-930 нм, пока обнаружен сдвиг только некоторых линий O, при этом другие линии O не смещены. Измерениями доказано отсутствие сдвига линий многих элементов (Br, Cl, F, Fe, N и S).

В спектрах низковольтной искры в аргоне исследована область 200-423 нм, зафиксированы сдвиги спектральных линий Ag. В лазерно-искровых спектрах «чистой» меди зафиксирован сдвиг 13 линий Cu в диапазоне 237-277 нм.

4. Сдвиг трех спектральных линий S в области 921-924 нм зафиксирован, возможно, впервые в излучении плазмы дугового двухструйного плазматрона. В литературе нами не обнаружено указаний на наличие сдвигов некоторых линий, представленных в табл. 1 – табл. 5.

5. В основном сдвиг спектральных линий происходит в длинноволновую («красную») область спектра, но для одной линии Ag и двух Si зафиксирован сдвиг в коротковолновую («синюю») область. В литературе приведены обоснования сдвига в «синюю» и в «красную» область с существенным преобладанием сдвига в «красную» область.

6. В настоящей работе приведены примеры более четырех десятков сдвигов центра тяжести спектральных линий 5 элементов в спектрах излучения плазмы различных источников возбуждения эмиссионных спектрометров. Все смещенные линии являлись диффузными. Иногда эти смещения были довольно значительны и достигали величины 0.059 нм. Использование смещенных линий ухудшает качество калибровки шкалы спектра, поэтому их применение нецелесообразно, если есть альтернативные линии и нужна точная шкала длин волн.

7. Увеличение концентрации серы в графите приводит к уменьшению сдвига спектральных линий Ag, O и S в спектрах аргонового дугового двухструйного плазматрона, сдвиг при концентрациях серы более тысячи ppm становится незначительным и составляет величину ~0.005 нм. При вводе геологических проб

в такой плазмотрон сдвиг линий S и Si (линии могут быть аналитическими) в спектрометре с дисперсией 0.7 нм/мм незначителен, но на уровне точности измерений сдвига (0.001 нм) регистрируется.

В практической атомно-эмиссионной спектроскопии при дисперсиях спектрографов 0.5-1 нм/мм и спектральном разрешении ~0.006 нм в спектрах с большой концентрацией нескольких примесей количество линий с регистрируемым значением сдвига ЦТ спектральных линий, по-видимому, невелико, величина сдвига незначительна; точность калибровки шкалы можно обеспечить за счет «несмещенных» линий и на точность измерения сигнала аналитических линий их сдвиг мало влияет. Тем не менее, представляется целесообразным создание библиотеки смещенных линий для атомно-эмиссионной спектроскопии для исключения их использования с целью калибровки спектральной шкалы и более точных измерений сигнала аналитических линий в пробах с одним матричным элементом и низкими концентрациями примесных элементов (1-100 ppm).

8. Пример измеренной зависимости сдвига аналитической линии S 921.286 нм в плазме аргонового дугового двухструйного плазматрона от концентрации серы в графите показывает, что это должно учитываться при вычислении интенсивности спектральной линии S в методике измерения концентрации серы в «чистых» графитах с помощью введения соответствующей подпрограммы в ПО эмиссионного спектрометра.

9. Поскольку в спектрах плазмы изученных источников возбуждения спектральные линии Fe и ряда других элементов не смещались (при точности измерений 0.001 нм), то они могут быть использованы для точных калибровок спектральной шкалы. Однако, если шкала неточна, что видно по сдвигам меток линий из базы ПО относительно пика линии, если она симметрична, или относительно центра тяжести линии, если она несимметрична, то необходимо:

- перепроверять на сдвиг «подозрительные» реперные линии,
- использовать другие реперные линии,
- исключить по возможности из числа реперных линий диффузные линии,
- перепроверять шкалу с помощью ЛПК или разрядных ламп.

## Благодарности

Автор выражает благодарность за вклад в работу: А.П. Тагильцеву (измерения на спектрометре с ДДП), Д.В. Тюрину (измерения на спектрометре с гелиевым дуговым плазматроном), А.В. Пелезневу (измерения на спектрометре Аргон 5СФ), В.В. Григорьеву (измерения на лазерно-искровом спектрометре ЛИЭС-2М) и А.Н. Рябцеву (обсуждение результатов работы).



## Acknowledgements

The author is grateful to the following people for the contribution to this work: A.P. Tagiltsev (for the measurements on the spectrometer with TJP); D.V. Tyurin (for the measurements on the spectrometer with the helium arc plasmatron); A.V. Peleznev (for the measurements on the Argon 5SF spectrometer); V.V. Grigoriev (for the measurements on the LIES-2M laser-spark spectrometer) and A.N. Ryabtsev (for the discussion of the results of the overall work).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тагильцев А.П., Силькис Э.Г. Измерение содержания серы на спектрометре с дуговым двухструйным плазматроном // XXV съезд по спектроскопии: сборник тезисов докладов (Троицк, Москва. 3-7 октября 2016). М.: МПГУ, 2016. С. 389-390.
2. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / I.G. Yudelevich [ et al.] // *Spectrochim. Acta*. 1984. V. 39B, № 6. P. 777-785.
3. Atomic spectra database lines. National Institute of Standards and Technology (NIST). [Электронный ресурс]: [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) (дата обращения – сентябрь 2018 г.).
4. Силькис Э.Г., Станкевич А.С., Крашенников В.Н. Системы регистрации спектров, миниспектрометры и эмиссионные спектрометры // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Вузовско-академический сб. научн. трудов. Вып. 33. Екатеринбург: УрФУ, 2014. С. 43-67.
5. Травинг Г. Уширение и сдвиг спектральных линий // *Методы исследования плазмы* / Под редакцией В. Лохте-Хольдгревена, М.: Мир, 1971. С. 57-107.
6. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 472 с.
7. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979. 319 с.
8. Konjevi N., Lesage A., Fuhr J.R. and Wiese W.L. Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2002. V. 31, № 3. P. 819-827.
9. Мазинг М.А., Мандельштам С.Л. Об уширении и сдвиге спектральных линий в плазме газового разряда // *Оптика и спектроскопия*, 1957. Т. 2, Вып. 2. С. 276-278.
10. Мазинг М.А. Мандельштам С.Л., Об уширении спектральных линий в сильно ионизованной плазме // *ЖЭТФ*. 1959. Т. 36, Вып. 4. С. 1329-1331.
11. Мазинг М.А., Мандельштам С.Л., Колошников В.Г. Об уширении и сдвиге спектральных линий в плазме газового разряда // *Исследования по экспериментальной и теоретической физике*. М.: Издательство Академии Наук СССР, 1959. С. 128-134.
12. Manning T.J., Winefordner J.D., Palmer B.A. and Hof D.E. Observation of line shifts and line profiles in an inductively coupled argon plasma // *Spectrochim. Acta* 1990, V. 45B, № 9. P. 1031-1042.
13. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.
14. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель [и др.]. М.: Наука, 1969. 782 с.
15. Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 893 с.

16. Силькис Э.Г., Станкевич А.С. Точность определения длины волны в спектрографах с помощью излучателя на лампе с полым катодом // 19-я научно-техническая конференция «Фотометрия и ее метрологическое обеспечение». Тезисы докладов. 2013. С. 118-122.
17. Силькис Э.Г., Станкевич А.С., Шоненков А.В. Атлас спектров газоразрядной лампы ДВС-25 в диапазоне 320-1100 нм // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21, № 2. С. 103-115.
18. Crosswhite H.M. The hydrogen molecule wavelength tables of Gerhard Heinrich Dieke. Wiley Interscience, A Division of John Wiley & Sons, Inc, 1972. 325 p.
19. Уширение и сдвиг спектральных линий атома водорода и иона кремния в лазерной плазме / Н.Е. Каск [и др.]. // *Квантовая электроника*, 2015. Т. 45, № 6. С. 527–532.
20. Тюрин Д.А., Силькис Э.Г., Савинова Е.Н. Определение серы в геологических образцах и почвах с помощью высокотемпературного плазматрона // *Ж. аналит. химии*. 2018. Т. 73, № 5. С. 371-376.
21. Савинова Е.Н., Сукач Ю.А., Колесов Г.М., Тюрин Д.А. Новые возможности атомно-эмиссионной спектрометрии для определения трудновозбудимых элементов // *Ж. аналит. химии*, 2015. Т. 70, № 5. С. 502-509.
22. Скрипкин А.М., Григорьев В.В., Силькис Э.Г., Станкевич А.С. Лазерно-искровой спектрометр (ЛИЭС-2М) // *Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием*. Краснодар. 2012. С. 133.
23. Эмиссионный спектрометр Аргон-5СФ для металлургии и машиностроения. ООО «Спектрософт» // *Индустрия*. 2017. № 6. С. 31.

## REFERENCES

1. Tagil'cev A.P, Sil'kis E.G. [Measurement of the sulfur content on a spectrometer with a two-jet arc plasmatron]. *XXV s'ezd po spektroskopii. Sbornik tezisov [Abstracts XXV Congress on spectroscopy]*. Troitsk-Moscow, 2016, pp. 389-390 (In Russian).
2. Yudelevich I.G., Cherevko A.S., Engelsht.V.S., Picalov V.V., Tagiltsev A.P. and Sheenbaev Zh.Zh. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples. *Spectrochim. Acta*, 1984, vol. 39B, no 6. pp. 777-785. doi: 10.1016/0584-8547(84)80086-5
3. *Atomic spectra database lines. National Institute of Standards and Technology (NIST)*. Available at: [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) (accessed August 2017-September 2018).
4. Sil'kis E.G, Stankevich A.S, Krashenninikov V.N. [System registration spectra, minispectrometers and emission spectrometers]. *Problemy spektroskopii i spektrometrii [Problems of spectroscopy and spectrometry]*, 2014, no. 33, pp. 43-67 (In Russian).
5. Traving G. Profiles and shift of spectral lines. Chapter 2. *Plasma diagnostics*. Ed. W. Lochte-Holtgreven. Interscience (Wiley). 1968. 930 pp.
6. Ochkin V.N. *Spektroskopiia nizkotemperaturnoi plazmy [Spectroscopy of low-temperature plasma]*. M. FIZMATLIT, 2006. 472 p. (in Russian).
7. Vajnshtein L.A., Sobel'man I.I., Yukov E.A. *Vozbuzhdenie atomov i ushirenie spektral'nykh linii [Excitation of atoms and broadening of spectral lines]*. Moscow. Nayka, 1979. 319p. (in Russian).
8. Konjevi N., Lesage A., Fuhr J.R. and Wiese W.L. Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2002, vol. 31, no. 3, pp. 819-827. doi: 10.1063/1.555847

9. Mazing M.A., Mandel'shtam S.L. [On the broadening and shift of spectral lines in a gas discharge plasma] *Optika i spektroskopiia* [Optics and spectroscopy], 1957, vol. 2, no. 2. pp. 276-278 (In Russian).
10. Mazing M.A., Mandel'shtam S.L. [On the broadening of spectral lines in a highly ionized plasma]. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki* [Journal of Experimental and Theoretical Physics], 1959, vol. 36, no.4. pp.1329-1331 (In Russian).
11. Mazing M.A., Mandel'shtam S.L., Koloshnikov V.G. [On the broadening and shift of spectral lines in a gas discharge plasma]. *Issledovaniia po eksperimental'noi i teoreticheskoi fizike* [Research in experimental and theoretical physics]. Moscow. Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR, 1959, pp. 128-134 (In Russian).
12. Manning T.J., Winefordner J.D., Palmer B.A. and Hof D.E. Observation of line shifts and line profiles in an inductively coupled argon plasma. *Spectrochim. Acta*, 1990, vol. 45B, no. 9, pp. 1031-1042. doi:10.1016/0584-8547(90)80164-E
13. Zajdel' A.N., Ostrovskaiia G.V., Ostrovskii Yu.I. *Tekhnika i praktika spektroskopii*. [Technique and practice of spectroscopy]. Moscow, Izdatel'stvo "Nauka", 1976. 392 p. (In Russian).
14. Zaidel' A.N., Prokof'ev V.K., Raiskii S.M., Slavnyi V.A., Shreider E.Ja. *Tablitsy spektral'nykh linii* [Tables of Spectral Lines], Moscow, Izdatel'stvo "Nauka", 1969. 782 p. (In Russian).
15. Striganov A.R., Sventickii N.S. *Tablitsy spektral'nykh linii neutral'nykh i ionizovannykh atomov* [Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms], Moscow, Atomizdat, 1966, 893 p. (In Russian).
16. Sil'kis E.G., Stankevich A.S. [The accuracy of the wavelength spectrographs using emitter on a lamp with a hollow cathode]. *Tez. dokl. XIX nauchno-tekhnicheskaiia konferentsiia «Fotometriia i ee metrologicheskoe obespechenie»* [Abstracts XIX Scientific-Technical Conference "Photometry and its metrological assurance"], Moscow, 2013, pp. 118-122 (In Russian).
17. Sil'kis E.G., Stankevich A.S., Shonenkov A.V. [Atlas spectrum of gas discharge DVS-25 lamp in the range of 320-1100 nm]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017. vol. 21, no 2. pp. 103-115 (In Russian). doi: 10.15826/analitika.2017.21.2.003
18. Crosswhite H.M. *The hydrogen molecule wavelength tables of Gerhard Heinrich Dieke*. Wiley Interscience, A Division of John Wiley & Sons, Inc, 1972. 325 p.19. Kask N.E., Leksina E.G., Michurin S.V., Fedorov G.M. and Chopornyak D.B. Broadening and shift of the spectral lines of hydrogen atoms and silicon ions in laser plasma. *Quantum Electronics*, 2015, vol. 45, no. 6. pp 527-532. doi: 10.1070/QE2015v-045n06ABEH015679
20. Tyurin D.A., Sil'kis E.G., Savinova E.N. Determination of Sulfur in Geological Samples and Soils Using a High-Temperature Arc Plasmatron. *J. of Analytical Chemistry*, 2018, vol. 73, no. 5, pp. 479-485. doi: 10.1134/S1061934818050118
21. Savinova E.N., Sukach Ju.S., Kolesov G.M., Tjurin D.A. New possibilities of atomic emission spectrometry for the determination of elements with high excitation energies. *J. of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, no. 5, pp. 578–585. doi: 10.1134/S1061934815030181
22. Skripkin A.M., Grigor'ev V.V., Sil'kis E.G., Stankevich A.S. [Laser-spark spectrometer (LIES-2M)]. *Materialy I Vserossiiskoi konferentsii po analiticheskoi spektroskopii s mezhdunarodnym uchastiem* [Materials of the I All-Russian Conference on Analytical Spectroscopy with International Participation]. Krasnodar. 2012. P. 133 (In Russian).
23. [Emission spectrometer Argon-5SF for metallurgy and mechanical engineering]. *Industriia*, 2017, vol. 6, p. 31 (In Russian).