

УДК 533.9

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ НАРУШЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ ДУГОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА

© А. С. Черевко<sup>1</sup>*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Рассчитаны заселенности энергетических уровней для 25 атомных и 26 ионных спектральных линий железа в аналитической зоне плазменной струи дугового аргонового двухструйного плазмотрона. Показано, что Саха – Больцмановское равновесие существует между высоковозбужденными атомными уровнями и основным состоянием иона. Основной и низколежащие (<4,0 эВ) энергетические уровни атома железа, однако, не находятся в Саха – Больцмановском равновесии с этими уровнями. Результаты исследования рассмотрены в рамках частично равновесного ионизирующего механизма возбуждения спектров анализа.

**Ключевые слова:** дуговой аргоновый двухструйный плазмotron; частичное локальное термодинамическое равновесие (ЧЛТР); ионизирующее и рекомбинирующее состояние плазмы; радиационный распад.

В настоящее время наиболее популярными источниками возбуждения спектров в атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) являются индуктивно-связанная плазма (ICP) и плазмы, генерируемые дуговыми аргоновыми трехструйным (DCP) и двухструйным (ДДП) плазмotronами. ICP и DCP — это источники света, преимущественно производимые за рубежом, которые по понятным причинам у нас доступны далеко не каждой аналитической лаборатории. В отечественной аналитической практике используют два варианта ДДП: разработанный еще в 70-х годах В. С. Энгельштадом и Ж. Ж. Жеенбаевым в Институте физики и математики Киргизской АН и в дальнейшем усовершенствованный А. П. Тагильцевым, и плазмotron «Факел» производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» [1]. В ДДП «Факел» система питания выполнена на основе современной твердотельной элементной базы, величина тока и расход рабочего газа регулируются с помощью компьютера, реализована автоматическая подача пробы. По своим аналитическим возможностям и метрологическим характеристикам ДДП не уступает ICP и DCP. В то же время ДДП благодаря особенностям конструкции и высокой мощности (5 – 10 кВт) выгодно отличается от ICP и DCP возможностью одновременного определения большого числа элементов не только в растворах, но и непосредственно в порошкообразных пробах. АЭС с ДДП в ряде лабораторий России успешно используют для многоэлементного анализа природных объектов, таких как горные породы, руды, минералы, почвы, материалы растворительного и животного происхождения [2 – 6].

Успех плазменных источников света в аналитической практике обусловлен высокой стабильностью плазменного потока, низкими пределами обнаружения, слабым влиянием основы пробы и широким диапазоном линейности градуировочных графиков. Эти особенности плазмotronов способны обеспечить высокое качество и надежность результатов анализа при грамотном использовании отработанных методик и умении обнаруживать и учитывать появление дополнительных помех при изменении химического состава пробы. Для управления аналитическим процессом в источниках света необходимо понимание свойств плазмы и протекающих в ней процессов. Исследование фундаментальных основ спектрометрии с плазменными струями представляется важным по ряду причин и, прежде всего, в свете выявления преобладающих плазменных процессов, поиска путей воздействия на них, возможности интерпретации наблюдаемых аналитических закономерностей и в целом определения направления, в котором необходимо двигаться для расширения аналитических возможностей метода. К основным понятиям атомно-эмиссионной спектрометрии относится представление о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР), подразумевающее, что термодинамическое равновесие имеет место только в некотором объеме плазмы, т.е. локально, и в некоторый момент времени. Хорошо известно, что ЛТР соблюдается в дуговом разряде в воздухе. Плазменные струи в атмосфере аргона могут быть неравновесными. В многочисленных публикациях (в основном в зарубежной литературе 70 – 90-х годов) активно дискутируются вопросы механизма возбуждения анализа в ICP и DCP. Общепризнано мнение о

<sup>1</sup> Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: cherevko@issa.nsc.ru

незначительном нарушении ЛТР в этих источниках света. Подобное нарушение ЛТР, однако, приводит к аномальному соотношению ион-атомной эмиссии (по сравнению с равновесной системой) и создает принципиальную основу для благоприятных аналитических свойств ICP и DCP. Показано, что высокая интенсивность ионной эмиссии по сравнению с атомной и значительное ослабление ионизационных помех в этих источниках света связаны с увеличением роли радиационных процессов в плазме и участием в процессах ионизации и возбуждения аналита не только электронов, но и возбужденных и ионизированных атомов аргона. Гораздо менее изучено состояние ЛТР плазмы, генерируемой ДДП. Мы располагаем пока единичными публикациями, затрагивающими данный вопрос. О них будет сказано ниже. Поскольку наша работа посвящена исследованию степени нарушения ЛТР в аналитической зоне плазменной струи ДДП, остановимся коротко на концепции ЛТР.

*Термодинамическое равновесие плазмы, признаки его нарушения.* В равновесной плазме соблюдается принцип детального баланса для всех процессов, связанных с изменением энергии. Каждый прямой процесс возбуждения и ионизации атомов в такой плазме уравновешивается обратным процессом — релаксации и ионной рекомбинации. Отклонение от ЛТР происходит по причине нарушения этого детального баланса. Считается, что все равновесные процессы в плазме являются следствием столкновений (главным образом с участием электронов), а все радиационные процессы вносят в ее общую энергетическую систему настолько незначительный вклад, что ими можно пренебречь. При этом соблюдается равновесие между возбужденными уровнями (включая основной уровень иона) и основным уровнем атома, описываемое уравнением Больцмана:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT_e}\right). \quad (1)$$

Равновесие между возбужденными уровнями (включая основной уровень атома) и основным уровнем иона описывается уравнением Саха:

$$S(T_e, E_i) = \frac{n_e n^+}{n_i} = \frac{2g^+}{g_i} \left(\frac{2\pi m k T_e}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E^+ - E_i}{kT_e}\right). \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2)  $n_e$  — электронная плотность;  $n^+$  — концентрация ионов в основном состоянии;  $n_i, n_j$  — концентрации атомов (или ионов) в состояниях  $i, j$ ;  $g_i, g_j$  — статистические веса уровней  $i, j$ ;  $g^+$  — статистический вес основного уровня иона;  $E_i, E_j$  — энергии возбуждения уровней  $i, j$ ;  $E^+$  — потенциал ионизации атома;  $T_e$  — электронная температура;  $m$  — масса электрона;  $h$  — постоянная Планка;  $k$  — постоянная Больцмана.

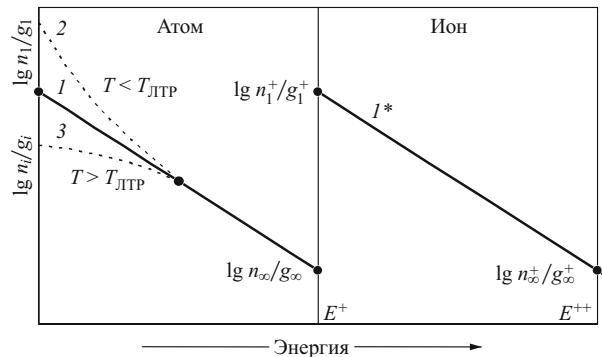


Рис. 1. Схематический график распределения заселенностей энергетических уровней  $\lg(n_i/g_i)$ : кривые 1 и  $1^*$  соответствуют ЛТР заселенности, кривая 2 — ионизирующей плазме, кривая 3 — рекомбинирующей плазме

Общеизвестно, что при равновесных условиях возбуждения спектров Больцмановская зависимость заселенности возбужденных уровней от энергии представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, пропорциональным  $(-1/kT)$  и одинаковым как для атомов, так и для ионов, что указывает на единое значение температуры для всех энергетических уровней. Состояние ЛТР плазмы схематично отражено на рис. 1 сплошными кривыми 1 и  $1^*$ . На этом рисунке  $E^+$  и  $E^{++}$  — первый и второй потенциалы ионизации соответственно,  $n_1$  — заселенность основного состояния атома,  $n_1^+$  — заселенность основного состояния иона,  $n_\infty$  — заселенность некоторого фиктивного уровня на грани ионизационного предела, которую можно вычислить из уравнения Саха, заменив  $E_i$  на  $E^+$ :

$$\frac{n_\infty}{g_\infty} = \frac{n_e}{2} \frac{n^+}{g^+} \left( \frac{h^2}{2\pi m k T_e} \right)^{3/2}. \quad (3)$$

Из этого уравнения вытекает, что заселенность уровней, близких к ионизационному пределу, пропорциональна  $T_e^{-3/2}$  и, следовательно, слабо зависит от электронной температуры. Поэтому данные уровни остаются связанными с электронной и ионной плотностями через уравнение (3), даже если имеет место отклонение от ЛТР. Заселенность более низколежащих уровней, когда  $E^+ - E_i \gg kT_e$ , включает очень чувствительный к электронной температуре экспоненциальный множитель. В неравновесной плазме Больцмановская кривая 1 для этих уровней может трансформироваться в кривые 2 или 3 (см. рис. 1) с соответствующим изменением температуры. При этом зависимость заселенности уровней от энергии становится нелинейной. Различают два предельных состояния неравновесной плазмы: ионизирующее и рекомбинирующее. Плазма определяется как ионизирующая, когда ее энергетический баланс благоприятен для ионного производства. В рекомбинирующей плазме преобладают рекомбинационные процессы, а процессы ионизации протекают слабо. Ясно, что в неравно-

весной ионизирующей плазме наблюдается избыток атомов в основном состоянии по сравнению с системой, находящейся в состоянии ЛТР. В рекомбинирующй плазме основные состояния атомов недозаселены. Рис. 1 показывает, что кривые 2 и 3 сливаются с кривой 1 при приближении к ионизационному пределу. Это означает, что высоковозбужденные атомные уровни и основное состояние иона находятся в равновесии с окружающим электронным газом. Заселенность этих уровней становится близкой к равновесному значению. Основной и низколежащие уровни атома, однако, не находятся в Саха равновесии с этими уровнями. Энергетический уровень, для которого «стартует» отклонение от ЛТР, называют «термальным пределом». Описанное поведение плазмы демонстрирует часто встречаемое и (как показано в многочисленных публикациях) присущее аргоновым плазмам ICP и DCP частичное отклонение от ЛТР (чЛТР).

В настоящей работе проведена оценка степени отклонения аналитической зоны плазменной струи ДДП от ЛТР при заданном (оптимальном для аналитических целей) режиме работы плазменного генератора. Использовали традиционный способ, основанный на проверке выполнения Саха – Больцмановского распределения возбужденных состояний атомов и ионов по отношению к основному. Для этого находили заселенности энергетических уровней, соответствующие 25 атомным и 26 ионным линиям железа (таблица).

*Используемое оборудование и условия возбуждения спектров.* В работе использовали спектрометр PGS-2 (дифракционная решетка 900 штр/мм), оснащенный многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС в комплекте с программным обеспечением «Атом 3.3» [7]. Данный аналитический комплекс позволил осуществить одновременную регистрацию всех выбранных спектральных линий железа и надежно измерить их интенсивность с учетом фона в диапазоне длин волн, указанных в таблице.

Определение неравновесного состояния плазменного потока ДДП на различных его высотах, а также зависимости степени неравновесности плазмы от оперативных условий работы плазмотрона не входило в задачу настоящего исследования. Акцент был сделан на одну из аналитических зон плазменной струи, расположенную после слияния струй, и оптимальный режим работы плазменного генератора при использовании этой зоны. Таким образом, измерения проводили при следующих условиях: сила тока 80 А; расход плазмообразующего газа 3,0 л/мин; расход газа, транспортирующего порошок в струю плазмы, 1,0 л/мин; аналитическая зона плазмы расположена на расстоянии ~10 мм от точки слияния струй. За точку слияния струй принимали место области слияния струй с максимальным значением континуума. Это испытанные на практике «компромиссные условия» работы исследуемого плазмотрона при многоэлемент-

Характеристика атомных (Fe I) и ионных (Fe II) линий железа

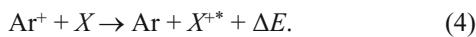
Длина волны Fe I линий, нм	Энергия возбуждения, эВ	$gA, \times 10^8 \text{ с}^{-1}$	Длина волны Fe II линий, нм	Энергия возбуждения, эВ	Суммарная энергия возбуждения и ионизации, эВ	$gA, \times 10^8 \text{ с}^{-1}$
355,37	7,06	9,81	276,18	5,58	13,45	0,970
356,54	4,44	3,86	275,57	5,48	13,35	21,50
357,01	4,39	7,44	275,33	7,77	15,64	22,70
358,12	4,32	13,30	274,65	5,59	13,46	12,30
360,55	6,17	6,31	274,32	5,62	13,49	7,88
360,67	6,13	10,80	273,95	5,51	13,38	17,70
360,89	4,45	4,06	273,07	5,62	13,49	1,12
361,88	4,42	5,05	272,75	5,59	13,46	3,75
365,15	6,15	5,25	271,44	5,55	13,42	3,42
368,22	6,91	7,50	266,66	8,07	15,94	15,00
371,99	3,33	1,78	266,47	8,04	15,91	19,10
373,49	4,18	9,91	262,83	4,84	12,71	3,50
373,71	3,37	1,27	262,57	4,77	12,64	3,52
374,95	4,22	6,87	262,17	4,85	12,72	1,12
376,55	6,53	14,30	261,76	4,82	12,69	2,93
381,58	4,73	7,84	261,38	4,85	12,72	4,24
382,04	4,10	6,00	261,19	4,79	12,66	9,60
382,59	4,15	4,18	260,71	4,84	12,71	6,92
382,78	4,80	5,25	259,94	4,77	12,64	23,50
385,99	3,21	0,872	259,84	4,82	12,69	8,58
388,63	3,24	0,370	259,15	5,82	13,69	3,43
388,85	4,80	1,25	258,59	4,79	12,66	7,15
389,57	3,29	0,094	258,56	5,87	13,74	3,52
392,03	3,28	0,078	256,69	5,91	13,78	2,3
392,29	3,21	0,097	256,35	5,87	13,74	6,04
393,03	3,24	0,139	256,25	5,82	13,69	10,7

ном анализе порошковых проб [6, 8]. Они обеспечивают ламинарный режим течения потока плазмы, равномерное запыление плазмы твердым аэрозолем, незначительные боковые потери вводимого порошка и оптимальные условия атомизации и возбуждения спектров, когда формируется максимальный аналитический сигнал, а спектральные помехи и влияние основы пробы минимальны.

В струю плазмы вводили тонкодисперсный очищенный кварц с примесью железа. Критерии выбора концентрации железа и его спектральных линий следующие: 1) диапазон энергий возбуждения Fe I и Fe II линий должен быть как можно более широким; 2) отсутствие спектральных помех; 3) возможность одновременной регистрации всех выбранных линий; 4) интенсивности всех линий должны находиться в области «нормальных почернений», обеспечивающих отношение сигнала к фону в пределах прямолинейного участка градуировочного графика.

Все экспериментальные данные усредняли по результатам 3 – 5 измерений. Относительное стандартное отклонение интенсивности каждой рассматриваемой спектральной линии не превышало 0,10 – 0,12.

*Результаты исследования.* Как было отмечено выше, фундаментальные основы плазмы ДДП изучены недостаточно. В какой мере плазму ДДП можно описать в понятиях ЛТР? Как аномальное соотношение ионной и атомной эмиссии и отсутствие значительного влияния основы пробы соотнести с процессами возбуждения — релаксации, ионизации — рекомбинации? Ответы на эти вопросы важны как для понимания механизма возбуждения спектров в ДДП, так и в практическом (аналитическом) отношении. В настоящее время можно назвать всего несколько публикаций, посвященных данному вопросу. Определено [9], что температура возбуждения атомов цинка существенно выше температуры тяжелых частиц, приблизительно найденной по вращательной структуре спектра молекулярного иона азота. В работе [10] представлены результаты исследования, демонстрирующие выполнение Саха – Больцмановского распределения для атомов и ионов железа и хрома в основном потоке плазменной струи ДДП в диапазоне энергий 4,5 – 15 эВ. Однако в области энергии 15 – 16 эВ, близкой к потенциалу ионизации атома аргона, отмечено увеличение заселенности ионных уровней по сравнению с равновесным значением. Отклонение заселенности этих уровней от ЛТР распределения авторы объясняют явлением нерезонансной перезарядки:



Возможность протекания данного процесса в плазме ДДП при определенных условиях была показана и нами в работе [11]. В другой аналитической зоне плазменной струи ДДП, расположенной до слияния струй, также установлено наличие большинства распределения атомов железа по возбужденным уров-

ням в диапазоне энергий 3,9 – 7,0 эВ, но отмечается различие атомных и ионных эффективных температур возбуждения [3]. Эти же авторы допускают возбуждение атомов, потенциал ионизации которых больше 8 эВ, через пенинговскую ионизацию с метастабильным атомом аргона и последующую рекомбинацию с электроном [12].

Это все, что известно о нарушении ЛТР в струе плазмы, генерируемой ДДП. Заметим особо, что в работах [3, 10] не была изучена важная область энергий  $E < 3,9 - 4$  эВ. В наших исследованиях мы фактически повторили эксперимент, описанный в этих работах, однако увеличили в 2,5 раза число рассматриваемых атомных и ионных линий железа, расширили диапазон энергий их возбуждения (главным образом в сторону более низких значений) и использовали самые последние (и наиболее точные) значения вероятностей переходов [13]. Как будет показано ниже, это позволило получить принципиально новые результаты.

Интенсивность спектральной линии для перехода  $i \rightarrow j$  можно представить в виде [14]:

$$I_{ij} = \left( \frac{A_{ij} hc}{4\pi\lambda_{ij}} \right) n_i. \quad (5)$$

Комбинация уравнения (5) и уравнения Больцмана приводит к известному для  $I_{ij}$  выражению:

$$I_{ij} = \frac{hg_i A_{ij}}{Z_{ij} \lambda_{ij}} N \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right). \quad (6)$$

В этих уравнениях  $\lambda_{ij}$  и  $A_{ij}$  — длина волны и вероятность рассматриваемого перехода соответственно;  $N$  и  $n_i$  — концентрация атомов (ионов) в основном и возбужденном состояниях соответственно;  $T$  — температура возбуждения;  $Z_{ij}$  — сумма по состояниям. В нашем исследовании значения интенсивностей приведены в относительных единицах. По этим значениям для спектральных линий железа рассчитывали величину  $\lg(I_{ij}\lambda_{ij}/g_i A_{ij})$ , пропорциональную согласно уравнению (5),  $\lg n_i/g_i$ . Затем строили график зависимости заселенности атомных и ионных уровней железа от энергии возбуждения и суммарной энергии возбуждения и ионизации соответственно. При этом считали сумму по состояниям  $Z_{ij}$  постоянной величиной, поскольку исследования проводили в точке плазменного потока при неизменных условиях возбуждения и регистрации спектров.

Результаты эксперимента представлены на рис. 2, на основании которого можно сделать следующие выводы.

1. В области энергии  $\geq 4,0$  эВ наблюдается линейная зависимость заселенности атомных и ионных уровней железа от энергии возбуждения и суммарной энергии возбуждения и ионизации соответственно. Наклон кривых для этих энергий одинаков в случае как атомных, так и ионных линий, что свидетельству-

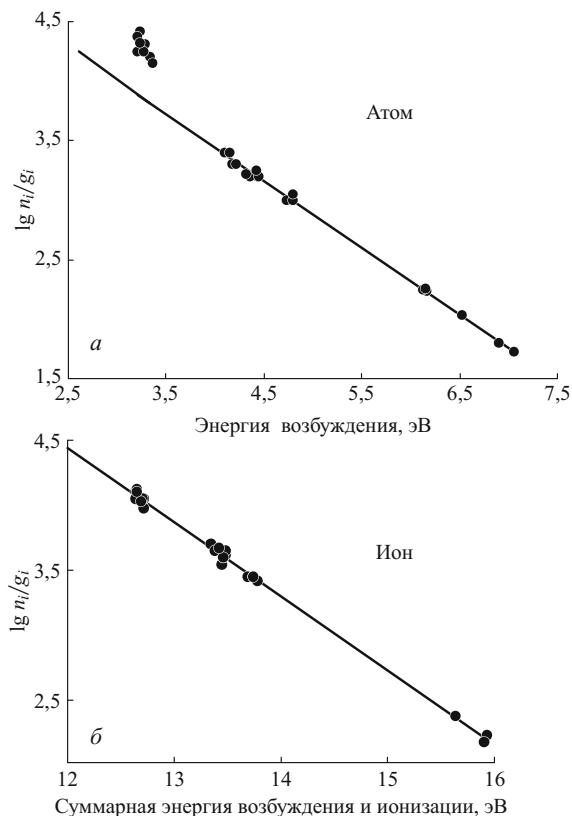


Рис. 2. Зависимость  $\lg(n_i/g_i) \approx \lg(I_{ij}\lambda_{ij}/g_r A_{ij})$  (отн. ед.) от энергии возбуждения для атомных линий (а) и от суммарной энергии возбуждения и ионизации для ионных линий железа (б)

ет о выполнении Саха – Больцмановского распределения и равенстве атомных и ионных температур возбуждения рассматриваемых уровней. Приведенные нами данные о характере заселенности Fe I уровней в диапазоне энергий возбуждения 4,1 – 7,06 эВ подтверждают результаты исследований, описанных в работах [3, 10].

2. Имеет место нарушение больцмановского равновесия для группы уровней с энергией  $< 4,1$  эВ (см. рис. 2, а). Отклонение от линейности зависимости  $\lg(n_i/g_i) = f(E_i)$  для низколежащих состояний атома Fe, приводящее к увеличению интенсивностей линий, свидетельствует об уменьшении температуры возбуждения этих уровней и увеличении их заселенности. Зависимость заселенности возбужденных атомных уровней железа от энергии, полученная нами экспериментально, подобна теоретической (см. кривую 2 на рис. 1).

3. Для трех уровней иона железа, которым соответствуют линии Fe II 275,33, 266,66 и 266,47 нм с суммарной энергией возбуждения и ионизации 15,64, 15,94 и 15,91 эВ соответственно, близкой к потенциальному ионизации Ar (15,75 эВ), теоретически допустима реакция (4) асимметричного переноса заряда. Тот факт, что в наших экспериментах эти состояния находятся в Саха – Больцмановском равновесии с более низколежащими уровнями (см. рис. 2, б), исключает возможность реакции (4) как значимого механизма

возбуждения ионов железа при выбранном режиме работы плазмотрона. В этом случае расхождение наших результатов с описанными в работе [10], возможно, обусловлено отличающимися режимами работы ДДП, а также (что более вероятно) использованием вероятностей переходов ( $gA$ ), взятых из различных источников.

Проведенный эксперимент показал, что отклонение от ЛТР в аналитической зоне ДДП невелико. Нарушение больцмановского равновесия установлено только для низколежащих атомных уровней железа ( $< 4,0$  эВ). Вид зависимости заселенности уровней железа от их энергии, полученной нами и представленной на рис. 2, а (см. также кривую 2 на рис. 1), позволяет сделать вывод, что исследуемая аналитическая зона плазмы ДДП, заполненная твердым аэрозолем, пребывает в ионизирующем чЛТР режиме. Считается, что ионизирующий неравновесный режим формируется в процессе быстрого нагревания плазмы [15] и определяет готовность последней к активной ионизации. В исследуемой плазме это условие реализуется, когда смесь холодного газа и твердого аэрозоля, введенная в разряд, нагревается до температуры окружающей среды. В аналитической зоне ДДП «термальным пределом», для которого проявляется отклонение плазмы от ЛТР, является энергетический уровень 4,0 эВ. Выше этого уровня атомы находятся в равновесии с основным состоянием иона через столкновительную ионизацию и рекомбинацию с электронами. Эти уровни поддерживают заселенность, очень близкую к равновесной. Однако все более низколежащие уровни менее связаны с основным состоянием иона и таким образом, как показывает эксперимент, перезаселены по сравнению с ЛТР. Наиболее вероятной причиной этого является нарушение доминирующего влияния столкновительных процессов. Надо полагать, что радиационные процессы, роль которых в состоянии ЛТР плазмы незначима, начинают вносить заметный вклад в заселение основных и низколежащих атомных уровней. По-видимому, это возможно, когда скорость радиационных процессов для некоторых уровней сравнима или превышает скорость столкновительных. Детальное изучение причин неравновесного состояния аналитической зоны ДДП не было целью настоящей работы. Однако результаты исследования [16] наводят на размышление. Автор указанной работы, рассматривая механизм возбуждения аналита в плазме ICP, рассчитал скорости всех столкновительных и радиационных процессов для электронной плотности  $n_e = 3,34 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и температуры  $T_e = 8200 \text{ К}$ . Вывод таков: отклонение от ЛТР в такой плазме происходит вследствие исключительного вклада в заселение основного состояния атома радиационного распада  $X_q^* \rightarrow X_p + h\nu$  и радиационной рекомбинации  $X_c + e \rightarrow X_p + h\nu$ . В данной публикации выбранные значения  $n_e$  и  $T_e$  близки к тем, которые реализуются в исследуемой нами плазменной

структуре. В связи с этим можно допустить, что наши экспериментальные данные подтверждают основополагающее заключение работы [16]. При возбуждении спектров в ДДП электронные соударения и радиационные процессы одинаково важны. Предполагается, что отклонение заселенности низколежащих уровней от Саха – Больцмановской (их перезаселение) происходит вследствие радиационного распада из высоковозбужденных уровней и радиационной рекомбинации.

Таким образом, установленное нами ионизирующее ЧЛТР состояние исследуемой плазмы, запыленной твердым аэрозолем, означает, что ионная эмиссия для большинства элементов преобладает над атомной эмиссией. Это объясняет преимущественное использование в АЭС с ДДП ионных спектральных линий в качестве аналитических. Поскольку температура исследуемой плазмы достаточно высока, в ряде случаев удается достичь хорошей чувствительности определения и в случае атомных спектральных линий. Надо полагать, что перезаселение низколежащих энергетических уровней должно быть неодинаковым для различных элементов. Радиационная рекомбинация воздействует на заселенность уровней в зависимости от потенциала ионизации элемента: заселенность основного состояния атома будет расти с ростом заселенности основного состояния иона. Другими словами, для элементов с более низким ионизационным потенциалом перезаселение низколежащих уровней будет проявляться в большей степени.

Заметим, что большинство важных в практическом отношении характеристик ДДП, о которых было сказано выше, изучали эмпирически без учета механизмов, лежащих в основе процессов в плазме. Их понимание может подсказать путь совершенствования исследуемого источника возбуждения спектров и улучшения его аналитических возможностей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А. Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
2. Черевко А. С., Юделевич И. Г., Попова В. П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазмотрона / Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. С. 426 – 434.
3. Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. С. 254 – 260.
4. Черевко А. С., Сысо А. И. Атомно-эмиссионное спектрофотическое определение микроэлементов в объектах окружающей среды с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном / Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. С. 828 – 836.
5. Заксас Н. П. Возможности двухструйного дугового плазмотрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа высокочистых веществ и биологических проб / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 34 – 38.
6. Черевко А. С., Сысо А. И., Полякова Г. Е. Одновременное атомно-эмиссионное спектрографическое определение с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном макро- и микроэлементов в золе растительных материалов / АгроХимия. 2000. № 10. С. 75 – 82.
7. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
8. Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S., et al. A two-jet plasma for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta. 1984. Vol. 39B. P. 777 – 785.
9. Жеенбаев Ж. Ж., Отторбаев Д. К., Чылымов А. О. Материалы XI Всесоюзной конференции «Генераторы низкотемпературной плазмы». — Новосибирск, 1989. С. 273 – 274.
10. Смирнова Е. В., Кузнецова А. И., Чумакова Н. Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. — Новосибирск: Наука, 1993. С. 186 – 190.
11. Черевко А. С., Полякова Г. Е. К вопросу о механизме возбуждения спектров в запыленной твердым аэрозолем плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазмотрона / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. С. 1262 – 1266.
12. Zaksas N. P., Gerasimov V. A. Consideration on excitation mechanism in high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179.
13. Ralchenko Yu., Kramida A. E., Reader J. and NIST ASD Team (2011) NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), URL: <http://physics.nist.gov/asd> (2012, April 25).
14. Walker Z., Blades M. W. Measurement of excited state level population for atomic and ionized iron in the inductively coupled plasma / Spectrochim. Acta. 1986. Vol. 41B. P. 761 – 775.
15. Park C. / Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1979. Vol. 22. P. 113.
16. Lovett R. J. A rate model of inductively coupled argon plasma analyte spectra / Spectrochim. Acta. 1982. Vol. 37B. P. 969 – 985.