

МАЛОДЕСТРУКТИВНЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРЕДМЕТОВ ИСКУССТВА МЕТОДОМ ДВУХИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.С. Воропай, Ф.А. Ермалицкий, К.Ф. Ермалицкая
Белорусский государственный университет
пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь, тел. (017)-209-53-4,
e-mail: voropay@bsu.by, f.ermalitski@gmail.com, ermalitskaia@gmail.com

В работе рассмотрены возможности двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии для малодеструктивного анализа предметов искусства из многокомпонентных сплавов. Разработаны методики определения концентрации элементов в латунных и мельхиоровых объектах.

Введение

При количественном анализе предметов искусства к источнику испарения вещества и возбуждения спектров предъявляется целый ряд требований. Во-первых, деструкция образца должна быть минимальной, во-вторых, используемый метод должен позволять одновременно определять концентрацию всех компонентов с чувствительностью до сотых долей процента; в-третьих, из анализа следует исключить предварительную химическую и механическую подготовку поверхности.

Целью работы было сравнение возможностей электрической дуги, высоковольтной конденсированной искры, одиночных и сдвоенных лазерных импульсов для малодеструктивного анализа предметов искусства.

Эксперимент

При сравнении различных источников возбуждения спектров для прямого количественного анализа многокомпонентных образцов использовались стандартные генераторы искры и дуги, параметры которых соответствуют наиболее распространенным атомно-эмиссионным спектрометрам. Так, ток дуги в экспериментах варьировался от 4 до 10 А, напряжение пробоя искры $10 \cdot 10^3$ В, частота искрового разряда составляла 10, 100, 200, 300 и 400 Гц, длительность в обоих случаях составляла $50 \cdot 10^{-3}$ с.

Исследование лазерного испарения вещества и возбуждения спектров атомов проводилось на двухимпульсном лазерном атомно-эмиссионном спектрометре LSS-1, производства совместного белорусско-японского предприятия LOTIS TII (г. Минск, Беларусь). В качестве источника использовалось излучение двухимпульсного Nd:YAG-лазера с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны – 1064 нм, частота следования импульсов – 10 Гц, длительность на полувысоте – 15 нс, энергия $E_{\text{имп}}$ – $10 \div 100$ мДж, временной интервал между сдвоенными Δt – $0 \div 100$ мкс (шаг – 1 мкс). При фиксированных значениях энергии накачки и Δt энергия обоих импульсов одинакова. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что можно рассматривать как одиночный импульс, мощность которого равна суммарной мощности сдвоенных [1]. Все эксперименты проводились в воздухе при нор-

мальном атмосферном давлении; в процессе лазерного воздействия образец оставался неподвижен. Для контроля деструкции поверхности образцов использовался микроинтерферометр Линника МИИ-4.

Результаты и их обсуждение

Фотографии образца, диаметром 3 см, а также снимки его поверхности после воздействия электрической искры, дуги и лазерных импульсов с увеличением в 300 раз, полученные с помощью микроинтерферометра Линника, приведены на рис. 1. Как видно, максимальное повреждение поверхности наблюдается при воздействии электрической дуги, минимальное – при высоковольтной конденсированной искре.



Рис. 1. Фотографии образца, диаметром 3 см, а также снимки его поверхности после воздействия электрической искры, дуги и лазерных импульсов с увеличением в 300 раз, полученные с помощью микроинтерферометра Линника

Проведенные спектральные измерения показали, что при возбуждении спектров искровым разрядом интенсивность линий легирующих компонентов сплавов, содержание которых не превышает десятые-сотые доли процента, находится на уровне фона. Таким образом, искра не может

применяться для количественного анализа объектов из многокомпонентных сплавов. Два других рассмотренных источника возбуждения спектра обеспечивают высокий уровень аналитического сигнала для всех исследуемых элементов, однако деструкция поверхности лазерными импульсами существенно ниже, чем при использовании электрической дуги. Так, измерения с помощью микроинтерферометра показали, что глубина кратера после воздействия лазерного излучения составляет 50-100 мкм, глубина – 3-5 мкм, в зависимости от параметров импульсов и теплофизических свойств образца. Повреждения же поверхности дугой достигают нескольких мм, кроме того, при использовании электрических разрядов невозможно точно зафиксировать место воздействия.

Переход от одноимпульсного к двухимпульсному лазерному возбуждению при постоянной суммарной мощности излучения приводит к увеличению глубины кратера на поверхности в 1,5-2 раза, его диаметр при этом остается неизменным и определяется лишь энергией излучения [2]. Таким образом, одиночные лазерные импульсы обеспечивают меньшую деструкцию образца при анализе, однако использование сдвоенных лазерных импульсов приводит к существенному (от 2 до 10 раз) росту интенсивности спектральных линий всех компонентов [3]. Это в свою очередь означает увеличение чувствительности метода и снижение погрешности определения концентрации элементов. Фрагмент спектра оловянистой бронзы, зарегистрированный при возбуждении спектра одиночными и сдвоенными лазерными импульсами, приведен на рис. 2.

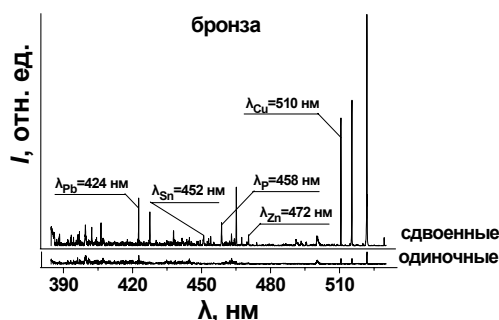


Рис. 2. Фрагмент спектра оловянистой бронзы, зарегистрированный при одноимпульсном и двухимпульсном лазерном возбуждении

Исследовались объекты искусства из сплавов цветных металлов: кувшин золотистого цвета и

фигура петуха серо-серебристого цвета. На первом этапе был проведен полуквантитативный анализ данных объектов, который показал, что кувшин изготовлен из латуни с добавлением свинца, алюминия и никеля; петух из мельхиора (сплав меди, никеля и марганца). При создании методик количественного анализа было обнаружено, что из-за эффекта самопоглощения в эрозийной плазме, градуировочные графики для меди, построенные в стандартных координатах зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации этого элемента в сплаве, нелинейны [4]. Таким образом, для определения содержания Cu необходимо использовать относительные координаты [5]:

$$\frac{I_{Cu}}{I_{Zn(Ni)}} = k_1 + \frac{C_{Cu}}{C_{Zn(Ni)}} + k_2,$$

где I_{Cu} , $I_{Zn(Ni)}$ – интенсивности аналитических спектральных линий меди, цинка (никеля), C_{Cu} и $C_{Zn(Ni)}$ – концентрации данных элементов в латуни (мельхиоре). При проведении количественного анализа было определено содержание элементов в латунном кувшине ($C_{Cu}=59,13\%$, $C_{Zn}=36,27\%$, $C_{Pb}=3,45\%$, $C_{Al}=0,78\%$, $C_{Ni}=0,37\%$) и мельхиоровой фигурке петуха ($C_{Cu}=71,04\%$, $C_{Ni}=28,13\%$, $C_{Mn}=0,83\%$).

Выводы

Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия является преимущественным методом прямого количественного анализа объектов искусства из многокомпонентных сплавов, поскольку обеспечивает минимальную деструкцию поверхности при анализе по сравнению со стандартными методами и позволяет определять одновременно концентрацию всех компонентов.

Список литературы

1. Воропай, Е.С. и др. // Вестн. Бел. Гос. ун-та, Сер. 1. – 2009. – 1. – С. 14.
2. Ермалицкая, К.Ф. Молодежь в науке – 2009. Прил. к журн. Вести НАН Беларуси, в 5 ч. – 2010. – 5: Сер. физ.-тех. наук. – С. 132.
3. Ермалицкая, К.Ф. Молодежь в науке – 2009. Прил. к журн. Вести НАН Беларуси, в 5 ч. – 2010. – 5: сер. физ.-мат. наук. – С. 19.
4. Ермалицкая, К.Ф. // Вестн. Бел. Гос. ун-та, Сер. 1. – 2009. – 2. – С. 31.
5. Ермалицкая К.Ф., Зажогин А.П., Воропай Е.С. // Проблемы инженерно-педагогического образования в Республике Беларусь: Материалы III-й междунар. научно-практ. конф. – Мн, 2009. – С. 312.

LITTLE DESTRUCTIVE QUANTITATIVE ANALYSIS OF WORKS OF ART USING DOUBLE PULSE LASER-INDUCED SPECTROSCOPY

E.S. Voropay, F.A. Ermalitski, K.F. Ermalitskaia

Belarusian State University, 220030, Minsk, Nezavisimosti ave., 4; tel. (017)-209-53-48,
e-mail: voropay@bsu.by, f.ermalitski@gmail.com, ermalitskaia@gmail.com

The possibilities of double pulse laser-induced spectroscopy for little destructive analysis of works of art from multicomponental alloys are considered in this work. The methods for determination the elements concentration in brass and German silver samples are developed.