

УДК 533.9; 621.793.6

*Е.С. ВОРОПАЙ, К.Ф. ЕРМАЛИЦКАЯ, А.П. ЗАЖОГИН, М.П. ПАТАПОВИЧ, А.Р. ФАДАИЯН (ИРАН)*

## **АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ МНОГОКАНАЛЬНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ: НАУЧНОЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

In the paper consideration is given to the problems associated with the use of atomic-emission spectrometry, double-pulse laser spark spectrometry including, for assay purposes. The possibility to increase the line intensity for the elements in the surface plasma spectra is demonstrated for atoms and ions at the pulse-to-pulse time intervals on the order of 5÷15  $\mu\text{s}$ . The feasibility to attain the detection levels about  $10^{-10}$  % for such elements as Ca, Mg, Na, and K is illustrated with the use of fresh tangerine leaves as an example. The means are provided for the layer-by-layer, each layer being approximately 0,01  $\mu\text{m}$ , determination of a composition for the thermodiffusion-formed brass coating (1÷2  $\mu\text{m}$  thick) of a steel wire.

Определение состава вещества и контроль его чистоты являются одними из важнейших элементов производства в различных отраслях промышленности и науки. Традиционно эти задачи решались в основном методами химического анализа. Современная наука и техника для определения состава вещества широко использует разнообразные физические методы, среди которых большое распрост-

ранение получили спектральные, введенные в практику аналитической химии в 1860 г. немецкими учеными Бунзенем и Киргофером. Эти ученые впервые установили, что каждому химическому элементу соответствует вполне конкретный, присущий только ему спектр, по интенсивности которого можно судить о количестве рассматриваемого элемента. Так, с 1860 по 1932 г. использование методов спектрального анализа позволило открыть 25 элементов Периодической системы элементов Менделеева [1].

Наиболее перспективными при количественном анализе различных веществ являются современные инструментальные физико-химические методы, в том числе колориметрические, спектрофотометрические, полярографические, нейтронно-активационные, спектроскопические и др. Каждый из этих методов характеризуется набором параметров: чувствительностью, точностью, продолжительностью, селективностью анализа, стоимостью используемого оборудования и его доступностью, количеством одновременно определяемых элементов, возможностью широкого использования [2].

Сравнение различных методов анализа по одному из этих параметров – пределу обнаружения – показывает, что спектроскопические методы для большинства элементов обеспечивают лучшую чувствительность по сравнению с колориметрическими и полярографическими и несколько уступают нейтронно-активационному методу при использовании большого потока нейтронов на анализируемую пробу только для нескольких металлов (алюминий, марганец, медь, мышьяк, олово). В целом же с учетом всех перечисленных характеристик спектроскопические методы превосходят остальные при анализе различных веществ.

Следует отметить, что спектрофотометрические и колориметрические методы обычно не позволяют проводить анализ более одного элемента в пробе: состав проб часто сильно сказывается на результатах определения, в связи с чем приходится отделять другие элементы, маскировать их и т. д., что существенно усложняет ход анализа и снижает его экспрессность. Полярографический метод значительно уступает спектрографическим по числу определений с необходимой точностью и чувствительностью различных элементов. Нейтронно-активационный метод практически не применим в рядовых аналитических лабораториях, так как требует сложного и далеко не безопасного оборудования.

Спектроскопические методы анализа – эмиссионный с использованием электрической дуги или индуктивно-связанной плазмы, пламенная фотометрия, атомный абсорбционный анализ и атомно-флуоресцентный – универсальны, что связано с фундаментальными свойствами элементов – их спектральных характеристик [3]. Преимущество метода эмиссионной спектроскопии с применением электрической дуги заключается в возможности прямого анализа жидких и твердых проб большинства неорганических веществ и металлов без предварительной химической и механической пробоподготовки.

Спектральный анализ широко используется в науке и технике, и сейчас вряд ли можно найти область естествознания, в которой он не находил бы применения. Именно методы спектрального анализа наиболее полно удовлетворяют возрастающим требованиям современного производства. Экспрессность, низкие пределы обнаружения, возможность определения многих элементов в малых пробах – все это быстро превратило различные типы атомно-эмиссионного анализа в эффективные методы для аналитических лабораторий.

В настоящее время более 80 % экспресс-анализов в мире производится с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС). Этот метод является основным при входном и выходном контроле сырья и продукции в таких отраслях, как черная и цветная металлургия; горнодобывающая, обогатительная и перерабатывающая промышленность; производство особо чистых материалов; экологический контроль в пищевой промышленности; переработка отходов ядерной энергетики. Первые значимые работы по спектральному анализу и физике плазмы в Беларуси были выполнены в БГУ: исследования природы электрической дуги, плазмы взрывающихся проводников (И.Г. Некрашевич, А.А. Лабуда), конденсированного разряда в капиллярах (Г.В. Овечкин). Практически с первых дней существования Института физики АН БССР в нем начали изучаться дуговые и искровые источники плазмы для эмиссионного спектрального анализа (В.С. Бураков, Л.И. Кисилевский, А.А. Янковский) [4]. Представителями созданной в то время научной школы в настоящее время интенсивно проводятся исследования с использованием лазерных источников плазмы (В.С. Бураков, С.Н. Райков и др.) [5, 6].

Важнейшей составляющей оборудования для реализации атомно-эмиссионного спектрального анализа является генератор плазмы (источник возбуждения спектра). В настоящее время в странах СНГ эксплуатируется несколько тысяч генераторов плазмы различного типа.

Практически с самого момента появления лазеров они оказались в центре внимания аналитиков как источник высокоэнергетического излучения, при воздействии которого на вещество возможно локальное испарение пробы и образование светящейся плазмы. Лазерное излучение можно сфокусировать в любой точке жидкой, газообразной или твердой пробы. Сканирование точки фокусировки излучения по поверхности или объему мишени позволяет получать информацию о пространственном распределении химических элементов в пробе. Первые работы по определению элементного состава твердых тел появились в 1970-х гг., и с этого времени метод лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) широко используется для проведения элементарного анализа веществ. Однако, несмотря на широко ведущиеся разработки лазерных методов анализа, существует значительный разрыв между потребностями в таких методах и существующими реализациями в них и использованием таких методов в повседневной практике [7].

К достоинствам лазерного испарения и возбуждения спектров вещества можно отнести высокую локальность отбора пробы, малые – до  $10^{-8}$  г – количества вещества, испаряемого за один импульс, слабую зависимость процесса испарения от физико-химических свойств, возможность осуществлять анализ без какой-либо специальной химической или механической обработки образцов, применимость метода к широкому классу веществ.

Многочисленные попытки использования лазерного излучения для спектральных исследований показали, что без дополнительных источников возбуждения не удастся получить хорошие спектрально-аналитические характеристики, не уступающие наиболее чувствительным современным методам анализа веществ. Относительный предел обнаружения для прямого лазерного спектрального анализа находится на уровне  $10^{-2}$  % [7].

Повысить чувствительность лазерного спектрального анализа удастся с помощью дополнительных источников возбуждения, например искрового разряда, ВЧ-генератора, пламени, второго импульса лазера. Поэтому практически в большинстве установок, производимых разными фирмами, используется только стадия испарения вещества (лазерная абляция), а затем уже испарившееся вещество исследуется методами индуктивно связанной плазмы (ИСП) или масс-спектрометрии (МС). Однако этот прием значительно усложняет проведение анализа, служит источником дополнительных ошибок, причем становится невозможной реализация некоторых уникальных свойств лазерного нагрева вещества. Все это заставляет обратиться к прямому лазерному спектральному анализу, причем наибольшие возможности обеспечиваются использованием двухимпульсного возбуждения, при котором наблюдается резкое увеличение интенсивности свечения линий элементов [7].

Усиление интенсивности свечения линий элементов в спектрах, достигаемое с помощью двух лазерных импульсов, даст возможность реализоваться методу лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (ЛАЭС) как средству быстрого дистанционного многокомпонентного прямого анализа. К сожалению, до сих пор имеется лишь общее представление о причинах значительного увеличения относительной интенсивности спектральных линий элементов [8]. Понимание факторов, влияющих на усиление при двухимпульсном возбуждении, будет способствовать оптимизации методики ЛАЭС.

Реальные и потенциальные возможности указанного метода анализа рассмотрим на ряде примеров.

Для проведения исследований использовался лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1. В состав спектрометра в качестве источника возбуждения плазмы входит двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 100 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 100 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки составляет примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на переднюю поверхность двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входные щели двух спектрометров типа SDH-1. Регистрировался спектр с помощью ПЗС-линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей).

Динамика развития абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов с плотностью мощности  $q$  в интервале  $2,10^9 \div 8,10^9$  Вт/см<sup>2</sup> на образцы и при временном интервале между импульса-

ми от 0 до 100 мкс. Зависимость энергии импульсов излучения от энергии накачки и задержки их от начала импульса накачки приведены в табл. 1. Коэффициент использования лазерного излучения оптической системой равен 0,6.

Таблица 1

Зависимость энергии импульсов излучения (в мДж) от энергии накачки и задержки

Задержка, мкс	Энергия накачки, Дж							
	10	11	12	13	14	15	16	17
100	17	28,5	39,5	50	60,5	71,5	84	95,5
110	22	32,5	44,5	57,5	69	80,5	93	104
120	26,5	38	51	64	75	86	97,5	110
130	30	42	54,5	66,5	78,5	89	100	111
140	32	44	56,5	68	79,5	90	102	111
150	34	45,5	59	71	81,5	92	102	110
160	34,5	46,5	57,5	68	78	88,5	99	109
170	33	45,5	57	67,5	77,5	87,5	92	106

### Эффект усиления интенсивности линий при использовании сдвоенных лазерных импульсов

Для более детального анализа эффекта действия второго импульса на процессы в приповерхностной плазме изучена динамика свечения атомных и ионных линий алюминия при различных временных интервалах между лазерными импульсами [9, 10]. В качестве типичного примера на рис. 1 приведены зависимости интенсивности атомных и ионных линий Al от величины временного интервала между импульсами. Задержка первого импульса постоянна и равна 130 мкс, и при энергии импульсов накачки 15 Дж энергия импульсов излучения равна 55 мДж. Размер пятна повреждения 180 мкм. Как видно из рис. 1, интенсивность линий в спектре  $I$  при увеличении задержки возрастает примерно на порядок и больше, особенно для слабых. Величина  $I$  двухзарядных ионов Al III достигает максимума при временных интервалах между сдвоенными импульсами порядка 10÷15 мкс, в то время как для однозарядных – в интервале 510 мкс.

### Применение метода для экспресс-анализа биологических объектов

Всезрастающее техногенное загрязнение окружающей среды требует разработки быстрых и надежных методов анализа, которые обеспечивали бы контроль элементного состава продуктов и могли бы обеспечить защиту от проникновения токсичных элементов в организм человека. Известно, что экспрессность анализа в большинстве случаев определяется продолжительностью стадий перевода исследуемой пробы в состояние, пригодное для получения необходимой аналитической формы и измерения соответствующего аналитического сигнала. Существенно, что стадия пробоподготовки чаще всего дает наибольшую погрешность определения, что иногда сопряжено с потерями компонентов, изменением их химических форм. Пробоподготовительная стадия, как правило, лимитирует продолжительность анализа и его метрологические характеристики [12, 13]. Поэтому трудоемкие классические методы химической деструкции и минерализации анализируемых проб целесообразно заменять более производительными прямыми лазерными методами, совмещающими в себе процессы как пробоподготовки, так и анализа минерального состава проб.

Для разработки перспективных методов экспресс-анализа содержания металлов проведены экспериментальные исследования свежих растительных образцов – листьев мандарина [14, 15], которые растут несколько лет, что приводит к накоплению отдельных элементов.

Определение оптимальных режимов абляции различающихся по структуре свежих растительных образцов затруднено сложным характером взаимодействия излучения лазера с пробой. При использовании двухимпульсного лазера процессы пробоподготовки и анализа объединены в едином цикле. Поглощение сфокусированного излучения образцом дозированной энергии первого импульса сопро-

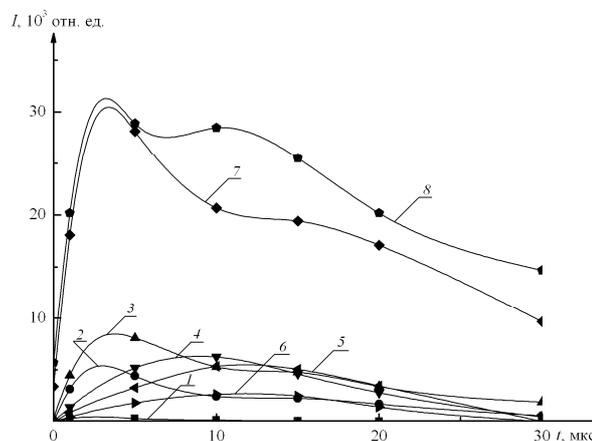


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий алюминия от временного интервала между импульсами: 1 – Al II (281,5), 2 – Al I (308,2), 3 – Al I (309,3), 4 – Al II (358,6), 5 – Al III (360,1), 6 – Al III (361,2), 7 – Al I (394,3), 8 – Al I (396,1) [11]

вождается локальным нагревом поверхности до температуры деструкции и частичного разрушения органической основы. Приход с задержкой второго импульса из серии сопровождается продвижением фронта деструкции в глубь образца со скоростью, зависящей от плотности облучения и потерь энергии, а также от расширения зоны поражения за счет релаксационных процессов внутри образца и поглощения излучения газообразными продуктами деструкции в канале пробоя и возбуждения газообразных продуктов.

Как видно из рис. 2 а, наиболее сильными линиями в спектрах образцов листьев являются ионные линии Ca II ( $\lambda = 393,367$  нм,  $\lambda = 396,847$  нм), в других спектральных диапазонах проявляются линии Mg, Na и K.

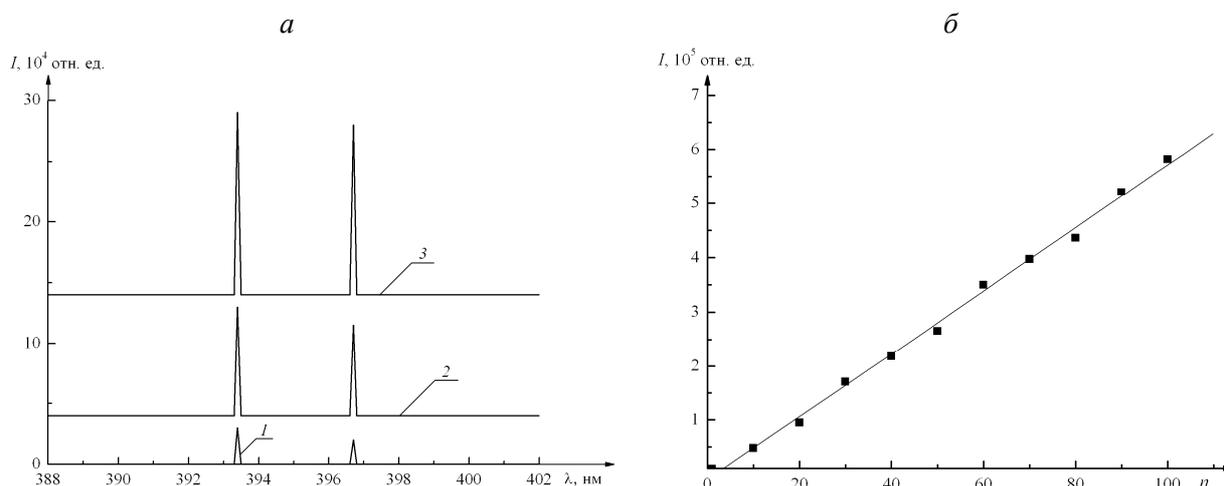


Рис. 2. Спектры образцов листьев мандарина: а – временной интервал между двоянными импульсами (мкс): 1 – 0 мкс, 2 – 10 мкс, 3 – 100 мкс; б – зависимость интенсивности линии Ca II ( $\lambda = 393,367$  нм) от числа пробитых точек

Следует отметить, что общее количество определяемого элемента мало [10]. Так, при диаметре отверстия порядка 100 мкм общее количество выброшенных в парогазовое облако элементов Ca, Mg, Na и K будет равно примерно  $10^{-10}$  г. Для повышения чувствительности определения на 2–3 порядка можно увеличить количество накоплений по площади образца в соответствующее число раз. На рис. 2 б в качестве примера приведен график зависимости интенсивности спектральной линии Ca II ( $\lambda = 393,367$  нм) от числа пробитых точек  $n$  на поверхности листа.

#### Применения метода для контроля состава тонкопленочных покрытий

Еще одной очень важной областью применения ЛИС является послойный анализ покрытий, пленок и т. д.

Следует отметить, что в последние годы разрабатываются новые методы послойного анализа, которые позволяют более полно судить о свойствах и составах различных покрытий. Среди многочисленных процессов нанесения защитных покрытий на стальные и чугунные изделия цинкование занимает одно из ведущих мест. Вместе с тем широкое распространение цинкования привело к тому, что часто различные виды цинковых защитных покрытий воспринимаются потребителями как единое покрытие с основными свойствами, характерными для чистого цинка. Это же относится и к другим покрытиям. В связи с этим практический интерес представляют возможности метода лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрального анализа для оценки содержания элементов и состава слоев в покрытиях. Полученные результаты, в свою очередь, позволяют выявить обоснованные данные для проведения наиболее рациональных режимов формирования требуемых физико-химических характеристик покрытий. Определение оптимального режима абляции затруднено сложным характером взаимодействия излучения лазера с пробой и осуществляется индивидуально для каждого типа анализируемого образца. Такие исследования проведены в настоящей работе, а также выполнено сравнение с результатами традиционно используемых методик послойного анализа [16, 17].

Экспериментально были найдены оптимальные параметры послойного анализа латунного покрытия латунированной проволоки методом лазерной искровой спектроскопии с помощью спектрометра LSS-1:

- расфокусировка луча лазера на поверхности проволоки – +4 мм;
- временной интервал между двоянными лазерными импульсами – 10 мкс;

- энергия накачки лазера – 14 Дж;
- энергия импульса – 69 мДж.

Толщина латунного покрытия определялась по падению относительной интенсивности спектральной линии меди  $\lambda=324,754$  нм до уровня фона.

Послойный анализ покрытия с указанными параметрами позволяет получить постоянную толщину слоя, снимаемого каждой парой лазерных импульсов, – 0,012 мкм при общем числе слоев – от 110 до 150 (в зависимости от диаметра проволоки и толщины латунного покрытия). Результаты такого анализа приведены на рис. 3.

Анализируя полученную зависимость, можно сделать вывод, что латунное термодиффузионное покрытие не является однородным и в нем можно выделить три различных слоя:

1) верхний толщиной 0,06 мкм – двухкомпонентная латунь (сплав меди и цинка);

2) средний толщиной 0,66 мкм – трехкомпонентный сплав меди, цинка и железа, причем содержание цинка убывает с глубиной по экспоненциальному закону;

3) нижний толщиной 1,08 мкм – преимущественно двухкомпонентный комплекс, состоящий из меди и железа.

Наблюдаемая неоднородность термодиффузионного латунного покрытия может быть объяснена эффектами Киркендалла и Френкеля. При изотермической диффузии в отсутствие внешних сил нарушается механическое равновесие и появляется конвективный поток, одинаковый для всех компонентов. Так как коэффициенты диффузии  $D$  частиц Zn и Cu сильно различаются между собой ( $D_{Zn} \gg D_{Cu}$ ), то фронт реакции движется в сторону меди (эффект Киркендалла), а в частицах образуются поры за счет слияния вакансий (эффект Френкеля). Образовавшиеся в латуни поры занимают атомы железа, в результате чего латунное покрытие становится трехкомпонентным.

Для сравнения предлагаемого метода с методом атомно-абсорбционного анализа растворов в табл. 2 в качестве примера приведены результаты количественного анализа латунного покрытия латунированной стальной проволоки методом атомно-абсорбционного анализа (ААС) и ЛИС. Для ААС латунное покрытие превращали в раствор в течение нескольких часов с помощью селективного растворителя только для Cu и Zn.

Таблица 2

Результаты количественного анализа латунного термодиффузионного покрытия стальной проволоки диаметром  $d=2,37$  мм методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и ЛИС

Слой	Метод		ААС		ЛИС		
	Толщина слоя ААС, мкм	Число слоев ЛИС в слоях ААС	С, %		Cu	Zn	Fe
			Cu	Zn			
1	0,147	12	51,3	48,7	52,3	18,5	29,2
2	0,199	17	55,5	44,5	47,3	7,2	45,5
3	0,235	20	59,6	40,4	40,7	2,0	57,3
4	0,294	25	61,8	38,2	36,7	0,6	62,8
5	0,313	26	63,2	36,8	32,8	0,2	66,9
6	0,295	25	61,5	38,5	25,9	0,1	74,0
7	0,328	27	66,7	33,3	21,2	0,1	78,7
8	0,303	25	69,9	30,1	19,4	0,1	80,5
9	0,262	22	77,6	22,4	19,9	0,1	80,1
10	0,139	12	84,3	15,7	19,3	0,0	80,7
Итого	2,515	211	65,1	34,9	31,6	2,9	65,6

Эффект усиления интенсивности спектральных линий элементов при двухимпульсной ЛАЭС позволяет использовать этот метод в качестве средства быстрого дистанционного многокомпонентного прямого анализа. К сожалению, до сих пор существует лишь общее представление о причинах усиления. Более детальное исследование будет способствовать дальнейшему увеличению относительной интенсивности спектральных линий элементов анализируемых веществ, росту отношения сиг-

нал/шум и пределов обнаружения. Лучшее понимание принципов работы источников двухимпульсного усиления поможет определить среду и методы спектрального анализа, при которых возможна усиленная эмиссия и расширение пределов обнаружения. Аналитические достоинства двухимпульсной ЛАЭС позволяет широко использовать описанный метод особенно в «экзотических» случаях.

1. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., 1965.
2. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М., 1991.
3. Кузяков Ю. Я., Семененко К. А., Зоров Н. Б. Методы спектрального анализа. М., 1990.
4. Бураков В. С., Янковский А. А. Практическое руководство по спектральному анализу. Мн., 1960.
5. Бураков В. С., Райков С. Н., Шиманович В. Д. Физика плазмы и плазменные технологии в Беларуси. Мн., 2001.
6. Бураков В. С., Боханов А. Ф., Неделько М. И., Тарасенко Н. В. // Квант. электроника. 2003. Т. 33. № 12. С. 1065.
7. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск, 1990.
8. Scaffidi Jon, Angel S. Michael, Cremers D. A. // Analytical Chemistry. 2006. № 1. P. 25.
9. Зажогин А. П., Фадаиян А. Р. // Материалы VII Междунар. науч. конф. «Лазерная физика и оптические технологии», Минск, 17–19 июня 2008 г. Мн., 2008. С. 85.
10. Зажогин А. П., Фадаиян А. Р. // Тез. 7-й Междунар. науч.-техн. конф. «Квантовая электроника 2008», Минск, 12–15 окт. 2008 г. Мн., 2008.
11. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М., Шрейдер Е. Я. Таблицы спектральных линий. М., 1962.
12. Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М., 1979.
13. Методы анализа пищевых, сельскохозяйственных продуктов и медицинских препаратов / Под ред. В. Гортвица. М., 1974.
14. Зажогин А. П., Патапович М. П., Булойчик Ж. И. // Материалы VII Междунар. науч. конф. «Лазерная физика и оптические технологии». С. 93.
15. Зажогин А. П., Булойчик Ж. И., Патапович М. П., Фадаиян А. Р. // Тез. 7-й Междунар. науч.-техн. конф. «Квантовая электроника».
16. Воропай Е. С., Ермалицкая К. Ф., Зажогин А. П. и др. // Тр. VII Междунар. науч. конф. «Лазерная физика и оптические технологии». С. 109.
17. Воропай Е. С., Ермалицкая К. Ф., Зажогин А. П. и др. // Тез. 7-й Междунар. науч.-техн. конф. «Квантовая электроника». С. 108.

Поступила в редакцию 20.10.08.

**Евгений Семенович Воропай** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

**Ксения Федоровна Ермалицкая** – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – Е. С. Воропай.

**Анатолий Павлович Зажогин** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

**Мария Петровна Патапович** – преподаватель кафедры математики и физики Высшего государственного колледжа связи.

**Ахмад Реза Фадаиян** – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – А. П. Зажогин.