

Патапович М.П., Фадаиян А.Р., Зажогин А.П., Булойчик Ж.И.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЖИДКИХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИСКРОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ СО СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

*Белорусский государственный университет,  
г. Минск, Республика Беларусь*

With the use of the spark laser spectrometry method, the relationship between the emission line intensity and concentration of elements in liquid samples has been studied by subjecting the surface of a porous body to the effect of double laser pulses. The methods for quantitative evaluation of the concentrations of Cu, Zn, and Pb have been developed.

Экспрессный контроль различных объектов очень важная задача современной аналитической химии, особенно в ее приложениях для охраны окружающей среды, анализа удаленных объектов, биологии, электронной промышленности и т.д. Однако, несмотря на широко ведущиеся разработки лазерных методов анализа, существует значительный разрыв между потребностями в таких методах и существующими реализациями их для повседневной практики. Одним из факторов, существенно сдерживающих широкое применение метода, является трудность, а часто и просто отсутствие, твердых образцов сравнения.

Спектральный анализ веществ, находящихся в жидком состоянии, уже давно используется для решения большого числа практически важных задач. За последние десятилетия такой метод анализа получил существенное развитие. Были разработаны новые способы введения вещества в пламя источника света, усовершенствована техника эксперимента. При этом все чаще практикуется перевод твердой пробы в раствор с последующим спектральным анализом образцов в жидком состоянии.

Спектральный анализ жидких проб обладает рядом преимуществ. При анализе растворов легко получить чрезвычайно однородную по составу пробу, как бы мала она не была, тогда, как усреднение состава твердых образцов часто оказывается довольно сложной задачей и может существенно ограничивать точность анализа. Упрощается техника эксперимента, в частности, составление эталонных смесей. Возможность разбавить раствор или упарить его до требуемого объема также облегчает проведение анализа и способствует повышению его относительной чувствительности и точности [1].

Одним из основных факторов, ограничивающих широкое использование метода лазерной искровой спектроскопии для прямого анализа жидкостей яв-

ляется невысокая чувствительность, что делает затруднительным его использование на уровнях концентраций, близких к предельно допустимым. Проблемы нестабильности плазмы разряда в случае лазерного пробоя жидкостей стоит более остро, чем для дугового и искрового разряда, так как к факторам, обуславливающим собственную нестабильность плазмы, добавляется случайный, характер развития механизма лазерного пробоя. Все это должно сказываться на характеристиках градуировочных графиков.

Многообразие применяющихся методов анализа жидкостей может быть сведено в три основные группы:

- 1) непосредственное введение значительного количества жидкости в пламя источника света;
- 2) непрерывная подача вещества в зону разряда в виде тонкой пленки на движущемся электроде;
- 3) возбуждение спектра сухого остатка раствора на электроде.

Третья группа методов анализа растворов – возбуждение спектра сухого остатка раствора, выпаренного на поверхности электрода, обладает всеми достоинствами предыдущих методов и имеет значительно меньше недостатков. Этот метод дает очень высокую абсолютную чувствительность определений (по многим элементам  $10^{-5}$  –  $10^{-7}\%$ ). Высокая чувствительность, воспроизводимость, значительно меньшая трудоемкость подготовки проб позволила нам остановиться на выборе именно этого метода анализа. Для ускорения процесса сушки объем раствора проб был выбран таким, чтобы процесс сушки был недолгим и не требовал высокой температуры. Экспериментально было установлено, что 25 мкл раствора обеспечивает требуемую чувствительность и хорошую воспроизводимость результатов анализа.

Перспективным направлением для улучшения характеристик лазерного искрового спектрального анализа жидкостей является, как указывалось выше, применение сухих остатков и возбуждении их двухимпульсным лазерным излучением (сдвоенными лазерными импульсами).

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы 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 80 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 80 мДж на длине волн 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 примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на переднюю поверхность двух кварцевых волокон диаметром

200 мкм и направляясь на входную щель двух спектрометров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС- линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектров осуществлялась синхронно с приходом второго импульса. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей в атмосфере воздуха от энергии (20...80 мДж) и временного интервала между сдвоенными импульсами 10 мкс (см. табл.) [2]. Коэффициент использования лазерного излучения равен 0,6. Исследована динамика поступления вещества (меди, свинца и цинка) из образцов проб при воздействии 5 сдвоенных лазерных импульсов на точку.

Таблица – 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

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов сплавов и солей металлов нами выбраны беззольные фильтры нескольких типов: быстрофильтрующие фильтры (розовая лента) – диаметр пор 10 нм; средней проницаемости (белая лента) – диаметр пор 3 нм; плотные фильтры (синяя лента) – диаметр пор 1...2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 10x10 мм<sup>2</sup> наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносилось по 25 мкл растворов солей исследуемых элементов.

Результаты ряда исследований для самого плотного фильтра и энергии накачки 14 Дж (энергия импульса излучения 40 мДж) и задержке первого импульса 110 мкс приведены на рис. 1. Воздействие на образец второго импульса с задержкой в интервале 10 мкс, приводит к существенному увеличению поступления вещества в плазму и соответственному росту интенсивности линий.

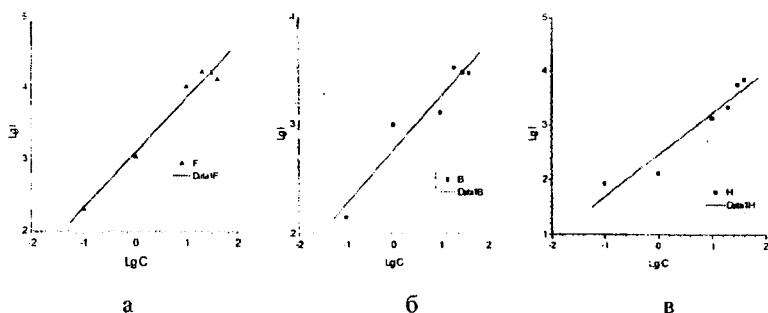


Рисунок 1 – Градуировочные графики для определения концентрации: а-свинца ( $\lambda$  405,782нм), б-меди ( $\lambda$  327,396нм) и в - цинка ( $\lambda$  334,502нм) [2]

Как видно из данных, приведенных на рис 1, наблюдается хорошие линейные зависимости между интенсивностью и концентрацией для всех элементов для задержек 110...120 мкс. Коэффициенты корреляции  $r$  равны: для Pb – 0,98; Cu – 0,96; Zn – 0,96. Для повышения чувствительности определения на 2 – 3 порядка можно увеличить количество накоплений по площади образца в соответствующее число раз.

Полученные результаты на качественном уровне можно объяснить следующим образом. Вблизи поверхности образца с сухим остатком солей содержащих в качестве компонентов металлы, пробой эрозионного факела эрозионных металлических атомарных паров, нанокластеров происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения над значением, необходимым для образования факела [4].

В случае моноимпульсного облучения при изменении плотности фильтра (от размера пор 10 нм до 2 нм) количество центров поглощения (молекул солей) изменяется. При менее плотном фильтре количество таких центров относительно невелико. При увеличении плотности фильтра в область облучения попадает большее число микродефектов и порог пробоя воздуха у поверхности образца значительно понижается. Размерный эффект наблюдается во многих работах [5].

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, образовавшихся при воздействии первого импульса, вторым импульсом. Общая черта всех моделей, описывающих пробой в аэродисперсных средах – это нагрев и испарение аэрозольных частиц. Большинство из них рассматривают аэрозольные частицы как фактор, облегчающий пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц [5].

Исследование процессов поступления элементов с поверхности пористых тел показало, что природа подобных процессов связана как с отличием

физико-химических свойств элементов, так и взаимодействием лазерных импульсов на поверхности и в объеме пористого тела.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали возможность определения содержания элементов в жидкостях с хорошей чувствительностью. Определены параметры установки, обеспечивающие возможность получения максимальной интенсивности линий Pb, Cu и Zn.

Это может иметь значение не только для развития методов лазерной атомно-эмиссионной многоэлементной спектрометрии, но и для развития методов модифицирования поверхности пористых твердых тел, например оксидированного алюминия.

Работа выполнена при частичной поддержке БР ФФИ (грант Ф07-206).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карякин, А.В. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы / А.В. Карякин, И.Ф. Грибовская. – М.:, 1979.
2. Сухов, Л.Т. Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. Новосибирск. – 1990.
3. Зайдель, А.Н. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель [и др.]. –М.:, 1962.
4. Анисимов, С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук //УФН. – 2002. – Т.172, №3. – С.301-333.
5. Воробьев, В.С. Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями / В.С. Воробьев //УФН. – 1993. – Т.163, №12. – С.51-83.

УДК 621.762.4

Петюшик Е.Е., Дробыш А.А.

#### КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ

*Белорусский государственный технический университет, г. Минск,  
Республика Беларусь*

Questions of reception of a porous material on the basis of the quartz sand reinforced by a layer of a wire are considered. It is carried out research of laws of a curvature of coils of winding. Dependences of geometrical parameters of winding on pressure of repeated pressing are established.