

Ермалицкая К.Ф., Зажогин А.П., Воропай Е.С.

## АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЛАТУННЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИСКРОВОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

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

New method for atomic emission spectral analysis of copper alloys is suggested. In this work double laser pulses are used to excite spectra of atoms in metallic alloy. Using spectrometer LSS-1 with a presented methodic one could receive rather high relative intensities of spectral lines, comparing to other methods, without increasing intensities of air and surround gases. Provided method reduce mistake of quantitative analysis of copper alloys neglecting an influence of so-called third elements. The technique can be used rather in scientific and industry laboratories.

Аналитические методики, базирующиеся на регистрации эмиссии излучения возбужденных атомов, ионов или молекул образца используются достаточно долгое время. Исследуемый образец может быть в твердом, жидком или газообразном состоянии. Однако некоторые методы эмиссионной спектроскопии не могут непосредственно использовать первоначальный образец и тогда необходимо проводить предварительную обработку для последующего анализа. Несмотря на то, что сами измерения проводятся очень быстро, точно и с высокой чувствительностью, предварительная обработка образцов обычно очень медленный, громоздкий процесс, способный привести к появлению ошибок из-за загрязнений и потерь [1].

С появлением мощных лазеров и открытием эффекта лазерной искры в 1963 году широкое распространение получили методы спектрального анализа, основанные на возбуждении спектров мощными короткими импульсами лазеров. Использование излучения лазеров позволило получать более высокие интенсивности спектральных линий элементов. Однако по-прежнему, оставались нерешенными проблемы связанные со спектральным анализом многокомпонентных сплавов, такие как влияние матрицы, примесей и «третьих» элементов на относительную интенсивность линий основных компонентом [2]. В настоящее время для решения этих вопросов в лазерном спектральном анализе используются дополнительные источники возбуждения (искровой разряд, ВЧ-генератор и др.). Однако данные методы значительно усложняют технику проведения анализа и служат источником дополнительных ошибок, что заставляет обратиться к прямому лазерному спектральному атомному анализу. Одним из наиболее перспективных методов является двухимпульс-

ное лазерное возбуждение спектров образца, при котором первый импульс инициирует абляцию вещества с поверхности мишени и формирование плазмы, а второй импульс дополнительно возбуждает атомы вещества в плазме.

В данной работе для возбуждения спектров атомов использовались двоянные лазерные импульсы с микросекундным интервалом между ними. Физические основы данного метода таковы: первый лазерный импульс взаимодействует с поверхностью образца, в результате абляции образуется лазерная плазма, в которой присутствуют и частицы в конденсированном состоянии. Второй импульс взаимодействует как с поверхностью мишени, так и с плазмой, дополнительно возбуждая ее и испаряя капли и твердые частицы. В результате повышается регистрируемая относительная интенсивность спектральных линий элементов сплава без изменения уровня фона и относительной интенсивности свечения окружающего газа. Так как компоненты сплава имеют различные температуры плавления и кипения, а также потенциалы возбуждения, то, варьируя параметры лазерных импульсов, можно снизить погрешность количественного анализа, путем уменьшения влияния «третьих» элементов и примесей на относительную интенсивность спектральных линий основных компонентов [3].

При проведении исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника возбуждения плазмы используется двухимпульсный неодимовый лазер, который может работать с частотой повторения импульсов до  $f=10$  Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\tau \approx 15$  нс. Временной сдвиг между двоянными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Энергия накачки лазера  $E_n$  может изменяться в пределах от 10 до 16 Дж, энергия импульса  $E_{\text{имп}}$  от 10 до 100 мДж (таблица 1).

Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки составляет примерно  $d=50$  мкм. Свечение плазмы собиралось на входные щели двух спектрометров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС-линеек TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектра осуществлялся синхронно с приходом второго импульса. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Таблица 1 – Зависимость энергии импульсов излучения от энергии накачки и времени задержки между двоянными лазерными импульсами

Время задержки, мкс	Энергия накачки, Дж						
	10	11	12	13	14	15	16
	Средняя энергия импульса, мДж						
0	17	28,5	39,5	50	60,5	71,5	84
10	22	32,5	44,5	57,5	69	80,5	93
20	26,5	38	51	64	75	86	97,5
30	30	42	54,5	66,5	78,5	89	100

40	32	44	56,5	68	79,5	90	102
50	34	45,5	59	71	81,5	92	102
60	34,5	46,5	57,5	68	78	88,5	99

Объектом исследования являлись стандартные образцы многокомпонентных латунных сплавов М15 типа ЛС №150, №152, №157 и №160, содержание ряда элементов в которых приведено в таблице 2.

Основными компонентами латунных сплавов являются медь и цинк, поэтому при экспериментальном выборе оптимальных параметров для проведения количественного анализа оценивалась относительная интенсивность спектральных линий  $\text{Cu } \lambda=324,754 \text{ нм}$  и  $\text{Zn } \lambda=334,484 \text{ нм}$ . На рис.1 для примера приведена зависимость относительной интенсивности вышеупомянутых линий от числа импульсов в точку и временного интервала между двоянными лазерными импульсами для стандартного образца № 152.

В ходе проведения исследований было экспериментально определено, что при количественном анализе латунных сплавов для снижения погрешности необходимо использовать следующие параметры двоянных лазерных импульсов [4]:

- энергия накачки лазера – 14 Дж;
- временной интервал между двоянными лазерными импульсами  $\Delta t=10 \text{ мкс}$ ;
- энергия импульса – 69 мДж.

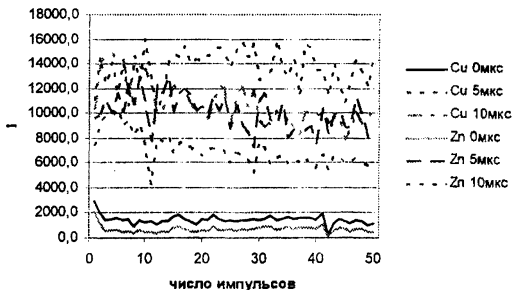


Рисунок 1 – Зависимость относительной интенсивности спектральных линий  $\text{Cu } \lambda=324,754 \text{ нм}$  и  $\text{Zn } \lambda=334,484 \text{ нм}$  от временного интервала между двоянными лазерными импульсами и числа импульсов в точку

Анализ изменения интенсивностей спектральных линий указывает на значительные скачки относительной интенсивности спектральных линий в течение первых десяти импульсов, что обусловлено наличием на поверхности микродефектов и загрязнений.

Таблица 2 – Среднее содержание элементов в стандартных образцах типа ЛС №150, 152, 157 и 160, %

№ образца \ Элемент	Pb	Al	Cu	Zn
150	0,429	0,198	58,74	37,8
152	1,07	0,387	60,81	36,3
157	2,90	0,291	63,63	30,5
160	2,45	0,118	73,90	22,3

Так как предварительная обработка образцов не производится, то при проведении анализа необходимо либо не учитывать суммарную интенсивность линий за первые 10 импульсов, либо проводить регистрацию спектров в течение не менее 50 импульсов и усреднять полученный результат. Существующие программные средства позволяют проводить измерения при заданных параметрах без дополнительной подготовки.

Важным преимуществом данного метода является незначительное повреждение поверхности образца в процессе анализа. На рис.2. представлена фотография кратера, образовавшегося на поверхности стандартного образца № 160 при воздействии серии из 50 сдвоенных импульсов, при энергии накачки 14 Дж и  $\Delta t=10$  мкс (увеличение 150 раз).

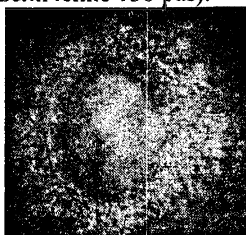


Рисунок 2 – Фотография кратера на поверхности стандартного образца №160, образовавшегося при воздействии серии из 50 сдвоенных импульсов при  $E_n=14$  Дж и  $\Delta t=10$  мкс

Глубина кратера составляет 30 мкм, геометрические размеры -  $150 \times 200$  мкм, средняя масса выбрасываемого вещества за серию из 50 сдвоенных лазерных импульсов составляет  $3 \times 10^{-4}$  мг.

В рамках данного метода анализа можно определять такие термодинамические параметры лазерной плазмы как температура, электронная плотность и другие. Температура плазмы определяется по методу Орнштейна по относительным интенсивностям спектральных линий меди  $\text{Cu } \lambda=510,554$  нм и  $\text{Cu } \lambda=515,324$  нм:

$$T = \frac{11945}{1,826 + \lg \frac{I_{510}}{I_{515}}}$$

Анализ динамики температуры и зависимости относительных интенсивностей спектральных линий от  $T$  позволит исследовать процессы, происходящие в плазме при взаимодействии с лазерным излучением и поверхностью мишени [5]. На рис.3а приведена зависимость температуры плазмы от временного интервала между двоянными лазерными импульсами для стандартного образца латунных сплавов №157.

При использовании двоянных лазерных импульсов для возбуждения спектров сплавов необходимо учитывать возможность частичной экранировки излучения второго импульса образовавшейся плазмой. Анализируя общий вид зависимости относительной интенсивности спектральных линий меди и цинка от временного интервала между двоянными лазерными импульсами (рис.3б), можно определить, что экранировка плазмой лазерного излучения достигает максимума через 17 мкс после воздействия одиночного лазерного импульса.

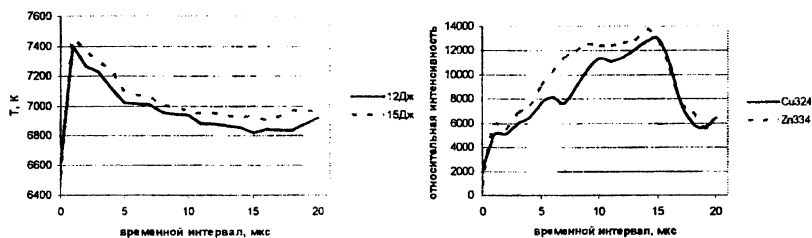


Рисунок 3 – Зависимость температуры плазмы (а) и относительной интенсивности спектральных линий  $\text{Cu } \lambda=324,754 \text{ нм}$  к  $\text{Zn } \lambda=334,502 \text{ нм}$  от временного интервала между двоянными лазерными импульсами для стандартного образца № 157

Разработанный комплекс программных и аппаратных средств атомно-эмиссионного спектрального анализа можно применять как для решения прикладных задач (снижение влияния «третьих» элементов на результаты анализа), так и при исследовании физико-химических процессов в плазме.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Pasquini, J. Cortez; J. Braz. Chem. Soc. V.18, No. 3, 463-512, 2007
2. Ермалицкая К.Ф.; Вестник БГУ. Сер.1. 2007. №2. – с.31-34.
3. Ермалицкая К.Ф. Тезисы докладов XVI Республиканской научной конференции «ФКС».– 2008. – с. 97 – 98.
4. Воропай, Е.С. Ермалицкая, К.Ф. Вестник БГУ. – Сер.1. – № 3. – 2008.
5. Булгаков, А.В., Булгакова, Н.М. Кв. электроника, 27, №2, 1999, с. 154-158.