

Дуговой плазматрон и лазерная абляция в спектральном анализе пород и минералов

А. В. Грачев¹, Г. М. Колесов², Е. Н. Савинова², Ю. С. Сукач², А. Ю. Шаулов¹

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (ИХФ РАН), Москва

²Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН),

Получено 31 марта 2010; опубликовано 5 июня 2010.

Проведены предварительные исследования состава ряда природных образцов и материалов с использованием атомно-эмиссионного спектрометра LIBS-ELITE (с интегрированной лазерной системой - лазерной абляции) и спектрографа ПГС-2 (с дуговым гелиевым плазматроном в качестве источника возбуждения спектров) с целью расширения возможностей спектрального метода в анализе неординарных проб.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: атомно-эмиссионный метод; спектрометр; лазерная абляция; элементный состав

Ссылка: Грачев А. В., Г. М. Колесов, Е. Н. Савинова, Ю. С. Сукач, А. Ю. Шаулов (2010), Дуговой плазматрон и лазерная абляция в спектральном анализе пород и минералов, *Вестник ОНЗ РАН*, 2, NZ6011, doi:10.2205/2010NZ000029, 2010

Введение. Данные о содержании летучих элементов, в частности галогенов, кислорода, водорода и азота, исключительно важны при гео-биогеохимических исследованиях и при изучении состава новых материалов.

Однако определение этих элементов связано с рядом затруднений, поскольку их спектры излучения не могут быть получены с помощью обычной техники спектрального анализа. И это объясняется тем, что:

1) потенциалы возбуждения и ионизации неметаллов значительно превосходят потенциалы металлов и свободных радикалов OH, CH, CN и т. п. (см. табл.1);

2) наиболее интенсивные (резонансные) линии неметаллов и газов расположены либо в коротковолновой области спектра (табл.2), для чего требуется сложная вакуумная техника, либо в красной и инфракрасной областях спектра, что тоже представляет определенные трудности для оператора – аналитику;

3) чувствительные линии видимого и инфракрасного спектра, представляющих комбинацию между возбужденными уровнями, имеют очень высокий потенциал возбуждения и требуют мощных источников излучения.

Таблица 1. Потенциалы возбуждения, ионизации и энергия диссоциации определяемых компонентов

Компоненты	Потенциал возбуждения	Потенциал ионизации	Энергия диссоциации
Металлы	от 1,38 (Cs) до 5,28 eV (Be)	от 3,89 (Cs) до 9,32 eV (Be)	
Свободные радикалы	от 2,9 (CH) до 4,0 eV (OH)		от 3,5 (CH) до 7,6 eV (CN)
Неметаллы	от 6,28 (As) до 19,8 eV (He)	от 9,81 (As) до 24,58 eV (He)	

Поэтому в качестве источника возбуждения спектров за основу было решено взять ранее разработанный дуговой плазматрон [Савинова и Карякин, 1970] с плазмообразующим газом гелием и возможной температурой получаемой плазмы порядка 15000 К (что может обеспечить возбуждение трудновозбудимых атомных линий вышеуказанных элементов), а для регистрации

спектров – использовать фотоэлектронную кассету на линейных ПЭС, установленную на спектрографе PGS-2 [Савинова, и др., 2009].

Важно также было исследовать аналитические возможности лазерного спектрометра LIBS-ELITE. Его широкий спектральный диапазон (260-980 нм) позволяет, в принципе, выбрать аналитические линии интересующих элементов, а развитое программное обеспечение и работа в режиме реального времени (и также высокая локальность и простота управления прибором) могут обеспечить проведение анализа различных материалов для определения большого числа микро - и макроэлементов.

Таблица 2. Некоторые параметры спектрального определения элементов

Элемент	Аналитическая линия, нм	Потенциал возбуждения, эВ	Потенциал ионизации, эВ
Бор	249,8	4,96	8,30
Азот	746,8	11,99	14,53
Фосфор	253,5	7,22	10,48
Сера	675,7 858,5	9,70 9,29	10,36
Фтор	685,6	14,50	17,42
Хлор	837,6 725,7	10,40 10,62	13,01
Бром	827,2 663,1	9,36 9,73	11,84
Йод	804,4	8,31	10,45

Проведенные предварительные исследования состава природных образцов атомно-эмиссионным методом с использованием спектрометра LIBS-ELITE с интегрированной лазерной системой (лазерная абляция) и спектрографа ПЭС-2 с дуговым гелиевым плазматроном в качестве источника возбуждения спектров - послужили основой для расширения возможностей спектрального метода в анализе неординарных проб.

Поэтому цель работы состояла в изыскании принципов разработки методик эффективного многоэлементного анализа природных объектов (и полимерных композиционных материалов), и в первую очередь - определение трудновозбудимых неметаллов и газов в сложных по составу образцах.

Выполнение эксперимента. Применяемые (и модернизированные) спектрометры приведены на фото 1, 2 и 3.

С их использованием и была разработана и частично реализована обновленная схема проведения (дугового плазменного АЭС) анализа различных порошковых проб, в том числе пород, минералов, экспериментальных образцов для определения фтора, хлора, брома, йода, фосфора, серы; использовались пробы (массой 10-20 мг) без предварительной химической подготовки [Герасимовский и Савинова, 1969]; сила тока- (в среднем) составляла порядка 45 А, экспозиция - 20 сек, расход гелия - 10 л/мин; область определяемых концентраций - n (10^0 - 10^{-4}) %. Фрагмент спектра модельной пробы гранита с эффективными линиями фтора и хлора приведен в качестве примера на рис.1.

Выполнение массового (лазерного) АЭС – анализа проводится оперативно, при этом можно использовать образцы любой формы, но целесообразнее готовить пробы в виде таблеток.

Для выбора схем исследования и разработки методик анализа использовали стандартные образцы состава (СОС): базальт (JB), аляскитовый гранит (СГ-2), глинистый сланец (ТВ). Число измерений в каждом анализируемом образце составляло порядка 20, среднее содержание и погрешность определения рассчитывали по полученным данным. Диапазон определяемых элементов – свыше 40, средний предел обнаружения - от 5 до 20 мкг/г, погрешность - от 10 до 20 %.

Некоторые результаты анализа приведены в табл.3. Наблюдается удовлетворительное совпадение данных, свидетельствующих о возможности более широкого применения методов дуговой и абляционной АЭС в анализе объектов.

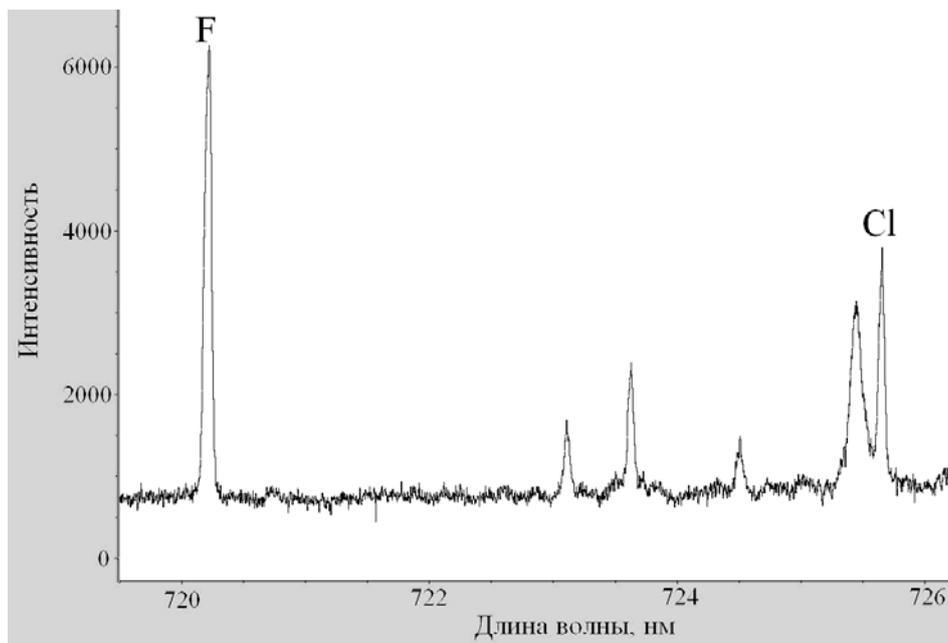


Рис. 1. Фрагмент спектра горной породы в области некоторых аналитических линий F и Cl.



Фото 1. Плазматрон: общий вид.

Плазматрон с расходомерными угольными электродами и плазмообразующим газом гелием. Температура плазмы до 15000°K при токе дуги 40-50А и расходе газа 10 л/мин. Обеспечиваются условия для возбуждения атомных линий элементов с потенциалами возбуждения до 15 эВ. Регистрация спектров - с помощью кассеты с линейными ПЗС (установленной на спектрографе ПГС-2), их обработка - с помощью комп. программ.

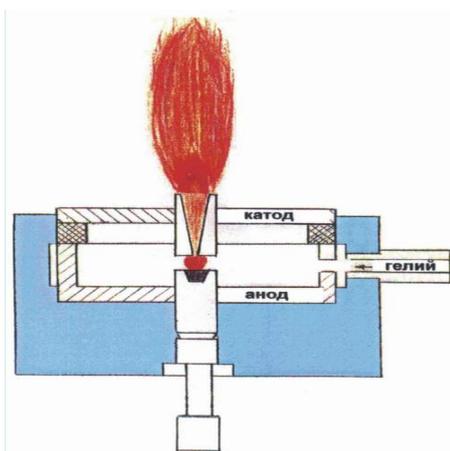


Фото 2. Горелка плазматрона: фото (справа) и схема (слева).



Фото 3. Лазерный атомно-эмиссионный спектрометр.

Твердотельный Nd Yag лазер
Ширина импульса: < 5 нс
Размер пятна: 50 – 300 мкм
Детектор: ПЗС матрица (2048 эл)
Спектр: диапазон: 260 – 980 нм
Оптич. разрешение: 0,1 нм

Таблица 3. Данные определения некоторых элементов в СОС – ТВ.

Компоненты	Наст. работа	Паспортные данные
SiO ₂ ,%	60,5	60,23
Al ₂ O ₃ ,%	20,7	20,64
Fe ₂ O ₃ ,%	6,8	6,90
MgO,%	1,9	1,93
Na ₂ O,%	1,3	1,32
K ₂ O,%	3,8	3,87
Ce, 10 ⁻⁴ %	100	104
Cs, 10 ⁻⁴ %	10	9
F, 10 ⁻⁴ %	700	740
Ni, 10 ⁻⁴ %	45	40
Sr, 10 ⁻⁴ %	150	160
V, 10 ⁻⁴ %	104	107

Выводы. Рассмотрены возможности атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием гелиевого плазматрона и лазерного спектрометра LIBS-ELITE для экспресс-анализа геологических проб. Отмечены преимущества и достоинства используемых методов.

1. АЭС (дуговой гелиевой, спектрограф (ПГС-2):

а. Возможность проведения прямого анализа любых порошковых проб без предварительной химической обработки; б. одновременное определение трудновозбудимых летучих неметаллов, а также других элементов; в. возможность анализа из малых навесок (от 5 до 20 мг); г. отсутствие матричных влияний при изменении валового состава проб, что позволяет использовать единые стандартные образцы; д. экспрессность и дешевизна метода.

2. АЭС лазерный (спектрометр LIBS-ELITE).

Те же достоинства, что и отмечено выше (а- д), но большая экспрессность и более широкий круг определяемых элементов.

Литература

Герасимовский В. И., Е. Н. Савинова (1969), О содержании фтора в вулканических породах Восточно-африканской рифтовой зоны, *Геохимия*, №12, 1312.
Савинова Е. Н., А. В. Карякин (1970), Спектральный метод определения фтора в горных породах, *Журн. анал. химии*, 25, 807

Савинова Е.Н., Ю.С. Сукач, Г.М. Колесов (2009), Новые возможности дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в исследовании состава геообъектов, *Вестник ОНЗ РАН* (в печати).

А. В. ГРАЧЕВ¹, Г. М. КОЛЕСОВ², Е. Н. САВИНОВА², Ю. С. СУКАЧ², А. Ю. ШАУЛОВ¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (ИХФ РАН) 119991, РФ, Москва, ул. Косыгина, 4

²Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) 119991, РФ, Москва, ул. Косыгина, 19,
e-mail: esavinova.30@mail.ru