

04;09

Ударное сжатие лазерной плазмы для увеличения интенсивности сигнала при спектрометрическом определении микрокомпонентов в рудах

© А.С. Закускин, А.М. Попов, Н.Б. Зоров, Т.А. Лабутин[¶]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва,
Россия

[¶] E-mail: timurla@laser.chem.msu.ru

Поступило в Редакцию 11 июля 2017 г.

Исследовано ударное сжатие лазерной плазмы при испарении образца руды на примере изменений интенсивности линий Ag I 328.07 nm и Au I 267.60 nm. Установлено, что максимальное увеличение интенсивности линий наблюдается на временах 2–2.5 μ s, что также соответствует увеличению температуры плазмы до 5900 К. Отношение сигнал/шум несколько ниже при использовании ударного сжатия плазмы, однако общий рост интенсивности сигнала позволяет увеличить чувствительность метода лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии при определении микрокомпонентов в рудах.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.02.45468.16964

Определение общего элементного состава руд, а также определение в них элементов с содержанием, не превышающим их средней распространенности в земной коре, являются важными современными задачами спектрального анализа. Для решения таких задач к аналитическим методам предъявляется ряд дополнительных требований, таких как экспрессность, низкая стоимость анализа, возможность проведения анализа без растворения пробы. Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия (ЛИЭС) является одним из наиболее перспективных методов прямого анализа, удовлетворяющих данным требованиям. Метод ЛИЭС основан на фокусировании мощного лазерного излучения на поверхности или в объеме образца. Под действием лазерного пучка происходит испарение небольшого количества вещества, сопровождающееся образованием

плазмы. Ее излучение разлагается в спектр и используется для качественного и количественного анализа образца.

Этот простой и универсальный метод позволяет проводить прямой анализ практически всех химических элементов в твердых материалах, жидкостях и газах. Однако его чувствительности часто недостаточно для определения фоновых содержаний многих элементов в геологических материалах [1]. Для увеличения интенсивности сигнала могут применяться различные варианты дополнительного воздействия на мишень: использование двух или более лазерных импульсов в различных геометрических конфигурациях, резонансное возбуждение атомов [2] или основного компонента пробы [3], использование ударного сжатия плазмы. Последний способ не требует дополнительного оборудования и представляется весьма перспективным. Он позволяет существенно улучшить чувствительность ЛИЭС при выполнении измерений как на воздухе [4], так и в водной среде [5].

Хорошо известно, что образование и расширение лазерно-индуцированной плазмы сопровождается образованием ударной волны [6,7]. Если на пути ударной волны располагается препятствие, волна отражается от этой преграды в сторону фронта плазмы. В результате столкновения во фронте плазмы увеличиваются температура, число возбужденных частиц и интенсивность эмиссионного сигнала. Таким образом, целью настоящей работы является использование пространственного сжатия плазмы для увеличения интенсивности ее свечения и соответственно чувствительности ЛИЭС.

Для выполнения измерений с ударным сжатием плазмы были разработаны и изготовлены микрокамеры цилиндрической формы. Микрокамера размещалась на столике для образца над поверхностью твердой пробы. Лазерное излучение фокусировалось через небольшое конусообразное отверстие в пространство микрокамеры. Излучение образующейся плазмы собиралось с торца микрокамеры через вертикальное отверстие шириной 0.85 mm и при помощи цилиндрической линзы направлялось на торец оптоволокна. В настоящей работе была использована камера диаметром 4 mm и высотой 4 mm. Использовалась экспериментальная ЛИЭС-система, подробно описанная в [8]. Все измерения проводились при энергии единичного лазерного импульса 83 mJ. Излучение, падающее на образец, фокусировалось на 6 mm ниже его поверхности во избежание пробоя на воздухе (диаметр пятна ~ 0.3 mm, плотность мощности ~ 3 GW/cm²). Регистрация всех спек-

Таблица 1. Параметры линий Ag, Au, Fe, использующихся в работе

Конфигурация и термы нижних и верхних уровней переходов	Длина волны, nm	$g_k A_{ki}$, 10^7 s^{-1}	E_{lower} , eV	E_{upper} , eV
Ag I $4d^{10}5s - 4d^{10}5p$ $^2S - ^2P^o$	328.07	56	0	3.778
Au I $5d^{10}6s - 5d^{10}6p$ $^2S - ^2P^o$	267.60	32.8	0	4.632
Fe I $3d^7(^2D2)4s - 3d^6(^1G2)4s4p(^3P^o)$ $a^3D - u^3F^o$	329.20	54.8	3.251	7.017
Fe I $3d^7(^4P)4s - 3a^5(^6S)4s^24p$ $a^5P - v^5P^o$	329.26	7.9	2.223	5.987

тров проводилась при установленном стробе в 500 ns, а каждый спектр был получен путем усреднения сигнала от 25 лазерных импульсов. В качестве мишени использовался стандартный образец медно-золото-серебряного концентрата OREAS 991 с содержанием золота и серебра 47.0 ± 0.3 и 48.1 ± 0.9 ppm соответственно.

В качестве эмиссионных линий, по которым возможно исследовать изменение интенсивности свечения плазмы в условиях ее ударного сжатия, были выбраны резонансные линии Ag I 328.07 nm и Au I 267.60 nm, параметры которых приведены в табл. 1 в соответствии с базой данных Куруца [9]. Сравнение характера изменений интенсивности свечения плазмы в условиях свободного расширения и ударного сжатия в микрокамере проводилось по пиковой интенсивности линий серебра и золота. На рис. 1 представлены зависимости интенсивностей этих линий от времени. Видно, что и для линии Ag I 328.07 nm (a), и для линии Au I 267.60 nm (b) при использовании микрокамеры наблюдается эффект увеличения интенсивности, максимум которого приходится на времена наблюдения около 2–2.5 μs . Это, по-видимому, совпадает со временем столкновения отраженной ударной волны с фронтом плазмы в микрокамере с данными геометрическими параметрами. Затем происходит быстрый спад интенсивности, так что после 3.5–4 μs она становится ниже, чем в случае свободно расширяющейся плазмы.

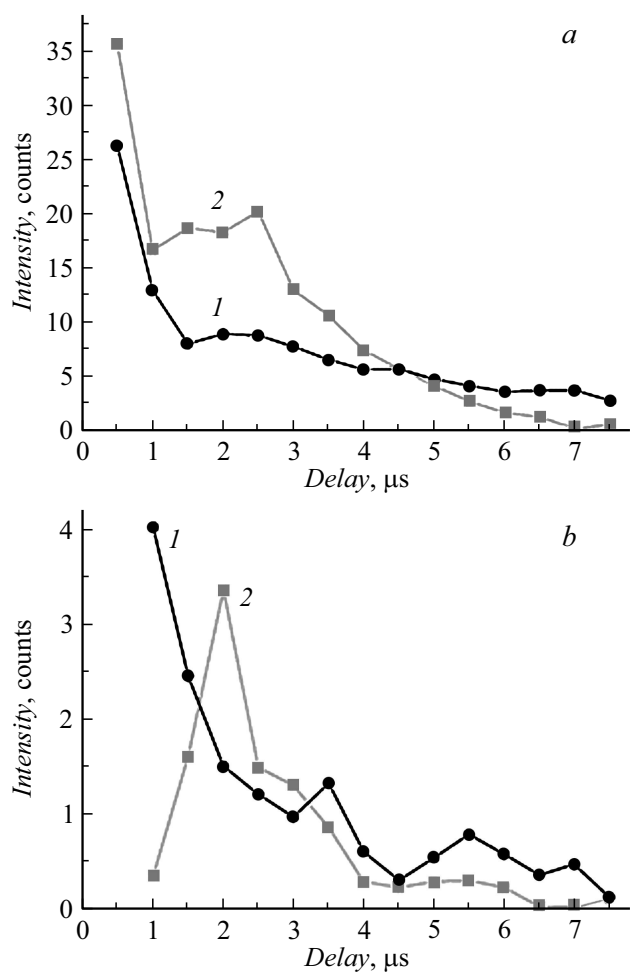


Рис. 1. Эволюция линий Ag I 328.07 nm (a) и Au I 267.60 nm (b). 1 — свободно расширяющаяся плазма, 2 — плазма в микрокамере.

Наблюдению выбранной линии золота препятствует ряд проблем, связанных с ее очень низкой интенсивностью. Сигнал оказывается слабым, даже несмотря на высокое содержание золота в образце OREAS

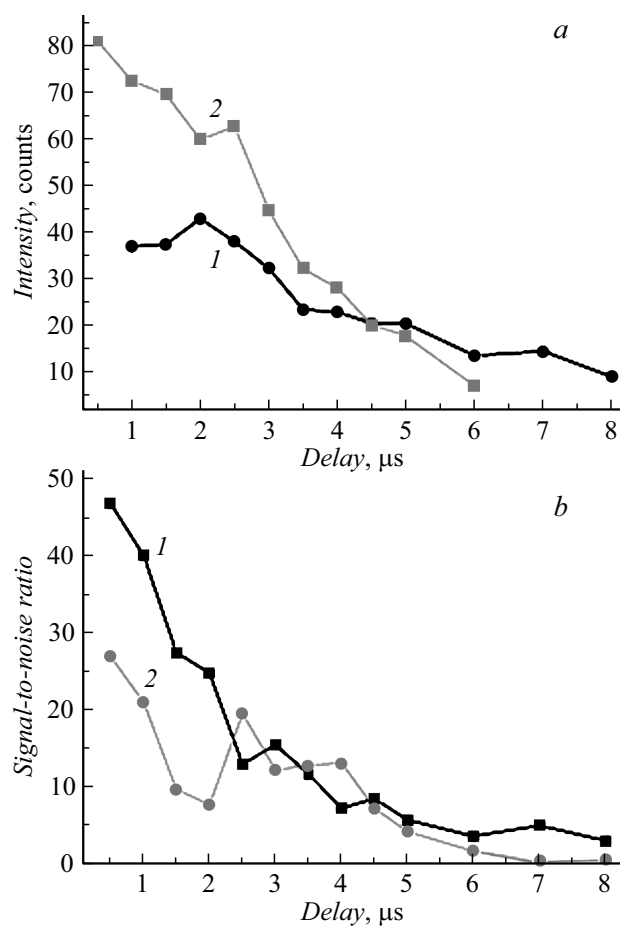


Рис. 2. Изменение интегральной интенсивности линии Ag I 328.07 nm (a) и отношения сигнал/шум (b). 1 — свободно расширяющаяся плазма, 2 — плазма в микрокамере.

991. Также из рис. 1 можно видеть, что пиковая интенсивность линии золота при использовании микрокамеры увеличивается приблизительно в 2 раза относительно варианта свободного расширения плазмы, тогда

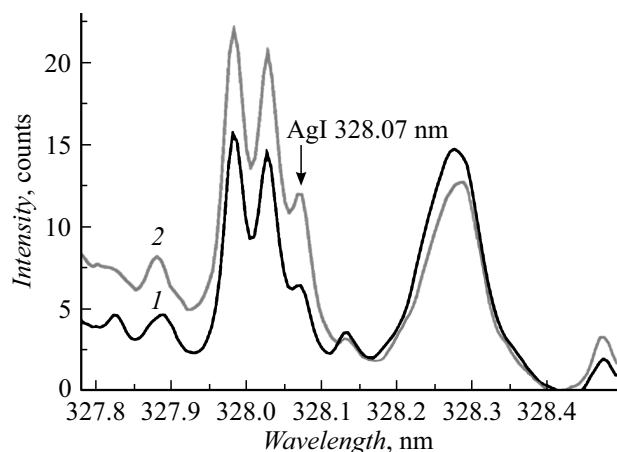


Рис. 3. Спектры свободно расширяющейся плазмы (1) и плазмы в микрокамере (2).

как для линии серебра наблюдается более чем трехкратное увеличение. Несмотря на то что изменение интенсивности линии Au I 267.60 nm наглядно отражает характер изменения интенсивности свечения плазмы при ее ударном сжатии, интенсивность сигнала остается недостаточной (сопоставимой с уровнем шумов) для определения золота в рудах методом ЛИЭС.

Вблизи линии серебра Ag I 328.07 nm имеется ряд спектральных помех, усложняющих корректное определение ее интенсивности [10]. В частности, наблюдается ее частичное перекрывание с линией Fe I 328.03 nm. В связи с этим для более правильного определения интенсивности линии серебра целесообразно использовать ее интегральный сигнал после деконволюции сигналов с аппроксимацией контуров линий функцией Лоренца. На рис. 2, а представлена зависимость интегральной интенсивности линии серебра Ag I 328.07 nm от времени наблюдения в случае использования микрокамеры и при свободном расширении плазмы. Как видно, на временах до $4 \mu\text{s}$ происходит существенное увеличение интегрального сигнала при использовании пространственного сжатия плазмы. По-прежнему локальный максимум наблюдается вблизи задержки в $2.5 \mu\text{s}$, т. е. сразу после столкновения фронта ударной волны

Таблица 2. Температура плазмы

	T, K	
	2.5 μ s	4.5 μ s
Без микрокамеры	5000	4800
С микрокамерой	5900	4800

с плазмой. Необходимо отметить, что общее увеличение интенсивности линий при использовании микрокамеры позволяет упростить процедуру деконволюции и уменьшить погрешность их аппроксимации.

Поскольку основной интерес представляет не столько общее повышение интенсивности эмиссионного сигнала плазмы, сколько улучшение чувствительности определения отдельных элементов, нами было рассмотрено отношение сигнала линии Ag I 328.07 nm к шуму. Данный параметр может оказывать большое влияние на воспроизводимость результатов определения, а в литературе приводятся данные о том, что при ударном сжатии плазмы уровень шумов в спектре может увеличиваться до 1.5 раз по сравнению со случаем свободно расширяющейся плазмы [11]. Расчет отношения сигнал/шум проводился для интегрального сигнала линии серебра, поскольку, как было показано выше, в этом случае следовало ожидать более значимого улучшения. За уровень шума мы принимали стандартное отклонение фонового сигнала на небольшом участке спектра, лежащем вблизи линии серебра и не имеющем спектральных помех. На рис. 2, *b* представлена зависимость отношения сигнал/шум от времени наблюдения. Действительно, при использовании микрокамеры на большей части временной шкалы флуктуации сигнала от импульса к импульсу увеличиваются. Однако при задержке 2.5 μ s, когда наблюдается наибольшее относительное увеличение интенсивности линии серебра в микрокамере, отношение сигнал/шум оказывается выше, чем при свободном расширении плазмы. Также увеличение интенсивности за счет ударного сжатия плазмы более значимо, чем негативный эффект от повышения уровня шумов в спектре, поскольку влияние спектральных помех на линию серебра гораздо больше, чем зашумленности спектра вблизи нее.

Для того чтобы сделать предположения о механизме увеличения интенсивности эмиссионного сигнала при ударном сжатии плазмы,

нами была оценена температура плазмы по методу двух линий [12]. Для этого использовались линии Fe I 329.20 nm и Fe I 329.26 nm, параметры которых приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены результаты определения температуры в момент времени, соответствующий максимальному усилению линии Ag I 328.07 nm ($2.5 \mu\text{s}$), и в момент $4.5 \mu\text{s}$, когда интенсивности линий при использовании микрокамеры и без нее оказываются одинаковыми. Можно видеть, что в первом случае температура плазмы в микрокамере оказалась на 900 K выше, чем в случае, когда микрокамера не использовалась, а равные интенсивности линии серебра наблюдаются при равных температурах плазмы. По-видимому, прохождение фронта ударной волны приводит к дополнительному разогреву плазмы, увеличению степени атомизации вещества и числа возбужденных частиц в ней, а следовательно, и к росту эмиссионного сигнала.

Таким образом, при ударном сжатии лазерной плазмы наблюдается увеличение общей интенсивности ее свечения, что можно наблюдать на примере линии Ag I 328.07 nm (рис. 3). Проведение измерений в момент времени, соответствующий максимальному увеличению сигнала и отношения сигнал/шум, может значительно улучшить чувствительность определения микрокомпонентов в рудах методом ЛИЭС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-33-70053-мол_a_мос).

Список литературы

- [1] *Harmon R.S., Russo R.E., Hark R.R.* // Spectrochim. Acta B. 2013. V. 87. P. 11–26.
- [2] *Shen X.K., Wang H., Xie Z.Q., Gao Y., Ling H., Lu Y.F.* // Appl. Opt. 2009. V. 48. N 13. P. 2551–2558.
- [3] *Goueguel C., Laville S., Vidal F., Sabsabi M., Chaker M.* // J. Anal. Atom. Spectrom. 2010. V. 25. N 5. P. 635–644.
- [4] *Wang Y., Chen A., Sui L., Li S., Liu D., Wang X., Jiang Y., Huang X., Jin M.* // Phys. Plasmas. 2016. V. 23. N 11. P. 113105.
- [5] *Lazic V., Laserna J.J., Jovicevic S.* // Spectrochim. Acta B. 2013. V. 82. P. 50–59.
- [6] *Гарбарук А.В., Грицкевич М.С., Калмыков С.Г., Можаров А.М., Петренко М.В., Сасин М.Э.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 21. С. 97–103.
- [7] *Гарбарук А., Грицкевич М.С., Калмыков С.Г., Сасин М.Э.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 19. С. 38–45.

- [8] Zaytsev S.M., Popov A.M., Zorov N.B., Labutin T.A. // J. Instrum. 2014. V. 9. P. 06010.
- [9] Kurucz's atomic line database from CD-ROM N 23. Available on web: <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [10] Popov A.M., Labutin T.A., Zaytsev S.M., Seliverstova I.V., Zorov N.B., Kal'ko I.A., Sidorina Y.N., Bugaev I.A., Nikolaev Y.N. // J. Anal. Atom. Spectrom. 2014. V. 29. N 10. P. 1925–1933.
- [11] Popov A.M., Colao F., Fantoni R. // J. Anal. Atom. Spectrom. 2010. V. 25. N 6. P. 837–848.
- [12] Aragon C., Aguilera J.A. // Spectrochim. Acta B. 2008. V. 63. P. 893–916.