

НОВОЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ - ЛАЗЕРНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗАТОР

Совместное белорусско-японское предприятие SOLAR TII (г. Минск) представляет принципиально новую разработку атомно-эмиссионного анализатора LEA-S500, основной особенностью которого является оригинальный лазерный источник возбуждения спектра.



Рис. 1. Лазерный анализатор LEA-S500.

Первая модель анализатора была разработана с целью проведения анализов материалов как токопроводящих (металлы и сплавы), так и нетокопроводящих (стекло, керамика, плёнки и т.п.). Благодаря работе по изучению областей применения прибора, которая постоянно ведется усилиями СОЛАР ТИИ, в последнее время произведен большой объем работ по созданию методик выполнения анализа элементного и валового состава самых различных материалов с применением LEA-S500. Разнообразие возникших задач повлекло за собой значительное изменение конструкции анализатора и его программного обеспечения.

Краткое описание прибора.

Общий вид анализатора представлен на рис.1.

В качестве источника возбуждения спектров в анализаторе использован специально разработанный Nd:YAG лазер с модуляцией добротности, работающий на длине волны 1064 мкм со средней мощностью 1 W и обеспечивающий специфическую временную кинетику следования импульсов. В результате воздействия таких импульсов на поверхность вещества создаются такие условия формирования облака плазмы, при которых уменьшается ее плотность в приповерхностной области, понижается степень ее эрозионности и, в результате, повышается интенсивность спектральных линий с высокими энергиями возбуждения. Также снижается уровень интенсивности фона и ширина спектральных линий (рис.2).

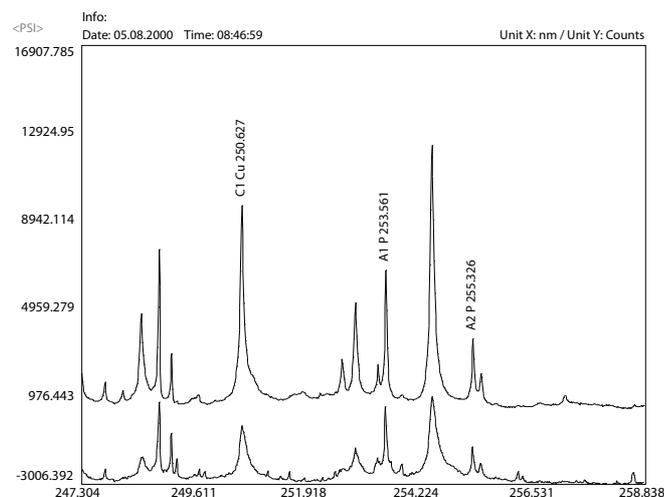


Рис.2. Спектры одной и той же пробы, полученные при воздействии излучения традиционного (верхний) и оригинального (нижний) лазера.

Камера для образцов, в которой происходит возбуждение спектра, оборудована специальным устройством, позволяющим откачивать воздух (до давления 10^{-1} Па), и создавать заданную атмосферу (например, аргон) в области образования плазмы. Откачка воздуха позволяет повысить чувствительность детектирования некоторых легколетучих и трудновозбудимых элементов, в частности, интенсивность спектральных линий углерода, определение содержания которого очень важно при анализе сталей (рис. 3).

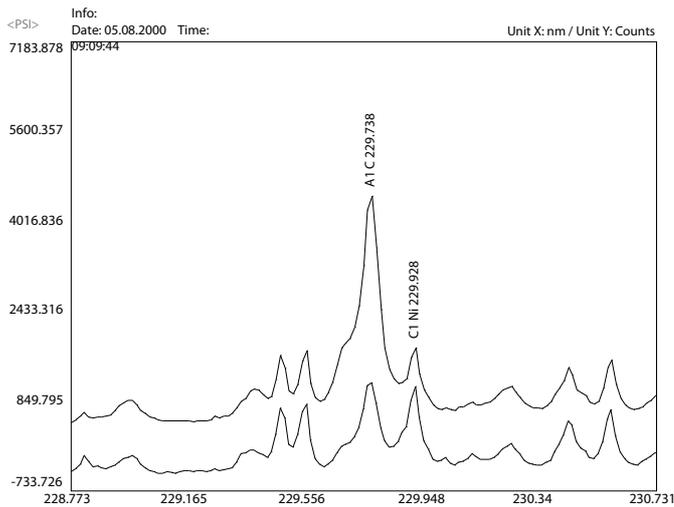


Рис.3. Участок спектра образца стали с содержанием углерода 0.71%. (CIII 229.689) Без откачки (нижний) и с откачкой (верхний) воздуха.

Спектрограф и система фокусировки света, используемые в анализаторе, также способствуют повышению чувствительности анализатора. Число оптических элементов сведено к минимуму. Спектрограф, построенный по вертикально-симметричной схеме, имеющий относительное отверстие 5.7, является светосильной безабберационной системой со скомпенсированным астигматизмом и позволяет максимально использовать световой сигнал. Используемая дифракционная решетка 1800 штрихов/мм обеспечивает дисперсию 1 нм/мм. Спектрограф обеспечивает скоростное сканирование в диапазоне от 190 до 850 нм. С использованием других решеток прибор может обеспечить дисперсию до 0.5 нм/мм и диапазон до 1200 нм.

Регистрация спектров производится с помощью ПЗС-камеры, имеющей 2048 пикселей шириной 14 мкм, специально разработанной для изучения кратковременных импульсных процессов и обладающей превосходными техническими характеристиками.

Использование техники, описанной выше, способствовало созданию прибора с очень широкими аналитическими возможностями

Контроль всех параметров работы анализатора обеспечивается специальным программным обеспечением.

Программное обеспечение.

Программное обеспечение позволяет при каждом типе анализа аналитику, технологу или оператору получать информацию довольно разного рода. В настоящее время развитие программы идет по пути внедрения внутренних алгоритмов и функций управления прибором и математических расчетов. Этот механизм позволяет обеспечить многозадачность, сохранив при этом простоту интерфейса, когда в каждом конкретном случае пользователь получает только необходимую ему

информацию. То есть, при разработке какой-либо новой методики анализа параллельно конфигурируется оптимальный интерфейс пользователя, необходимые параметры работы прибора. В результате одна и та же программа с успехом может использоваться и экспертом-криминалистом, и технологом химического производства, и оператором в металлургическом цеху.

Программное обеспечение анализатора позволяет выполнять:

- Управление анализатором,
- Автокалибровку длин волн,
- Контроль стабильности системы,
- Глобальную рекалибровку,
- База данных марок материалов,
- Автоматическое определение типа материала и элемента основы,
- Автоматический выбор аналитической программы
- База данных длин волн линий,
- Индикация отклонений от указанной марки материала,
- Контроль неучтенных примесей,
- Возможность безэталонового метода анализа,
- Контроль качества и достоверности результатов анализа,
- Графическое представление аналитического сигнала,
- Контроль профиля линий,
- Распечатка результатов анализа, их математическая обработка.
- Возможность наблюдения анализируемой поверхности образца на мониторе дисплея.

Микроструктурный и общий анализ за один цикл измерений - естественное развитие в аналитической спектроскопии.

Локальность воздействия лазерного излучения используется для расширения функций прибора в применении к анализу металлов и сплавов. Обычно используемые атомно-эмиссионные спектрометры выполняют анализ химического состава пробы. Исследования структуры металла, равномерности распределения элементов или их градиента исследуются с применением других методов.

Используя лазер и некоторые средства автоматизации, касающиеся точного позиционирования анализируемой точки, измерения химического состава и анализ структуры образца можно объединить в одной операции. Используя короткофокусную систему фокусировки лазерного излучения, можно уменьшить пятно эрозии до 30 мкм и, наблюдая исследуемую поверхность с помощью встроенной камеры, задавать точки, в которых нужно взять пробу, прямо с экрана компьютера (Surface mapping). Это позволяет одновременно производить и микроструктурный анализ, и анализ включений, и природу точечной коррозии, получать данные о равномерности распределения заданных элементов. С помощью математической обработки (интегрирование или разделение результатов,

учет окружающего материала, вычет спектров буферных материалов и т.д.) можно получать комплексную информацию о металле. При этом с использованием определенных методов можно анализировать также отходы - металлическую пыль, стружку и т.п.

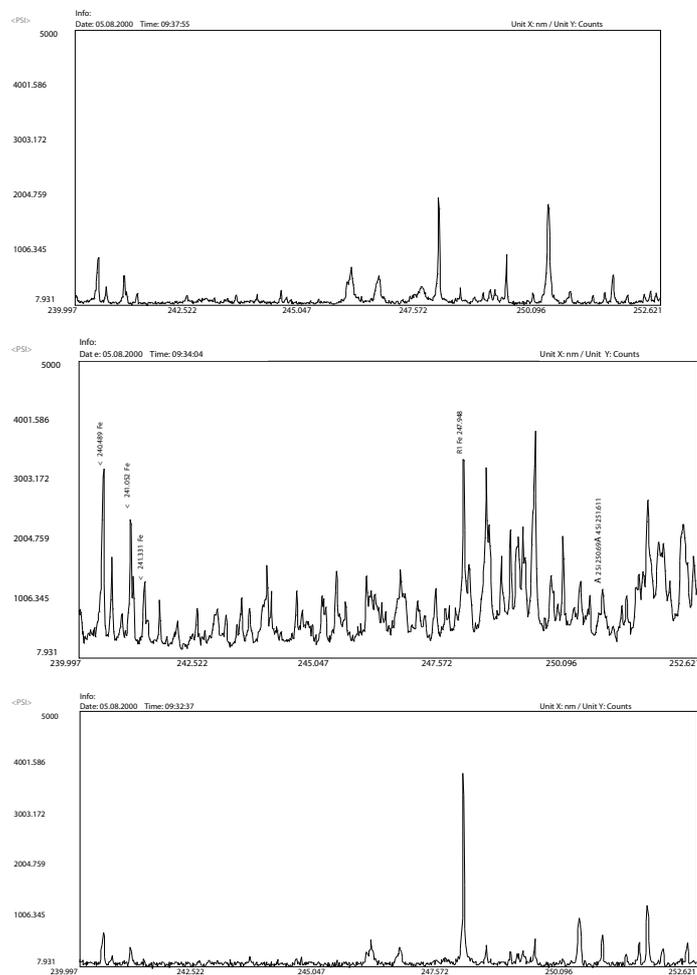


Рис.4. Спектры разных точек поверхности пробы алюминиевого сплава. Средний спектр соответствует интерметаллиду (железо).

Послойный анализ. Покрытия на керамике, бумаге, стекле, металлах.

Еще одно важное применение - анализ простых и композиционных покрытий, послойный анализ. Были произведены эксперименты на таких разнообразных материалах, как металлы с гальваническим покрытием, стекла с зеркальным многослойным покрытием, красители на бумаге, глазурь на керамике.

Этот тип анализа можно проводить как качественно, так и количественно с применением техники calibration-free анализа. Также можно не только определять состав покрытий или слоев, но и их толщину.

На рисунке приводится пример спектров, полученных при излучении многослойного покрытия на подложке Al₂O₃ (рис.5).

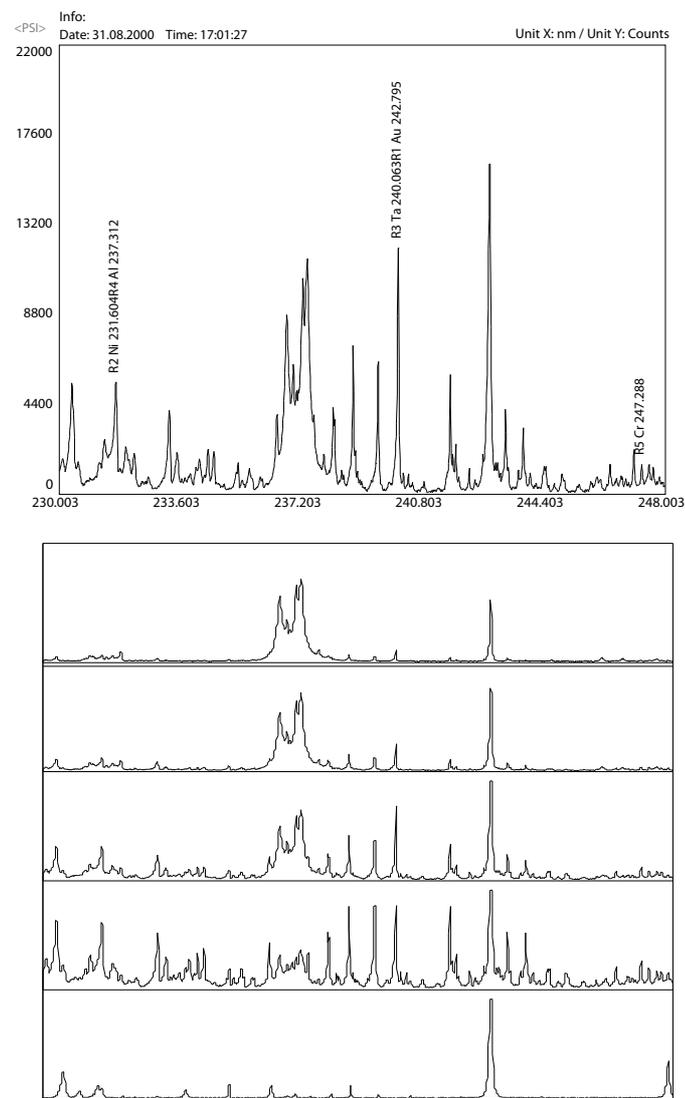


Рис.5. Пять спектров сложного покрытия (Au, Ta, Ni, Cr на Al₂O₃). Иллюстрация изменения содержания элементов в разных слоях покрытия.

Нетокпроводящие объекты: остаточное содержание катализаторов в пластмассе.

Одним из основных преимуществ предлагаемого анализатора является возможность проведения анализа нетокпроводящих материалов, исключая сложную пробоподготовку. Например, определение остаточного содержания катализаторов в пластмассе.

Для анализа был предложен фрагмент, представляющий собой прозрачную полиэтиленовую трубку, изготовленную с применением катализатора на основе бария. Необходимо было определить содержание бария в готовом изделии. Для улучшения воспроизводимости результатов анализа поверхность трубки была

заматирована. При этом плазмообразование происходило при воздействии импульсов гораздо меньшей мощности, чем при воздействии на прозрачный материал. Такая же пробоподготовка использовалась и при анализе поверхности стекол.

При анализе был сделан вывод, что остатки катализатора распределены равномерно по всему объему объекта. Для анализа было достаточно около десяти импульсов мощностью 30 мДж. Предел обнаружения бария в таких объектах составил около 1 ррт. На рисунке приведены участки спектров нескольких проб с различным содержанием бария.

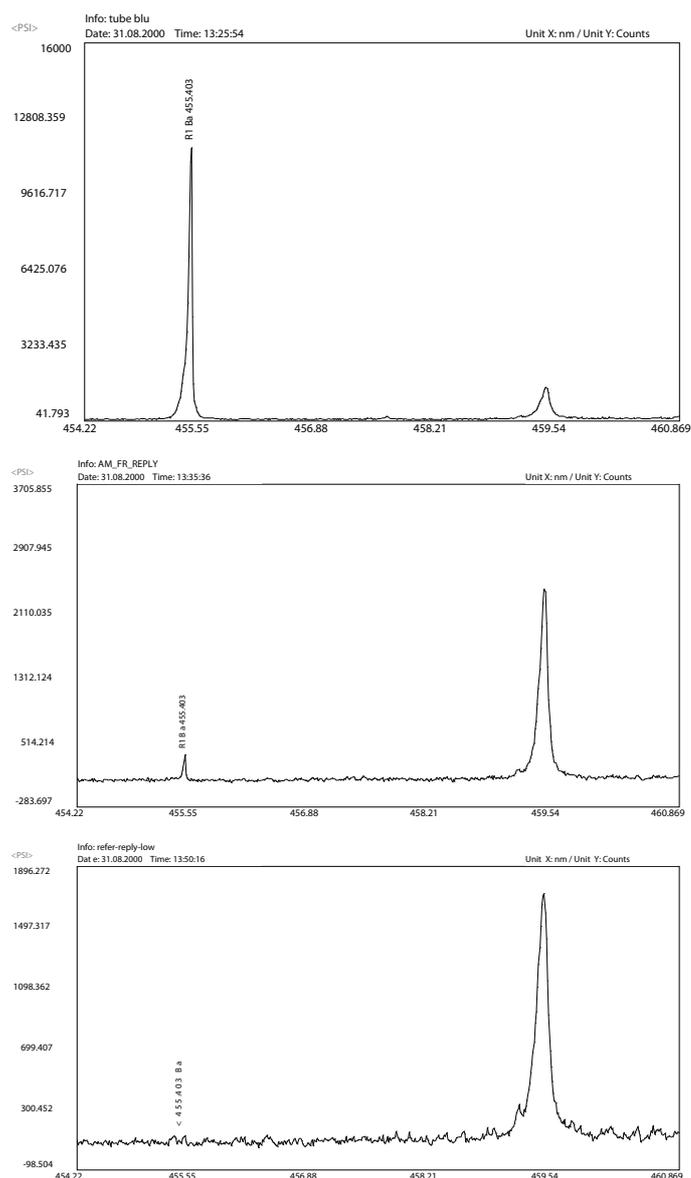


Рис. 6. Линия Ba 455.403. Содержание Ba (1) - около 50 ррт, (2) - 5 ррт, (3) - менее 1ррт. Масштаб по оси Y разный.

Помимо этого, в поверхностном слое пробы было обнаружено некоторое количество магния. Это иллюстрация того, что при анализе очень полезно всегда контролировать так называемые неожиданные примеси, и эта функция поддерживается программой.

Выводы

Разработанный и предлагаемый СОЛАР ТИИ лазерный элементный атомно-эмиссионный анализатор может решать весьма широкий круг задач. И до настоящего времени возможности его еще полностью не исследованы. Можно только отметить несколько принципиальных отличий предлагаемого анализатора от существующих применяемых атомно-эмиссионных спектрометров:

- Источник возбуждения спектров - двухимпульсный лазер с модулированной добротностью;
- Система регистрации спектров на базе многоэлементного приёмника CCD /CID.
- Отсутствие вспомогательного электрода.
- Анализ химического состава любых веществ и материалов как токопроводящих (металлы и сплавы), так и нетокопроводящих (стекло, керамика, пластмассы, порошки) без дополнительной подготовки пробы.
- Широкий диапазон определяемых массовых долей большинства химических элементов (от ррт до 100 %).
- Выбор и использование любой аналитической линии.
- Возможность безэталонного метода анализа.
- Наблюдение на мониторе участка пробы, подвергающейся лазерному облучению.
- Оригинальное программное обеспечение на базе WINDOWS, обеспечивающее все вышеуказанные процес

Совершенствование техники метода и программного обеспечения должно привести к тому, что приборы, использующие лазеры для возбуждения спектра, неизбежно выйдут на уровень надежных и чувствительных приборов для решения не только научно-исследовательских, но и производственно-технологических аналитических задач.