

Е.Б. Беляев, Ю.Д. Копытин, С.Т. Пенин, С.А. Шишигин

ЛАЗЕРНЫЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ АЭРОЗОЛЕЙ

Приведены результаты экспериментальных исследований содержания бериллия в аэрозоле с помощью оптического пробоя воздуха, создаваемого импульсным CO_2 -лазером с длиной волны 10,6 мкм.

Проблема определения содержания Ве и его соединений в воздухе производственных помещений является весьма актуальной. Это обусловлено чрезвычайно высокой токсичностью аэрозолей, содержащих Ве. Существующие методы анализа – химические и электродуговые с полным электродом – занимают слишком много времени, это практически обесценивает результаты. Использование метода прямого спектрального анализа эмиссионных линий бериллия лазерной искры позволяет существенно сократить время получения результата.

Другим преимуществом лазерного метода является возможность дистанционного анализа. При этом достигается высокая точность измерений даже для предельно малых концентраций детектируемого элемента [1, 2, 3].

Плазма, образующаяся в объеме лазерной искры, является существенно неравновесной. Электронная температура T_e равна приблизительно 10^4 – 10^5 К. Это приводит к сдвигу максимума спектральной интенсивности в сторону линий с высоким потенциалом возбуждения. Таким образом, во многих случаях отпадает необходимость работы в области вакуумного ультрафиолета, что существенно упрощает аппаратуру.

Поскольку интенсивность эмиссионных спектров от нейтральных и ионизованных атомов имеет максимальную величину в различные периоды времени после формирования плазмы, возможно с помощью метода временного разрешения максимизировать отношение сигнал-фон и минимизировать спектральную интерференцию между линиями атомов и ионов и линиями различных элементов.

Наибольшая сложность при анализе твердофазного аэрозоля, содержащего Ве и его соединения, связан с проблемой калибровки. Различные размеры и форма частиц затрудняют обработку результатов, а малая предельно допустимая концентрация Ве уменьшает вероятность попадания бериллийсодержащих частиц в фокальный объем. Трудности, связанные с калибровкой, уменьшаются благодаря анализу аэрозоля на фильтре (см. [1]). При этом точность составляет примерно 10–20%. Нижняя граница определения бериллия равна 0,06 мкг. Для возбуждения спектра использовался Nd-лазер с длиной волны 1,06 мкм.

В [2] проводился анализ бериллийсодержащего аэрозоля в воздухе. Определялась нижняя граница детектирования Ве, которая составила 0,5 нг/г ($\sim 5 \cdot 10^{-10}$ от массы частиц). Для создания аэрозоля использовался аэрозольный генератор. Пробой осуществлялся Nd-лазером с длиной волны 1,06 мкм.

В настоящей статье рассмотрены результаты измерений содержания Ве в аэрозоле с использованием импульсного лазера на CO_2 с длиной волны 10,6 мкм. Преимуществом излучения с такой длиной волны по сравнению с излучением лазеров, генерирующих в видимой и ближней ИК-областях спектра, является высокая эффективность процессов каскадной ионизации в парах, которая пропорциональна λ^2 . Это приводит к существенному (на 1–2 порядка величины) понижению пороговых интенсивностей импульсного оптического пробоя на взвешенных частицах аэрозоля для излучения с $\lambda = 10,6$ мкм по сравнению с коротковолновой областью спектра. В случае субмикросекундного лазерного воздействия возбуждение оптического спектра

вещества носит характер электролюминесценции, что существенно повышает отношение сигнал-шум по сравнению с эмиссионной спектроскопией дугового разряда.

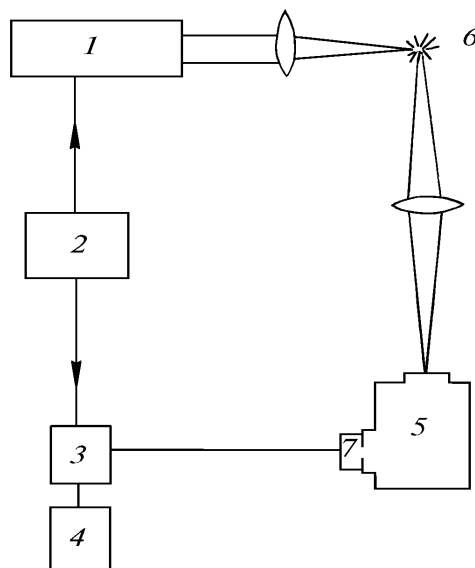


Рис.1. Блок-схема установки для анализа лазерной искры. Для регистрации спектра используется фото-диодная линейка, которая включается на определенный период времени после начала пробоя, чтобы регистрировать только излучение искры. 1 - импульсный лазер; 2 - управляющий таймер; 3 - контроллер линейки; 4 - осциллограф; 5 - спектрограф; 6 - лазерная искра; 7 - фотодиодная линейка

Измерения проводились по обычной (для эмиссионного анализа лазерно-индуцированной плазмы) схеме, представленной на рис. 1. Энергия, излучаемая из областей пробоя парогазовых ореолов в окрестности поглощающих частиц, определяется совокупностью спектральных линий, рекомбинационных континуумов и теплового излучения радиационно-нагретых частиц;

$$J_R = \sum_{k,m} N_k^* A_{km}^* (\varepsilon_m - \varepsilon_k) + N_e^2 \sum_m A_{em} \varepsilon_m + 4\pi \bar{a}^2 \sigma \alpha_c (T^4 - T_\infty^2), \quad (1)$$

где N_k^* – населенность уровня k ; A_{km}^* – эффективная вероятность радиационного перехода $k \rightarrow m$; $\varepsilon_m - \varepsilon_k$ – энергия излучаемого фотона; A_m – коэффициент радиационной рекомбинации на уровень m ; \bar{a} – среднеквадратический размер плазменного очага; σ – постоянная Стефана–Больцмана; α_c – коэффициент серости; N_e – концентрация свободных электронов. Для количественного спектрального анализа применялась методика [3, 4], основанная на соотношении вида:

$$n_o \approx n_{o_0} (J_o/J_{o_0}) c_{o_0} (J_{o_1}/J_{o_2}), \quad (2)$$

где n_o , n_{o_0} – концентрация атомов определяемого и базового (относительно которого оценивается содержание других веществ) элементов; J_o/J_{o_0} – определяемое из результатов измерений отношение интенсивностей гомологических пар спектральных линий соответствующих веществ; C_{o_0} – калибровочный коэффициент, полученный при контролируемых концентрациях определяемого и базового веществ; J_{o_1}/J_{o_2} – отношение фиксированной пары линий базового элемента, косвенно характеризующих условия возбуждения в плазме, случайные вариации которых обусловлены колебаниями плотности мощности лазерного излучения от импульса и размеров частиц.

На рис. 2 представлены результаты исследований по лазерному экспресс-анализу аэрозолей Be на длине волны $\lambda = 313$ нм и с фоном вблизи эмиссионной линии Be II,

концентрация бериллия составляла 2 мкг/м^3 . На рис. 2, а показана временная развертка сигнала P от однократно ионизированного Ве II. Начальный период развития плазмы пробоя примерно до $1,5 \text{ мкс}$ не показан, так как он характеризуется сильным континуальным свечением, связанным с электрон-электронным взаимодействием. Следует отметить длинный «хвост» сигнала от Ве по сравнению с быстро затухающим фоном.

Рис. 2, б представляет собой зависимость от времени отношения сигнал-шум как для Nd-лазера [2], так и для CO_2 -лазера. Шум рассчитывался как стандартное отклонение от среднего фона. Из рисунка видно, что отношение для CO_2 -лазера в целом не меньше, чем для Nd-лазера. В обоих случаях имеется выраженный максимум в области $2\text{--}4 \text{ мкс}$ для Nd и $4\text{--}6 \text{ мкс}$ для CO_2 -лазера.

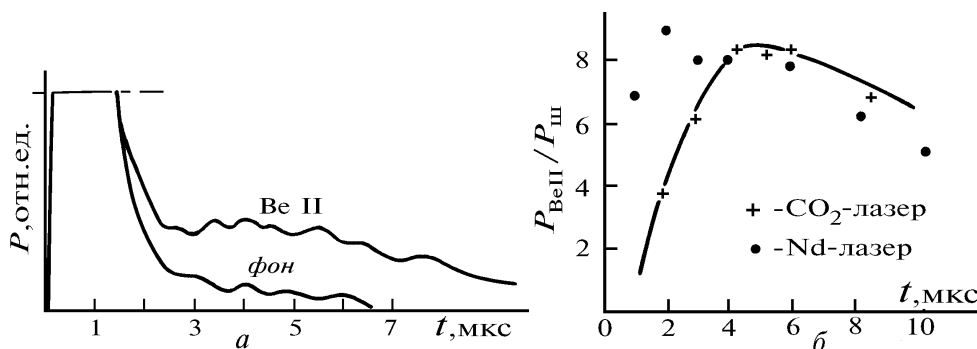


Рис. 2

Калибровочные номограммы для количественной оценки содержания бериллия в воздухе приведены на рис. 3. Здесь вертикальной сплошной линией отмечен уровень предельно допустимой концентрации (ПДК) содержания бериллия в воздухе производственных помещений по нормам, установленным Минздравом России. Время задержки регистрации спектра $\Delta t = 4 \text{ мкс}$ относится к экспериментам как с Nd-, так и с CO_2 -лазером. Уровень сигнала от Ве II P^* рассчитывался от уровня фона (т.е. сигнал минус фон). Хорошо видно преимущество использования CO_2 -лазера по сравнению с лазером на Nd в области предельно малых концентраций Ве. На уровне ПДК было достигнуто отношение

$$P^*/\bar{P}_\phi \sim 2.$$

Из рис. 3 следует, что возможно уверенное детектирование содержания Ве в пределах ПДК с использованием CO_2 -лазера после построения более подробной калибровочной кривой.

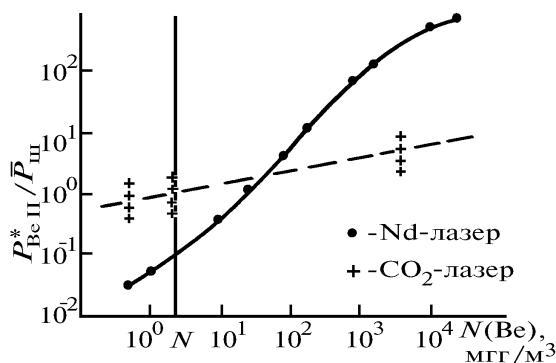


Рис. 3

Авторы выражают благодарность Ю.Г. Рубежному и П.В. Горячеву за помощь в проведении экспериментов.

1. Cremers D. A., Radziemski L. J. // *Appl. Spectrosc.* 1985. V. 39. P. 57 – 65.
2. Radziemski L. J., Cremers D. A., Loree T. R. // *Spectrochem. Acta.* 1983. V. 38B. Nov 1/2. P. 347-355.
3. Годлевский А. П., Копытин Ю. Д., Корольков В. А., Иванов Ю. В. // *ЖПС.* 1983. Т. 39. С. 734-740.
4. Зондирование физико-химических параметров атмосферы с использованием мощных лазеров /. Под ред. В.Е. Зуева. Томск: ИОА СО АН СССР, 1979. 220 с.

Институт оптики атмосферы
СО РАН, Томск

Поступила в редакцию
30 декабря 1993 г.

E. B. Belyaev, Yu. D. Kopytin, S. T. Penin, S. A. Shishigin. Rapid Laser Analysis of Beryllium Containig Aerosols.

In this paper we presents experimental results on studying a possibility of measuring beryllium content in aerosols using an optical breakdown in air initiated with a pulsed CO₂-laser radiation at 10,6 μm wavelength.