

Исследования микроэлементного состава органических и неорганических материалов в плазме дугового разряда и лазерного пробоя

Н.Г. Иванов, Д.М. Лубенко, А.А. Елисеев, В.Ф. Лосев, В.Е. Прокопьев*

*Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3*

Поступила в редакцию 5.08.2009 г.

Проведено экспериментальное исследование эмиссионных спектральных характеристик плазмы дугового разряда и плазмы лазерного пробоя, возникающей при действии лазерного излучения УФ-диапазона на поверхность неорганических и органических (биологических) веществ в атмосфере воздуха. Показано, что эмиссионные спектры плазмы неорганических и органических (биологических) веществ появляются в результате излучения света не только атомами исследуемого вещества, но и молекулами атмосферных газов (кислород, азот).

Ключевые слова: эмиссионный спектр, лазерная плазма, дуговой разряд, лазерное излучение; emission spectrum, laser plasma, electric arc discharge, laser radiation.

Введение

В настоящий момент времени актуальными проблемами являются экспресс-контроль и диагностика качества различных материалов. Для решения этих задач широко используются спектральные методы. Как правило, они основаны на возбуждении атомов при помощи электрического разряда: дугового, искрового, разряда Гримма, используется также рентгеновская флуоресцентная спектрометрия. Исследования последних лет показывают, что для спектрального анализа с успехом может использоваться интенсивное лазерное излучение. Для этой цели применяются импульсно-периодические CO₂-, неодимовые и ультрафиолетовые лазеры. В отличие от электрического разряда при этом не важно: является исследуемый материал металлом или диэлектриком, кроме того, резко увеличивается оперативность диагностики. В статье изучается свечение плазмы дугового разряда и лазерной плазмы органических образцов.

Методика и техника эксперимента

Химические элементы в веществе определялись традиционным эмиссионным спектроскопическим методом, основанным на анализе эмиссионных спектров плазмы дугового разряда и лазерной плазмы, создаваемой импульсными лазерами на переходах молекулы азота (337,1 нм), эксимерным XeCl-лазером (308 нм) [1]. В первом случае использовался спектрограф ИСП-28 с регистрацией спектров на

фотопластинку, последующей их расшифровкой с помощью спектральных атласов и оцифровкой полученных пленок с помощью сканера и компьютера. Во втором случае в основном применялись коммерческие спектроанализаторы: спектрометр HR-4000 со спектральным разрешением 0,3 нм и областью спектральной чувствительности 200–1100 нм и такой же спектрометр с разрешением 0,01 нм и областью спектральной чувствительности 250–430 нм. Кроме того, при работе с азотным и эксимерным лазерами использовался спектроанализатор «КЛА-ВИ-1» со спектральным разрешением ~1 нм [2–4].

Для возбуждения спектров вещества в дуговом разряде применялись два типа электродов. В первом случае электродами служили спектрально чистые угольные стержни диаметром 6 мм. В стержнях высверливались каналы глубиной 7 мм и диаметром 3 мм, в которые насыпались пробы для анализов. Расстояние между угольными электродами равнялось 2 мм. Во втором случае использовались медные электроды. Исследуемое вещество предварительно набивалось в одинаково обточенные и углубленные каналы медных электродов. Верхним электродом являлся медный стержень, заточенный на усеченный конус с площадкой при вершине диаметром 2 мм. Ток дуги разряда варьировался в диапазоне 1–20 А.

Спектр образцов возбуждался при помощи генератора ИВС-23. Свет от дуги фокусировался на приемном устройстве прибора, представляющем собой гибкий световод, соединенный с входом прибора. Оцифрованный спектр визуально наблюдался на экране монитора, регистрация спектра проходила за несколько секунд. Калибровка и привязка спектроанализаторов по длинам волн проводились с помощью ртутной лампы низкого давления ДРГС-12.

* Николай Георгиевич Иванов; Дмитрий Михайлович Лубенко (liden@gmail.com); Александр Алексеевич Елисеев; Валерий Федорович Лосев (losev@ogl.hcei.tsc.ru); Владимир Егорович Прокопьев.

Для анализа сложных органических веществ (с целью точной привязки длин волн и отождествления химических элементов) использовались чистые материалы, например металлы или сплавы. Применение лазерного излучения для элементного анализа основано на том, что при некоторой критической энергии и мощности падающего излучения на поверхности исследуемого вещества возникает плазма, по спектрам излучения которой можно определить атомы, входящие в состав материала. При этом не важно, в отличие от плазмы электрического разряда, является исследуемый материал органическим или неорганическим веществом. Кроме того, резко увеличивается оперативность диагностики и уменьшаются размеры анализируемого объекта. В наших экспериментах воздействие сфокусированного лазерного излучения на исследуемую поверхность осуществлялось при атмосферном давлении окружающего газа.

Результаты эксперимента

О возможности применения азотного и эксимерного лазеров для определения элементного состава лекарственных средств (ЛС) можно судить по результатам анализа поливитамина «компливит» (ОАО «Фармстандарт-УфаВИТА»), содержащего известный ряд микроэлементов. На рис. 1 представлены спектры излучения плазмы ЛС при его облучении излучением азотного лазера.

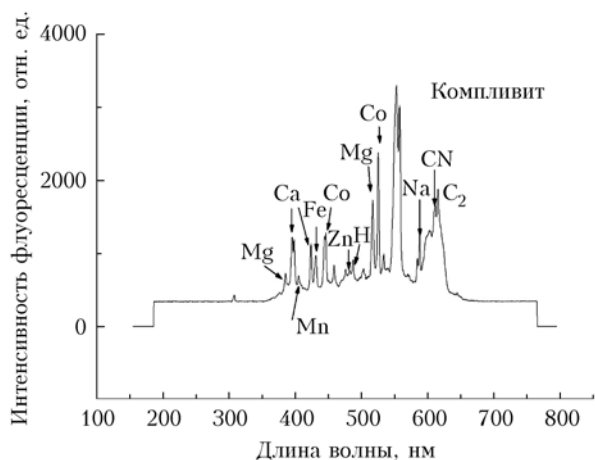


Рис. 1. Спектр свечения поливитамина «компливит» при возбуждении пучком азотного лазера

Спектральная кривая получена при энергии излучения, близкой к порогу пробоя вещества (порядка 1 мДж), с помощью спектроанализатора «КЛАВИ-1». Хорошо видны характерные эмиссионные спектральные линии Mg (384, 518 нм), Ca (393, 397, 423 нм), Mn (403 нм), Fe (431 нм), Co (446, 525 нм), Zn (482 нм), входящих, согласно паспортным данным, в состав этого поливитамина, а линии и полосы H, Na, CN, C₂ входят в состав наполнителей.

На рис. 2 приведены спектры флуоресценции ЛС-препарата «кардиомагнил», содержащего магний и ацетилсалициловую кислоту, при облучении

УФ-излучением лазера с энергией излучения ниже порога зажигания лазерной плазмы (кривая 1) и выше порога (2).

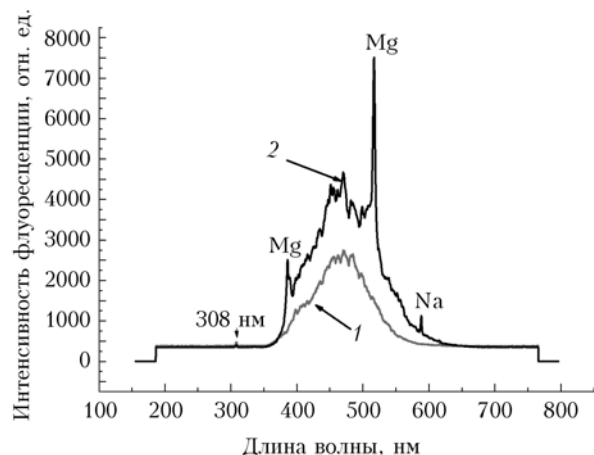


Рис. 2. Спектры свечения препарата «кардиомагнил» при его облучении УФ-лазерным излучением: 1 – ниже и 2 – выше порога возникновения плазмы

Спектральная кривая 1, полученная при облучении образца без его разрушения и возникновения плазмы, соответствует спектру флуоресценции молекулы ацетилсалициловой кислоты. При облучении ЛС излучением, вызывающим возникновение лазерной плазмы на его поверхности (рис. 2), на фоне сплошного спектра излучения возникают два интенсивных пика, принадлежащих атому магния ($\lambda = 384$ и 518 нм) и натрия ($\lambda = 589$ нм). Последний элемент не входит в число паспортных, и по всей видимости причиной возникновения желтой линии натрия может быть банальное загрязнение основных и вспомогательных компонентов образца.

Временные измерения интенсивности излучения отдельных линий атомов и ионов мишени показали, что большинство из них возникает синхронно с импульсом лазерного излучения, в то время как большинство линий излучения атмосферных газов появляется с некоторой задержкой относительно лазерного импульса. Это свидетельствует о том, что возбужденные электронные уровни элементов мишени и окружающего воздуха при лазерном облучении возникают вследствие каскадного рекомбинационного потока, а также прямого электронного возбуждения уровней.

Результаты анализа элементного состава различных органических веществ представлены в табл. 1, а некоторые полосы и линии излучения молекул и атомов, мешающие элементному анализу, – на рис. 3 и в табл. 2. В спектре биологических веществ кроме чувствительных атомарных линий излучения присутствуют и молекулярные полосы циана (CN), свана (C₂), молекул CH, OH и т.д.

Таблица 1

Молекулярные полосы и линии, мешающие анализу, нм

CN	460,6	421,6	388,3	359,0	–
C ₂	619,1	563,6	526,5	473,7	438,3
H	486,1	434,05	300,0	–	–

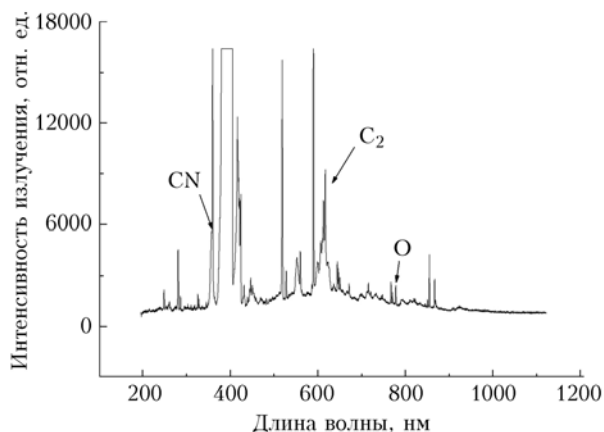


Рис. 3. Спектры излучения поливитамина «компливит» при возбуждении пучком ХеСl-лазера

Таблица 2

Элементы, обнаруженные в различных веществах в ходе исследования с помощью лазерной плазмы и спектроанализатора HR-4000

Компливит	Селен-актив	Йод-актив	Кальций-актив
Ca 239,8	Ca 236,7	Ni 239,4	Cu 239,2
Si 243,5	C 247,8	Ca 239,8	Ca 239,8
C 247,8	Zn 247,9	Ni 241,6	Co 240,7
Zn 247,9	Zn 249,2	C 247,8	Co 241,1
Zn 249,2	Si 250,6	Si 250,6	C 247,8
B 249,6	Si 251,4	Si 251,4	Zn 247,9
B 249,7	Si 251,6	Si 251,6	Si 250,6
Si 250,6	Si 251,9	Si 252,4	Si 251,4
Si 251,4	Si 252,4	Mn 257,6	Si 251,6
Si 251,6	Si 252,8	Zn 258,2	Co 252,1
Si 251,9	F 253,4	Mn 259,3	Si 252,4
Si 252,4	F 253,5	Mn 279,8	F 255,3
Si 252,8	F 255,3	Mn 280,1	F 255,4
F 253,4	F 255,4	Pb 280,2	Mn 257,6
F 253,5	Mn 257,6	Mg 285,2	Zn 258,2
F 255,3	Mn 259,3	Si 288,1	Mn 259,3
F 255,4	Sb 259,8	Mg 291,5	Mn 259,5
Mn 257,6	Mn 259,3	Ni 301,2	Mg 263,9
Mn 259,3	Pb 261,3	Ni 305,0	Mn 271,8
Sb 259,8	Pb 262,8	Al 308,2	Mn 279,5
Mn 260,5	Si 263,1	Al 309,2	Mn 279,8
Pb 261,3	Na 268,0	Ni 310,1	Mn 280,1
Pb 262,8	Sb 271,8	Ca 315,8	Cr 283,5
Si 263,1	Ca 272,1	Ca 317,9	Mg 285,2
Cr 267,7	Mg 273,3	Cu 324,7	Si 288,1
Sb 271,8	Mg 279,0	Cu 327,4	Mg 291,5

На рис. 4 показан спектр свечения плазмы дугового разряда с угольными электродами с образцом «компливита», полученный на установке ИСП-28 в области характерных линий магния. Однако данный метод хотя и позволяет определить большинство характерных линий элементов, содержащихся в образце, требует большего времени для подготовки

образца, обработки результатов и трудозатрат при получении спектрограммы.

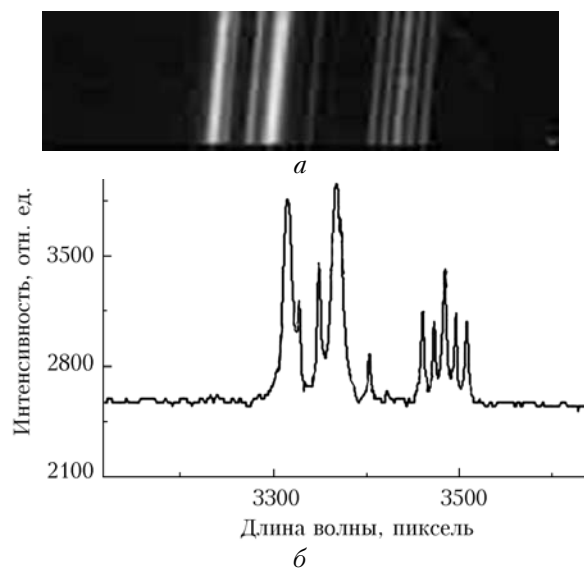


Рис. 4. Спектр плазмы дугового разряда с образцом «компливита» (а) и денситограмма спектра (б)

Заключение

На основании полученных данных показано, что возбужденные электронные уровни микроэлементов в биологических веществах при лазерном облучении возникают в результате каскадного рекомбинационного потока, а также прямого электронного возбуждения. Кроме того, показано, что при облучении образца лазерным излучением появляется возможность регистрации одновременного элементного и молекулярного состава пробы. Для регистрации максимального количества определяемых элементов оптимально использовать спектрометр диапазоном 190–500 нм и спектральным разрешением не менее 0,1 нм.

1. Соломонов В.И., Михайлов С.Г. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2003. 182 с.
2. Патент РФ на изобретение № 2003119793/14 «Способ спектрального анализа элементного состава вещества». Лосев В.Ф., Осипов В.В., Прокопьев В.Е., Соломонов В.
3. Патент РФ на изобретение № 2319137 от 10 марта 2008 г. «Способ спектрального анализа химического состава вещества». Коровин С.Д., Гольдберг Е.Д., Дыгай А.М., Удут В.В., Прокопьев В.Е.
4. Лубенко Д.М., Иванов Н.Г., Лопатин И.В., Лосев В.Ф. Применение азотного лазера для микроспектрального анализа вещества // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 8. С. 732–736.

N.G. Ivanov, D.M. Lubenko, A.A. Eliseev, V.F. Losev, V.E. Prokop'ev. Investigation of microelement composition of organic and nonorganic materials in the arc discharge plasma and laser break-down.

The experimental research of emission spectral characteristics of the arc discharge plasma and the laser breakdown plasma arising at the action of UV laser radiation on a surface of inorganic and organic (biological) substances in atmosphere are presented. It is shown that emission spectra of plasma of both inorganic and organic (biological) substances arise not only as a result of radiation of light by atoms of the investigated substance, but also by the molecules of atmospheric gases (oxygen, nitrogen). For biological substances except for the specified lines of radiation there are molecular bands of cyanogen (CN), CH, C₂ etc.

Исследования микроэлементного состава органических и неорганических материалов в плазме...