

УДК 543.42:621.375.826

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО НОРМИРОВАНИЯ В АТОМНО-ИОНИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ В ПЛАМЯ

А.М. Попов, Т.А. Лабутин, Н.Б. Зоров, А.А. Горбатенко

(кафедра лазерной химии; e-mail: popov@laser.chem.msu.ru)

Найдены условия появления значимой нелинейной корреляционной связи между атомно-ионизационным и опорными сигналами. Предложено использовать параметры этой связи (коэффициенты полинома) в качестве нормированного аналитического сигнала. Применение нелинейной корреляционной связи позволяет расширить диапазон используемых значений энергий испаряющего лазерного излучения.

Лазерный пробоотбор (ЛП) широко применяется в современной аналитической практике для дистанционного и экспрессного анализа металлов и сплавов, стекол, полимеров, а также различных геологических, археологических и биологических объектов [1–4]. В методах анализа с ЛП твердое вещество переходит в газовую фазу, что позволяет обойтись без предварительной пробоподготовки. Малое количество материала (до 10^{-9} г), испаряемое за один лазерный импульс, позволяет проводить локальный и послойный анализ любых материалов с разрешением порядка 10 мкм и 10 нм соответственно. Сочетание ЛП с высокочувствительной и селективной атомно-ионизационной (АИ) спектроскопией позволяет проводить прямой одноэлементный микроанализ материалов различного происхождения [5–11]. Основным препятствием для широкого аналитического применения такого подхода является существенное влияние основы твердой пробы на аналитический сигнал, что требует использования твердых образцов сравнения заданного состава, сложных в приготовлении. Вариации состава пробы и энергии испаряющего лазера влияют на характер взаимодействия излучения с веществом пробы, что приводит к значительному изменению отбираемой массы и характеристик образующейся плазмы [12]. В практике применения многоэлементных методов, таких, как ЛП с возбуждением в индуктивно-связанной плазме или ЛП с последующей эмиссионной регистрацией спектра лазерной плазмы, для решения этой проблем используется в основном сигнал внутреннего стандарта [2, 3] или некоторый опорный сигнал [12]. Единственная попытка применения внутреннего стандарта в АИ-методе потребовала дублирования большинства узлов экспериментальной установки [13], поскольку это одноэлементный метод

анализа. Представляет интерес разработка методов коррекции аналитического сигнала в АИ-методе анализа в сочетании с ЛП при использовании опорных сигналов.

Перспективность использования параметров линейной корреляции между аналитическим и опорным сигналами для коррекции влияния основы твердой пробы на аналитический сигнал была показана ранее в работах [14–16]. Этот метод предполагает использование в качестве скорректированного аналитического сигнала тангенса угла наклона корреляционной линии, построенной в координатах “аналитический сигнал–опорный сигнал”. Было показано, что такой подход позволяет уменьшить влияние основы твердой пробы на аналитический сигнал. Для реализации предложенного метода необходим выбор диапазона изменения энергии лазерного излучения, в котором наблюдается линейная корреляция между сигналами. Однако в силу порогового характера корреляции между этими сигналами поведение корреляционной зависимости в более широком диапазоне значений энергии (от 10 до 80 мДж/импульс) существенно отличается от линейного.

Настоящая работа посвящена изучению нелинейной корреляционной связи между АИ-сигналом лития и опорным сигналом, а также возможности использования ее параметров для коррекции АИ-сигнала лития.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводили на установке, представляющей собой макет лазерного АИ-спектрометра, детально описанного в [14]. Рассмотрим принцип его работы. Излучение испаряющего Nd^{+3} лазера, работающего в режиме модуляции добротности, фокусировали на поверхности образца. Образовавшееся об-

лако частиц (лазерный факел) попадало в пламя. Атомы лития резонансно возбуждали излучением лазеров на красителях, настроенных на длины волн электронных переходов атомов лития ($\lambda = 670,8$ и $\lambda = 610,4$ нм). Возбужденные атомы ионизовались в результате столкновений в пламени. Ионизационный сигнал регистрировали с помощью катода, помещенного в пламя. Помимо аналитического АИ-сигнала регистрировали неселективный ионизационный (НСИ) сигнал, обусловленный неселективной ионизацией атомов в лазерной плазме. Сигнал НСИ и полезный АИ-сигнал лития разделены во времени [17].

Конструкция спектрометра позволяет одновременно с ионизационным регистрировать опто-акустический (ОА) сигнал, используя микрофон, и атомно-эмиссионный (АЭ) сигнал от лазерного факела при помощи монохроматора и ФЭУ. Изменение энергии испаряющего излучения проводили с помощью набора калиброванных нейтральных светофильтров. Регистрацию всех сигналов и их обработку в режиме реального времени проводили с помощью высокоскоростной платы аналого-цифрового преобразования (частота дискретизации 20 МГц) и программного обеспечения, разработанного нами специально для этой платы.

В качестве образцов использовали алюмолитиевые сплавы Al–Cu–Li, изготовленные во ФГУП “Всероссийский институт авиационных материалов” – Госу-

дарственный научный центр РФ (ВИАМ) и легированные магнием, медью и серебром, а также литиевые ферриты, синтезированные в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, стехиометрического состава LiFe_5O_8 и LiFeO_2 . Состав используемых образцов, определенный с помощью пламенной фотометрии и пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии, приведен в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Градуировочные зависимости для определения лития в ферритах приведены на рис. 1, а. Как видно, ни для одного значения энергии лазерного излучения нельзя выбрать условия, при которых градуировочную зависимость можно было бы аппроксимировать прямой линией. Такое поведение можно объяснить влиянием микроструктуры ферритов на аналитический сигнал. Так, максимальные значения АИ-сигнала наблюдаются для отожженных ферритов, в то время как для неотожженных проб аналитический сигнал невелик. Вместе с тем наличие меди в сплавах Al–Cu–Li с одинаковым содержанием лития также оказывает существенное влияние на аналитический сигнал (рис. 1, б). Отметим, что выбор значения энергии лазерного испарения для оптимизации анализа в приведенных случаях не помогает. Поэтому необходимо разработать другие подходы, позволяющие ми-

Таблица 1

Состав используемых образцов

Тип образцов	Описание	Компонент и его содержание в мас. %			
		Mg	Cu	Ag	Li
Сплавы Al–Cu–Li	№ 1	0,89±0,05	4,1±0,2	0,4	1,11±0,02
	№ 2	0,63±0,04	3,9±0,4	0,4	0,92±0,04
	№ 3	0,38±0,03	4,2±0,3	0,4	1,10±0,04
	№ 4	–	2,9±0,2	0,4	0,94±0,02
	№ 5	0,59±0,01	3,6±0,1	0,4	1,06±0,05
	№ 6	0,69±0,02	2,8±0,2	0,4	1,16±0,04
Ферриты лития	Описание				Li
	LiFeO_2 отожженный				7,2±0,1
	LiFe_5O_8 отожженный				1,67±0,06
	LiFe_5O_8 неотожженный, пиролиз при $t = 750^\circ\text{C}$				1,76±0,05
	LiFe_5O_8 неотожженный, пиролиз при $t = 850^\circ\text{C}$				0,85±0,03
	LiFe_5O_8 неотожженный, пиролиз при $t = 950^\circ\text{C}$				0,67±0,02

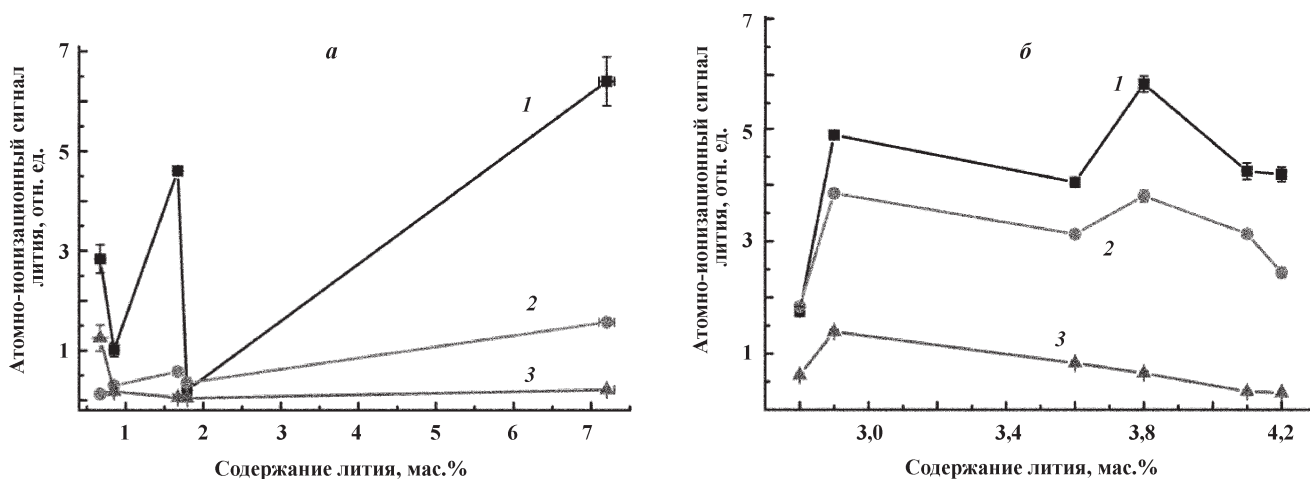


Рис. 1. Зависимость аналитического АИ-сигнала лития от содержания лития в ферритах (а) и содержания меди в сплавах Al-Cu-Li (б) для различных значений энергии испаряющего лазерного излучения в импульсе (мДж): 1 - 80, 2 - 50, 3 - 20

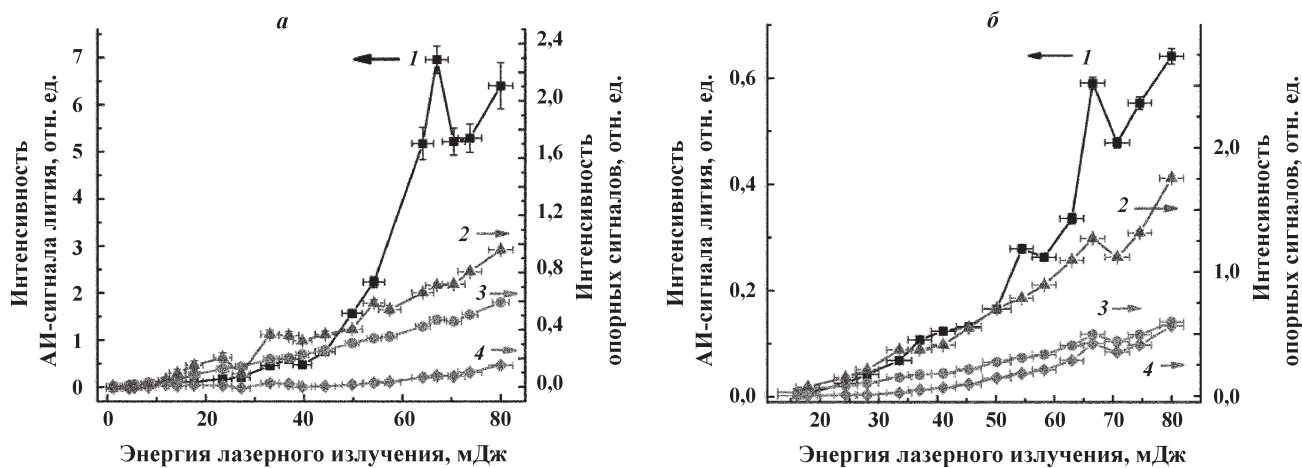


Рис. 2. Зависимость исследуемых сигналов (1 - АИ, 2 - АЭ, 3 - ОА, 4 - НСИ) от энергии испаряющего лазерного излучения в импульсе для ферритов лития (а) и сплавов Al-Cu-Li (б)

минимизировать влияние основы твердой пробы на результаты анализа.

Подходящие опорные сигналы определяли в соответствии с рекомендациями, изложенными ранее в [14]. В качестве опорного ОА-сигнала был выбран первый максимум временной зависимости акустического сигнала. В качестве АЭ-сигнала для ферритов лития был выбран атомно-эмиссионный сигнал железа ($\lambda = 382,4$ нм), а для сплавов – сигнал алюминия ($\lambda = 396,2$ нм). Такой выбор опорного АЭ-сигнала обусловлен различием основных компонентов исследуемых образцов и максимальной интенсивностью именно этих линий в эмиссионных спектрах лазерного факела.

Зависимость интенсивности всех исследуемых сигналов от энергии испаряющего лазерного излучения в

импульсе приведена на рис. 2, а, б. Как для ферритов, так и для сплавов с ростом энергии аналитический АИ-сигнал (кривая 1) растет, что связано с увеличением массы отбираемой пробы. Действительно, ОА-сигнал, появление которого связано с отрывом плазмы от поверхности пробы, также увеличивается с ростом энергии излучения (кривая 3). Отметим, что при лазерном испарении ферритов лития НСИ-сигнал (кривая 4 на рис. 2, а) практически отсутствует или очень мал, поэтому его не использовали в качестве опорного. Схожую ситуацию наблюдали ранее для труднолетучего поливанадата лития, прессованного в таблетки [10].

Симбатное изменение сигналов с ростом энергии обуславливает наличие корреляционной связи между этими сигналами. Для ее изучения были построены

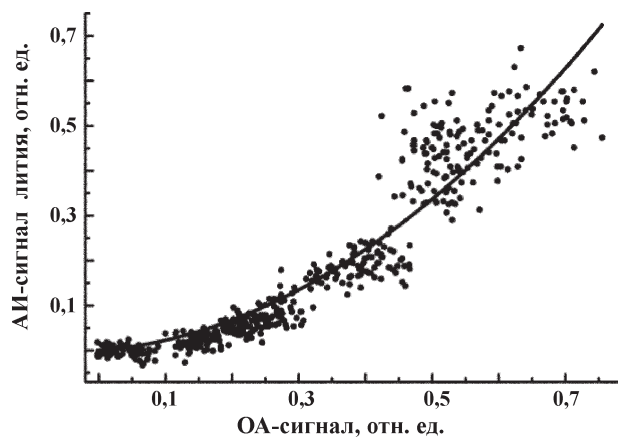


Рис. 3. Нелинейная корреляционная диаграмма связи между аналитическим АИ-сигналом лития и ОА-сигналом, построенная для образца сплава Al-Cu-Li. Параметры квадратичной регрессии: $AI = b \cdot OA + c \cdot OA^2$, где $b = 0,12 \pm 0,03$; $c = 1,12 \pm 0,05$; $r^2 = 0,889$; $N = 480$

корреляционные диаграммы для каждого образца. Пример такой диаграммы приведен на рис. 3. Каждая точка на корреляционной диаграмме соответствует одновременному измерению как аналитического, так и опорного сигналов за один импульс при некотором определенном значении энергии испаряющего лазерного излучения. На диаграмме можно выделить три условные области. В первой области АИ-сигнал практически равен нулю, в то время как опорный сигнал отличен от нуля. Во второй области наблюдается нелинейный рост АИ-сигнала с ростом опорного сигнала. Эта часть диаграммы соответствует припороговому режиму формирования аналитического сигнала. В третьей области наблюдается линейный рост АИ-сигнала с ростом опорного. Каждая область диаграммы соответствует определенному диапазону значений энергии лазерного излучения. Так, область линейной корреляции между сигналами соответствует диапазону энергии импульса 40–80 мДж для металлов и 45–75 мДж – для неметаллических проб. Использование корреляционной связи между аналитическим и опорным сигналами, построенной во всем диапазоне используемых значений энергии, очевидно, не позволяет описывать ее линейным уравнением.

Для описания уравнения нелинейной корреляционной связи между интенсивностью аналитического сигнала I_a и опорного сигнала I_r использовали полином второй степени:

$$I_a = a + bI_r + cI_r^2, \quad (1)$$

где a , b и c – коэффициенты нелинейной корреляционной связи. Коэффициент a можно принять равным

нулю, поскольку при $I_r = 0$ аналитический сигнал должен быть равен нулю в предположении, что отклонение от линейности корреляционной связи полностью описывается указанным квадратным трехчленом. По геометрическому смыслу коэффициент c является кривизной параболы, описываемой уравнением (1), поскольку является ее второй производной. В силу зависимости аналитического сигнала от содержания определяемого компонента C и независимости опорного сигнала от этой величины коэффициенты b и c в уравнении (1) должны зависеть от C .

В табл. 2 приведены квадраты коэффициентов нелинейной корреляции вида (1) между АИ-сигналом и опорными сигналами. Большинство коэффициентов корреляции имеют значения, близкие к единице, что говорит о значимости нелинейной корреляции. Относительно невысокие значения r^2 для неселективного опорного сигнала связаны, по-видимому, с отсутствием НСИ-сигнала при испарении неотожженных ферритов лития. Число измерений, используемых для построения нелинейной корреляции, существенно больше, чем для линейной ($N = 180$), что связано с расширением диапазонов используемых значений сигналов и энергии лазерного излучения. Так, построение диаграмм нелинейной корреляционной связи и определение значений коэффициентов c проводили в диапазоне значений энергии лазерного излучения 15–80 мДж для сплавов Al-Cu-Li и 5–75 мДж для ферритов лития.

Как было показано выше, нелинейная корреляционная связь между аналитическим и опорным сигналами наблюдается для сплавов Al-Cu-Li и образцов ферритов лития. Поэтому была предпринята попытка применить нелинейное корреляционное нормирование для этих образцов. В качестве аналитического сигнала использовали коэффициент c в полиноме вида (1). Отметим, что коэффициент кривизны для диаграмм нелинейной корреляционной связи АИ-сигнала лития и НСИ-сигнала будет иметь отрицательное значение. Это связано с тем, что пороговое значение энергии испаряющего излучения для формирования НСИ-сигнала, равное ~40 мДж в импульсе, больше аналогичной величины для АИ-сигнала лития (10–20 мДж в импульсе для сплавов и ферритов); следовательно, нулевой коэффициент линейной корреляции между сигналами будет положительным. Для сравнения результатов, полученных для разных опорных сигналов, использовали абсолютное значение коэффициента кривизны c .

Влияние микроструктуры и состава образцов ферритов лития на аналитический сигнал, как видно

Таблица 2

Коэффициенты нелинейной корреляции r^2 между АИ-сигналом лития и опорными сигналами для сплавов Al-Cu-Li и ферритов лития

Образцы		N	Коэффициенты корреляции, r^2		
			АИ и ОА	АИ и АЭ	АИ и НИ
Al-Cu-Li	№ 1	480	0,910	0,889	0,924
	№ 2	480	0,913	0,896	0,910
	№ 3	480	0,840	0,795	0,680
	№ 4	480	0,917	0,890	0,856
	№ 5	480	0,889	0,927	0,928
	№ 6	480	0,862	0,891	0,828
Ферриты лития	LiFeO ₂ отожженный	480	0,806	0,804	0,574
	LiFe ₅ O ₈ отожженный	480	0,881	0,922	0,912
	LiFe ₅ O ₈ неотожженный, пиролиз при $t = 750^\circ\text{C}$	240	0,823	0,863	0,224
	LiFe ₅ O ₈ неотожженный, пиролиз при $t = 850^\circ\text{C}$	240	0,808	0,809	0,198
	LiFe ₅ O ₈ неотожженный, пиролиз при $t = 950^\circ\text{C}$	240	0,741	0,828	0,532

из рис. 4, а, нивелировать не удалось. Вместе с тем для сплавов Al-Cu-Li (рис. 4, б) удалось уменьшить влияние меди на аналитический сигнал с использованием процедуры нормирования на один опорный сигнал. По-видимому, основная причина такого поведения нормированного сигнала состоит в том, что изменения в серии ферритов лития нельзя

отнести к малым изменениям состава проб. При этом применение нелинейного нормирования на один опорный сигнал ограничивается серией образцов, близких и по составу и по микроструктуре. Аналогичная ситуация наблюдается при использовании линейной корреляционной связи между опорным и АИ-сигналом. Однако для существования линейной

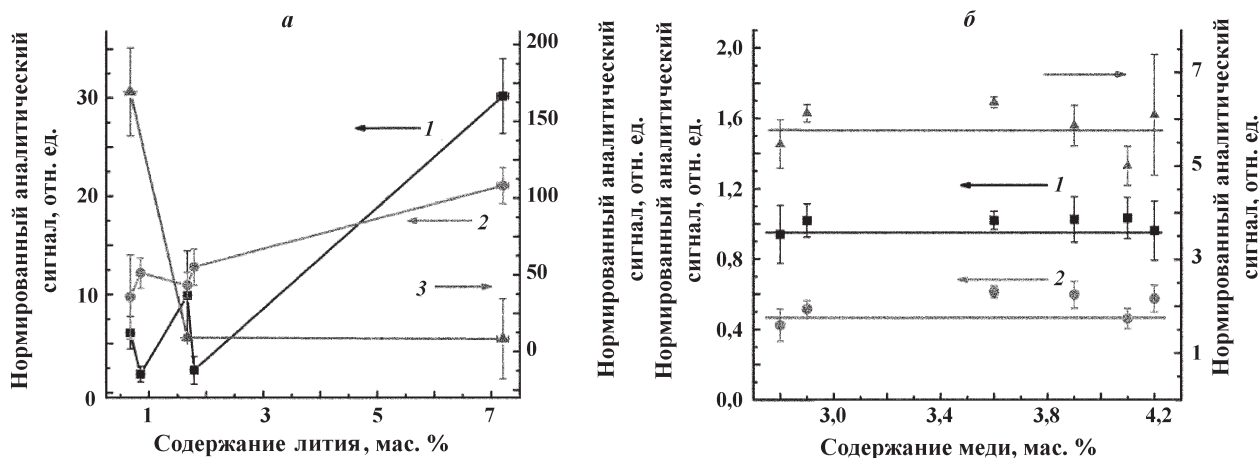


Рис. 4. Зависимости АИ-сигнала лития, нормированного на ОА (1), АЭ (2) и НСИ (3) сигналы с учетом нелинейной корреляционной связи, от содержания лития в ферритах (а) и содержания меди в сплавах Al-Cu-Li (б)

корреляции необходимы некоторые условия. Одним из таких условий является линейная зависимость сигналов от энергии лазерного излучения в области более высоких значений $E_{\text{имп}}$. Вместе с тем возможность учета процессов, протекающих при ЛПИ, и процессов взаимодействия лазерного факела с поверхностью материала позволяет существенно улучшить метрологические характеристики определения лития.

Таким образом, использование нелинейной корреляционной связи между аналитическим и опорным сигналам может быть рекомендовано только в том случае, когда по тем или иным причинам необходимо проводить аналитические измерения в припороговой области корреляционной связи. В противном случае более предпочтительным является нормирование аналитического сигнала на опорный с использованием линейной корреляционной связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Durrant S.F. // J. Anal. At. Spectrom. 1999. **14**. P. 1385.
2. Russo R.E., Mao X., Liu H. et al. // Talanta. 2002. **57**. P. 425.
3. Winefordner J.D., Gornushkin I.B., Correll T. et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2004. **19**. P. 1061.
4. Большаков А.А., Ганеев А.А., Немец В.М. // Усп. хим. 2006. **75**. С. 322.
5. Новодворский О.А., Илюхин А.Б., Зоров Н.Б. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1989. **30**. С. 99.
6. Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Кузяков Ю.Я. и др. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 490.
7. Boudreau D., Gravel J.-F. // Trends Anal. Chem. 2001. **20**. P. 20.
8. Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Лабутин Т.А. // Журн. прикл. спектроск. 2002. **69**. С. 807.
9. Gravel J.-F., Nobert P., Gravel J.-F.Y. et al. // Anal. Chem. 2003. **75**. P. 1442.
10. Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Лабутин Т.А. // ЖАХ. 2003. **58**. С. 388.
11. Viger M.L., Gravel J.-F.Y., Brouard D. et al. // Anal. Chem. 2005. **77**. P. 706.
12. Chaleard C., Mauchien P., Andre N. et al. // J. Anal. At. Spectrom. 1997. **12**. P. 183.
13. Gravel J.-F.Y., Viger M.L., Nobert P. et al. // Appl. Spectrosc. 2004. **58**. P. 727.
14. Labutin T.A., Popov A.M., Gorbatenko A.A., Zorov N.B. // Spectrochim. Acta. 2005. **60B**. P. 775.
15. Gorbatenko A.A., Labutin T.A., Popov A.M., Zorov N.B. // Talanta. 2006. **69**. P. 1046.
16. Popov A.M., Labutin T.A., Sychev D.N. et al. // Spectrochim. Acta. 2007. **62B**. P. 211.
17. Горбатенко А.А., Зоров Н.Б., Муртазин А.Р. // ЖАХ. 2002. **57**. С. 151.

Поступила в редакцию 22.11.07

NON-LINEAR NORMALIZATION FOR LASER-ENHANCED IONIZATION SPECTROMETRY WITH LASER SAMPLING INTO A FLAME

A.M. Popov, T.A. Labutin, N.B. Zorov, A.A. Gorbatenko

(Division of Laser Chemistry)

The conditions of the appearance of significant nonlinear correlation between laser-enhanced ionization and reference signals are established. We suggest using the parameters of this correlation (the polynomial coefficients) as the normalized analytical signal. The application of the nonlinear correlation allows extending a range of energies of evaporation laser radiation.