

07

Экспресс-определение цинка в почвах с помощью лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии

© А.М. Попов, М.О. Кожнов, Т.А. Лабутин, С.М. Зайцев,
А.Н. Дроздова, Н.А. Митюрев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
E-mail: popov@laser.chem.msu.ru

Поступило в Редакцию 31 июля 2012 г.

Показана возможность количественного определения следовых содержаний цинка в почвах с помощью лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии за один импульс лазерного излучения. Исследованы эволюция лазерной плазмы и отношение сигнала к шуму при испарении почв второй (532 nm) и третьей (355 nm) гармониками импульсного Nd:АИГ-лазера. При использовании третьей гармоники удалось достичь предела обнаружения цинка (18 ppm) ниже уровня ПДК в почве (150 ppm) и ниже среднего кларка цинка (83 ppm) в земной коре, что позволяет использовать предложенный метод для экспрессного определения уровня загрязненности почвы цинком и поиска геохимических аномалий.

Мониторинг состояния и уровня загрязненности объектов окружающей среды — важная задача для современного спектрального анализа. В условиях современного общества особенно актуальным становится определение токсичных элементов в таких природных объектах, как водоемы, почвы, атмосфера, на уровне предельно допустимых концентраций. В отличие от воды и атмосферного воздуха, которые являются лишь миграционными средами, почва является наиболее объективным и стабильным индикатором техногенного загрязнения. Мониторинг почв позволяет оценить степень техногенной нагрузки на почву, прогнозировать дальнейшее ее влияние и разрабатывать мероприятия по смягчению этого воздействия. Для мониторинга почв необходимо разрабатывать методы, пригодные для быстрого определения в полевых условиях. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) является одним из наиболее перспективных современных методов экспресс-

ного прямого атомно-эмиссионного анализа, в том числе и в полевых условиях [1]. Метод основан на фокусировании мощного излучения лазера на поверхности или в объеме любого материала. Регистрация излучения образующейся лазерной плазмы позволяет быстро проводить качественный и количественный анализ любых материалов (жидкостей, газов, твердых веществ). Малое количество испаряемой пробы (вплоть до 1 ng), локальность, дистанционность, многоэлементность, отсутствие пробоподготовки и простота конструкции ЛИЭС спектрометра — основные достоинства этого метода. Однако основной проблемой данного метода является недостаточная чувствительность определения следовых металлов и неметаллов в многокомпонентных пробах [2]. Данная работа посвящена применению ЛИЭС для прямого количественного определения за один лазерный импульс следов цинка в разнообразных почвах на уровне ПДК и ниже.

Для атомно-эмиссионного анализа почв была создана экспериментальная ЛИЭС установка. Излучение Nd:YAG-лазера (Lotis III, Белоруссия, длительность 10 ns, энергия 50 mJ, длины волн — 532 или 355 nm) направляли с помощью системы диэлектрических зеркал и фокусировали кварцевой линзой ($F = 20$ cm) на мишень под прямым углом к поверхности мишени. Размер пятна в фокусе линзы был $\sim 50 \mu\text{m}$, т.е. плотность мощности лазерного излучения составляла $\sim 100\text{--}300 \text{ GW/cm}^2$. Излучение образующейся плазмы проецировали на щель спектрографа (EG&PARC, США, ширина щели $25 \mu\text{m}$, фокусное расстояние 31 cm, дифракционная решетка 1800 grooves/mm, разрешающая способность 8000, обратная линейная дисперсия 1.1 nm/mm) с помощью двухлинзового конденсатора в отношении 2:1. Высота проекции плазмы на щели спектрографа составляла 2 mm. Одной из главных проблем при использовании лазерной плазмы в качестве источника излучения является наличие в начальном периоде ее существования интенсивного непрерывного фона, обусловленного обратным тормозным излучением электронов. Для устранения фона используются высокоскоростные чопперы [3] или стробируемые детекторы с усилителем яркости на основе электронно-оптического преобразователя (ЭОП). Использование механических чопперов ограничивает возможности временной селекции сигнала и снижает надежность системы за счет использования прецизионной механики [2]. В то же время ПЗС-камеры с ЭОП позволяют не только устранить влияние непрерывного фона, но и существенно повысить чувстви-

тельность ЛИЭС. В качестве детектора использовали стробируемую электронно-оптическую камеру „НАНОГЕЙТ-2В“ (НПП „Наноскан“, Россия), разработанную для регистрации взрывных процессов и распространения ударных волн. В нашей работе данный тип камер был впервые адаптирован для проведения спектральных измерений. Время экспозиции ЭОП составляет от 10 ns до 20 μ s, задержка запуска — от 80 ns, коэффициент усиления ЭОП 1–50 000, спектральный диапазон чувствительности фотокатода 210–850 nm, диаметр фотокатода 18 mm. Пространственное разрешение ЭОП — не менее 32 LP/mm. Усиленное ЭОП излучение плазмы попадало на ПЗС-матрицу („Sony“, Япония) размером 1390 \times 1040 пикселей. В качестве образцов использовали государственные стандартные образцы (ГСО) почв. ГСО представляют собой измельченный до частиц размером не более 0.09 mm усредненный материал почв. Всего использовалось 4 класса почв с различным содержанием Zn: серозем карбонатный (170 и 390 ppm), краснозем (87 и 270 ppm), чернозем типичный (56 ppm) и почвы долины р. Заале (BAM U110, 1000 ppm). Образцы почв прессовались в таблетки толщиной 2 mm и диаметром 12 mm, которые затем использовались в эксперименте.

Для выбора аналитической линии цинка были получены спектры лазерной плазмы при испарении почв второй гармоникой Nd:YAG лазера (532 nm, 50 mJ). Каждый спектр был получен в результате накопления по 10 импульсам. Идентификация спектров проводилась по данным базы атомных и ионных линий [4]. Выбор оптимальной спектральной линии для определения цинка проводили, исследуя спектральные диапазоны, содержащие наиболее интенсивные линии цинка: 213, 330, 470 и 636 nm. Линия Zn I 328.233 nm имеет слишком малую интенсивность для проведения измерений, а линии Zn I 330.258, 334.502 и 636.234 nm перекрываются с очень интенсивными линиями макрокомпонентов почвы и воздуха: Na I 330.237 nm, Fe I 334.494 nm и O I 636.634 nm соответственно. В диапазоне 210–220 nm чувствительность детектора падает с 40 до 5%, что обусловлено материалом входного окна детектора (боросиликатное стекло). Несмотря на это, линия Zn I 213.856 nm является достаточно интенсивной и при этом не перекрывается с линиями других элементов. Поэтому была выбрана эта линия, которая соседствует с интенсивными линиями кремния Si I 212.412 nm и фосфора P I 213.613 nm.

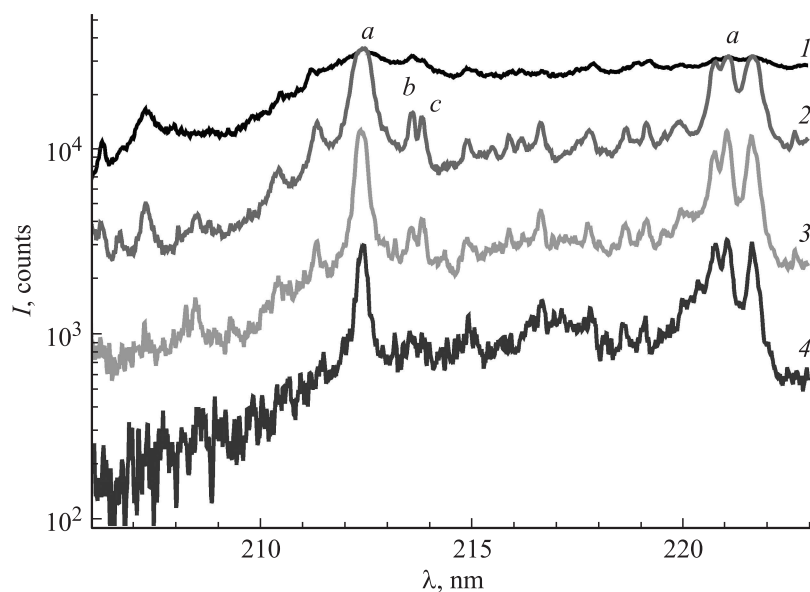


Рис. 1. Эмиссионные спектры лазерной плазмы в диапазоне 206–223 нм для четырех задержек: 100 нс (1), 500 нс (2), 1000 нс (3) и 1500 нс (4). Строб всюду составлял 500 нс. Буквами на спектрах обозначены линии: Si I (a), P I (b) и Zn I (c).

В силу быстрого изменения основных параметров плазмы во времени интенсивности линий во времени также сильно меняются. На рис. 1 представлено сравнение спектров почвы ВАМ U110 в диапазоне от 206 до 223 нм при испарении второй гармоникой лазера. Как видно из спектров, приведенных на этом рисунке, на начальных временах жизни плазмы (задержка = 100 нс, кривая 1) наблюдается сплошной фон высокой интенсивности с отдельными спектральными особенностями. В это время плазма характеризуется высокой температурой и электронной плотностью, возбуждаются линии однократно и двукратно ионизованных атомов. С увеличением времени задержки фон уменьшается и для 500 нс (кривая 2) появляются отдельные разрешенные линии, в частности, уже хорошо видны линии фосфора и цинка, поскольку они обладают достаточно высоким потенциалом возбуждения. Однако

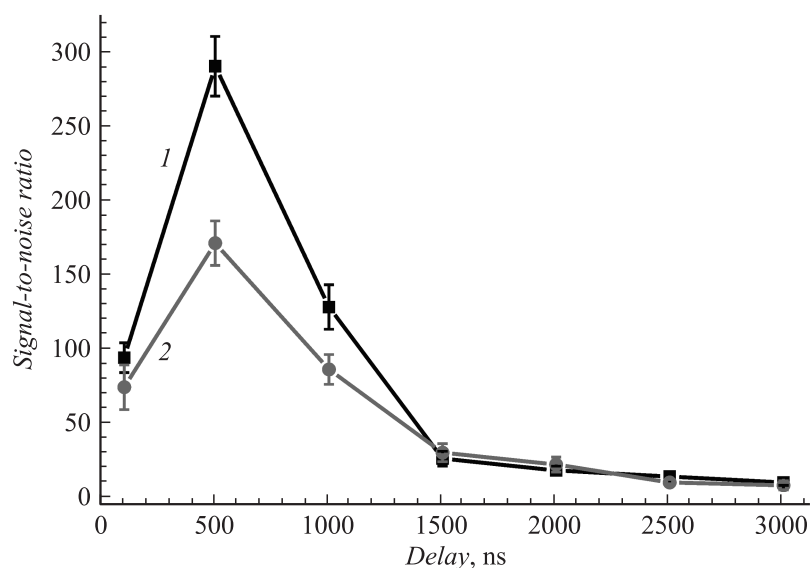


Рис. 2. Зависимость отношения сигнала к шуму от времени задержки для двух условий фокусировки лазерного излучения: фокус ниже поверхности образца на 2.5 mm (1) и на 5 mm (2).

линии еще значительно уширены, главным образом за счет уширения Штарка. С дальнейшим увеличением времени задержки (от 1000 до 1500 ns) плазма затухает, и линии становятся достаточно узкими и малоинтенсивными. В силу низкой чувствительности детектора в этом спектральном диапазоне эмиссия плазмы для более поздних времен не наблюдается. Таким образом, для проведения количественного анализа необходима временная селекция, т. е. выбор времени задержки и строба для устранения влияния интенсивного фона плазмы.

Поскольку фокусировка излучения также оказывает существенное влияние на аналитические характеристики метода [5], при выборе условий измерения, обеспечивающих наилучшее отношение сигнала к шуму (SNR — signal-to-noise ratio), было изучено влияние фокусировки при фиксированной энергии излучения второй гармоники — 50 мДж. Для этого сравнили эволюцию SNR для двух условий: фокус

ниже поверхности образца на 2.5 и на 5 mm (рис. 2). Известно, что условия жесткой фокусировки (0 mm) часто приводят к плохой воспроизводимости сигнала. Так, недавно Aragon et al. [6] показали, что в условиях жесткой фокусировки для широкого диапазона энергий (от 50 до 200 mJ) воспроизводимость плохая (от 50 до 200%) за счет образования пробоя на частицах аэрозоля воздуха. Поэтому такие условия решено было не апробировать. В качестве шума использовалось значение стандартного отклонения фона вблизи 210 nm, где отсутствуют какие-либо эмиссионные линии. При положении фокуса ниже поверхности на 2.5 mm SNR увеличивается до 500 ns, а затем быстро падает. Расфокусировка (кривая 2) приводит к уменьшению плотности мощности и величины сигнала. Выбор времени задержки должен быть таким, чтобы в этот диапазон попадал максимум на кривой SNR и фон плазмы не был настолько велик, чтобы привести к насыщению детектора. Поэтому использовали следующие условия определения цинка: время задержки — 400 ns, строб — 2000 ns, фокус ниже поверхности образца на 2.5 mm.

Для построения градуировочных графиков при выбранных условиях использовалась интегральная интенсивность линии Zn I 213.856 nm за вычетом фона (рис. 3). Для расчета относительного стандартного отклонения (ОТО) измерения проводились в пяти точках, при этом значение ОТО составляло 10–25% в зависимости от образца. При испарении почв третьей гармоникой лазера наблюдалось значительное увеличение интенсивности атомных линий, что можно объяснить изменением условий возбуждения в плазме и/или увеличением массы испаренной пробы [7]. Благодаря этому удалось увеличить наклон градуировки в ~ 3 раза.

Пределы обнаружения были рассчитаны по $3s$ -критерию (использовалось значение фона для образца с содержанием цинка 56 ppm). Для испарения второй гармоникой предел обнаружения составил 65 ppm, а для третьей гармоники — 18 ppm. Отметим, что помимо цинка в данной области спектра возможно определение фосфора (рис. 1) в почвах на уровне выше 300 ppm, так как минимальное содержание фосфора в ГСО почв составляло 437 ppm. Столь низкие пределы обнаружения цинка, полученные в нашей работе, сравнимы с чувствительностью традиционных искровых атомно-эмиссионных методов [8]. Для определения рабочего диапазона концентраций цинка были изучены образцы почв с более высоким содержанием цинка 610–1000 ppm. Обнаруже-

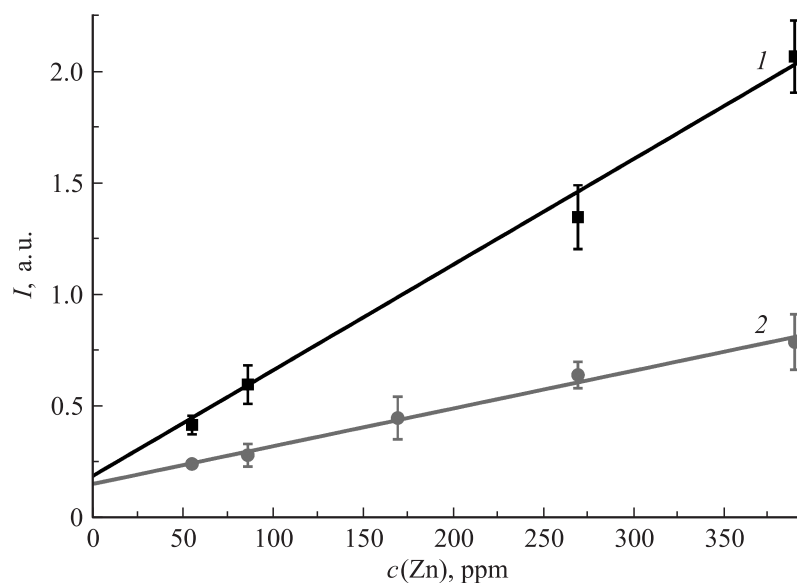


Рис. 3. Зависимости интенсивности линии Zn I 213.856 nm от концентрации цинка в почвах в условиях испарения третьей (1) и второй (2) гармониками Nd:YAG-лазера. Параметры линейной зависимости вида $I = A + B \times c(\text{Zn})$ следующие: 1 — $A = 1.9 \pm 0.8$, $B = (4.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ ($R^2 = 0.984$); 2 — $A = 1.5 \pm 0.2$, $B = (1.69 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$ ($R^2 = 0.991$).

но, что выбранная линия подвержена сильному самопоглощению для концентраций выше 600 ppm, поскольку является резонансной линией. Можно ожидать существенного ухудшения чувствительности ЛИЭС определения цинка на уровнях выше 0.1 wt.%, что ранее мы наблюдали для резонансных линий лития [9]. Поэтому диапазон линейности градуировки можно оценить как 20–600 ppm.

Таким образом, предложенная методика определения цинка за одно измерение обеспечивает обнаружение этого микроэлемента на уровнях выше ПДК в почвах (150 ppm) и выше среднего кларка (83 ppm) в земной коре. Поэтому представляется перспективным использовать наши результаты для мониторинга загрязненности почв и поиска геометрических аномалий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры“ (ГК № 14.740.11.1087 и Соглашение № 8359).

Список литературы

- [1] *Noll R.* Laser-induced Breakdown Spectroscopy. Berlin: Springer, 2012. 542 p.
- [2] *Hahn D.W., Omenetto N.* // Appl. Spectrosc. 2012. V. 66. P. 347.
- [3] *Heilbrunner H., Huber N., Wolfmeir H.* et al. // Spectrochim. Acta. Part B. 2012. DOI: 10.101/j.sab.2012.06.011.
- [4] NIST Atomic Spectra Database <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
- [5] *Попов А.М., Лабутин Т.А., Зоров Н.Б.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. Химия. 2009. Т. 50. № 6. С. 453.
- [6] *Aragón C., Aguilera J.A.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. N 013 310.
- [7] *Abdellatif G., Imat H.* // Spectrochim. Acta. Part B. 2002. V. 57. P. 1155.
- [8] *Внукова Н.Г., Колоненко А.Л., Глуценко Г.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 20. С. 10.
- [9] *Леднев В.Н., Яковлев А.В., Лабутин Т.А.* и др. // ЖАХ. 2007. Т. 62. № 12. С. 1276.