

10;12

Количественный безэталонный экспресс-анализ некоторых сплавов на лазерном времяпролетном масс-спектрометре

© Г.Г. Манагадзе¹, Н.Г. Манагадзе²¹ Институт космических исследований РАН,
117810 Москва, Россия² Институт проблем управления РАН,
117806 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 9 февраля 1998 г. В окончательной редакции 1 апреля 1999 г.)

Предлагается методика анализа изотопного и элементного состава металлов и сплавов с помощью времяпролетного лазерного масс-рефлектора ЛАЗМА. Показано, что для многокомпонентных сплавов при работе в режиме "основных" максимумов и регистрации всех ионов внутри энергетического спектра прибор обеспечивает возможность проведения количественных измерений состава проб с получением правильных результатов без применения эталонных образцов.

Разработанный в Институте космических исследований РАН компактный лазерный времяпролетный масс-рефлектор ЛАЗМА [1–4] работает в режиме свободного разлета ионов [5]. Инструмент сочетает высокие аналитические, технические и операционные характеристики, необходимые для изучения элементного и изотопного состава твердотельных, в том числе и порошкообразных, проб, обеспечивая массовое разрешение 300–600, чувствительность примерно 1–10 ppm и высокую воспроизводимость спектров при гомогенной пробе.

Конструкция анализатора прибора, приведенного на рис. 1, представляет собой масс-рефлектор с полностью линейной конфигурацией, обладающий осевой симметрией относительно лазерного излучения и движения образованных ионов. Лазерное излучение падает на поверхность пробы, пройдя через сетки рефлектора и отверстия в детекторе. Такая конфигурация обеспечивает не только высокую воспроизводимость спектров, но и возможность проведения послойного анализа практически без ограничений. Изменение плотности мощности лазерного излучения производится с помощью нейтрального фильтра и позволяет получать однократно ионизированные ионы.

Разработанная методика проведения количественных измерений [6] базируется на физическом принципе, согласно которому правильные результаты получаются при регистрации всех преимущественно однозарядных ионов, образованных лазерным воздействием в энергетическом интервале от 0 до E_{max} [5]. Действительно, лазерный источник ионов [6] обеспечивает не только бесфракционную испарения пробы, но и равновероятный выход ионов различных элементов.

В рассматриваемом случае при диаметре лазерного воздействия 50–60 μm и плотности воздействия, равной 10^9 W/cm^2 , ионы большинства элементов сосредоточены в интервале энергии от 0 до 150 eV. Следовательно, при регистрации ионов в этом энергетическом окне результаты должны быть правильными, отношение измеренной

величины концентрации элемента к реальной должно быть близко или равняться единице.

Как показали измерения, проведенные на различных масс-спектрометрах [5], изложенное выше справедливо для широкого класса приборов с лазерными источниками ионов. Результаты настоящей работы также подтверждают это. Однако при использовании этого метода оказалось, что расширение энергетического окна приводит к резкому снижению массового разрешения в целом.

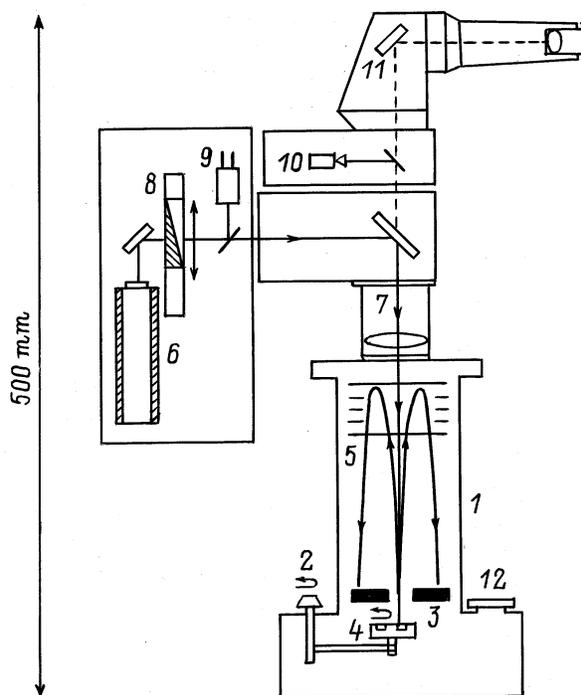


Рис. 1. Схема прибора ЛАЗМА: 1 — вакуумная камера, 2 — система для смены образцов, 3 — детектор, 4 — каретка с мишенью, 5 — масс-рефлектор, 6 — лазер, 7 — фокусирующие линзы, 8 — нейтральный фильтр, 9 — измеритель мощности излучения, 10 — осветитель мишени, 11 — микроскоп, 12 — шлюзовая камера для ввода образцов.

Таблица 1. Содержание элементов в мишени ковара (в атомных %)

Элемент	Содержание по "Справочнику металлов"	Измеренное содержание в образце 1	Измеренное содержание в образце 2
Fe	52.5–54.5	53	53
Ni	28.5–29.5	30.7	30.5
Co	17–18	16.4	16.5

Таблица 2. Содержание элементов в образце стали на основе паспортных и экспериментальных данных

Данные	Элементный состав (в атомных %)							
	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
Паспортные (стандарт С1154 19 Cr-13Ni)	0.086	1.42	0.06	0.053	0.50	0.40	12.92	19.06
Экспериментальные (по прибору ЛАЗМА)	+	1.70	+	+	+	0.39	12.70	19.50

Следовательно, в широком энергетическом окне получают близкие к истинным результаты количественного содержания различных элементов, но из-за низкого массового разрешения изотопы, а иногда и массовые пики отдельных элементов сливаются. В номинальном режиме прибора в узком энергетическом окне от 10 до 40 eV и при высоком массовом разрешении правильные результаты получаются только для соседних по массе элементов, а выходы для элементов, разнесенных по массовой шкале, существенно отличаются.

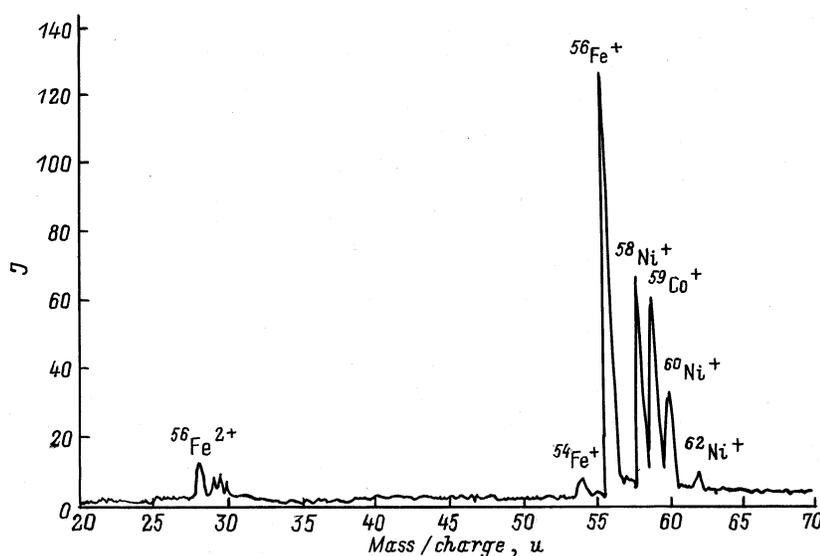
При изложенных выше входных условиях оптимальным является совместная обработка данных в режимах широкого и узкого окон. При этом в режиме широкого окна определяется общее количество всех образованных ионов от 0 до E_{\max} и их количество приравнивается к 100%. По этим данным определяется процентное распределение элементов по отдельным пикам или по группам, если пики не разрешены. Далее проводятся из-

мерения в режиме узкого окна с высоким разрешением и определяется соотношение по ранее неразрешенным элементам или соседним пикам с использованием данных процентного содержания отдельных пиков или групп, полученных в режиме широкого окна.

Совместная обработка результатов дает возможность определить истинное содержание элементов в матрице, а также содержание примесей, учитывая, что соседние элементы имеют равновероятный выход.

В этом в основном заключается предложенная методика безэталонного анализа сплавов, которая, безусловно, требует экспериментального подтверждения.

Для исследования аналитических характеристик прибора в узком окне были использованы пробы, обладающие высокой гомогенностью при концентрации элементов от 50 до 0.05% (500 ppm): ковар, стандарт стали и стандарт стекла NBS-612, в составе которого однородно распределены металлы в виде примесей.

**Рис. 2.** Спектр ковара.

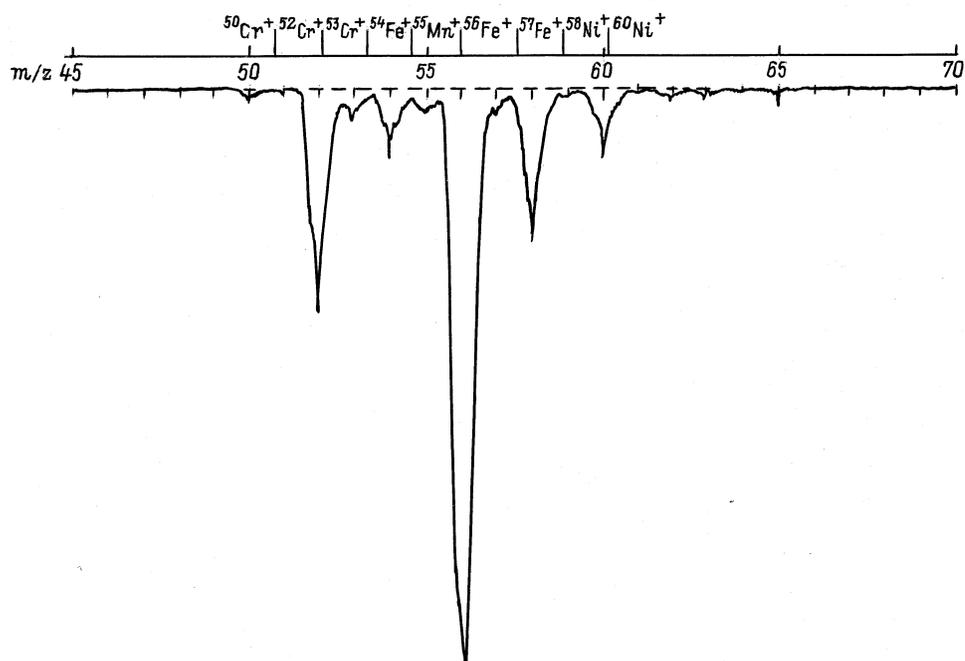


Рис. 3. Спектр нержавеющей стали.

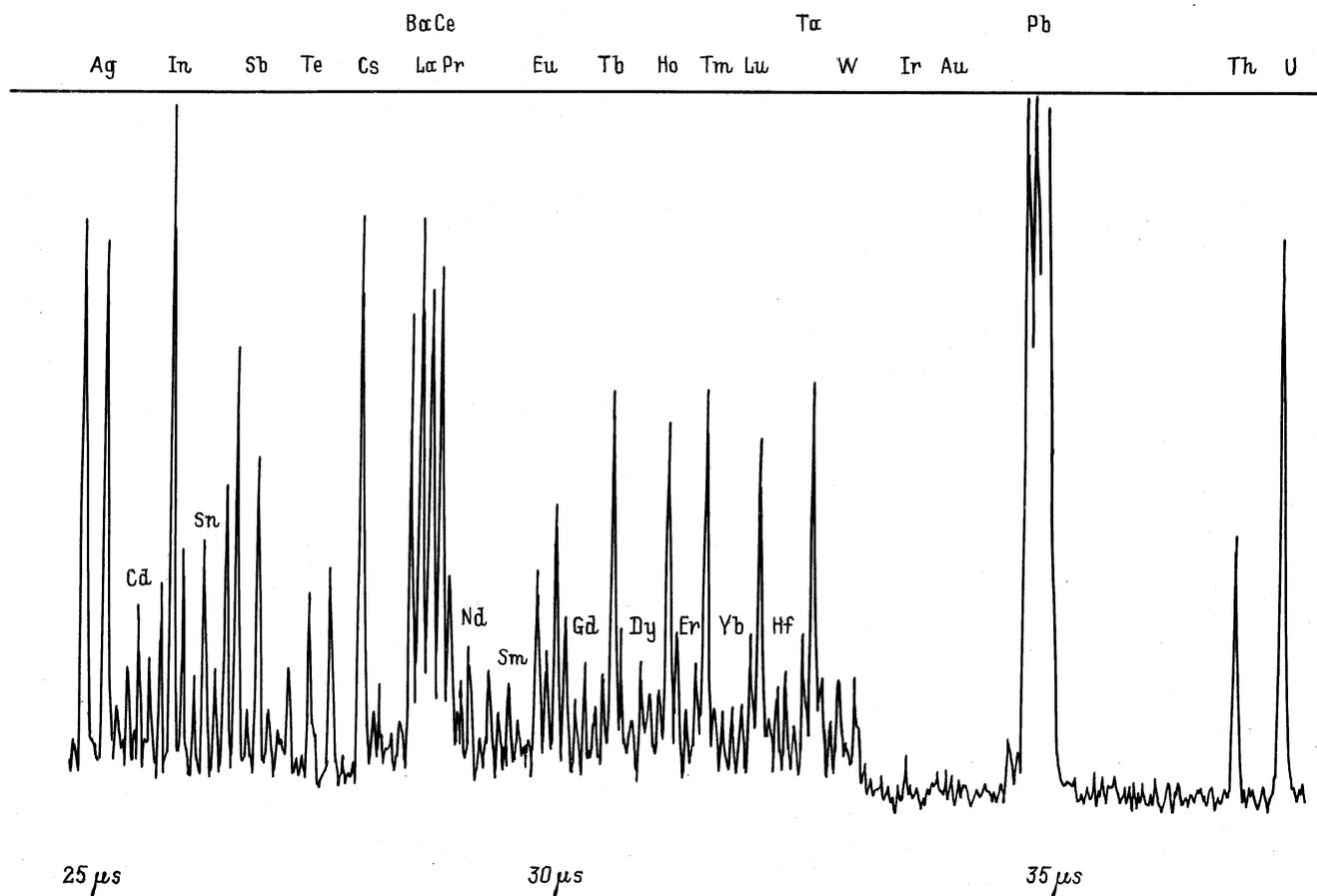


Рис. 4. Фрагмент спектра стандарта стекла NBS-612.

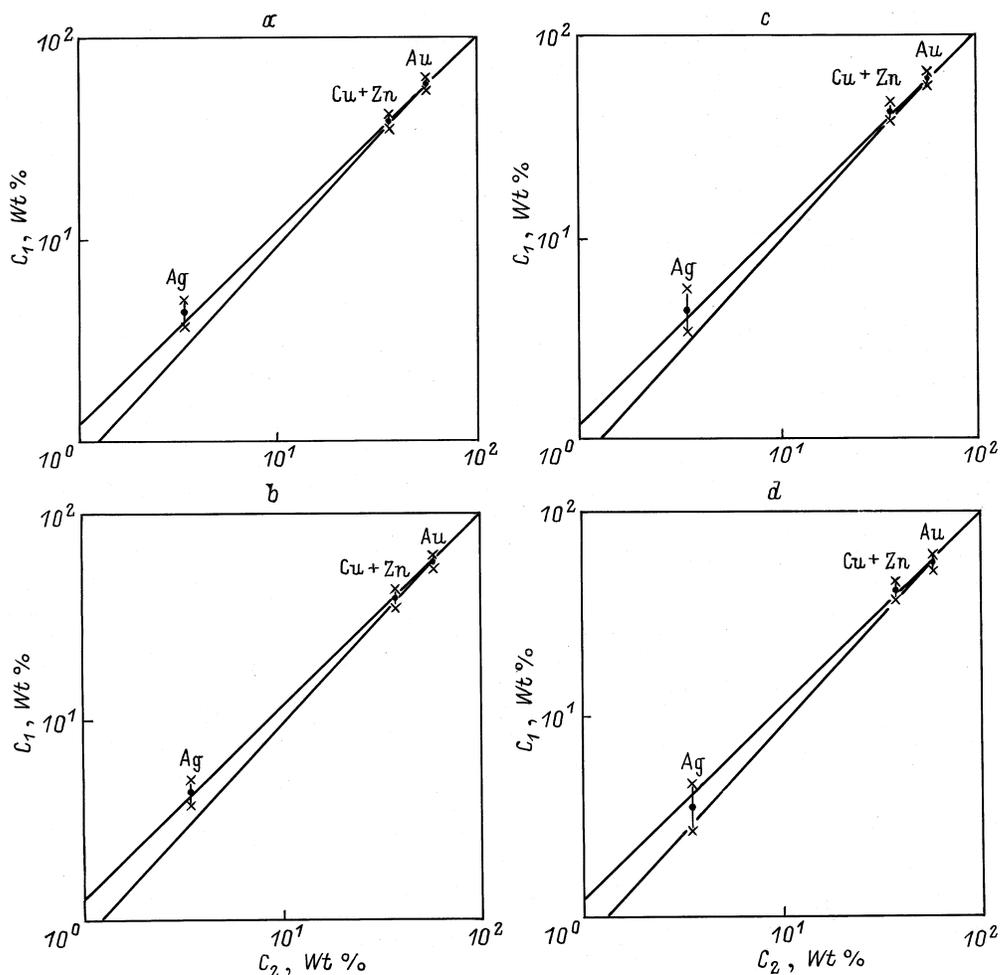


Рис. 5. Соотношения между содержаниями элементов в сплаве золота на основе экспериментальных данных (C_1) и по сертификату (C_2). Получены при различных напряжениях на U_2 : a — 93–94, b — 95, c — 96, d — 97–98 В. Напряжение на $U_R = 147$ В. Данные по меди и цинку представлены вместе.

На рис. 2–4 представлены одиночные спектры кобальта (табл. 1), стали (табл. 2) и фрагмент спектра стандарта стекла NBS-612 для металлов в диапазоне от рубидия до рения.

Одиночный спектр стали демонстрирует выходы соседних элементов в режиме узкого энергетического окна. Видно, что все элементы достаточно хорошо разрешены. После интегрирования пиков полученные данные о количественном содержании элементов в матрице сплава стали оказались близкими к стандартным содержаниям, приведенным в литературе.

Рассмотрим результаты количественного анализа многокомпонентного сплава в режиме широкого энергетического окна. Для этих целей был выбран образец промышленного золота в 14 карат (сплав золота, серебра, меди и цинка). Кроме возможности получения правильных результатов в широком окне здесь также преследовалась цель снятия аппаратной функции прибора для различных широко разнесенных по массовой шкале элементов. На рис. 5 две расходящиеся прямые ограничивают диапазон реального содержания металлов в 14-каратном золоте, значки представляют экспериментально полученные

величины, крестики — среднеквадратические ошибки полученных результатов. На этих графиках представлено суммарное содержание цинка и меди.

Из представленных данных отчетливо видно, что в широком окне измеренные величины содержания различных элементов в сплаве 14-каратного золота хорошо совпадают с их реальным содержанием, взятым из сертификата сплава. Это подтверждает справедливость предположения, что в широком энергетическом окне выходы различных, в том числе и широко разнесенных по массовой шкале, металлов одинаковы, что позволяет проводить количественные измерения с помощью прибора ЛАЗМА.

Для получения полной информации об образце в режиме узкого окна было произведено разделение меди и цинка. Эти результаты представлены на рис. 6. Соотношение этих соседних элементов было определено с использованием хорошо разрешенных по массам спектров, полученных в режиме узкого окна, а содержание каждого элемента в отдельности — с использованием полученных ранее суммарных значений процентного содержания меди и цинка.

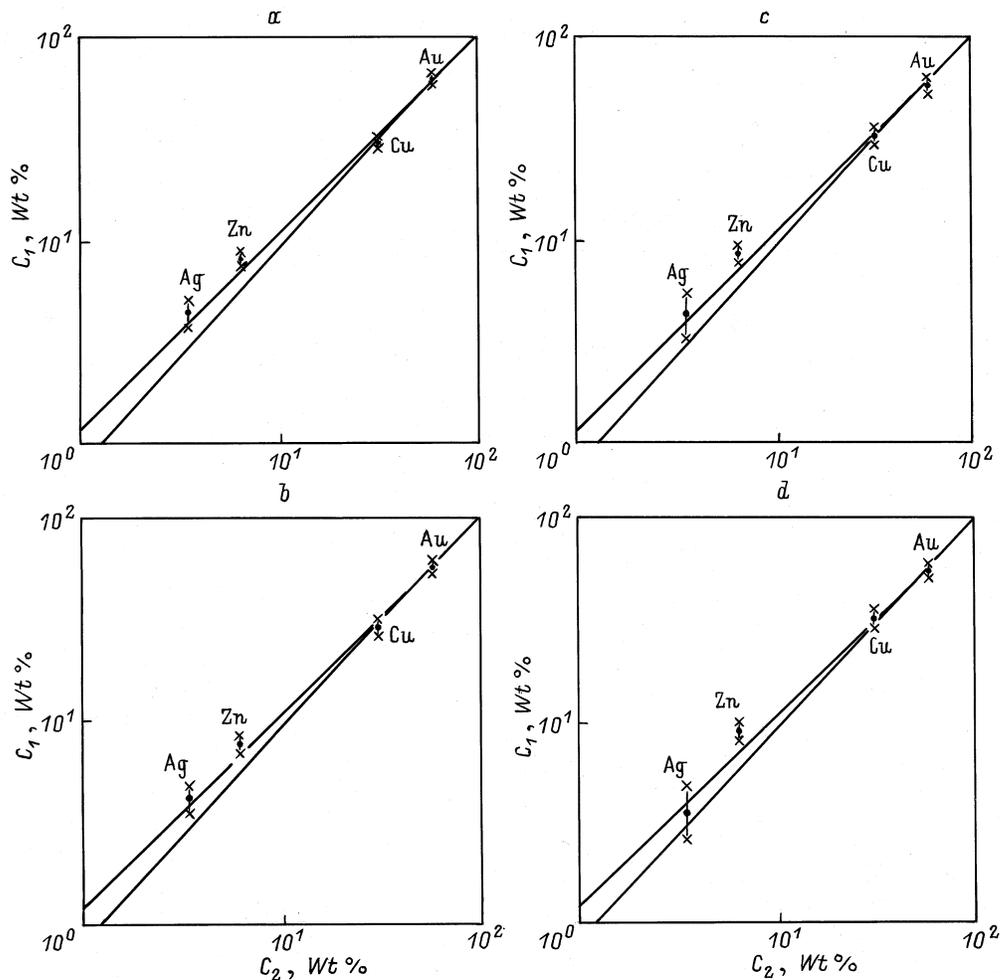


Рис. 6. То же, что и на рис. 5, но данные по меди и цинку представлены отдельно.

Как видно из рис. 6, результаты измерений хорошо совпадают со стандартными данными. Из экспериментальных данных следует, что наиболее близко к стандартным значениям подходят данные первой из четырех серий измерений, режим 10-147-93/94В.

Таким образом, достигнута главная цель работы — показать возможности проведения химического анализа веществ (на первом этапе — сплавов) без использования эталонного образца и без пробоподготовки. Не столь существенно, что измерения были проведены на относительно удобной мишени — гомогенном сплаве золота, важнее то, что подтверждена действенность методики и после обработки спектров, полученных в широком и узком окнах, можно правильно определить состав многокомпонентного сплава.

Опытным путем обнаружено также отсутствие зависимости эффективности регистрации ионов от их массы. По полученным данным трудно судить, характеризует ли это только данный прибор или, возможно, это более общая характеристика детектора, на вход которого поступают ионы, ускоренные перед первой пластиной до энергии 2 keV.

В дальнейшем планируется продолжение работ по изучению неметаллических проб. Особый интерес представляют многокомпонентные пробы: керамика, стекло, различные минералы и почвы. По завершении этих измерений можно будет точнее представить реальные аналитические возможности прибора ЛАЗМА.

Авторы выражают благодарность Л.Е. Чумикову за помощь, оказанную во время выполнения настоящей работы.

Список литературы

- [1] Манагадзе Г.Г. А.С. № 1732396. БИ. № 17. 1992.
- [2] Managadze G.G., Shutyayev I.Yu. // Chemical Analysis. 1993. Vol. 124. P. 505–545.
- [3] McEntire R., Managadze G., Rosenbauer H. et al. // 46th Intern. Astronautical Congress. Oslo, 1995.
- [4] Managadze G.G. Preprint of Space Res. Inst. M., 1994.
- [5] Быковский Ю.А., Неволлин В.Н. Лазерная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 129 с.
- [6] Манагадзе Г.Г., Манагадзе Н.Г. Препринт ИКИ РАН. М., 1997.