

О НЕКОТОРЫХ ПОДХОДАХ К СОЗДАНИЮ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ, ПОДДЕРЖИВАЮЩЕГО ЭКСПРЕССНУЮ ЭКСПЕРТИЗУ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. Н. Райков¹, Л. В. Рудикова², М. В. Бельков¹, В. В. Кирис¹

¹*Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси*

Минск, Беларусь

E-mail: raikov@imaph.bas-net.by;

²*Гродненский государственный университет имени Янки Купалы*

Гродно, Беларусь

E-mail: rudikowa@gmail.com

Рассмотрены основные задачи экспрессной экспертизы химического состава твердотельных материалов, а также особенности лазерного метода спектрального анализа. Выявлены основные требования к созданию специализированного программного обеспечения для мобильного лазерного спектрометра, применяемого при проведении материаловедческой экспертизы и исследованиях технологических изделий, историко-художественных ценностей, объектов окружающей среды, биоструктур.

Ключевые слова: экспрессная экспертиза, лазерный метод, спектральный анализ, цифровые базы данных, специализированное программное обеспечение.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ЭКСПРЕССНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В последнее десятилетие интенсивно развиваются лазерные методы анализа состава почвы, руд, минералов и родственных материалов. Совокупное рассмотрение этих объектов роднит близость технологии выполнения аналитической процедуры, техническое оснащение, подходы к обработке результатов. Применяемые методы базируются на эмиссионной спектроскопии, флуоресценции, комбинационном рассеянии, отражении ИК-излучения от объекта исследования и др. При этом на передний план выдвигается лазерная искровая спектроскопия (в англоязычной литературе – LIBS). Этот метод имеет более раннюю историю развития, достаточно апробирован при решении разнообразных практических задач: контроле качества промышленной продукции, технологических процессов, состояния окружающей среды, водных ресурсов, исследовании состава руд и минералов и т. д. [1–3].

Задача экспрессной экспертизы химсостава любых твердотельных материалов без пробоподготовки, непосредственно в полевых, производственных условиях, в историко-культурных, экологических, криминалистических и др. центрах становится все более актуальной и охватывает постоянно расширяющийся круг проблем.

В стационарных условиях такой анализ может осуществляться химическими методами с механическим отбором пробы и последующими время- и трудоемкими процедурами пробоподготовки и анализа. Применяются и другие методы, в частно-

сти, спектральные, в целом, требующие такой же пробоподготовки. Во многих практических случаях необходимо проведение измерений с выездом на место экспертизы, что особенно важно при анализе объектов, не подлежащих транспортировке, в частности, при осуществлении антитеррористической деятельности, при текущем обследовании сооружений и конструкций, экологическом мониторинге в зонах повышенного риска и т. д.

На современном этапе рутинные методы химического анализа объективно вытесняются экспрессными инструментальными методами, среди которых для мобильных систем доминирующее место по совокупности показателей занимают рентгенофлуоресцентный и лазерный спектральный анализ.

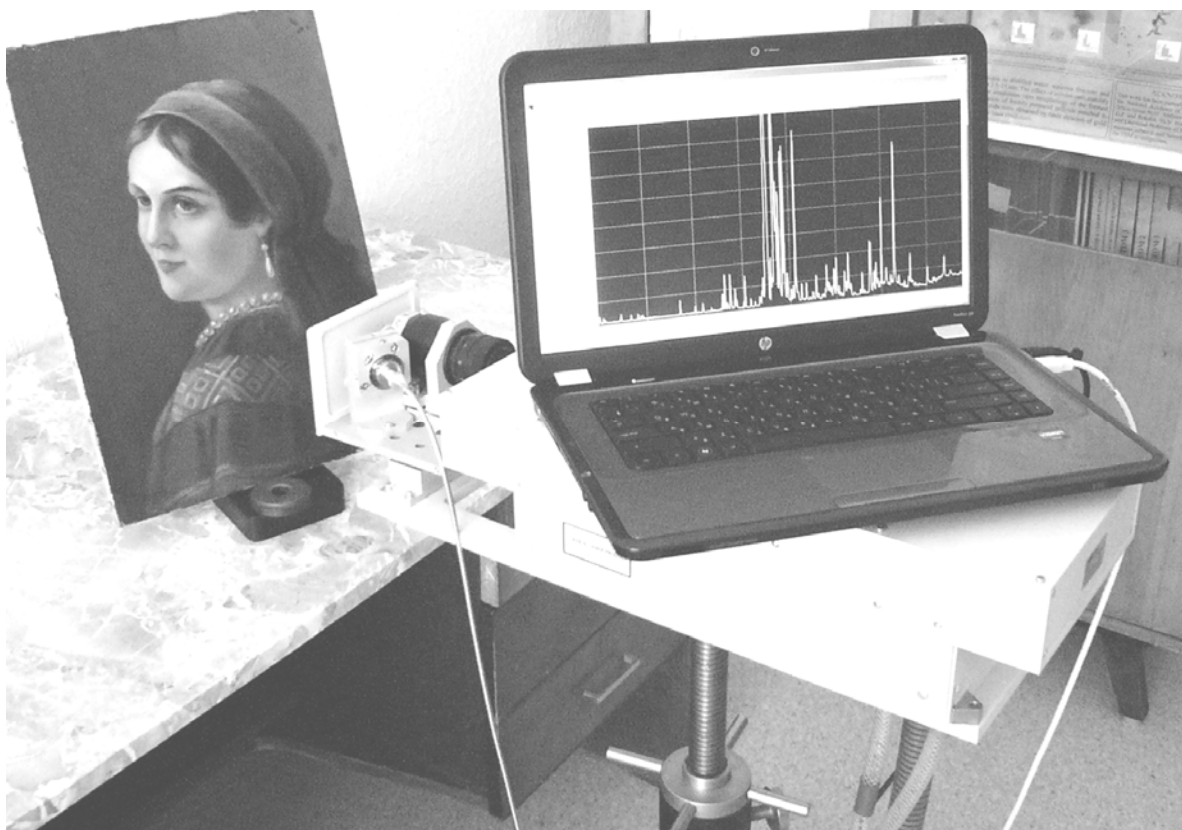
Рентгенофлуоресцентный метод ограничен в своих возможностях. Всплеск интереса к лазерному спектральному анализу стал наблюдаться в связи с внедрением в аналитическую практику современных вариантов двухимпульсных лазеров и многоканальных оптических анализаторов спектров. Важным шагом в этом направлении явилось и разработка метода безэталонного анализа, реализуемого пока только с лазерным пробоотбором и атомизацией материала.

ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОГО МЕТОДА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Важнейшими особенностями лазерного метода спектрального анализа являются: а) экспрессный анализ в режимах практически неразрушающего контроля, только оптического контакта, реального времени, *in situ*; б) высокая локальность и возможность определения элементного состава микроколичеств вещества (микроанализ); в) стехиометрическое (практически безизбирательное) испарение образца; г) исключение изменения первоначального элементного состава пробы; д) проведение одновременного многоэлементного анализа, а также определение макро-, микро- и следовых содержаний элементов. С помощью лазерных источников возбуждения можно решать задачи локального, поверхностного, послойного, динамического анализа, изучать однородность материалов и распределение элементов. Мобильные лазерные спектрометры серийно не выпускаются, разработаны единичные прототипы специального назначения в США, Германии, Италии, Испании, Беларуси (см. рисунок).

Заметим, что лазерный спектральный анализ является современной разновидностью классического эмиссионного атомного спектрального анализа.

Эмиссионный атомный спектральный анализ состоит из следующих основных процессов: 1) отбор представительной пробы, отражающей средний состав анализируемого материала или местное распределение определяемых элементов в материале; 2) введение пробы в источник излучения, в котором происходят испарение твердых и жидких материалов, диссоциация соединений и возбуждение атомов и ионов; 3) регистрация спектра (либо визуальное наблюдение) с помощью спектрального прибора; 4) расшифровка полученных спектров с помощью таблиц и атласов спектральных линий химических элементов. Обычно испарение пробы и возбуждение спектра ее паров происходит в одном и том же источнике света для спектрального анализа, например, в пламени, в электрических дуге или искре.



Изображение мобильного лазерного спектрометра

При помощи лазерной техники можно выполнять спектральный анализ как проводящих, так и непроводящих материалов практически без предварительной подготовки проб (нет надобности в растворении, измельчении, обеспечении электропроводности проб и т. п.).

В основе количественного эмиссионного анализа лежит прямая зависимость, связывающая концентрацию (плотность атомов) определяемого химического элемента (N_z) с интенсивностью регистрируемой атомной спектральной линии этого же элемента:

$$I = F_1 \Delta t (Lld) \omega \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{ij} g_i \frac{N_z}{U_z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \int_{-\infty}^{\infty} P(\lambda),$$

где F_1 – безразмерный коэффициент, учитывающий эффективность системы регистрации; Δt – временной интервал регистрации; Lld – объем зоны свечения плазмы, проецируемый на фотодетектор (L – толщина объема плазмы; d – ширина входной щели спектрографа; l – высота пикселя ПЗС-детектора); ω – телесный угол сбора излучения плазмы; h – постоянная Планка, c – скорость света; λ_0 – длина волны максимума эмиссионной линии; A_{ij} – вероятность перехода с верхнего уровня i на нижний j ; g_i – статистический вес уровня i ; U_z – сумма по состояниям атомов химического элемента z ; E_i – энергия верхнего уровня i ; k – постоянная Больцмана; T – температура плазмы, $\int_{-\infty}^{\infty} P(\lambda) = 1$, поскольку $P(\lambda)$ – нормализованный профиль спектральной линии.

Для обеспечения абляции материала анализируемых образцов в условиях микроанализа используется лазер на алюмоиттриевом гранате, активированном ионами неодима.

Основные параметры по излучателю: энергия каждого импульса на длине волны 1064 нм – 100 мДж; длительность импульса на полувысоте – 10–12 нс; частота повторения – 10 Гц; расходимость пучка – 1,5 мрад; диаметр пучка – 4 мм; стабильность по энергии – 2%; время задержки между импульсами – 0–80 мкс; габариты излучателя – 450 x 188 x 129 мм. Используется совмещенный единый корпус блока питания и системы охлаждения.

В режиме регистрации эмиссионных спектров изображение плазменного облака с помощью короткофокусной линзы (25 мм) отображается (в масштабе 1:5) на торец кварцевого оптоволоконна с оптической апертурой 0,2 и далее на входную щель компактного спектрального аппарата (полихроматора), имеющего дифракционную решетку 600 штрихов/мм, относительное отверстие – 1:4.9, фокусное расстояние – 380 мм.

Эмиссионный спектр регистрируется оптическим многоканальным анализатором на основе ПЗС линейки (Toshiba TCD 1304AP), имеющей 3648 светочувствительных пикселей с размерами 8 x 200 мкм. Область спектральной чувствительности (по уровню 0,1) составляет 200–1060 нм.

Отработана механическая и оптическая схемотехника наведения и фокусировки лазерного излучения на выбранный участок анализируемого образца и отбора полезного сигнала (XYZ позиционер).

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К СОЗДАНИЮ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

В настоящее время накоплен достаточно обширный материал по спектрам, о чем свидетельствуют соответствующие таблицы и атласы спектральных линий химических элементов. Однако непосредственная автоматизация процесса обработки результатов спектрограмм, получаемых с использованием мобильного лазерного спектрометра, применяемого при проведении материаловедческой экспертизы и исследованиях технологических изделий, историко-художественных ценностей, объектов окружающей среды, биоструктур, отсутствует. Это, естественно, замедляет получение итоговых результатов экспертизы и не позволяет осуществлять быстрый, направленный и расширенный поиск в базе накопленных экспертиз.

Таким образом, основным требованием к программному обеспечению для лазерных спектрометров различных типов являются следующие аспекты. Прежде всего поддержка цифровых баз данных основных химических элементов, визуализация основных линий частотных спектров, а также обработка данных, связанных с проведением материаловедческой экспертизы и исследований технологических изделий, историко-художественных ценностей, объектов окружающей среды, биоструктур.

В рамках проводимых исследований проделана следующая работа: собран и проанализирован материал, касающийся таблиц и атласов спектральных линий химических элементов; проведен анализ предметной области, связанной с цифровыми базами данных основных спектральных линий химических элементов; проанализирована основная структура спектрограмм и выявлены требования по обработке отдельного контура спектральной линии; разработаны общие программные требования к обработке спектрограмм, получаемых с использованием мобильного лазерного спек-

тросметра, применяемого при проведении материаловедческой экспертизы и исследованиях технологических изделий, историко-художественных ценностей, объектов окружающей среды, биоструктур; подготовлен документ аналитического обзора, связанный с предметной областью материаловедческой экспертизы; выявлены основные функции разрабатываемого программного обеспечения; предложена модель данных для основных спектральных линий и данных, получаемых в результате проведения материаловедческой экспертизы; разработана общая архитектура специализированного программного обеспечения.

Автоматизация процесса обработки спектральных линий позволит получать быстрые и точные результаты экспертизы, собирать полученные результаты в базу данных для их дальнейшей обработки, а также визуализировать и масштабировать полученные спектры. Несомненно, все это будет способствовать широкому использованию мобильного лазерного спектрометра и повысит его конкурентоспособность на мировом рынке соответствующих экспертных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gornushkin, I. B. Spectrochim / I. B. Gornushkin, A. Y. Kazakov, N. Omenetto, B. W. Smith, J. D. Winefordner // Acta Part B. 2004. Vol. 59. P. 401–418.*
2. *Miziolek, A. W. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications / A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter. Cambridge University Press: New York, 2006.*
3. *Trevizan, L. C. Spectrochim / L. C. Trevizan, D. Santos, R. E. Samad, N. D. Vieira, C. S. Nomura, L. C. Nunes, I. A. Rufini, F. J. Krug // Acta Part B. 2008. Vol. 63. P. 11–51.*

Результаты работы получены в процессе выполнения ГПНИ «Разработать мобильный лазерный спектрометр, развить экспрессные методы элементного анализа, ИК-спектроскопии, люминесцентного зондирования для материаловедческой экспертизы и исследования технологических изделий, историко-художественных ценностей, объектов окружающей среды, биоструктур».