

ФИЗИКА

УДК 621.37:543.42

Академик В. С. БУРАКОВ, В. В. КИРИС, Н. В. ТАРАСЕНКО

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ АНАЛИЗА ЦЕМЕНТАИнститут физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
burakov.victor@gmail.com; yavasya@yandex.ru; tarasenko@ifanbel.bas-net.by

Лазерный атомно-эмиссионный спектральный анализ применен для экспрессного определения основных компонент заводного цемента. Регистрировались спектры эрозионного факела, образованного под воздействием сдвоенных лазерных импульсов. В работе использовался безэталонный подход, основанный на детальной диагностике лазерной плазмы, исключающий калибровку по образцам с известным составом. Точность определения основных элементов для такого варианта анализа составила ~4 %.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, лазерная плазма, безэталонный анализ, цемент.

V. S. BURAKOV, V. V. KIRIS, N. V. TARASENKO

APPLICATION OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY FOR THE CEMENT ANALYSIS

B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
burakov.victor@gmail.com; yavasya@yandex.ru; tarasenko@ifanbel.bas-net.by

Laser-induced breakdown spectroscopy has been applied for a rapid determination of the main components in flooding cement. Spectra of the erosion plume formed under the action of dual laser pulses were recorded. We used the calibration-free approach based on the detailed diagnostic of the laser ablation plasma, without using standard samples of known composition. The accuracy of determining the basic elements for such an analytical approach was ~4 %.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy, laser plasma, calibration free analysis, cement.

Введение. На каждом заводе-производителе должен проверяться состав цемента (клинкера) с целью соответствия продукции государственному стандарту. Аналитический подход к качеству цемента не менее важен и на стадии его потребления. Как правило, задача контроля состава цемента и изделий на его основе требует применения химических методов, высоко трудозатратных и часто с продолжительным исполнением. Определение количества в клинкере таких трудно растворимых оксидов, как Al_2O_3 , SiO_2 имеет свою специфику. Следует признать целесообразным привлечение в этих целях физических методов на замену традиционным методам химического анализа. Наиболее перспективным представляется лазерный атомно-эмиссионный спектральный анализ, далее ЛАЭС (в английском варианте – LIBS – laser induced breakdown spectroscopy) [1; 2].

Сущность метода ЛАЭС заключается в воздействии на мишень мощного потока лазерного излучения, вызывающего эрозию вещества, образование плазменного факела, регистрации его эмиссии, позволяющей получить информацию о качественном и количественном составе исследуемого объекта (мишени).

Следует отметить, что распространенные подходы к установлению количественного состава исследуемых объектов методами спектроскопии, в том числе и лазерными, базировались на неприменимом требовании применения сертифицированных образцов (эталонов) для калибровки

используемой спектрометрической аппаратуры [3; 4]. Это требование остается насущным в большинстве случаев и в настоящее время, особенно при трудности определения всего ассортимента химических элементов в образцах сложного состава, при необходимости и достаточности установления концентрации определенной ограниченной группы компонентов, в случае проявления влияния матричного состава на результаты анализа образцов различного генезиса и минералогии.

В [5] предложен вариант метода ЛАЭС, исключаяющий использование эталонных образцов при определении практически всей гаммы химических элементов, входящих в состав анализируемого объекта, не требующий сложной подготовки образцов к анализу. Данный метод основан на детальном определении параметров (температуры, концентрации электронов, наличия локального термодинамического равновесия) эрозионного факела, возникающего при воздействии на мишень лазерного излучения высокой плотности мощности ($>10^{10}$ Вт/см²), обеспечивающей стехиометрию плазменного облака и исследуемой пробы. Метод без применения сертификационных образцов апробирован в ряде работ [6–8] при анализе металлов, сплавов, стекол, медицинских препаратов и других объектов. В то же время в литературе не известны варианты анализа строительных материалов на основе цемента без применения эталонов. Имеется лишь ряд литературных источников [9–11], посвященных оценке лазерными методами содержания в материалах на цементной основе агрессивных химических элементов (хлор, сера, фтор, углерод), влияющих на процессы деструкции строительных конструкций. В то же время состояние строительных объектов в немалой степени зависит от текущего состояния основных компонент вяжущего вещества, которое в процессе длительной эксплуатации объектов в неблагоприятных природных и антропогенных условиях может вымываться и перерождаться. В настоящей работе проведена апробация безэталонного подхода в решении проблематики анализа материалов на цементной основе – разработка метода ЛАЭС на примере образцов заводного цемента (клинкера), обладающих гомогенной структурой. Представлялась необходимость проверки универсальности аппаратного и методического исполнения аналитического процесса, точности и достоверности получаемых результатов.

Условия эксперимента. Получение эмиссионных спектров осуществлялось с использованием лазерного спектрального анализатора (ЛСА) на основе дифракционного спектрографа с фокусным расстоянием 1000 мм, относительным отверстием 1 : 20. С дифракционной решеткой 1800 штр/мм при входной щели 60 мкм (определялась диаметром световолокна), спектральное разрешение составляло 0,025 нм. Рабочая спектральная область была выбрана в диапазоне 250–350 нм. Регистрация спектра осуществлялась системой CCD на базе восьми ПЗС-линеек Toshiba TCD 1205D.

Для регистрации линии водорода H_{α} использовался перестраиваемый спектрограф S3801 с фокусным расстоянием 380 мм, оснащенный решеткой 600 штр/мм и системой регистрации на основе линейки Toshiba TCD 1205D.

Блок возбуждения – частотный двухимпульсный АИГ: Nd^{3+} лазер со следующими параметрами: длина волны излучения 1064 нм, энергия в каждом импульсе 50 мДж, частота импульсов 10 Гц, их длительность 10 нс, оптимизированный интервал между импульсами составлял 8 мкс. Объект анализа располагался на столике с перемещением по координатам XYZ и микроскопическим контролем точки поражения мишени лазерным излучением. Более подробное описание экспериментальной установки приведено в [12].

Концентрации других элементов (водород, углерод, сера), линии которых не попадали в диапазон регистрации спектрографа, определялись методом сухого сжигания с газовой хроматографией на CHNS – анализаторе VARIOEL III.

В качестве исследуемых служили заводные образцы цементного порошка с известными концентрациями основных оксидов SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , определенных на заводе производителе по ГОСТ 5382–91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа». Образцы приготавливались путем добавления дистиллированной воды в цементный порошок в массовом соотношении 1 : 3; полученная смесь тщательно перемешивалась до практически однородного состояния, а затем уплотнялась в цилиндрические формы диаме-

тром 2,5 и высотой 1,4 см. Содержание воды в готовых образцах рассчитывалось исходя из полного заводнения цемента при избытке добавляемой воды [13]. Сушка образцов проводилась в течении 10 дней до постоянства их массы.

Результаты и их обсуждение. Температура плазмы определялась из уравнения Саха–Больцмана по отношению интенсивностей ионной I_1 и атомной I_2 спектральных линий:

$$I_1 / I_2 = 2(A_1 g_1 \lambda_2 / A_2 g_2 \lambda_1) \left\{ (2\pi m k / h^2)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e} \right\} \exp \left[\frac{-(E_1 - E_2 + V - \Delta V)}{kT} \right], \quad (1)$$

где A_i , g_i , λ_i – соответственно вероятность спонтанного перехода, статистический вес верхнего уровня и длина волны ионной ($i = 1$) и атомной ($i = 2$) спектральных линий; m , k , h – соответственно масса электрона, постоянная Больцмана и постоянная Планка; E_1 , E_2 – энергия верхнего и нижнего уровней перехода для ионной (атомной) линии; V и ΔV – потенциал ионизации и его снижение.

Интенсивность и ширина на полувысоте определялись путем аппроксимации линии контуром Фойгта, это позволяло также разделять налегающие линии (рис. 1).

Концентрация электронов определялась по ширине линии водорода H_α и для разных образцов составляла 1,6–1,8 нм, что по данным работы [14] соответствует концентрации электронов $\sim 6,8\text{--}8,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Вид контура линии H_α представлен на рис. 2. Вполне было правомерно предположение об отсутствии влияния самопоглощения на ширину линии H_α в связи со сравнительно низкой концентрацией водорода и высокой энергией нижнего уровня перехода – 10,2 эВ.

В целях ориентировочного сравнения была оценена концентрация электронов по формуле Инглисса–Теллера [15]. Здесь результат зависит от достоверности установления истинного значения главного квантового числа n_m последней проявившейся в спектре линии. Такой на эксперименте оказалась линия кальция Ca I 322,613 нм ($4p^3P^0\text{--}7d^3D$) и рядом расположенная линия Ca I 322,59 нм ($4p^3P^0\text{--}7d^3D$), соответственно $J(2, 2)$ и $(2, 3)$. Имеется определенное перекрытие крыльев этих линий. При $n_m = 7$ получается $N_e = 4,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

В конечном итоге температура оценена по приведенной обобщенной формуле Саха–Больцмана (1) при использовании пар линий Al II 281,62 – Al I 266,04 нм и Mg II 293,65 нм – Mg I 277,83 нм. Получены близкие значения температуры плазмы: соответственно 0,90 и 0,895 эВ. Погрешность определения температуры из уравнения Саха–Больцмана относительно слабо зависит от точности определения концентрации электронов.

Изображение рабочего участка спектра приведено на рис. 2. Набор спектральных линий, используемых при диагностике плазмы и определении концентрации элементов Ca, Si, Al, Fe, методом ЛАЭС приведен в табл. 1. Были подобраны сравнительно неинтенсивные (не испытывающие

заметного самопоглощения) спектральные линии кальция, кремния, алюминия и магния. Поскольку магний не является обязательным компонентом цемента и не содержится в четы-

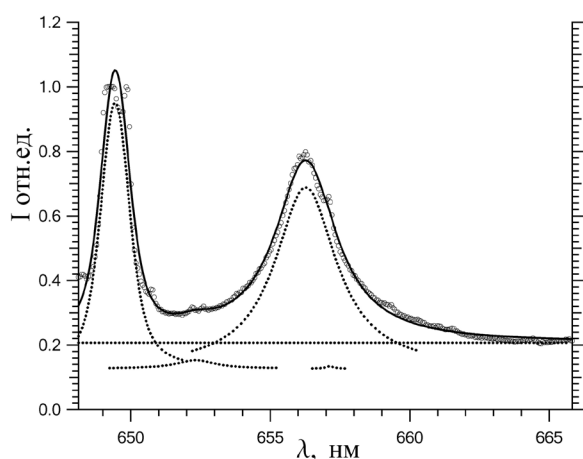


Рис. 1. Аппроксимация линии водорода H_α контуром Фойгта (круги – экспериментальные данные, пунктир – контуры отдельных линий и фона, сплошная – сумма контуров линий и фона)

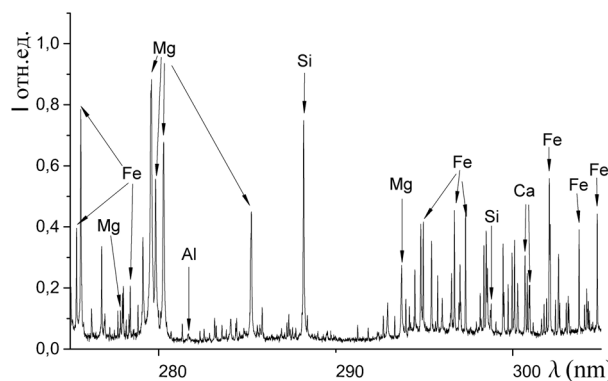


Рис. 2. Участок спектра, содержащий аналитические линии

рех главных фазах (алит, белит, алюмосиликат кальция и четырёхкальциевый алюмоферрит), составляющих основу цемента, его концентрация не определялась, а спектральные линии использовались только для определения параметров плазмы [13].

Т а б л и ц а 1. Аналитические спектральные линии, их константы

λ , нм	g_n	g_b	E_n , эВ	E_b , эВ	A , 10^8 , с ⁻¹
Mg I 277,83	3	3	2,71	7,17	1,775
Mg II 279,8	4	6	4,43	8,86	4,809
Mg II 293,6	4	2	4,43	8,65	2,224
Fe II 275,33	10	12	3,26	7,77	1,188
Fe II 278,37	12	10	3,24	7,70	0,699
Fe I 323,94	9	9	2,42	6,24	0,5
Al II 281,62	3	1	7,42	11,8	3,93
Al I 266,04	4	2	0,01	4,67	0,265
Ca I 300,68	5	5	1,90	6,02	0,744
Ca I 300,92	5	3	1,90	6,02	0,426
Si I 250,69	3	5	0,01	4,95	0,464
Si I 298,76	5	3	0,78	4,93	0,0238
Si I 288,16	5	3	0,78	5,08	1,89

Определение состава цемента. Проведено определение химического состава портландцемента марки М500-Д0 с целью выяснения возможности анализа исходного сырья методом ЛАЭС без применения эталонов.

По измеренным для каждого элемента интегральным интенсивностям спектральных линий атомов и однократно заряженных ионов (концентрация ионов с более высокой степенью ионизации пренебрегается) определялась величина его концентрации в соответствии с уравнением (2).

$$I = L \frac{hc}{\lambda_0} A_{ij} g_i \frac{LC_z}{U_z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (2)$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света; λ_0 – длина волны в центре линии; A_{ij} – вероятность спонтанного перехода с верхнего уровня i на нижний уровень j ; g_i – статистический вес i -го уровня; C_z – концентрация атомов z компоненты (химического элемента) в плазме; U_z – сумма по состояниям для атомов z компоненты; E_i – энергия i -го уровня; k – постоянная Больцмана; T – температура плазмы; L – безразмерный коэффициент, учитывающий объем плазмы, проектируемый на систему регистрации, телесный угол, из которого происходит сбор излучения, время регистрации плазмы, потери света при регистрации и эффективность самой системы регистрации. Расчет концентрации ионной составляющей (для элементов, ионные линии которых в плазме не регистрируются) производится при помощи уравнения Саха с учетом снижения потенциала ионизации в плазме [15].

Результаты определения состава цемента лазерным методом и оценка концентрации входящих в его состав оксидов по данным сертификата при условии их полного заводнения приведены в табл. 2. При расчете оксида кальция учтено его значение в свободном состоянии (по сертификату $\text{CaO}_{\text{св}} = 0,82\%$). Вероятно, $\text{CaO}_{\text{св}}$ достаточно принимать на уровне 1 %.

Т а б л и ц а 2. Результаты анализа методом ЛАЭС и расчета по данным сертификата оксидов и химических элементов в затворенном цементе

Оксид/элемент	Данные расчета, %	Результаты анализа, %
CaO/Ca	45,0/32,1	47/33,6
SiO ₂ /Si	15,1/7,0	14,4/6,7
Al ₂ O ₃ /Al	3,43/1,82	3,4/1,8
Fe ₂ O ₃ /Fe	2,89/2,02	3/2,1
*SO ₃ /S	2,29/0,91	2,0/0,8
*CO ₃ /C	–	2,9/0,8
*H ₂ O/H	27,5/3,06	27,0/3,0

П р и м е ч а н и е. * – данные по методу сухого сжигания.

Из результатов, полученных по методу сухого сжигания, важна величина концентрации водорода, которая характеризует содержание воды в комплексах цемента. Полученное фактически равенство этой величины из данных анализа методом сухого сжигания и расчета по реакциям заводнения свидетельствует о полноте протекания этих реакций.

Практически для всех оксидов следует признать вполне удовлетворительным совпадение данных расчета и анализа методом ЛАЭС без применения эталонных образцов для получения калибровочных зависимостей. Отклонение результатов анализа от данных сертификата около 4 %. Фактически эта величина погрешности свойственна спектральным методам анализа даже в случае применения эталонов. В целом возможно повышение точности определения методом ЛАЭС. Подход здесь в основном технического плана – необходимо использование системы регистрации спектра лазерной плазмы с временным разрешением. В целях исключения метода сухого сжигания из натурной аналитической процедуры необходима предварительная калибровка спектрометра для определения водорода (по линии H_{α}), а также углерода (по линии $C I$ 247,8 нм). Поправка по углероду при проведении расчета концентрации элементов представляется задачей второго плана. Однако знание содержания углерода важно для оценки карбонизации цементного теста при исследовании состояния эксплуатируемых строительных конструкций.

Заключение. Показана возможность определения содержания основных оксидов в заводненном клинкере (цементе) методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии без применения сертифицированных образцов на основе использования практически универсальных аппаратурных и методических средств. Мелкая дисперсность порошка позволяла достичь гомогенности состава образца как в поверхностном, так и в глубинных слоях. Погрешность определения оксидов алюминия, кальция, железа на уровне 4 %. Повышение точности возможно при использовании системы регистрации спектров с временным разрешением в микросекундном диапазоне, что требует применения более совершенной системы регистрации спектров на основе скоростной камеры с электро-оптическим преобразователем (практически – достаточно испытанной).

Список использованной литературы

1. Radziemski, L. J. Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation, 1987–1994 / L. J. Radziemski // *Microchem. J.* – 1994. – Vol. 50. – P. 218–234.
2. Cremers, D. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / D. Cremers, L. Radziemski; Second Edition. – Wiley & Sons, West Sussex, United Kingdom, 2013.
3. Пантелеев, В. В. Об использовании энергии излучения оптических квантовых генераторов для испарения вещества при спектральном анализе / В. В. Пантелеев, А. А. Янковский // ЖПС. – 1965. – Т. 3. – С. 96–98.
4. Менке, Г. Введение в лазерный эмиссионный микроспектральный анализ / Г. Менке, Л. Менке. – М.: Мир, 1968.
5. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy / A. Ciucci [et al.] // *Appl. Spectroscopy.* – 1999. – Vol. 53, N 8. – P. 960–964.
6. A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced plasma spectroscopy / M. Corsi [et al.] // *Eur. Phys. J. D.* – 2001. – Vol. 13. – P. 373–377.
7. Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy / G. Asimellis [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B* 60. – 2005. – P. 1132–1139.
8. Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate / V. Lazic [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2004. – Vol. 19. – P. 429–436.
9. Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy / G. Wilsch [et al.] // *Construction and Building Materials.* – 2005. – Vol. 19. – P. 724–730.
10. Бураков, В. С. Оптимизация условий спектрального определения содержания хлора в материалах на основе цемента / В. С. Бураков, В. В. Кириш, С. Н. Райков // ЖПС. – 2007. – Т. 74, № 3. – С. 289–295.
11. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy / T. A. Labutin [et al.] // *Spectrochimica Acta B.* – 2014. – Vol. 99. – P. 94–100.
12. Розанцев, В. А. Лазерный спектральный анализатор / В. А. Розанцев // ЖПС. – 2003. – Т. 70, № 1. – С. 144–145.
13. Невилль, А. М. Свойства бетона / А. М. Невилль. – М., 1972.
14. Griem, H. R. Comparison of hydrogen Balmer-alpha Stark profiles measured at high electron densities with theoretical results / H. R. Griem, J. Halenka, W. Olchawa // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2005. – Vol. 38. – P. 975–1000.
15. Inglis, D. R. Ionic Depression of Series Limits in Cne-Electron Spectra / D. R. Inglis, E. Teller // *Astrophys. J.* 1939. Vol. 90. P. 439.

Поступило в редакцию 27.04.2015