

На правах рукописи



003055067

ПОПОВ АНДРЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

Применение корреляционного анализа в атомно-ионизационной
спектрометрии с лазерным пробоотбором в пламя

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

A handwritten signature in black ink, consisting of several fluid, overlapping strokes.

Москва-2007

Работа выполнена в лаборатории лазерной диагностики кафедры лазерной химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Зоров Никита Борисович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Филиппов Михаил Николаевич
кандидат химических наук, доцент
Борзенко Андрей Геннадьевич

Ведущая организация: Научно-исследовательский Институт физики
Санкт-Петербургского государственного университета

Защита состоится 17 января 2007 г в 16 ч. 15 мин. в аудитории 344 Химического факультета на заседании Диссертационного совета Д 501.001.88. по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 17 декабря 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Возможности лазерного пробоотбора (ЛП) позволяют применять его для дистанционного и экспрессного анализа объектов различного происхождения: металлов и сплавов, стёкол, полимеров, а также различных геологических, археологических и биологических объектов. Перевод вещества твердого образца сразу в газовую фазу обуславливает отсутствие предварительной пробоподготовки в методах анализа с ЛП. Малое количества материала (до 10^{-9} г), испаряемое за один лазерный импульс, позволяет проводить локальный и послойный анализ любых материалов. Однако на аналитический сигнал в методах с ЛП влияет не только концентрации элементов, но и вся совокупность физико-химических процессов, протекающих при лазерной абляции. Общее действие этих факторов, изменяющихся во времени, приводит к появлению случайных или систематических погрешностей анализа. В последнее время интенсивно разрабатываются подходы, позволяющие устранить или, по крайней мере, снизить влияние параметров испаряющего лазерного излучения и состава пробы на аналитический сигнал при лазерном испарении твердых проб.

Одним из направлений являются методы, в которых используется нормирование аналитического сигнала с использованием дополнительно измеренных параметров лазерной плазмы. В этих методах осуществляют одновременное измерение аналитического сигнала и какой-либо дополнительной величины (опорного сигнала), характеризующей протекание одного из процессов лазерного испарения. При этом физическая природа этой величины должна быть такой, чтобы нормированное значение аналитического сигнала было пропорционально содержанию атомов определяемого элемента в пробе и не зависело от количества отобранного вещества. Подобный способ позволяет нивелировать влияние основы пробы в некоторых методах и увеличить рабочий диапазон концентрации определяемого элемента. Однако его применение ограничено выбором подходящего опорного сигнала, поскольку непригодность последнего приводит к отсутствию какой-либо разумной градуировки.

Следует отметить, что возможность более тщательного учета флуктуаций аналитического сигнала путем одновременного измерения нескольких опорных сигналов, каждый из которых несет информацию об одном из многих процессов взаимодействия излучения с веществом, никем не изучалась. Отсутствие как целостной модели, описывающей все процессы при лазерном испарении вещества, так и способов, позволяющих устранить влияние основы пробы и условий эксперимента на аналитический сигнал, обуславливает интерес к дальнейшему развитию исследований в этом направлении.

Цели работы. Разработать программное обеспечение для одновременной регистрации, обработки и визуализации аналитического атомно-ионизационного (АИ), а также опорных оптоакустического (ОА), атомно-эмиссионного (АЭ) и неселективного-ионизационного (НИ) сигналов. Исследовать влияние физико-химических свойств пробы на аналитический АИ сигнал и опорные сигналы. Разработать способ нормирования аналитического сигнала на два опорных и применить его для определения содержания лития в алюмолитиевых сплавах и ферритах лития. Изучить возможности использования нелинейной корреляционной связи между АИ сигналом лития и опорным сигналом. Исследовать возможности АИ спектроскопии с ЛП в пламя для локального и послойного анализа ферритов лития.

Научная новизна работы.

1. Построены диаграммы линейной корреляционной связи между аналитическим АИ сигналом лития и двумя опорными сигналами. Изучены линейные корреляционные связи между аналитическим и несколькими опорными сигналами, полученными для каждого импульса испаряющего лазерного излучения.

2. Показана зависимость параметров линейной корреляционной связи между опорными сигналами от состава и микротвёрдости анализируемых образцов. Продемонстрировано влияние микротвёрдости на значения опорных сигналов и температуру лазерного факела.

3. Разработан новый способ нормирования аналитического АИ сигнала на два опорных с помощью трехмерных диаграмм линейной корреляционной связи. Данный подход позволяет учитывать влияние на аналитический сигнал

различных процессов, протекающих в лазерной плазме, снизить влияние основы пробы на АИ сигнал и улучшить метрологические характеристики определения лития при лазерном испарении ферритов лития и алюмолитиевых сплавов.

4. Для расширения диапазона используемых значений энергий испаряющего лазерного излучения применена нелинейная корреляционная связь между АИ сигналом и одним из опорных сигналов.

Практическая значимость работы. Создан программный пакет LADAQ 2.3 для одновременной регистрации восьми независимых сигналов, их обработки и визуализации. Реализация предложенных подходов к нормированию аналитического сигнала с помощью этого пакета позволяет проводить послыйный и локальный анализ материалов различной природы методом атомно-ионизационной спектроскопии с лазерным испарением вещества в пламя. Выбраны оптимальные условия (энергия испаряющего излучения, время задержки между импульсами испаряющего и возбуждающего лазеров, область регистрации) локального и послыного атомно-ионизационного определения лития в литиевых ферритах. Результаты работы могут быть использованы при разработке и создании аналитических спектральных приборов, в которых применяется лазерный пробоотбор.

На защиту выносятся:

1. Разработка пакета программ LADAQ 2.3, позволяющего за один импульс регистрировать, обрабатывать и осуществлять визуализацию АИ, АЭ, ОА, НИ сигналов и сигнала измерителя энергии испаряющего лазерного излучения.

2. Метод построения корреляционных диаграмм «АИ сигнал - опорные сигналы» при варьировании энергии испаряющего лазерного излучения.

3. Результаты применения в качестве аналитического сигнала тангенса угла наклона корреляционной линии в трехмерном пространстве сигналов.

4. Метод нормирования аналитического сигнала с использованием нелинейной корреляционной связи «АИ сигнал – опорные сигналы».

5. Результаты исследования корреляции между опорными сигналами.

6. Результаты изучения влияния микротвёрдости металлических проб на

аналитический и опорные сигналы, а также на свойства лазерного факела.

7. Оптимальные условия регистрации атомно-ионизационного сигнала для определения содержания лития в литиевых ферритах.

8. Данные по распределению лития в образцах отожженного и неотожженного феррита лития.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов» (2004, 2005, 2006 г.г., Москва); на Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России – 2004» (2004 г., Москва); на Европейской конференции молодых ученых «The 2005 Younger European Chemists' Conference» (2005 г., Брно, Чехия); на Международном Конгрессе по аналитическим наукам «International Congress on Analytical Sciences «ICAS-2006» (2006 г., Москва); на Международной конференции по лазерному зондированию «International Conference on Laser Probing «LAP 2006» (2006 г., Вена, Австрия).

Доклад на Международном Конгрессе по аналитическим наукам «ICAS-2006» отмечен наградой издательства Elsevier за лучший стендовый доклад «Elsevier Poster Award» на Международном Конгрессе по аналитическим наукам «International Congress on Analytical Sciences «ICAS-2006».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи и 9 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав обзора литературы, трех глав экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 176 страницах машинописного текста и включает 59 рисунков в основном тексте и 3 рисунка в приложении, 19 таблиц и список цитируемой литературы из 260 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В *первой главе* обсуждаются физические процессы, происходящие при лазерном пробоотборе (ЛП). Кратко излагаются основные физические модели, описывающие лазерную абляцию. Обсуждаются основные факторы,

оказывающие влияние на процессы лазерного испарения вещества, и степень их воздействия. *Вторая глава* посвящена применению ЛП в спектральных методах анализа. Рассматриваются метрологические характеристики комбинации ЛП с такими методами анализа, как атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, атомно-флуоресцентный, атомно-ионизационный и масс-спектральный. Обсуждаются основные проблемы аналитического применения ЛП такие как невозможность контролировать массу испаренной пробы, вариации аналитического сигнала от импульса к импульсу, влияние состава и природы материала образца на аналитический сигнал, фракционное разделение элементов. Основные способы устранения мешающих влияний на аналитический сигнал в методах с ЛП, их достоинства и недостатки, а также нерешенные до сих пор проблемы обсуждаются в *третьей главе*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В *четвертой главе* описана экспериментальная установка и ее основные узлы: система атомизации, система возбуждения и система регистрации. Экспериментальная установка представляет макет лазерного АИ спектрометра. Излучение испаряющего лазера фокусируется на поверхности образца; образовавшееся облако частиц попадает в пламя. Атомы определяемого элемента резонансно возбуждают под действием лазеров на красителях, настроенных на длины волн электронных переходов атомов лития (610.36 и 670.78 нм). В качестве красителей использовали растворы Родамина 640 и Оксазина 700 в изопропанол. Возбужденные атомы ионизируются в пламени. Ионизационные сигналы регистрировали с помощью катода, помещенного в пламя. Для одновременной с АИ сигналом регистрации опорных ОА, АЭ и НИ сигналов использовали модуль аналого-цифрового преобразования NuDAQ PCI-9812 производства компании “ADLINK Technology Inc.”, характеристики которого приведены в **табл. 1**. В этой главе подробно описан программный пакет LADAQ 2.3, разработанный в настоящей работе для обработки и визуализации восьми независимых сигналов с высоким временным разрешением (50 нс) и достаточными операционными характеристиками (до 100 импульсов в секунду).

Анализируемые объекты и их свойства, важные в данном исследовании,

Таблица 1. Технические параметры модуля АЦП NuDAQ PCI-9812.

Параметр	Значение
максимальная частота дискретизации для одного канала	20 МГц
разрядность аналого-цифрового преобразователя	12
аналоговых входов (независимых)	4
входное сопротивление (диапазон допустимых значений входного напряжения)	50 Ом (± 1 В, ± 5 В), 1.25 кОм (± 5 В), 15 МОм (± 1 В)
каналов внешней синхронизации	1 аналоговый + 5 цифровых

описаны в *пятой главе*. В качестве образцов использовали алюмолитиевые сплавы приготовленные во ФГУП «Всероссийский Институт Авиационных Материалов – Государственный Научный Центр РФ» (ВИАМ) и легированные магнием, медью, серебром и скандием, а также ферриты лития, изготовленные в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ, стехиометрического состава LiFe_5O_8 и LiFeO_2 , приготовленные с отжигом и без отжига. Проведен пламенно-фотометрический анализ ферритов лития, результаты которого представлены в **табл. 2**. Обсуждается микроструктура поверхности ферритов и сплавов.

Таблица 2. Содержание лития в ферритах ($P = 0.95, f = 4$).

Тип феррита	Содержание лития в масс. %
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 ± 0.04
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

неоднородностей на поверхности образцов не превышал 50 мкм. Детальное изучение морфологии и структуры поверхности дна кратера было изучено методом профилометрии. На **рис.1** приведены профилограммы кратера после действия 50 лазерных импульсов на поверхность феррита и сплава. Видно, что диаметр кратера (~300-400 мкм) превышает размеры неоднородностей на поверхности сплава, поэтому пробоотбор является представительным. Шероховатости дна кратера, его несимметричность и сложность рельефа

Шестая глава посвящена результатам и их обсуждению. Были исследованы особенности лазерной абляции алюмолитиевых сплавов и ферритов. Изучение микрофотографий кратеров показало наличие наплывов при испарении металла и образование микротрещин при испарении феррита. Кроме того, было показано, что размер



Рис.1 Профилограммы кратеров, полученных при испарении алюмолитиевого сплава (а) и отожженного феррита лития (б) 50 импульсами лазерного излучения

обуславливают практическую невозможность точного определения объема и массы испаренной пробы. Поэтому необходимы способы экспрессного учета массы испаренной пробы.

Из литературных источников известно, что ОА сигнал прямо пропорционален массе испаренной пробы. Поэтому ранее его было предложено использовать для учета изменения массы пробы от импульса к импульсу. Наблюдаемые вариации ОА сигнала от импульса к импульсу свидетельствуют о влиянии природы пробы на процесс формирования кратера (рис.2). Так, формирование кратера при испарении алюмолитиевых сплавов сопровождается лазерной очисткой поверхности от оксидного слоя, что приводит к существенному уменьшению ОА сигнала в течении первых 10 импульсов.

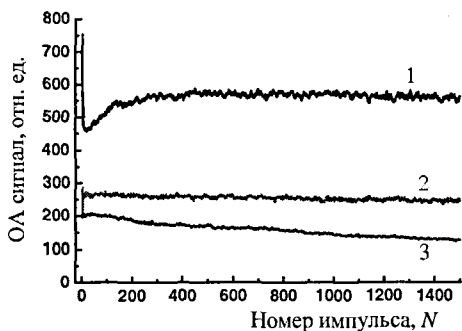


Рис.2 Зависимость ОА сигнала от номера импульса лазерного излучения для алюмолитиевого сплава (1), отожженного (2) и неотожженного (3) ферритов лития

Испарение ферритов не сопровождается очисткой поверхности от оксидного слоя, однако наблюдается существенное уменьшение массы испаренной пробы для неотожженных ферритов.

В силу изменения как свойств лазерной плазмы, так и свойств пробы аналитический АИ сигнал лития будет подвергаться варьированию от импульса к

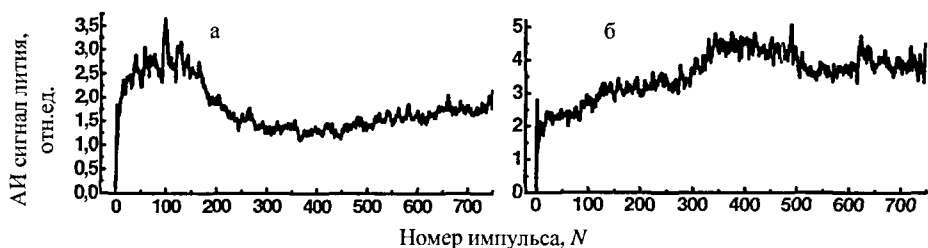


Рис. 3 Зависимость АИ сигнала лития от номера импульса до (а) и после (б) полировки поверхности отожженного феррита лития

импульсу. Результаты послойного анализа ферритов лития представлены на рис. 3. Для отожженных ферритов зависимости АИ сигнала лития от номера импульса радикально отличаются при испарении лития со свежей поверхности и при испарении после полирования. Отметим, что полирование образца феррита проводили после лазерной обработки свежей поверхности феррита, а глубина полирования была выбрана так, чтобы предыдущий кратер был стерт до основания. Наиболее вероятной причиной роста, а затем падения значения АИ сигнала лития является неоднородное распределение лития в поверхностном слое глубиной ~60 мкм, вызванное диффузией легколетучего лития из глуболежащих слоев в приповерхностный слой при отжиге таблеток.

Кроме свойств пробы на аналитический и опорные сигналы оказывают влияние параметры лазерного излучения, в частности энергия. Рост сигнала с увеличением энергии вызван увеличением массы испаряемой пробы (рис. 4). При этом показано, что для неотожженных ферритов масса отбираемой пробы меньше, чем для отожженных. Об этом свидетельствует зависимость ОА сигнала от энергии. Симбатное

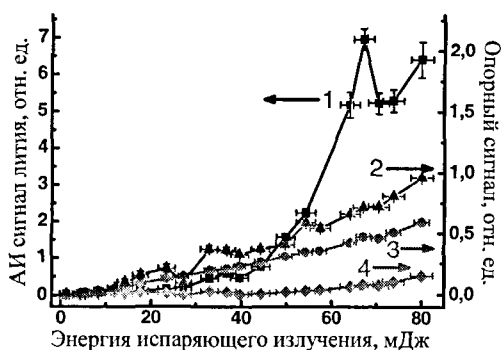


Рис. 4. Зависимости АИ сигнала лития (1), АЭ сигнала Fe I (2), ОА сигнала (3) и НИ сигнала (4) от энергии испаряющего излучения для отожженного феррита лития

изменение АИ и опорных сигналов при изменении условий испарения обуславливает существование корреляционной связи между этими сигналами. Действительно, на рис. 5 представлена корреляция между АИ и ОА сигналами, построенная во всем диапазоне значений энергии лазерного излучения (от 4 до 80 мДж в импульсе). Каждая точка на приведенной диаграмме соответствует паре значений сигналов, измеренных одновременно. Ее можно аппроксимировать квадратичной зависимостью $I_a = b \cdot I_o + c \cdot I_o^2$, где I_a и I_o – интенсивности аналитического и опорного сигналов, соответственно. В табл. 3 приведены коэффициенты квадратичной корреляции только для сплавов Al-Cu-Li и ферритов лития, свидетельствующие о статистической значимости квадратичной корреляционной связи между АИ и опорными сигналами. Отсутствие корреляции между АИ и НИ сигналами в случае неотожженных ферритов связано с практическим отсутствием НИ сигналом при испарении этих проб.

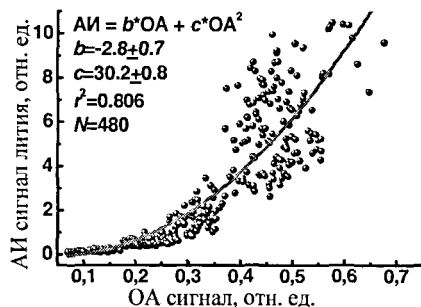


Рис. 5 Нелинейная корреляция между аналитическим АИ сигналом лития и опорным ОА сигналом для отожденного феррита лития

Таблица 3. Коэффициенты нелинейной корреляции r^2 между АИ сигналом лития и опорными сигналами для сплавов Al-Cu-Li и ферритов лития.

Образцы			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 отоженный	480	0.806	0.804	0.574
	LiFe ₃ O ₈ отоженный	480	0.881	0.922	0.912
	LiFe ₃ O ₈ неотоженный, пиролиз при $t=750^0$ С	240	0.823	0.863	0.224
	LiFe ₃ O ₈ неотоженный, пиролиз при $t=850^0$ С	240	0.808	0.809	0.198
	LiFe ₃ O ₈ неотоженный, пиролиз при $t=950^0$ С	240	0.741	0.828	0.532

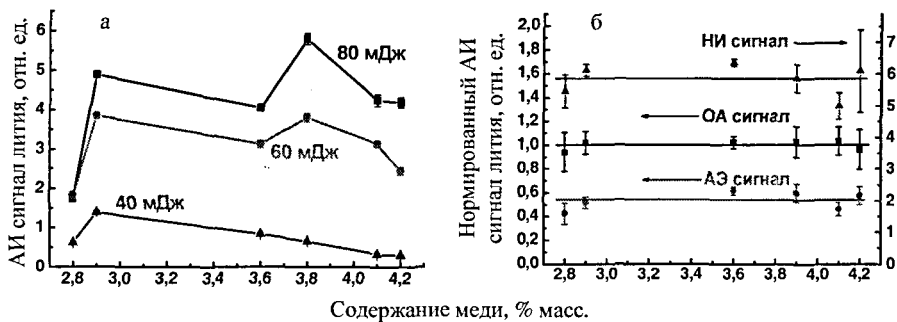


Рис. 6 Зависимости ненормированного (а) и нелинейно нормированного (б) AI сигнала лития от содержания меди в сплавах Al-Cu-Li

При этом квадратичный коэффициент c зависит от содержания лития в пробе, поэтому его было предложено использовать в качестве нормированного аналитического сигнала. На рис. 6 приведены зависимости ненормированного и нормированного аналитического AI сигнала от содержания меди в сплавах Al-Cu-Li, содержащих 1.0 % масс. лития. Основа пробы (содержание меди) и энергия лазерного излучения оказывают существенное влияние на ненормированный AI сигнал лития. Напротив, применение нормированного аналитического AI сигнала (коэффициента c) позволяет устранить эти влияния. Вместе с тем, влияние свойств ферритов лития оказывается настолько значительным, что не удастся построить разумный градуировочный график для определения лития в этих пробах (рис. 7), хотя удастся устранить влияние

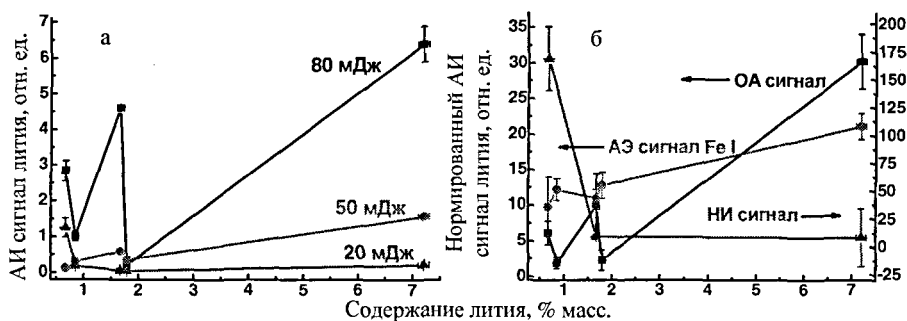


Рис. 7 Зависимости ненормированного (а) и нелинейно нормированного (б) AI сигнала лития от содержания лития в ферритах

энергии лазерного излучения.

В меньшем диапазоне значений энергии испаряющего излучения (от 40 до 80 мДж), как видно из рис. 5, будет наблюдаться линейная корреляция между аналитическим и опорным сигналами, описываемая уравнением прямой

$$I_a = A + B \cdot I_o.$$

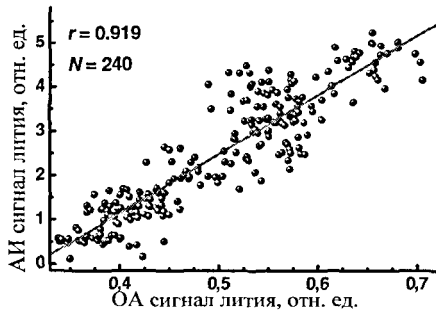


Рис. 8 Линейная корреляция между аналитическим АИ сигналом литья и ОА сигналом для неотожженного феррита литья

Действительно использование меньшего количества точек позволяет построить линейную корреляцию между сигналами, как показано на рис. 8. Ранее было показано, что тангенс угла наклона (коэффициент B) можно использовать в качестве опорного сигнала. Корреляционные диаграммы не выходят из начала координат. Этот факт связан с тем, что для

формирования аналитического АИ сигнала на уровне выше шума необходимо большее значение энергии испаряющего излучения, чем для формирования опорных сигналов. Для всех изученных сплавов коэффициенты линейной корреляции выше критического значения $r_{\text{крит}}=0,557$ при числе степеней свободы $f=240$ и уровне значимости $\alpha=10^{-18}$, что говорит о статистической значимости линейной корреляции между АИ и выбранными опорными сигналами. В силу симбатного изменения опорных сигналов с изменением энергии между всеми опорными сигналами присутствует сильная корреляционная связь (табл. 4). Этот факт не позволяет применять стандартную процедуру многофакторной регрессии для нормирования АИ сигнала на два опорных (ОА и АЭ) сигнала, поскольку ошибки определения коэффициентов этой регрессии оказываются велики. Однако, коэффициент B для линейной корреляции оказывается различным для проб разного состава (рис. 9).

В работе исследованы некоторые причины такого поведения. Было установлено, что на все исследуемые сигналы в различной степени оказывает влияние микротвердость сплавов (рис. 10). Овалами выделены группы сплавов,

Таблица 4. Коэффициенты линейной корреляции r между опорными сигналами.

Образцы		N	Коэффициенты линейной корреляции r		
			АЭ и ОА	АЭ и НИ	ОА и НИ
Al-Mg-Li	№10	480	0.981	0.980	0.955
	№11	480	0.985	0.974	0.965
	№12	480	0.983	0.970	0.980
	№14	480	0.982	0.980	0.956
	№15	480	0.983	0.980	0.970
Ферриты лития	LiFeO ₂ отожженный	450	0.936	0.859	0.850
	LiFe ₂ O ₈ отожженный	450	0.958	0.913	0.925
	LiFe ₂ O ₈ неотожженный, пиролиз при $t=750^0$ C	240	0.798	0.169	0.228
	LiFe ₂ O ₈ неотожженный, пиролиз при $t=850^0$ C	240	0.911	0.300	0.198
	LiFe ₂ O ₈ неотожженный, пиролиз при $t=950^0$ C	240	0.914	0.843	0.707

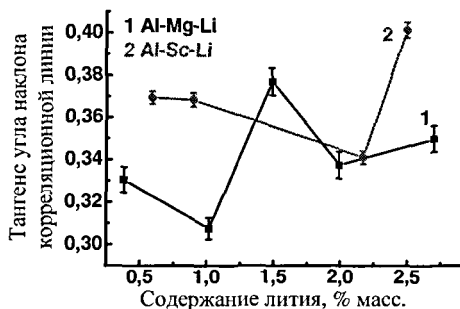


Рис. 9 Зависимость тангенса угла наклона корреляционной линии ОА-АЭ сигнал от содержания лития в алюминиевых сплавах

близкие по составу. Через центры овалов проведены линии соединяющие все три группы сплавов. Выпадающий из группы сплавов Al-Cu-Li, образец не содержит магния. Если АЭ и ОА сигналы коррелируют с микротвердостью, то АИ сигнал лития - нет. Возможное объяснение наблюдаемого факта связано с тем, что зоны формирования опорных

сигналов контактируют с материалом пробы, в то время как аналитический сигнал формируется на некотором удалении от зоны испарения. Отсутствие строгой зависимости можно объяснить тем, что твёрдость хотя и влияет на взаимодействие лазерного излучения с веществом и массу/объем отбираемой пробы, но не является единственным свойством материала образца, определяющим этот процесс. Таким образом, несмотря на значительную мультиколлинеарность опорных сигналов, невозможно использовать вместо двух сигналов какой-либо один из рассмотренных опорных сигналов. Поэтому необходимость нормирования аналитического сигнала на два опорных

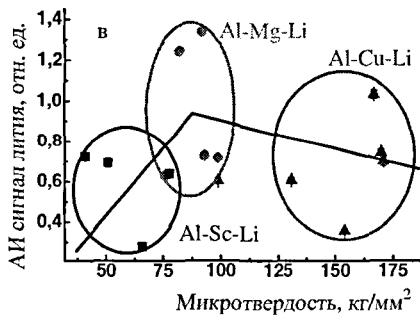
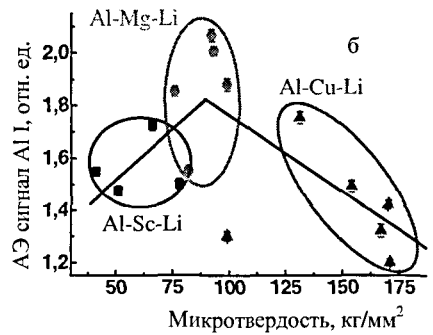
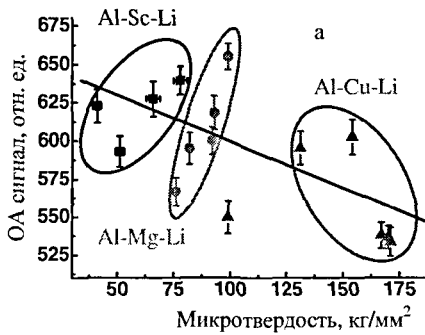


Рис. 10 Корреляция между микротвердостью алюминиевых сплавов и ОА (а), АЭ (б) и АИ (в) сигналами.

сохраняется. Для этого была разработана специальная методика нормирования. Набор значений сигналов за один импульс лазерного излучения представляли точкой в трехмерном пространстве: Z - аналитический АИ сигнал, Y - опорный ОА сигнал и X - опорный АЭ сигнал (рис. 11). Существенная мультиколлинеарность опорных сигналов ведет к тому, что вместо плоскости в трехмерном пространстве, точки (наборы значений сигналов) будут группироваться вокруг некоторой кривой. Поскольку в каждой из трех пар сигналов (АИ и АЭ, АИ и ОА, АЭ и ОА) наблюдается сильная линейная корреляция, целесообразно аппроксимировать корреляцию между тремя сигналами прямой линией.

Обнаружено, что угол наклона линии корреляции в трехмерном пространстве сигналов к плоскости АЭ и ОА опорных сигналов зависит от содержания лития. Поэтому в качестве аналитического сигнала было предложено использовать величину тангенса этого угла. Поскольку проекции корреляционной прямой в трехмерном пространстве сигналов на плоскости АИ

- АЭ и АИ - ОА представляют собой двумерные корреляционные диаграммы, то аналитический сигнал MVS, нормированный на два опорных, вычисляли по формуле:

$$MVS = \left(\sqrt{\frac{1}{B_1^2} + \frac{1}{B_2^2}} \right)^{-1},$$

где B_1 и B_2 - аналитические сигналы, нормированные на ОА и АЭ сигналы, соответственно.

Анализ ферритов литья осложняется микроструктурой

поверхности ферритов, обусловленной разными способами приготовления ферритов. Применение линейного корреляционного нормирования не позволяет улучшить градуировочные графики для определения литья (рис. 12). По-видимому, влияние основы пробы на аналитический АИ сигнал настолько велико, что нельзя считать изменение состава проб ферритов *малым*, что вполне допустимо для анализируемых алюминиевых сплавов (например, Al-Mg-Li). Действительно, отожженные и неотожженные образцы ферритов отличаются как по микроструктуре поверхности, так и по свойствам опорных сигналов, например, по величинам пороговых значений энергии, при которых формируются опорные сигналы.

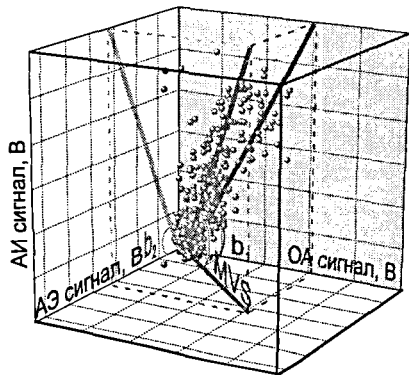


Рис. 11 Трехмерная корреляционная диаграмма в координатах: аналитический АИ сигнал - АЭ сигнал - ОА сигнал для сплава Al-Sc-Li с содержанием лития 0,59%.

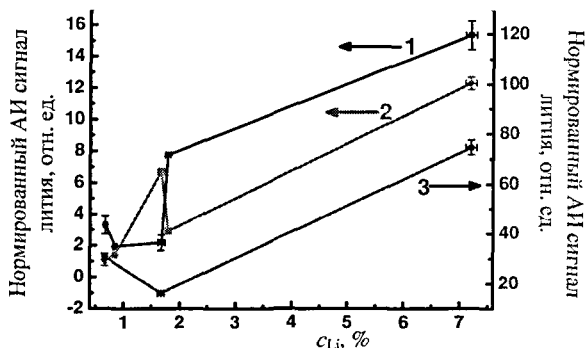


Рис. 12 Зависимость АИ сигнала литья, корреляционно нормированного на ОА (1, левая ось), АЭ (2, левая ось) и НИ (3, правая ось) сигналы, от содержания лития в ферритах

Подтверждением вышесказанного об учете влияния свойств пробы при нормировании на два опорных сигнала является градуировочный график определения лития в ферритах, приведенный на **рис. 13**. Нормирование АИ сигнала проводили на пару опорных АЭ и ОА сигналов, поскольку для некоторых из неотожженных ферритов не наблюдается формирования НИ сигнала. Градуировочный график был построен по 4 образцам ферритов. Определение содержания лития проводили в неотожженном образце феррита лития, полученном пиролизом аэрозоля при $t=750^{\circ}\text{C}$. Концентрация лития c_x , определенная в этом образце по градуировочному графику составила $1.83 \pm 0.05\%$. А концентрация лития c_{Li} , определенная методом пламенной фотометрии, составила $1.76 \pm 0.04\%$ (см. **табл. 4**). Незначимое различие между полученными результатами (при $P=0.95$) говорит, с одной стороны, об однородности неотожженных ферритов, а, с другой стороны, о правильности определения концентрации лития в объектах с помощью корреляционного нормирования АИ сигнала на пару опорных.

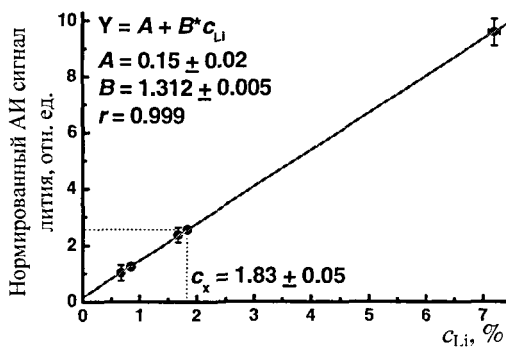


Рис. 13 Зависимость АИ сигнала лития, корреляционно нормированного на пару опорных ОА и АЭ сигналов, от содержания лития в ферритах. На вставке указаны параметры линейной регрессии

Применение нормирования на два опорных сигнала позволило значительно улучшить линейность градуировки в случае сплавов Al-Sc-Li (**рис. 14**). Кроме того, обнаружено, что такой вариант корреляционного нормирования приводит к совпадению градуировочных графиков для сплавов Al-Sc-Li и Al-Mg-Li (**рис. 15**). Подобное явление не было обнаружено при использовании корреляционного нормирования на один из опорных сигналов.

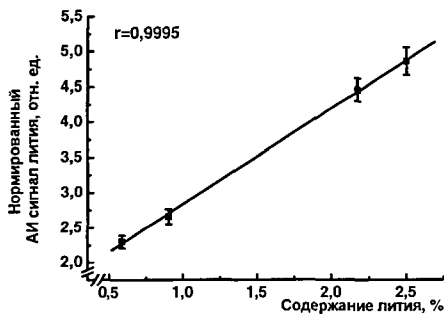


Рис. 14 Градуировочный график АИ сигнала, нормированного на пару опорных сигналов (ОА и АЭ) для сплавов Al-Sc-Li.

Использование предложенных вариантов корреляционного нормирования дает близкие к единице коэффициенты линейной корреляции градуировочных графиков (R от 0,989 до 0,999). Корреляционное нормирование позволило устранить нелинейную

зависимость ненормированного и непосредственно нормированного аналитического сигнала от концентрации лития, обусловленную присутствием незначительного количества меди (~0,5%) в одном из сплавов Al-Sc-Li и вариациями фазового состава этих сплавов. Поскольку корреляционная диаграмма строится в широком диапазоне энергий (35-80 мДж в импульсе), то корреляционное нормирование аналитического АИ сигнала позволяет устранить влияние на него энергии лазерного излучения. Пределы обнаружения лития, рассчитанные по 3- σ критерию, в алюмолитиевых сплавах составили 0,002% - 0,004%, что в 10 раз меньше, чем достигнутые ранее без применения предложенных подходов. Снижение пределов обнаружения вызвано двумя причинами: улучшением линейности градуировочного графика и устранением влияния флуктуаций условий испарения на аналитический сигнал. Особым преимуществом многомерного нормирования является существенное снижение

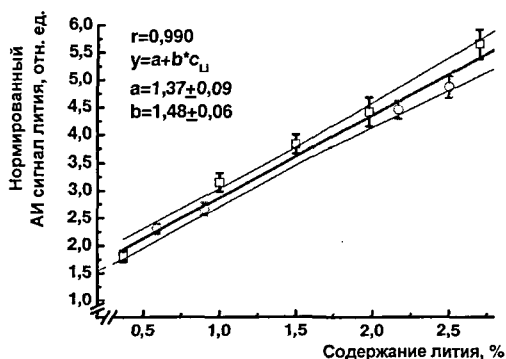


Рис. 15 Общий градуировочный график АИ сигнала, нормированного на пару опорных сигналов (ОА и АЭ сигналы) для сплавов Al-Mg-Li (черные квадраты) и Al-Sc-Li (красные кружки). Тонкими синими линиями выделены верхняя и нижняя границы доверительного интервала для $P=0,99$.

влияния основы пробы на аналитический сигнал. Это позволяет говорить о возможности использования единого градуировочного графика для ряда сплавов. Отметим, что наиболее предпочтительной парой опорных сигналов оказалась пара АЭ и ОА сигналов.

Следует отметить, что градуировочный график, полученный для определения лития в ферритах, представленный на **рис. 13**, не совпадает с градуировочным графиком для определения лития в сплавах, представленном на **рис. 15**. Очевидно, свойства образцов ферритов и сплавов и, как следствие, свойства лазерно-индуцированной плазмы настолько сильно различаются, что применение методов корреляционного нормирования не может полностью устранить влияние основы твердой пробы на аналитический сигнал, так чтобы было возможно проводить анализ по одному градуировочному графику.

Таким образом, применение корреляционного нормирования аналитического сигнала на два опорных может быть рекомендовано для построения линейного градуировочного графика в спектральных методах анализа с ЛП для проб существенно разного состава и микроструктуры и для устранения влияния основы твердой пробы.

ВЫВОДЫ

1. Разработан пакет программ LADAQ 2.3, позволяющий одновременно регистрировать, обрабатывать и осуществлять визуализацию восьми независимых сигналов с высоким временным разрешением (50 нс) и достаточными операционными характеристиками (до 100 импульсов в секунду).

2. Продемонстрированы особенности лазерной абляции алюминиевых сплавов и ферритов, содержащих литий. Показано, что геометрические параметры кратеров, образующихся в результате лазерно-индуцированного испарения вещества, а также свойства образующейся лазерной плазмы зависят от природы и состава основы твердой пробы.

3. Обнаружена обратная корреляция между опорными сигналами и микротвёрдостью металлических образцов. Показано, что отсутствие

корреляции между АИ сигналом лития и микротвёрдостью металлических материалов связано с тем, что области формирования аналитического и опорных сигналов различны. Продемонстрировано влияние материала пробы на пороговые значения энергии испаряющего излучения, при которых формируется опорный сигнал.

4. Обнаружена линейная корреляция между опорными сигналами для всех типов анализируемых объектов. Продемонстрирована зависимость параметров этой корреляционной связи (наклон, отрезок, отсекаемый на оси ординат, коэффициент корреляции) как от природы материала, так и от содержания определяемого компонента. Показана неприменимость многофакторной регрессии для нормирования аналитического АИ сигнала.

5. Разработан новый способ нормирования аналитического АИ сигнала на пару опорных сигналов, учитывающий наличие корреляции между ними. В качестве нормированного аналитического сигнала предложено использовать угол наклона корреляционной линии в пространстве сигналов к плоскости опорных сигналов. Применение этого подхода позволило построить общий градуировочный график для сплавов Al-Mg-Li и Al-Sc-Li и устранить влияние микроструктуры и природы материала на АИ сигнал лития при анализе ферритов лития. Показано, что нормирование АИ сигнала на пару ОА и АЭ сигналов является наиболее предпочтительной.

6. Найдены условия появления значимой нелинейной корреляционной связи между АИ сигналом 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.

7. Продемонстрированы вариации аналитического АИ сигнала и всех опорных сигналов от импульса к импульсу испаряющего лазерного излучения. Показано, что характер вариаций определяется изменением формы и структуры кратера. Обнаружено влияние способа приготовления феррита лития на распределение лития в приповерхностном слое. Продемонстрирована необходимость учета уменьшения массы испаряемой пробы при проведении

последующего анализа ферритов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Попов А.М., Лабутин Т.А. Возможности нового способа корреляционного нормирования на примере анализа алюминиевых сплавов с использованием лазерного пробоотбора // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2004». Москва, Россия. 12-15 апреля 2004. Секция Химия. Материалы конференции. Т.1. С.31.

2. Попов А.М., Лабутин Т.А., Горбатенко А.А., Литвинова В.В., Зоров Н.Б. Способы корреляционного нормирования в аналитической спектроскопии с лазерным пробоотбором. Атомно-ионизационный анализ алюминиевых сплавов // Всероссийская конференция по аналитической химии «Аналитика России – 2004». Москва, Россия. 27 сентября – 1 октября 2004. Тезисы докладов. С.117.

3. Попов А.М., Лабутин Т.А. Нормирование атомно-ионизационного сигнала при лазерном испарении сплавов различного состава (Al-Mg-Li, Al-Cu-Li, Al-Sc-Li) // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2005». Москва, Россия. 12-15 апреля 2005. Секция Химия. Материалы конференции. Т.1. Р.37.

4. Labutin T.A., Popov A.M., Gorbatenko A.A., Zorov N.B. Analytical Signal Normalization in Laser-Enhanced Ionization Spectrometry with Laser Ablation of Solid Samples into a Flame // Spectrochimica Acta. –2005. -V.60B. -P.775-782.

5. Popov A.M., Labutin T.A., Gorbatenko A.A., Zorov N.B. Multivariate correction in LEI with laser sampling // The 2005 Younger European Chemists' Conference. Brno. Czech Republic. August 31-September 3, 2005. Books of Abstracts. P.72.

6. Gorbatenko A.A., Labutin T.A., Popov A.M. and Zorov N.B. Reduction of the matrix influence on analytical signal in laser-enhanced ionization spectrometry with laser sampling // Talanta. –2006. -V.69. -P.1046-1048.

7. Сычев Д.Н., Попов А.М., Лабутин Т.А. Устранение влияния Mg, Cu и Sc на аналитический сигнал лития в АИ спектроскопии с лазерным испарением

вещества в пламя // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2006». Москва. Россия. 12-15 апреля 2006. Секция Химия. Материалы конференции. Т.1. P.45.

8. Усович О.В., Попов А.М., Лабутин Т.А. Оптимизация условий определения лития в литиевых ферритах методом атомно-ионизационной спектроскопии с лазерным испарением пробы в пламя // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2006». Москва. Россия. 12-15 апреля 2006. Секция Химия. Материалы конференции. Т.1. P.50.

9. Popov A.M., Labutin T.A., Gorbatenko A.A., Zorov N.B., Chekanova A.E., Usovich O.V. LEI with laser sampling for Li-ferrite analysis // International Congress on Analytical Sciences «ICAS-2006». Moscow. Russia. June 25 – 30, 2006. Book of Abstracts. V.1. P.79.

10. Labutin T.A., Popov A.M., Gorbatenko A.A., Sychev D.N., Zorov N.B. Different approaches to eliminate matrix effect for laser sampling in LEI spectrometry // International Congress on Analytical Sciences «ICAS-2006». Moscow. Russia. June 25 – 30, 2006. Book of Abstracts. V.1. P.78.

11. Labutin T.A., Popov A.M., Gorbatenko A.A., Lednev V.N., Zorov N.B. Influence of physicochemical properties on analytical and reference signals formation in LEI spectrometry with laser sampling // International Conference on Laser Probing «LAP 2006». Vienna. Austria. September 11 – 15, 2006. Book of Abstracts. P.101.

Подписано в печать 16.12.06. Тираж 110 экз.
Отпечатано в типографии «ГЕЛИОПРИНТ». Заказ № 416

