

Г. И. Туркина, В. Г. Шеманин  
(АО "Экология, оптика, лазеры", Новороссийск)

## ЛАЗЕРНЫЙ АНАЛИЗАТОР ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*The metal atoms laser analyzer in aqueous solutions description is given. Its concentrations are determined to measure an atoms lines intensities in emission spectrum of laser spark initiated by the YAG: Nd — pulse laser radiation. An aqueous solutions of mercury, zinkum and cadmium are studied in experiments on such an analyzer. The linear dependences of atoms choosen spectral lines intensities on its concentrations in a samples are got. The capability to use this analyzer for heavy metals concentration in liquid medium measuring is shown.*

Контроль содержания тяжелых металлов, таких, как свинец, цинк, ртуть, в водных растворах имеет важное значение для медицины, производства высокочистых веществ и экологии. Возможности лазерных методов для решения этой аналитической задачи рассмотрены в ряде работ [1, 2]. Ранее нами было показано [3], что оптический пробой (или лазерная искра) может быть использован для контроля тяжелых металлов в пылегазовом потоке. Высокая температура, развивающаяся в лазерной искре, позволяет получить высокую степень атомизации и возбуждения всех металлосодержащих компонентов водных растворов. Исследование динамики эмиссионного спектра лазерной искры в водном растворе [4] и в аэрозольных потоках [5, 6] позволило заключить, что интенсивность сплошного спектра быстро спадает, в то время как интенсивность линейчатого спектра зависит от химического состава и концентрации атомов исследуемого образца.

Целью настоящей работы является исследование и разработка лазерно-искрового анализатора тяжелых металлов в водных объектах.

Структурная схема анализатора, реализующего вариант эмиссионной спектроскопии свечения лазерной искры, приведена на рис. 1. Излучение твердотельного лазера 10, работающего в режиме модулированной добротности на длине волны 1,06 мкм с энергией до 0,3 Дж в импульсе длительностью 10 нс, направляется глухим зеркалом 5 и объективом 4 фокусируется в исследуемую среду. Часть лазерного излучения, пройдя через зеркало 5 и светофильтр 3 из стекла ИКС-1, попадает на фотодиод 2 типа ЛФД-2. В фокусе линзы 4 происходит оптический пробой, излучение плазмы которого собирается тем же объективом 4 и направляется на объектив 6 монохроматора 7 типа МУМ, с помощью которого выделяется длина волны исследуемого металла. На выходной щели монохроматора установлен ФЭУ-79 8, сигнал с которого поступает на двухканальное устройство выборки и хранения 16, а с него на аналого-цифровой преобразователь 15. Цифровой сигнал с АЦП подается на однокристалльный микропроцессор 14 для обработки, а к нему может быть подключен ПК типа IBM PC AT. Синхронизация работы схемы осуществляется программно микропроцессором, а импульс с фотодиода служит для строгой временной привязки цикла измерения.

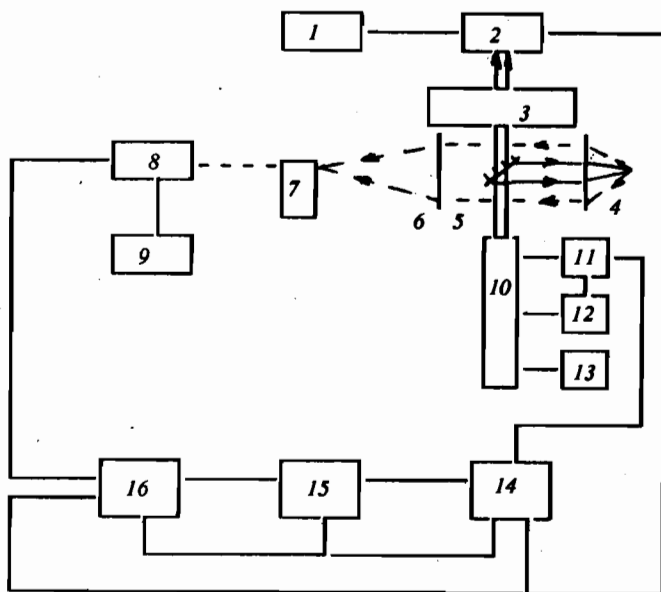


Рис. 1. Структурная схема анализатора.

1 — блок питания фотодиода, 2 — фотодиод, 3 — светофильтры, 4 — объектив, 5 — глухое зеркало на 1,06 мкм, 6 — объектив монохроматора, 7 — монохроматор, 8 — ФЭУ, 9 — блок питания ФЭУ, 10 — излучатель лазера, 11 — блок управления, 12 — блок питания лазера, 13 — блок охлаждения, 14 — МП, 15 — АЦП, 16 — двухканальное УВХ.

Результатом одного измерения является концентрация  $C$  атомов исследуемого металла в единице объема раствора, которая определится отношением массы атомов  $n$ , испаренных из фокального объема  $U$ , к величине этого объема

$$C = n / U. \quad (1)$$

Масса атомов пропорциональна энергии свечения плазмы на длине волны данного атома  $E_2$

$$n = \text{const} \cdot E_2.$$

Учитывая зависимость от энергии лазерного импульса  $E_1$ , перепишем окончательно (1) в следующем виде:

$$C = (K_0 \cdot E_2) / (U \cdot E_1). \quad (2)$$

Таким образом, измерение концентрации атомов сводится к измерению энергий лазерного импульса и излучения атомов, которые разделены во времени и по спектру.

Рассмотрим работу двух фотоприемных каналов для измерения этих величин. Первый канал на лавинном фотодиоде с набором стеклянных светофильтров может быть описан следующим образом. Так как ширина линии генерации лазера много меньше полосы пропускания светофильтров, а величина пропускания на 1,06 мкм, то функция пропускания постоянна и может быть задана коэффициентом  $K_4$ , равным 0,007 в нашем случае. Тогда на фотодиод падает энергия

$$E_4 = K_4 E_1 .$$

Согласно [7], мгновенный фототок под действием светового импульса с энергией  $E$  ( $\lambda$ ) и временем измерения  $T$  равен

$$i(t) = [\lambda \eta(\lambda) e E(\lambda)] / (h c T) , \quad (3)$$

где  $\lambda$  — длина волны излучения,  $\eta(\lambda)$  — квантовый выход,  $e$  — заряд электрона,  $c$  — скорость света и  $h$  — постоянная Планка.

Суммарный ток фотодиода складывается из теплового шума (типа Джонстона), тока утечки, тока за счет паразитной засветки и сигнального тока, определенного выше. В нашем случае его величина превосходит остальные слагаемые на несколько порядков. Тогда, используя результаты [6] и выражение [3], запишем

$$I_1 = [2 e^2 G^2 \xi_e \lambda_0 \eta(\lambda_0) K_4 E_1] / (h c T) ,$$

где  $I_1$  — фототок,  $G$  — коэффициент усиления по току,  $\xi_e$  — собирательная способность фотодиода.

Обозначая все постоянные через  $B_1$ , запишем напряжение  $U_1$ , измеряемое на нагрузке  $R_1$  фотодиода, в виде

$$U_1 = B_1 K_4 R_1 E_1 . \quad (4)$$

Во втором канале на ФЭУ—79 для выделения спектральной линии исследуемого металла использовался монохроматор с шириной щели 0,25 мм (спектральная ширина 1 нм). Относительное отверстие входного объектива 1/3 определит долю излучения атомов, которое попадет на фотокатод. Полагая общее пропускание монохроматора постоянным, обозначим его  $K_5$ . Для уменьшения фоновой засветки ФЭУ введена временная задержка, равная времени высвечивания плазмы как черного тела [4]. Определяя фототок ФЭУ в соответствии с [7], можно записать для напряжения  $U_2$  на нагрузке  $R_2$  ФЭУ в виде

$$U_2 = B_2 K_5 R_2 E_2 . \quad (5)$$

Подставляя выражения (4) и (5) в (2), получим окончательно

$$C = (K_8 U_2) / U_1 , \quad (6)$$

где все постоянные собраны в  $K_8$ . Следовательно, процесс измерения концентрации атомов сводится к измерению двух импульсных напряжений и независимо определению калибровочной константы.

Сделаем несколько замечаний о погрешности измерений. Следуя [7], можно заключить, что определяющими будут погрешности  $U_2$  и  $K_8$ , причем погрешность  $K_8$  может быть уменьшена за счет проведения высокоточных калибровочных измерений на специальных модельных объектах [8]. Использование в схеме регистрации двенадцатиразрядного АЦП с относительной погрешностью преобразования 0,1% и устройства выборки и хранения с временем выборки 10 нс, равного длительности лазерного импульса, позволяет сделать вывод о том, что погрешности будут связаны со статистическим характером оптического пробоа, который в свою очередь приводит к флуктуациям энергии излучения атомов в плазме.

Алгоритм работы анализатора следующий. После включения питания микропроцессор (МП) проводит тестирование работоспособности всех блоков и дает команду на поджиг лазера. Импульс с фотодиода, соответствующий лазерному импульсу, является началом цикла измерения и запускает тактовый генератор МП. Его амплитуда  $U_1$ , пропорциональная энергии лазерного импульса, запоминается в первом канале устройства выборки и хранения, оцифровывается и записывается в память МП. Затем, через задержку, регулируемую с 0,5 до 5 мкс, записывается амплитуда  $U_2$ , пропорциональная энергии излучения атомов исследуемого металла. Концентрация атомов рассчитывается по формуле (6), причем калибровочная константа  $K_8$  определяется экспериментально и вводится в память МП с клавиатуры. Рассчитанные значения концентрации запоминаются, выводятся на индикатор и могут вводиться в ПК для набора статистики и обработки результатов.

В работе исследовались водные растворы солей кадмия, хрома и ртути. Излучение атомов регистрировалось для кадмия на длине волны 580,6 нм,

$A_3$ , отн. ед.

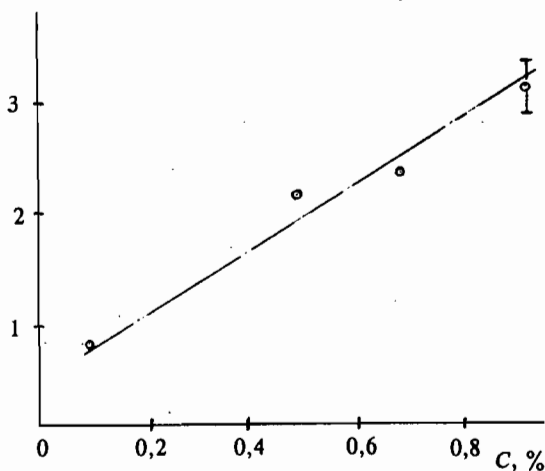


Рис. 2. Зависимость сигнала  $A_3$  от концентрации кадмия в водном растворе.

хрома — 428 нм и ртути — 567 нм. Энергия лазерного импульса выбиралась из условия отсутствия пробоа в воздухе. Фокус объектива располагался вблизи поверхности воды для того, чтобы основная доля плазмы выбрасывалась в воздух. Для определения калибровочных констант для каждого металла проводились исследования модельных растворов известной концентрации  $C$  и расчеты по формуле (6). Результаты для кадмия приведены на рис. 2.

Для использованной оптической схемы получены следующие значения констант: для кадмия —  $1,4 \pm 0,2$  [(В · л)/г], для хрома —  $0,16 \pm 0,1$ , для ртути —  $12 \pm 0,8$ . Эти значения

вводились в программу обработки результатов измерений. В следующей серии экспериментов была определена концентрация хрома в реальном растворе, которая составила в среднем 0,01 г/л.

Таким образом, был создан лазерный анализатор тяжелых металлов и показана возможность его применения для определения концентрации кадмия, хрома и ртути в водных растворах. Набор исследуемых металлов может быть значительно расширен.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Копытин Ю. Д., Сорокин Ю. М., Скрипкин А. М. и др. Оптический разряд в аэрозолях. Новосибирск, 1990. 159 с.
2. Зуев В. Е., Копытин Ю. Д. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1985. Т. 49, N 3. С. 418—427.
3. Голубничий П. И., Громенко В. М., Шеманин В. Г., Шугуров Г. С. // Квантовая электроника. 1991. Т. 18, N 4. С. 483—485.
4. Власов Д. В., Прохоров А. М., Ципенюк Д. Ю. // Там же. N 10. С. 1234—1236.
5. Захарченко С. В., Семенов Л. П., Скрипкин А. М. // Там же. 1984. Т. 11, N 12. С. 2487—2492.
6. Голубничий П. И., Громенко В. М., Крутов Ю. М. и др. // Там же. 1991. Т. 18, N 9. С. 1098—1099.
7. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М., 1987. 550 с.
8. Boř shov M. A., Zybin A. V., Smirenkina I. I. // Spectrochim. Acta B. 1981. Vol. 36. N 12. P. 1143—1149.

Рукопись поступила 12.04.93