

Самаркандский государственный университет имени А. Навои, Узбекистан, г. Самарканд

Исследование различных состояний атомов методами высокочувствительной лазерной спектроскопии

Проведены комплексные исследования нового физического процесса по детектированию ультрамалых концентраций атомов и аэрозолей методом высокочувствительной лазерной спектроскопии. В результате впервые выявлены новые механизмы получения свободных частиц и предложены новые методы повышения эффективности атомизации, селективной ионизации и возбуждения атомов в системах «пламя», «стержень-пламя», в атомизаторе «графитовая-печь». Получены новые данные по ридберговским и автоионизационным состояниям исследуемых атомов. Впервые выявлены новые параметры аэрозолей по физико-химическим свойствам аэрозольных факелов от твердых поверхностей и аэрозолей соли металлов и органических аэрозолей.

Ключевые слова: аэрозоли, высокочувствительная лазерная спектроскопия, атомизация, ионизация.

Введение

Развитие лазерной техники привело к появлению ряда методов сверхчувствительного детектирования различных состояний атомов. Среди них наиболее перспективным и разработанным для практических применений являются лазерная резонансно-ионизационная спектроскопия (ЛРИС) в вакууме, атомно-ионизационная спектроскопия (АИС) в пламени и внутривибрационная лазерно-абсорбционная спектроскопия (ВРЛАС). Перспективность методов определяется большими возможностями исследования ультрамалых концентраций атомов в различных фазовых состояниях вещества, а также для исследования процессов возбуждения и ионизации атомов. Методы ЛРИС и АИС отличаются высокой чувствительностью в связи с эффективным подавлением потерь, связанных с влиянием рассеяния лазерного излучения и излучением атомизатора. Исследование ближней границы ионизации, эффективности столкновительной ионизации с использованием фотоионизационной схемы и определение эффективных схем возбуждения атомов, не подтверждено экспериментально для многих элементов. Особый интерес в последнее время приобретает исследование оптических свойств различных аэрозолей методом ВРЛАС. Применение этого метода для различных аэрозолей, таких как прозрачные аэрозоли соли металлов и факела от металлических поверхностей дает возможность определить время затухания, эффективность и коэффициент экстинкции для каждого аэрозоля.

Разработаны новые высокочувствительные подходы и методы направленного термического испарения исследуемых веществ в вакууме, атомизация пробы в пламени, испарения и атомизация в системах «стержень-пламя», «графитовая печь» и «лазерный пробоотбор» и фотоионизационного и столкновительного детектирования атомов определяемых элементов. Создан лабораторный образец универсального лазернофотоионизационного спектрометра с атомизатором-ионизатором «графитовый тигель» в вакууме и «пламя» в атмосферном воздухе для спектрального анализа элементов в жидких и твердых пробах.

Экспериментальная часть

Лазерный фотоионизационный спектрометр, работающий в режиме атомного пучка в вакууме и пламени приведен на рис.1. Спектрометр работает следующим образом. Излучение двух объемного лазера на молекуле азота 1 ($\lambda=337,1\text{нм}$, $\tau=8\text{нс}$, $E=10\text{мДж}$), использовалось для накачки перестраиваемых лазеров на красителях (ЛК) 2-4. Энергия импульсов ЛК на первой и второй ступенях составляла около 10-100МкДж и ширина линии генерации – 1см^{-1} .

Комбинированный АИ спектрометр, работающий в режиме «Стержень-пламя» и «графитовая печь» приведен на рисунке 2. Он состоит из 3-х перестраиваемых лазеров на красителях (ЛК), накачиваемых эксимерным лазером на XeCl ($\lambda=308\text{нм}$, $\tau=10\text{нс}$, $E=70\text{мДж}$), атомизатор-ионизатор «Стержень-пламя» и «графитовая печь» и система регистрации. ЛК собраны по схеме со скользящим падением луча на дифракционную решетку.

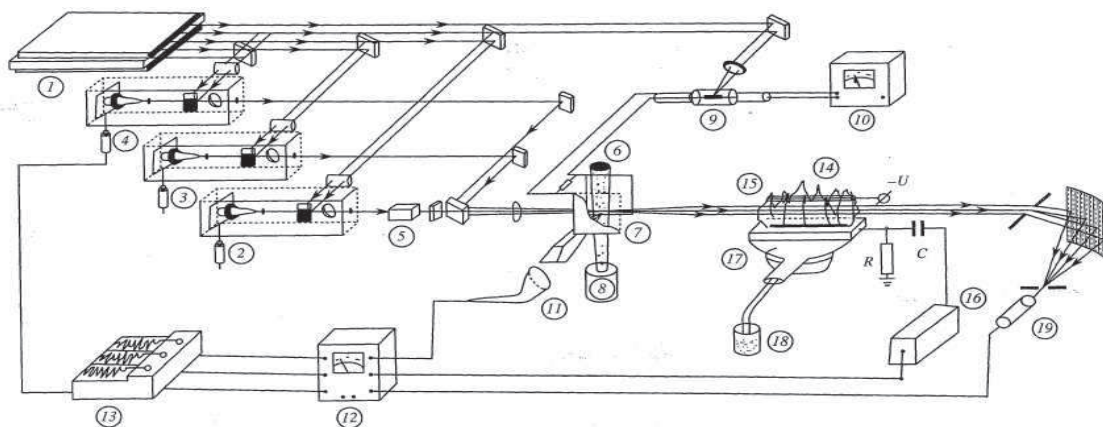


Рисунок 1 – Оптическая схема универсального лазерно-фотоионизационного спектрометра. 1- двух объёмный азотный лазер, 2-4-лазеры на красителях, 5- нелинейный кристалл KDP, 6- атомный пучок, 7-электроды, 8- атомизатор, 9- генератор импульсного напряжения, 10- высоковольтный источник питания, 11- ВЭУ, 12- строб интегратор, 13- самопишущий прибор и цифровой вольтметр, 14- электрод, 15- пламя, 16- предусилитель, 17- горелка, 18- проба, 19- монохроматор.

Они обеспечивают энергию в импульсе до 2 мДж в видимом и до 200 мкДж в УФ диапазоне, ширину линии генерации $0,2\text{см}^{-1}$.

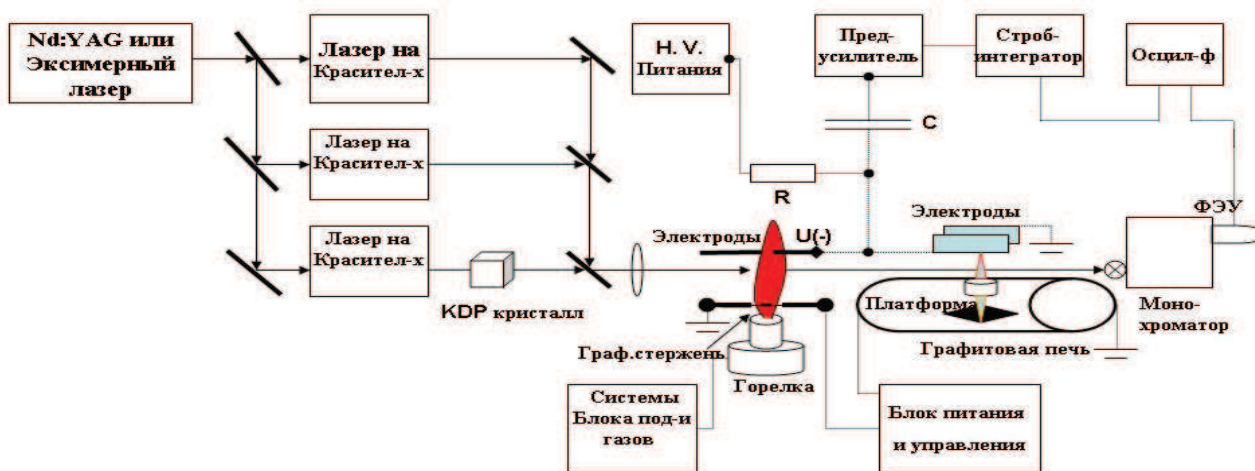


Рисунок 2 – Принципиальная схема атомно-ионизационного спектрометра с системой «стержень-пламя» и «графитовая печь».

Созданы экспериментальные установки для внутрирезонаторной лазерно-абсорбционной спектроскопии (ВРЛАС) с различными способами получения аэрозолей (рисунок 3). Установка состоит из перестраиваемых лазеров на красителях накачиваемых и используемых для создания аэрозоля Nd:YAG лазером (атомизатор для аэрозоля), системы анализа аэрозоля и системы регистрации сигнала.

Результаты и их обсуждение

Методом градуировочного графика определены содержания Са и Na в сплавах алюминия. Полученные результаты показывают, что содержание примесей Са и Na в сплавах алюминия равномерно распределено по всему объему. Важным этапом во время эксперимента является подготовка образца к испарению.

Дальнейшее улучшение процесса испарения, атомизации и уменьшения пределов обнаружения в методе АИ нами был использован электротермический атомизатор «графитовая печь».

Реализованы двухступенчатые и трехступенчатые схемы возбуждения исследуемых атомов в атомизаторе «графитовая печь».

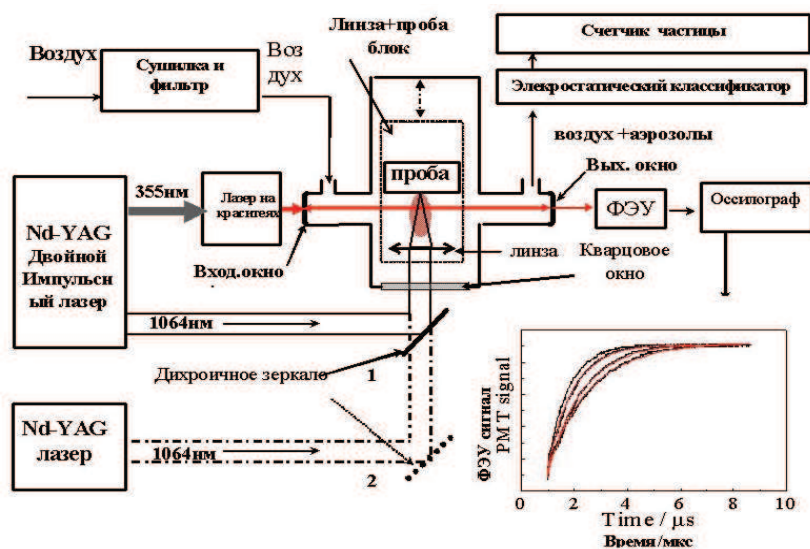


Рисунок 3 – Блок-схема экспериментальной установки с лазерной атомизации пробы

Таблица 1 – Результаты определения и эффективные переходы возбуждения элементов в системах «графитовая печь» методом лазерной АИ спектроскопии.

Элемент	$\lambda_{\text{возб.}}$ (нм)			$t_{\text{доп.}}^{\text{доп.}}$ (°C)	$\Delta E = E_i - E_j$		C_{min} , Пг/мл	
	λ_1	λ_2	λ_3		$\Delta E, \text{cm}^{-1}$	$\Delta E, \text{эВ}$	ЭР	ТР
Li	670	610		2300	12204	1,49	0,006	0,002
In	451	571		2400	4802	0,59	0,008	0,03
Au	267	294		2400	3046	0,42	5	0,05
	267	306.5		2400		0.66	5	0,05
	267	406.7	643.1	2400		AC	10	0,05
Ag	328	282		2300		AC	0.20	0,03
Pt	266	292		2400	587	0,06	50	0,04
Yb	555	581	581	2700		AC	10	0,03

В результате эксперимента разработаны фотоионизационный и столкновительный механизмы ионизации. Результаты исследования Au, Yb, Li, Ag, Pt и In в водных растворах приведены в таблице №1.

Для образования аэрозольных частиц были использованы мощное лазерное излучение и пневматические распылители. Для исследования аэрозольных факелов от твердых поверхностей нами были выбраны чистые металлы (Fe, Al, Zn, Ag, Au), сплавов и почвы. Морфология аэрозольных факелов была исследована как функция аэрозольных плотностей от расстояния. Мощный Nd-YAG лазер был фокусирован на исследуемых поверхностях при частоте 1.0 Гц. Образованные аэрозоли транспортировались в медленном потоке воздуха ($10-12 \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$) к счётчику частиц. Мы рассмотрели использование метода ВРЛС для контроля формирования аэрозолей, и их временное пространственное распределение. Здесь в итоге получены коэффициенты экстинкции в задержке времени на 50с: Au- $4.1 \cdot 10^{-5}$; Al- $6.4 \cdot 10^{-6}$; Почва - $2.0 \cdot 10^{-4}$; Ag- $1.2 \cdot 10^{-5}$; Zn- $8.0 \cdot 10^{-5}$; Fe- $3.1 \cdot 10^{-5}$; латунь - $1.3 \cdot 10^{-5}$; все в cm^{-1} . Самый высокий коэффициент экстинкции был измерен для аэрозолей почвы, и самым низким являлось аэрозолей Al. В атомно-ионизационном методе существуют следующие влияющие факторы: термические, спектральные и химические. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние основы пробы на величину аналитического сигнала в различных атомизаторах

Матрица	Элемент	Введено, нг/мл	Найдено по градуировочной зависимости водного образца сравнения, нг/мл	Коэффициент усиления сигнала	Содержание $\times 10^{-8}\%$, нг/г*	Тип атомизатора
Ацетон	Li	1,0	1,0 \pm 0,05	1,0 \pm 0,05	0.031 \pm 0.002	П А-В
	Na	1000	1010 \pm 50	1,01 \pm 0,05	6800 \pm 200	СП А-В
	K	20	100 \pm 5	5,0 \pm 0,3	0.5	СП А-В
	Cu	10	10,3 \pm 0,5	1,03 \pm 0,05	0.2	СП А-В
	Sb	100	90 \pm 4	0,90 \pm 0,04	10	СП А-В
Фосфорная кислота	Li	1,0	0,49 \pm 0,02	0,49 \pm 0,02	1.30 \pm 0.9	СП А-В
	Na	1000	960 \pm 60	0,96 \pm 0,06	2200 \pm 200	СП А-В
	K	1000	230 \pm 10	230 \pm 10	1250 \pm 200	СП А-В
	Cu	10	9,6 \pm 0,6	0,96 \pm 0,06	84 \pm 8	СП А-В
	Sb	1000	800 \pm 20	0,86 \pm 0,02	168 \pm 8	СП А-В
	Ag	100	90 \pm 5	0,90 \pm 0,05	<10	СП А-В
NH ₄ F	Cr	50	53,1	1,06	70 \pm 5*	СП А-В
	Mn	8	10,5	1,27	88 \pm 6*	СП А-В
	Ni	100	120	1,2	56 \pm 4*	СП А-В
	Co	50	60	1,2	<1*	СП А-В
	NaF	Cr	100	66	0,7	290 \pm 70*
	Mn	100	70	0,75	40 \pm 22*	СП А-В
	Ni	100	69	0,69	2200 \pm 400*	СП А-В
	Co	100	65	0,65	<70*	СП А-В
GaAs	Cr	60	116	1,93	(43 \pm 2) $\times 10^4$	СП А-В
	Fe	1000	1010	1,01	(16 \pm 1) $\times 10^5$	СП А-В
	Al	50	93,4	1,8	(1,9 \pm 0,6) $\times 10^6$	ЛП
	Na	100	120	1,2	(2,9 \pm 0,3) $\times 10^6$	ЛП
Si	Fe	1000	890	0,9	(1 \pm 0,1) $\times 10^4$	СП А-В
	Cs	10	11	1,01	2,2 \pm 0,1	СП А-В
AgNO ₃	Au	500	450	0,9	<100	СП А-В
Горная порода (Грапп) 30г/л	Au	50	41	0,85	(4,0 \pm 0,2) $\times 10^5$	ГП
	Na	100	110	1,1	2,49 $\times 10^8$	ЛП
	Pt	1000	237	0,237	(2,3 \pm 0,2) $\times 10^4$	СП А-В

Примечание. СП А-В -Стержень-пламя ацетилен-воздух; ЛП- Лазерный пробоотбор; ГП- Графитовая печь

А.Т.Халманов

Жоғары сезімталды лазерлік спектроскопия әдісімен атомдардың әртүрлі күйін зерттеу

Жоғары сезімталды лазерлік спектроскопия әдісімен ультракіші атомдарды және аэрозольдерді анықтауының жаңа физикалық үдерістердің кешенді зерттеулері жүргізілді. Нәтижесінде еркін бөлшектерді алу механизмдері көрсетілді және «пламя», «өзек-пламя» жүйелерде, «графит пеші» атомизатордағы атомизация, тандамалы ионизация, атомдардың козу тиімділігін жоғарлатуының жаңа әдістері ұсынылды. Зерттелген атомдардың ридберговский және автоионизационды күйлері туралы жаңа мәліметтер алынды. Қатты беттерден жану арқылы түзілген, металл тұздарының және органикалық аэрозольдердің физика химиялық қасиеттерінің жаңа параметрлері ашылды.

Кілттік сөздер: аэрозольдер, жоғары сезімтал лазерлік спектроскопия, атомизация, ионизация.

A.T.Khalmanov

Investigations of various phase states of atoms by methods Of high-sensitivity laser spectroscopy

Complex researches of new physical process on detecting of ultra small concentration of atoms and aerosols are conducted by a method of high sensitive laser spectroscopy. As a result the first time new mechanisms of reception of

free particles are revealed and new methods of increase of efficiency atomization, selective ionization and excitation of atoms in systems "flame", "rod-flame", in atomizer "graphite-furnace" are offered. The new data on Rydberg and autoionization states of investigated atoms is obtained. For the first time new parameters of aerosols on physical and chemical properties of aerosol plumes from solid surfaces and aerosols of salt of metals and organic aerosols are revealed.

Keywords: aerosols, high sensitive laser spectroscopy, atomization, ionization.

УДК 544.65

Б.Б.Демеев, Р.А. Нурманова, Н.А.Калтаев, М.К.Наурызбаев

Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан,
г. Алматы
E-mail: bdemeev123@mail.ru

Получение ультрадисперсных порошков меди электролизом в присутствии ПАВ в электролите

В работе показана возможность получения ультрадисперсных порошков меди методом электролиза в водно-изопропанольных растворах нитрата меди в присутствии добавок поливинилового спирта и катионного аминоксодержащего полиэлектролита АПК. Показано, что в присутствии изученных ПАВ размер частиц медного порошка уменьшается, а однородность по фракционному составу возрастает.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки меди, электролитические порошки, водно-спиртовые электролиты, поверхностно-активные вещества

Введение

Изучение параметров электрокристаллизации меди для выявления условий образования ультрадисперсных медных порошков, и влияния природы электролита в присутствии ПАВ на электроосаждение, является областью малоизученной. Известно [1-3] получение медных порошков из неорганических водных электролитов на основе «простых» солей меди, содержащих одноатомные органические спирты, позволяющих синтезировать тонкодисперсные порошки. Одноатомные органические спирты (этиловый, пропиловый и др.), подобранные эмпирически в составе электролита, изменяют диэлектрическую проницаемость, вязкость, адсорбцию на границе раздела фаз электрод-раствор и другие физико-химические свойства электролитов. Адсорбция же поверхностно-активных веществ изменяет скорость нуклеации и электрокристаллизации на поверхности металла [4], что приводит к изменению свойств получаемых порошков металлов.

Объектом исследований является электрохимическое поведение ионов меди в водно-спиртовых растворах нитрата меди в присутствии ПАВ, электроосаждение ультрадисперсных медных порошков на медных и стальных катодах.

Экспериментальная часть

Применены следующие методы исследования: потенциодинамическая вольтамперометрия на потенциостате-гальваностате "РС-Pro" НТФ «Вольта» (ВольтаПРОМ), НИИ «ХИМНАЛИТ», с использованием ЭВМ-контроля; микроскопические исследования на растровом электронном микроскопе «Quanta 3D 200i SEM» при увеличении 1800 раз; гальваностатический электролиз, микрофотография.

В качестве объектов исследования были взяты 0,1 М растворы нитрата меди в водно-спиртовых средах в присутствии и в отсутствие ПАВ в электролите.

Для потенциодинамических исследований была приготовлена серия водно-этанольных и водно-изопропанольных растворов в следующих соотношениях:

Состав, H ₂ O:спирт, масс.%	100:0	99:1	95:5	75:25	50:50
--	-------	------	------	-------	-------

Электродом сравнения при потенциодинамических исследованиях служил термостатируемый хлорсеребряный электрод, потенциал которого +0,202 В(отн.н.в.э.) Рабочий электрод – медный