

УДК 621.37:543.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ В БЕТОНЕ ПРИ ПОМОЩИ МОБИЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКТРОМЕТРА

В. В. КИРИС, С. Н. РАЙКОВ, М. В. БЕЛЬКОВ
ГНУ «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ НАН Беларуси»
Минск, Беларусь

Опыт эксплуатации бетонных сооружений показал, что даже небольшие отклонения от технологического регламента, а также неправильная оценка или последующее ухудшение условий окружающей среды могут привести к значительным повреждениям бетонных конструкций [1].

В частности, Европейской комиссией по железобетону были разработаны новые нормы эксплуатации бетонных конструкций (стандарт ENV 206). Согласно данному стандарту, для нормальной эксплуатации строительных конструкций из железобетона необходимо, чтобы в течение всего срока службы арматура (особенно напрягаемая) оставалась в защитной щелочной среде, пассивирующей коррозию, и не подвергалась воздействию соединений ускоряющих коррозию (хлориды, сульфаты, карбонизация цементного камня).

Определение данных элементов в бетоне до последнего времени являлось весьма трудоемким и осуществлялось методами мокрой химии с применением агрессивных кислот для растворения цементного камня.

Лазерный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ЛАЭС) является одним из наиболее универсальных и гибких методов определения элементного состава объектов разнообразного происхождения. Данный метод не требует сложной пробоподготовки и позволяет одновременно анализировать содержание различных химических элементов.

Однако хлор, сера и углерод являются сложными элементами для ЛАЭС, т.к. наиболее интенсивные спектральные линии лежат в области вакуумного ультрафиолета. Поэтому в работе [2] использовалось дополнительное возбуждение лазерного факела электрической искрой, а в работе [3] – замена атмосферы инертным газом, но данные методы плохо подходят для реализации мобильной версии спектрометра.

Усиления амплитуд сигналов определяемых элементов можно достичь при помощи сдвоенных лазерных импульсов [4]. При этом первый импульс создает расширяющееся облако плазмы, вытесняющее окружающий газ, на которое налагается поток излучения второго лазерного импульса.

В разработанном мобильном спектрометре для обеспечения эрозии вещества использовался двухимпульсный лазер воздушного охлаждения с диодной накачкой, разработанный в Институте физики НАН Беларуси. Параметры основной гармоники генерации лазера: длина волны – 1064 нм, энергия импульса – до 55 мДж, стабильность энергии – $\pm 3\%$, длитель-

ность и частота повторения импульсов генерации – 10 нс и 10 Гц, соответственно, диаметр пучка – ≤ 6 мм, расходимость – $\leq 1,5$ мрад. Излучение лазера фокусировалось короткофокусной линзой (100 мм) на поверхность анализируемого образца.

Изображение плазменного облака с помощью короткофокусной линзы (3 см) отображалось (в масштабе 1:3) на торец кварцевого оптического волокна. В приборе использовался полихроматор MS2004i (производства белорусско-японской фирмы SOL Instruments), оснащенный дифракционной решеткой 1200 штрихов/мм, относительное отверстие – 1:3.7, фокусное расстояние – 200 мм.

Эмиссионный спектр регистрировался оптическим многоканальным анализатором (Орминс, Беларусь) на основе ПЗС линейки (Hamamatsu 10420), имеющей 2048x64 светочувствительных пикселей с размерами 14x14 мкм. Область спектральной чувствительности составляла 190–1100 нм.

Для получения максимальной чувствительности анализа из базы данных Гирвард-Смитсоновского центра астрофизики были выбраны наиболее интенсивные спектральные линии хлора, серы и углерода. Оценка интенсивности производилась согласно уравнению Саха-Больцмана по рассчитанной предварительно температуре плазмы $T=1,1$ эВ.

Наиболее интенсивные линии хлора Cl I 837,594 нм и серы S I 921,286 нм располагаются в ближней ИК области, а наиболее интенсивная линия углерода C I 247,856 нм лежит в ультрафиолете. Но поскольку в ИК также есть достаточно интенсивная линия углерода C I 909,483 нм (ее интенсивность лишь на 30 % меньше, чем интенсивность линии C I 247,856 нм), то ее с практической точки зрения удобнее использовать, т.к. это позволит регистрировать одновременно все элементы в одном спектральном окне (рис. 1).

Из спектра (см. рис. 1) видно, что применение сдвоенных импульсов приводит к существенному усилению спектра. Оценка температуры лазерной плазмы в одно- и двухимпульсном режиме, показали, что эффективная (полученная по усредненным во времени спектрам) температура не изменяется при переходе к режиму сдвоенных импульсов, в тоже время глубина кратера на поверхности образца, объем плазмы и время ее свечения увеличиваются. Это обеспечивает 5–6 кратное усиление спектральных линий хлора, серы и углерода.

Для повышения чувствительности спектрометра по хлору, сере и углероду была проведена оптимизация таких параметров анализа, как энергия импульса, длительность задержки между импульсами и глубина фокусировки лазерного излучения. Критерием оптимизации разработанных методик служила регистрируемая интенсивность спектральных линий, таких как: Cl I 837,59 нм, S I 921,29 нм, C I 909,483 нм. Было установлено, что оптимальное время задержки между лазерными импульсами составляет

1–2 мкс. При увеличении времени задержки интенсивность начинает снижаться. С ростом энергии лазерных импульсов от 10 до 55 мДж наблюдается рост интенсивности всех спектральных линий, так что при анализе следует использовать максимальную энергию. Оптимальная глубина фокусировки составляет ~ 2,5–3 мм под поверхностью образца.

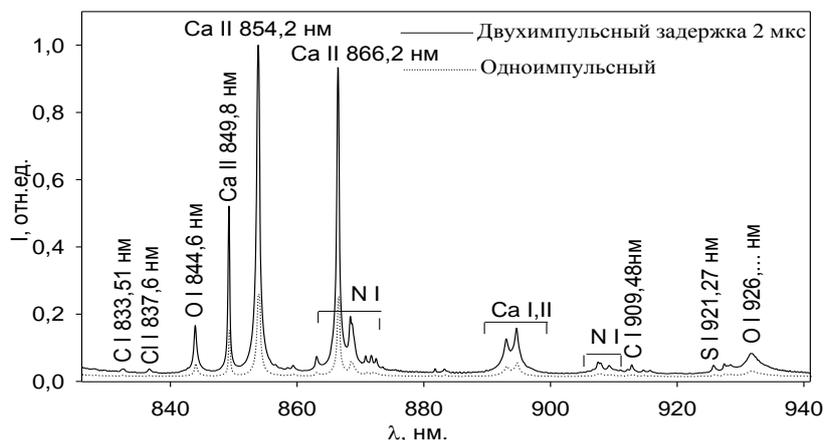


Рис. 1. Спектр образца бетона в одноимпульсном (100 мДж) и двухимпульсном (50+50 мДж) режиме возбуждения спектров

Предел определения хлора и серы в оптимальных условиях возбуждения, рассчитанный по 2σ -критерию, составляет ~ 0,15 %, для углерода ~ 0,26 %. Такой предел определения достаточен при анализе бетонов с ненапрягаемой арматурой. В России рекомендованный максимум водорастворимых хлоридов составляет: 1 % в железобетоне, защищенном от влаги; 0,3 % для прочих железобетонных конструкций [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Алексеев, С. Н.** Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев, С. Модры, П. Шисль. – М., 1990. – 320 с.
2. **Burakov, V.** Optimization of conditions for spectral determination of chlorine content in cement-based materials. / V. Burakov [et al.] // J. of Applied Spectroscopy. – Vol. 74. – 2007. – P. 321–327.
3. **Weritz, F.** Detector comparison for sulfur and chlorine detection with laser induced breakdown spectroscopy in the near-infrared-region. / F. Weritz [et al.] // Spectrochimica Acta B. – Vol. 62. – 2007. – P. 1504–1511.
4. **Babushoka, V. L.** Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. / V. I. Babushoka [et al.] // Spectrochim. Acta B. – Vol. 61. – 2006. – P. 999–1014.