



**ООО «ВМК-Опфоэлектроника»**

**Институт автоматики и электрoметрии СО РАН**

**Новосибирский государственный технический университет**

**Материалы XV Международного симпозиума  
«Применение анализаторов МАЭС в промышленности»**

**Новосибирск, Академгородок, 16-18 августа 2016 г.**



**НОВОСИБИРСК**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**2016**

УДК 543.423:543.08:543.421

ББК 24.4

М 34

Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, Академгородок, 16-18 августа 2016 г. / ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Ин-т автоматики и электрометрии СО РАН, Новосиб. гос. тех. ун-т. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2016. – 223 с.

Материалы посвящены вопросам обеспечения качества химического анализа и его метрологическому обеспечению; разработке новых приборов и методик для атомно-эмиссионного спектрального анализа веществ и материалов; созданию стандартных образцов состава; применению спектральных комплексов с многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС, в том числе новых – «Гранд-Глобула», «Гранд-Кристалл» и «Экспресс» для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твёрдых металлических и порошковых проб; «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания; «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов; «Экспресс-Ойл» для прямого анализа масел; «Павлин» для экспресс-определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в растворах; установки искрового пробоотбора для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС; исследованию параметров плазмы источников возбуждения спектра; новым математическим методам и программному обеспечению для обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров.

Представленные работы направлены на развитие приборного и методического обеспечения метода атомно-эмиссионного спектрального анализа и одного из его новых способов – сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа природных порошковых проб. Затронуты вопросы создания нового атомно-абсорбционного спектрометра с электротермическим атомизатором, непрерывным источником спектра и спектрометром «Колибри-2».

Для специалистов в области аналитической химии, оптического спектрального анализа, а также аспирантов и студентов старших курсов химических и физических факультетов.

Материалы публикуются в авторской редакции.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Бехтерев А.В.</b> Приветствие генерального директора ООО «ВМК-Оптоэлектроника».....	5
<b>Барановская В.Б., Болдырев И.В., Карпов Ю.А., Федотов П.С.</b> Международные организации в области аналитической химии и участие России в их деятельности.....	7
<b>Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.</b> Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС.....	15
<b>Пупышев А.А.</b> О возможности снижения систематических и случайных погрешностей атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием многолинейчатой градуировки.....	23
<b>Шабанова Е.В., Васильева И.Е.</b> Способы обработки аналитического сигнала в атомно-эмиссионной спектрометрии.....	38
<b>Кацков Д.А.</b> От концепции Уолша к прямому многоэлементному атомно-абсорбционному анализу.....	42
<b>Сапрыкин А.И.</b> Аналитические возможности спектральных методов анализа с использованием искрового, лазерного и электротермического способов ввода проб в плазму.....	46
<b>Васильева И.Е., Шабанова Е.В.</b> Стандартные образцы и геоанализ.....	47
<b>Баландина Н.П., Захарова М.Л.</b> Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород.....	49
<b>Пелевина Н.Г., Жарликова Т.Н., Вода А.А.</b> Опыт применения анализатора МАЭС для определения редких и рассеянных элементов в рудах и продуктах их обогащения.....	55
<b>Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Меньшиков В.И.</b> Особенности пробоподготовки геохимических объектов для одновременного определения щелочных металлов с помощью спектрометра «Колибри-2».....	57
<b>Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Лабусов В.А., Неклюдов О.А.</b> Сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб: особенности выбора прибора и программного обеспечения.....	59
<b>Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В.</b> Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1.....	61
<b>Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А.</b> Быстродействующие анализаторы МАЭС для спектрометра «Гранд» с улучшенными характеристиками в области 258 – 269 нм.....	68
<b>Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бабин С.А.</b> Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра.....	72
<b>Дроков В.В., Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Мурыщенко В.В., Скудаев Ю.Д.</b> Сцинтилляционный метод измерения параметров металлических частиц в жидких пробах.....	81
<b>Шавекин А.С., Купцов А.В., Заякина С.Б., Аношин Г.Н.</b> Сравнение результатов сцинтилляционного анализа на дуговом двухструйном плазмотроне и установке «Гранд-Поток».....	89
<b>Аполицкий В.Н., Ваганов И.Н.</b> О возможности применения интегрально-сцинтилляционного метода исследования вещества в случае использования фотодиодных линеек.....	92
<b>Кошель Е.С., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.</b> Новые возможности дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия.....	93
<b>Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Гильмуллина Ч.Г., Кубрина Е.Д.</b> Совершенствование атомно-эмиссионной методики анализа графитового коллектора микропримесей.....	97
<b>Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д.</b> Синтез и испытания стандартного образца состава графитового коллектора микропримесей.....	98
<b>Хамдеев М.И., Васильева О.Н., Кубасова Л.А., Ерин Е.А.</b> Определение Ru, Pd, Rh, Ag, Tc и Mo в азотнокислых растворах облученного ядерного топлива атомно-эмиссионным спектральным методом.....	100

<b>Дробышев А.И., Рядчикова Н.А., Савинов С.С.</b> Атомно-эмиссионное спектральное определение микроэлементов в волосах человека с использованием МАЭС.....	101
<b>Буренко Н.Д.</b> Опыт применения спектроаналитических комплексов «Экспресс-Ойл» в лабораториях ОАО «РЖД».....	105
<b>Сафронова Н.С., Гришанцева Е.С., Гаранин В.Г., Федорова Л.П.</b> Определение редкоземельных и редких элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с анализатором МАЭС в водной растительности и донных отложениях Ивановского водохранилища.....	109
<b>Степановских В.В.</b> Стандартные образцы чугуна и стали для спектрального анализа, разработанные ЗАО «Институт стандартных образцов».....	120
<b>Троицкий Д.Ю., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.</b> Аналитические возможности установки искрового пробоотбора для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС.....	130
<b>Бокк Д.Н., Лабусов В.А.</b> Способ снижения погрешности определения концентраций растворенной и нерастворённой долей элемента в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением.....	135
<b>Лейфер И.Б., Солодовникова Т.П., Садрисламова И.Д., Васильева И.Е., Шабанова Е.В.</b> Определение ниобия в высоколегированных сталях при проведении входного контроля.....	142
<b>Новокрещеных А.М., Солодовникова Т.П., Путьмаков А.Н., Пелипасов О.В.</b> Спектральное определение водорода в титановых и алюминиевых сплавах на установке «Зонд» компании «ВМК-Оптоэлектроника».....	144
<b>Заксас Н.П., Веряскин А.Ф.</b> Возможности двухструйной дуговой плазмы для анализа проб разной природы.....	148
<b>Купцов А.В., Сапрыкин А.И., Заякина С.Б.</b> Исследование аналитических возможностей двухструйного плазматрона при анализе биологических и геологических объектов.....	152
<b>Черевко А.С., Морозова А.А.</b> Исследование матричных помех в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном.....	154
<b>Болдова С.С., Лабусов В.А., Кацков Д.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О., Халфин А.С.</b> Атомно-абсорбционный спектрометр с непрерывным источником спектра для одновременного многоэлементного анализа.....	166
<b>Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Боровиков В.М.</b> Разработка и использование спектрометра с микроволновой плазмой для атомно-эмиссионного анализа растворов.....	171
<b>Зарубин И.А.</b> Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе.....	186
<b>Бокк Д.Н., Лабусов В.А., Зарубин И.А., Гаранин В.Г.</b> Однолинзовая оптическая система освещения входной щели вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт».....	190
<b>Ращенко В.В.</b> Генераторы спектроаналитические «Шаровая молния». Модернизация и расширение ассортимента приборов.....	197
<b>Путьмаков А.Н.</b> Об использовании новых возможностей спектрометров с анализаторами МАЭС и некоторых ограничениях на практике.....	201
<b>Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В.</b> Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа. Программа «Атом».....	206
<b>Семёнов З.В., Ващенко П.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Болдова С.С.</b> Алгоритм расчёта формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения.....	208
<b>Панкратов С.В., Лабусов В.А.</b> Оценка содержания элементов при автоматическом качественном анализе вещества с использованием функции кросс-корреляции.....	212
<b>Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Гаранин В.Г.</b> Новые модули «Экспорт спектров» и «Информация из спектра» программы «Атом».....	220



## ПРИВЕТСТВИЕ ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА ООО «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

Уважаемые участники XV международного симпозиума!

25 лет назад в августе 1991 г. директорами Института автоматики и электрометрии СО РАН, Института неорганической химии СО РАН и Научно-производственного объединения «Адрон» был утверждён первый устав товарищества с ограниченной ответственностью «ВМК-Оптоэлектроника». Предприятие зародилось, можно сказать, в другую эпоху. За годы работы и реорганизаций правовая форма и состав учредителей существенно изменились.

История же компании началась с 1986 года, когда группа инженеров нескольких институтов Академгородка, с активным вожаком Поповым Владимиром Ивановичем объединились для разработки отечественного высокочувствительного многоэлементного детектора на основе линейки фотодиодов. Действующий макет детектора, впоследствии названный – многоканальный анализатор спектральной информации (МАСИ), был предложен Президиуму СО РАН для внедрения в производство и применения для научных исследований. В итоге, в 1988 году решением Президиума СО РАН, возглавляемым академиком Коптюгом Валентином Афанасьевичем, был создан Временный Межинститутский Коллектив – ВМК «Спектр».

Уже в 1988 году созданный коллективом многоканальный анализатор спектральной информации МАСИ получил грамоту на выставке «Наука-88». В период 1988-1991 г.г. на основе линеек фотодиодов были созданы действующие макеты уникальных научных приборов:

- МАСИ-2 с усилителем яркости (ЭОП третьего поколения);
- Лидар «Циклоп» (дистанционный лазерный измеритель рамановского рассеяния и люминисценции конденсированных сред);
- СКАН-2000 (цветной проекционный сканер для компьютерной картографии с уникальным по тем временам разрешением (1000 × 1000) элементов);
- Колибри (спектрофотометр с габаритными размерами (100 × 200) мм).

В 90-е годы, после развала СССР, научные приборы только что родившегося предприятия перестали быть востребованы современной Россией. У компании возникли трудности... В поиске новых приложений, востребованных в научных институтах и в промышленных отраслях, постепенно возникло направление: атомно-эмиссионный спектральный анализ веществ и материалов.

Первыми пользователями и «испытателями» анализаторов МАЭС были Институт неорганической химии СО РАН и Институт геологии и минералогии СО РАН.

В 1995 года после появления первой версии программы «Атом», работавшей на 386 платформе под WINDOWS 3.11, мы начали предлагать предприятиям производить замену устаревших систем регистрации имеющегося у них спектрального оборудования (фотопластинки и ФЭУ) на анализаторы МАЭС.

Первый анализатор МАЭС, вышедший за пределы Академгородка, был установлен на Самарский Металлургический Завод в 1995 г. Он тогда назывался МАЭС-10 и включал плоскую сборку из 10 линеек фотодиодов ЛФ1024-25 для спектрографа PGS-2. С момента применения анализаторов у серьезных пользователей ещё более интенсивной стала работа по развитию элементной базы, аппаратного и программного обеспечения, а также по адаптации анализатора ко всем известным типам спектрометров, применяемым в аналитических лабораториях. В 2001 году анализатор МАЭС был зарегистрирован в Реестре средств измерений России как средство измерения интенсивности спектральных линий с последующим вычислением концентраций.

Начиная с 2000 года кампания «ВМК-Оптоэлектроника» регулярно проводит научно-практические симпозиумы «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», собирающие заказчиков и потенциальных потребителей производимого спектрального

оборудования. Сразу стало ясно, что такая форма общения важна, в первую очередь, разработчикам оборудования. На форумах высказываются замечания и пожелания по устранению недостатков, по совершенствованию оборудования, программного обеспечения, ставятся новые задачи.

Реагируя на появление интереса со стороны предприятий различных отраслей промышленности специалистами «ВМК-Оптоэлектроника» были разработаны и внедрены в производство атомно-эмиссионные спектрометры высокого разрешения, генераторы, штативы и другое спектроаналитическое оборудование.

К началу 2016 году на предприятиях различных отраслей промышленности эксплуатируются более 60 АЭС комплексов на основе спектрометров «Гранд» и «Экспресс», 4 вакуумных спектрометра «Гранд-Эксперт» и «Фаворит». Более 400 спектрометров других типов оснащены анализатором МАЭС в рамках модернизации оборудования. Используются около 250 генераторов серии «Шаровая молния» и «Везувий», несколько десятков штативов «Глобула» и «Кристалл», более 30 дуговых установок для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток».

В производстве и разработках мы стараемся применять самые современные технологии. Например, пластины с кристаллами линеек фотодетекторов по нашей конструкторской документации производят самые современные зарубежные и отечественные предприятия микроэлектроники. Мы используем технологии сквозного скрайбирования пластин, гибридной сборки линеек фотодетекторов. В электронных блоках используем самую современную компонентную базу. Начали применять гибридную сборку с кристаллами линеек с обратной засветкой.

Кадровая политика так же строится на привлечении к разработкам самых квалифицированных специалистов Академгородка и других научных центров страны. Кроме того, мы стараемся отбирать лучших выпускников ВУЗов города на этапе их преддипломной и дипломной практики, когда они участвуют в решении задач, стоящих перед «ВМК-Оптоэлектроника».

Считаем для себя принципиальным вести скрупулезную и вдумчивую работу с нашими заказчиками и партнерами. Начиная с изучения задачи, стоящей перед аналитиками конкретного предприятия, ведётся поиск её оптимального решения, а затем вырабатывается соответствующее предложение по оснащению оборудованием. После заключения контракта производится монтаж, запуск оборудования, юстировка оптических узлов спектрометров, обучение, контроль качества выполненных работ. В ходе эксплуатации мы предлагаем метрологическую поддержку, техническое и сервисное обслуживание, необходимый ремонт. Для нас очень важно, чтобы каждый из наших партнеров был полностью удовлетворен аналитическими возможностями поставленного оборудования, был уверен, что все поставленные перед ним аналитические задачи будут качественно решены для его предприятия. Чтобы сотрудники аналитических лабораторий получали удовольствие от работы на нашем оборудовании.

Мы прилагаем большие усилия по разъяснению аналитических возможностей производимого оборудования, выражаем готовность предоставлять потенциальному заказчику оборудование на испытание, чтобы он мог все опробовать и убедиться в возможности решения своих аналитических задач.

Мы ищем и выражаем готовность на новые схемы поставок оборудования, например, в рассрочку, в аренду и другие. Готовы выслушать встречные предложения.

Уверен, что наша совместная работа на XV симпозиуме будет интересной и плодотворной, даст очередной импульс развитию компании «ВМК-Оптоэлектроника» и поможет специалистам аналитических лабораторий и научных учреждений в решении их насущных задач.

С уважением,  
Бехтерев А. В.



# МЕЖДУНАРОДНЫЕ ОРГАНИЗАЦИИ В ОБЛАСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И УЧАСТИЕ РОССИИ В ИХ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В. Б. Барановская<sup>1,2</sup>, И. В. Болдырев<sup>3</sup>, Ю. А. Карпов<sup>1,2</sup>, П. С. Федотов<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН (ИОНХ РАН), г. Москва, E-mail: baranovskaya@list.ru, karpov-yury@yandex.ru

<sup>2</sup> Государственный научно- исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва

<sup>3</sup> Ассоциация аналитических центров «Аналитика», E-mail: boldyrev@analitica.org.ru

<sup>4</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН)

<sup>5</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Международный аспект в жизни российских аналитических лабораторий, научных работников – аналитиков, в производстве и международной торговле сырьем и материалами с каждым годом играет все большую роль. В настоящее время многие международные стандарты, основополагающие нормативные документы, методические руководства, монографии и учебные пособия в данной области переведены на русский язык и широко используются в повседневной практике химиков – аналитиков [1-3]. Сегодня такие важные в жизни аналитических служб вопросы как метрология химического анализа, аккредитация аналитических лабораторий, проведение межлабораторных сличительных испытаний решаются на основе международных документов.

Поэтому крайне необходимо участие российских представителей в деятельности международных организаций в области аналитической химии для своевременного получения необходимой информации, участия в дискуссиях и разработке новых рекомендаций и стандартов, учёта мнений и достижений нашей страны в области аналитической химии на международном уровне.

Настоящий доклад составлен представителями России в ряде авторитетных международных организаций - Еврахим (В.Б. Барановская), ИЛАК-АПЛАК (И.В. Болдырев), СИТАК (Ю.А. Карпов), ИЮПАК (П.С. Федотов). Указанные организации – только часть (хотя и значительная) российского представительства в международных организациях аналитического профиля, и авторы данной работы надеются на расширение перечня публикаций по данной проблеме, учитывая значимость участия России в международных организациях, необходимость достижения мирового уровня аналитических работ и признания результатов отечественных аналитических лабораторий как в нашей стране, так и за рубежом.

Данный доклад посвящён деятельности международных организаций Еврахим (Eurachem), СИТАК (CITAC), ИЛАК-АПЛАК (ILAC-APLAC), ИЮПАК (IUPAC) и участию в них России.

**Европейское сообщество по метрологии в аналитической химии Еврахим (Eurachem)** было создано в 1989 году по инициативе Правительственной химической лаборатории (LGC) Великобритании. Основная цель этой общественной организации – содействие в решении проблем обеспечения качества в аналитической химии. Управление Еврахимом осуществляется консолидировано Генеральной ассамблеей (General Assembly), её главой и исполнительным комитетом.

Членство в Еврахим открыто для всех стран. На сегодняшний день 32 страны являются членами этой организации. Россию несколько лет в Еврахиме представлял Г.И. Фридман, главный арбитр Системы аккредитации аналитических лабораторий. С 2009 года по инициативе Ассоциации аналитических центров «Аналитика» в качестве представителя России выступает В.Б. Барановская, руководитель отделения качества и аналитики института Гиредмет, член Правления ААЦ «Аналитика», ученый секретарь комиссии по метрологии химического анализа Научного совета по аналитической химии РАН. С 2015 года вторым

национальным представителем от России в Еврахиме стала заведующая лабораторией Уральского института метрологии (УНИИМ) М.Ю. Медведевских.

Основное внимание Еврахима сосредоточено на просветительской работе. Адаптация международных стандартов и требований к аналитическим лабораториям, разъяснения по тому или иному вопросу, сбор, обобщение и подготовка информационных материалов, обучение – вот основные аспекты деятельности этой организации.

Сфера деятельности Еврахима распределена между следующими рабочими группами:

- Валидация методов (Method validation);
- Образование и повышение квалификации (Education and Training);
- Неопределенность и прослеживаемость результатов измерений (Measurement Uncertainty and Traceability);
- Проверка квалификации (Proficiency Testing);
- “Профессиональное тестирование в аккредитации” – Объединенная рабочая группа EA, Eurolab и Eurachem (EEE Proficiency Testing – “Proficiency Testing in Accreditation”);
- Качественный анализ (Qualitative Analysis);
- Неопределенность опробования (Uncertainty from Sampling).

Функционал рабочих групп включает разработку Руководств по методическому решению метрологических и терминологических проблем, формирование предложений в перспективный план деятельности Еврахима и других международных профильных организаций, организацию и проведение международных семинаров, конференций, курсов повышения квалификации.

Для многих специалистов – аналитиков логотип Еврахима знаком по Руководствам в области метрологии химического анализа, таким как «Прослеживаемость в химических измерениях», «Неопределенность в аналитических измерениях», переведенным на русский язык ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. На данный момент действующими являются тринадцать Руководств, разработанных в соавторстве с такими авторитетными организациями как СИТАК и Еврولاб:

***Обеспечение качества, аккредитация и терминология:***

- Руководство по качеству в аналитической химии: Подготовка к аккредитации (Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation) (2002);
- Аккредитация микробиологических лабораторий (Accreditation for Microbiological Laboratories) (2013);
- Обеспечение качества нестандартных методов анализа (Quality Assurance for Research and Development and Non-routine Analysis) (1998);
- Терминология в аналитических измерениях: Введение к ВИМ 3 (Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3) (2011).

***Проверка квалификации:***

- Выбор, использование и интерпретация схем проверки квалификации (Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes by Laboratories) (2011).

***Неопределенность результатов измерений и валидация методов:***

- Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition) (2012);
- Неопределенность измерений, связанная с отбором проб (Measurement uncertainty arising from sampling) (2007);
- Использование информации о неопределенности в оценке соответствия (Use of uncertainty information in compliance assessment) (2007);
- Установление целевой неопределенности измерений (Setting target measurement uncertainty) (2015);

- Оценка пригодности для достижения поставленной цели: Руководство для лабораторий по валидации методов и решению сопутствующих задач (The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics (2014);
- Гармонизированные руководящие указания по использованию информации о степени извлечения в аналитических измерениях (Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurements) (1998).

***Прослеживаемость и стандартные образцы:***

- Прослеживаемость в химических измерениях (Traceability in Chemical Measurement) (2003);
- Выбор и использование стандартных образцов (The Selection and Use of Reference Materials) (2002).

Руководства Еврахима содержат подробное методическое описание по той или иной теме, глоссарий, практические советы по достижению целей в области обеспечения качества и выполнении нормативных требований, а также статистические приемы обработки результатов, характеристики аналитических методов, информацию о неопределенности, практические примеры. Все Руководства Еврахима и информационные материалы находятся в свободном доступе на сайте организации на английском языке.

В 2016 году в России при содействии Ассоциации «Аналитика» вышел из печати сборник «Валидация аналитических методик. Неопределенность в аналитических измерениях. Руководства для лабораторий» издательства «Профессия», в котором два руководства Еврахим/СИТАК объединены в одну книгу. Переводы подготовлены под ред. Г.Р. Нежиховского и Р.Л. Кадиса. В 2015 году увидело свет руководство Нордтест/Еврахим «Внутренний контроль качества» («Троль-бук»). В скором времени будут опубликованы на русском языке «Руководство по Терминологии в аналитических измерениях. Введение к Международному словарю по метрологии VIM- 3» и Информационные листки – краткая информация по основным направлениям деятельности Еврахима.

Ежегодно одна из стран проводит у себя главное мероприятие организации – Генеральную ассамблею и сопутствующие мероприятия: семинары, заседания исполнительного комитета, рабочих групп. В 2011 году Россия в лице Ассоциации «Аналитика», Научного совета по аналитической химии приняла эту эстафету и организовала на базе НИТУ МИСИС проведение Генеральной ассамблеи и семинара «Актуальные проблемы качества аналитических измерений», в котором приняли участие более 50 специалистов в области метрологии аналитических измерений и экспертов по аккредитации.

Все аспекты деятельности Еврахима, разработанные документы, перспективные разработки, отчеты национальных представителей и рабочих групп, планируемые и завершённые мероприятия ежегодно публикуются в информационном бюллетене открытого доступа.

Колоссальную роль в успехе деятельности Еврахима играет взаимодействие с другими профильными организациями, такими как Европейская Аккредитация (EA), ЕВРОЛАБ (EUROLAB), Технический комитет по метрологии в химии (Technical Committee of Metrology in Chemistry (TC-MC)) ЕВРАМЕТа, Европейская комиссия, в частности Институт стандартных материалов (IRMM) (the European Commission, via the Institute for Reference Materials and Measurements). На международном уровне кооперация осуществляется с СИТАК (СИТАС – Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry), ССQM, IUPAC и CODEX Alimentarius Commission, ISO/REMCO и Комитетом ISO по стандартным образцам.[4] Но основным партнером Еврахима по разработке Руководств является СИТАК.

**Сотрудничество по международной прослеживаемости (обеспечению единства измерений) в аналитической химии – СИТАС** – возникло на основе международного

семинара, проведенного в рамках Питсбургской конференции в Атланте в марте 1993 г. На этом семинаре были подняты актуальные вопросы о соответствии деятельности в области аналитической химии потребностям 21 века, сопоставимости результатов аналитических измерений, полученных в разных странах и в разное время, разработке основ метрологической прослеживаемости в аналитике и гармонизации способов контроля качества. Образовавшаяся рабочая группа в качестве приоритетов выбрала составление каталога разрабатываемых стандартных образцов, разработку руководящих принципов по обеспечению качества для производителей стандартных образцов, разработку справочника по международной метрологической деятельности, установлению критериев прослеживаемости химических измерений к моллю и подготовку международного руководства по качеству в области аналитической химии.

Многие из этих мероприятий стали носить стратегический характер, закладывая основу для совершенствования международных аналитических измерений.

Россия в СИТАКе представлена как персональным членом – Президентом Ассоциации «Аналитика» Ю.А. Карповым, так и коллективным – институтом «Гиредмет», представителем которого является В.Б. Барановская.

Следующий раздел статьи посвящен организации **«Международное сотрудничество по аккредитации лабораторий (ИЛАК)- International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC)»**

ИЛАК была создана в 1977 году как конференция для обсуждения вопросов признания результатов испытаний и калибровки в целях облегчения международной торговли. В 1996 году «конференция» была преобразована в «кооперацию» и зарегистрирована в качестве международной ассоциации органов по аккредитации. Целью ИЛАК была провозглашена «Гармонизация в международном масштабе критериев и практики аккредитации».

В 2000 году 36 органов по аккредитации из 28 стран подписали Многостороннее соглашение о признании эквивалентности аккредитации (MRA)». Соглашение о признании базируется на трёх принципах.

*Первый принцип:* ко всем испытательным лабораториям устанавливаются единые требования. В качестве единого документа, устанавливающего требования, выбран международный стандарт ИСО/МЭК 17025 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». Другие объекты аккредитации, вошедшие в Соглашение о признании ИЛАК и его региональных организаций приведены на рис. 1.



Рис.1. Объекты аккредитации, вошедшие в Соглашение ИЛАК

*Второй принцип:* для всех органов по аккредитации устанавливаются единые требования к органам по аккредитации. В качестве единого документа выбран международный стандарт ИСО/МЭК 17011 «Общие требования к органам по аккредитации,

аккредитующим органы по оценке соответствия» (идентичный перевод на русский язык – ГОСТ ИСО/МЭК 17011-2009).

Первые два принципа были реализованы во многих странах мира, в том числе и в России, где лаборатории в различных системах аккредитации оценивались на соответствие общему документу – ИСО/МЭК 17025. Но этого было недостаточно для глобального признания, так как отсутствовал механизм, обеспечивающий доверие.

Такой механизм изящно реализован в *третьем принципе* Соглашения – органы по аккредитации организуют систему паритетной оценки за соблюдением друг другом первых двух условий. В чем основная «сила» данного принципа? А в том, что никто лучше самого органа по аккредитации не знает свои «сильные» и «слабые» стороны, требования соответствующих стандартов, обладает компетентными специалистами, а значит, что паритетная, т.е. равносторонняя, «оценка равными» и незаинтересованными сторонами, обеспечит наиболее компетентный анализ соответствия и уровень доверия к практике органа по аккредитации и результатам деятельности аккредитованных им органов по оценке соответствия.

Для обеспечения механизма паритетной оценки органов по аккредитации лабораторий в рамках ИЛАК действуют три признанные региональные организации:

- «APLAC» - Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation (создан в 1992),
- «EA» - European co-operation for Accreditation (создан в 1997);
- «IAAC» - InterAmerican Accreditation Cooperation (создан в 1996).
- Готовится к признанию «AFRAC» Africa Accreditation Cooperation (создан в 2014).

Участие в региональном Соглашении о взаимном признании автоматически означает участие в Соглашении о взаимном признании ИЛАК. Соглашение ИЛАК является более «консервативным», и когда появляется потребность включения новых объектов в Соглашение, то сначала схема их оценки и включения «отрабатывается» на регионах.

Какие же обязательства берут на себя участники подобных Соглашений? Участники Соглашения признают аккредитацию, проведённую другими участниками соглашения эквивалентной своей собственной аккредитации, тем самым принимая на себя ответственность за результаты испытаний, проведённых лабораториями, аккредитованными в иных органах по аккредитации. Обязательства Участников прописаны в правилах Соглашения, приведённых ниже:

- использовать эквивалентные процедуры по ИСО/МЭК 17011 при аккредитации;
- признавать аккредитацию, выданную другим участником соглашения, эквивалентной аккредитации со стороны своей собственной организации;
- рекомендовать и продвигать признание потребителями своего государства протоколов и сертификатов, выданных лабораториями, аккредитованными участниками Соглашения;
- проводить анализ претензий, полученных от участников Соглашения;
- информировать друг друга о любых значительных изменениях в своем статусе и/или практике деятельности органов по аккредитации.

Такая схема была создана и действует уже более 15 лет. Если в 2001 году соглашением было охвачено 36 органов по аккредитации из 28 стран, то в настоящее время в это Соглашение входят 90 органа по аккредитации из 74 стран. Кроме того, ещё 16 органов по аккредитации имеют статус ассоциированного члена и могут рассматриваться как кандидаты на присоединение к Соглашению в ближайшее время. Соглашением охвачены практически все экономически развитые и развивающиеся страны мира, включая США, страны Европы, Японию, Китай, Индию, Канаду, Австралию и т.д. Россия в Соглашении представлена Ассоциацией аналитических центров «Аналитика». Ещё один орган по аккредитации из России (Росаккредитация) имеет статус ассоциированного члена.

Важно отметить, что подобная схема при всех своих достоинствах является сугубо добровольной и даже участие в ней органа по аккредитации не означает, что правительство страны и участники рынка обязаны безоговорочно признавать результаты. Участникам

Соглашений рекомендуется продвигать Соглашение и его преимущества в своих странах. Этим же занимаются руководители региональных организаций и ИЛАК, участвуя в межправительственных совещаниях, международных конференциях, активно участвуя в работе международных организаций, которые признаются правительствами стран.

ИЛАК является развивающейся организацией. Планом развития ИЛАК на 2015 – 2020 год выражено стремление охватить Соглашением о взаимном признании органы по аккредитации большинства стран мира, реализовав тем самым лозунг «Испытано однажды – признано везде»!

Взаимодействие России с ИЛАК началось в 2004 году. Один из органов по аккредитации российской Системы аккредитации аналитических лабораторий – Ассоциация аналитических центров «Аналитика» - была принята в качестве аффилированного члена в ИЛАК, а через год ААЦ «Аналитика» стала ассоциированным членом этой организации. ААЦ «Аналитика» планировала присоединиться к Соглашению о признании ИЛАК, минуя членство в региональных организациях, однако это не устроило руководство ИЛАК, и ААЦ «Аналитика» было предложено присоединиться к региональной организации (АПЛАК). Выполняя эту рекомендацию, ААЦ «Аналитика», оставаясь ассоциированным членом ИЛАК, подала заявление на вступление в АПЛАК и в 2007 году была принята в эту организацию, что дало возможность начать процедуру присоединения к многостороннему соглашению о признании. В 2009 году ААЦ «Аналитика» подписала Соглашение о взаимном признании эквивалентности аккредитации АПЛАК и ИЛАК в части испытательных лабораторий. В 2012 году соглашение АПЛАК было расширено на аккредитацию производителей стандартных образцов, а в 2016 году ожидается подписание Соглашения АПЛАК и ИЛАК в части провайдеров межлабораторных сравнительных испытаний.

В настоящее время Реестр аккредитованных органов по оценке соответствия ААЦ «Аналитика» включает около 200 аккредитованных лабораторий с действующей аккредитацией.

Особого внимания (третий раздел статьи) заслуживает участие российских химиков-аналитиков в деятельности **Международного союза теоретической и прикладной химии – ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC)**. ИЮПАК создан в 1919 году и является одним из крупнейших и авторитетнейших международных научных союзов. Он объединяет химиков, работающих в науке, образовании и промышленности из 61 страны, что составляет более 85 % от общего числа стран в современном мире.

Как международная неправительственная организация ИЮПАК входит в Международный совет по науке, взаимодействует с ООН и ЮНЕСКО, принимает участие в организации и реализации практически всех значимых международных проектов, связанных с химией и родственными областями.

ИЮПАК разрабатывает химическую номенклатуру, терминологию и стандартизацию; утверждает открытие и наименование новых элементов; отвечает за другие вопросы, требующие критической оценки и международного согласования; представляет интересы химической науки и промышленности на правительственных и неправительственных форумах; способствует развитию химических исследований и процессов, направленных на обеспечение устойчивого развития, повышение благосостояния общества и улучшения качества жизни. ИЮПАК организует и спонсирует многие международные конференции – как по различным областям и направлениям химической науки, так и по проблемам сохранения окружающей среды, устойчивого развития, обеспечения человечества качественной водой и продуктами питания, борьбы с различными болезнями и их профилактики.

В структуру ИЮПАК входят 8 отделений (физической и биофизической химии, неорганической химии, органической и биомолекулярной химии, полимеров, аналитической химии, химии и окружающей среды, химии и здоровья человека, химической номенклатуры); 9 постоянных комитетов, в т. ч. по химическому образованию, по химической промышленности, по терминологии, номенклатуре и символам, по химическим



исследованиям в интересах человечества (КЕМРОН; Chemical Research Applied to World Needs – CHEMRAWN). Ранее основную научную работу ИЮПАК осуществляли постоянно действующие комиссии при отделениях, после ликвидации которых в 2002 году ведущую роль играют специальные рабочие группы, создаваемые на время выполнения международных проектов, финансируемых ИЮПАК. Около 1000 специалистов из разных стран ведут работу по более чем 150 проектам. Высший руководящий орган ИЮПАК – Совет, который собирается раз в 2 года во время Генеральной ассамблеи ИЮПАК.

ИЮПАК издает журналы, в том числе «Теоретическая и прикладная химия» («Pure and applied chemistry») и «Международная химия» («Chemistry International»), выпускает труды конференций и других международных совещаний, рекомендации, например:

- Номенклатурные правила по химии, тт. 1–6, М., 1979–88;
- Compendium of Chemical Terminology – The Gold Book (Рекомендации по химической терминологии – «золотая» книга) Blackwell Science, 1997;
- Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005 – The Red Book (Номенклатура неорганических соединений – Рекомендации ИЮПАК 2005 – «красная» книга), The Royal Society of Chemistry, 2005;
- Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry – The Green Book (Единицы измерения и обозначения в физической химии – «зелёная» книга), RSC Publishing, Cambridge 2007;
- Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules 1987 – The Orange Book (Терминология в аналитической химии – «оранжевая книга»), Blackwell Scientific Publications, 1989;
- монографии (например, по электрохимии), обзоры (например, по прикладной химии), справочники (например, «Данные о растворимости»), таблицы (например, периодическая система химических элементов, уточненные атомные массы, термодинамические свойства веществ, спектральные характеристики) и др.

Нашу страну, которая является членом ИЮПАК с 1931 года, представляет Академия наук СССР – РАН в лице Национального комитета российских химиков (НКРХ) под председательством академика О.М. Нефедова. Российские ученые-химики, и прежде всего сотрудники РАН, активно участвуют в деятельности ИЮПАК, включая его руководящие органы, отделения и комитеты. В частности, академик О.М. Нефедов, а затем член-корреспондент РАН Н.П. Тарасова в период 2000-2013 гг. избирались членами Бюро и Исполнительного комитета ИЮПАК. В настоящее время Н.П. Тарасова является избранным президентом Союза. Следует отметить, что ранее лишь три наших академика удостоивались столь высокой чести быть избранными президентами ИЮПАК – В.Н. Кондратьев (1968-1969 гг.), В.А. Коптюг (1988-1989 гг.), К.И. Замараев (1994-1995 гг.).

Член-корреспондент РАН Б.Я. Спиваков в течение 12 лет (до 2001 года) принимал участие в работе Союза, был избран титулярным членом Отделения аналитической химии. В настоящее время титулярным членом Отделения является д.х.н. Т.А. Марютина (ГЕОХИ РАН), которая возглавляет рабочую группу, ответственную за обновление раздела «Методы разделения» для нового издания Оранжевой книги (терминология в аналитической химии). Д.х.н. П.С. Федотов (ГЕОХИ РАН) является избранным президентом отделения «Химия и окружающая среда».

Участие российских ученых в деятельности ИЮПАК позволяет достойно представлять российскую химическую науку, в том числе аналитическую химию, в мировом научном сообществе.

В заключение подчеркнем еще раз, что российское присутствие в международных организациях, работающих в области аналитической химии, необходимо и эффективно. Его нужно всемерно развивать для ускорения научно-технического прогресса и полноценного вхождения России в мировое научное сообщество, соответствующего вкладу нашей страны в мировую науку, в том числе в науку определения состава веществ и материалов – аналитическую химию.

## **Литература**

1. *Э. Причард, В. Барвик* Контроль качества в аналитической химии / Пер. с англ. под ред. И.В. Болдырева – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011.-320 с., ил.
2. Внутренний контроль качества. Руководство для аналитических лабораторий: пер. с англ.яз.-4-го изд.; под ред. И.В.Болдырева.-СПб.: ЦОП «Профессия», 2015.-80 с., цв.ил.
3. Валидация аналитических методик: пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. Г.Р. Нежиховского. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: пер. с англ. яз. 3-го изд. под ред. Р.Л.Кадиса. Руководства для лабораторий.-СПб.: ЦОП «Профессия», 2016.-312 с., ил.
4. *Magnusson Bertil, Ellison Stephen L. R., Patriarca Marina* / Accred. Qual. Assur. 2014. Vol. 19. P. 55 – 57.

## НОВЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС

В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, В. Г. Гаранин<sup>1,4</sup>, И. А. Зарубин<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

<sup>2</sup>Институт автоматики и электрометрии СО РАН

<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

<sup>4</sup>Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

E-mail: info@vmk.ru

### *Аннотация*

Представлен обзор спектральных комплексов для атомно-эмиссионного спектрального анализа, производимых компанией «ВМК-Оптоэлектроника»:

- «Гранд-Глобула», «Гранд-Кристалл» и «Экспресс» для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твёрдых металлических и порошковых проб;
- «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания;
- «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов;
- установки искрового пробоотбора «Аспект» для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС;
- «Экспресс-Ойл» для прямого анализа масел;
- «Павлин» для экспресс-определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в растворах.

Приведён их состав и технические характеристики спектрометров.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ, спектральные комплексы, спектрометры, анализаторы спектров, многоэлементные твердотельные детекторы, линейки детекторов, источники возбуждения спектров.

### **Введение**

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) в настоящее время – один из наиболее информативных и экспрессных многоэлементных методов анализа. Его широко используют для контроля технологических процессов и готовой продукции на предприятиях цветной и черной металлургии, в машиностроении, в атомной, автомобильной, авиационной промышленности, в геологии, при обогащении руд полезных ископаемых, в криминалистической экспертизе и в других областях народного хозяйства.

Компания «ВМК-Оптоэлектроника», расположенная в Новосибирском Академгородке, осуществляет разработку, производство, модернизацию и сервисное обслуживание оборудования для АЭС [1]. Компания работает на рынке с 1991 года. Около пятисот спектральных комплексов, модернизированных компанией, работают на предприятиях России, стран СНГ и ЕС. На рис.1. показано распределение этого количества по типам спектральных приборов, на основе которых они были созданы. Регистрация спектров в этих приборах осуществляется с помощью линеек фотодетекторов собственной разработки. На их основе созданы гибридные сборки, входящие в состав многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) [2], предназначенных для оснащения существующих в аналитических лабораториях отечественных и зарубежных спектральных приборов взамен фотопластинок и ФЭУ, а также для создания новых спектрометров. Для эффективного возбуждения излучения пробы используются программируемые генераторы электрического разряда компании серий «Везувий» и «Шаровая молния», штативы «Глобула» и «Кристалл», а также установка «Поток», применяемая для экспресс-анализа порошков методом

просьпки-вдувания. Все спектральные комплексы с МАЭС являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-11 в Госреестре средств измерения РФ). На рис.1 зелёным цветом выделены спектрометры, выпускаемые компанией. Видно, что они составляют уже заметную часть от всех используемых в аналитических лабораториях спектральных приборов с МАЭС.

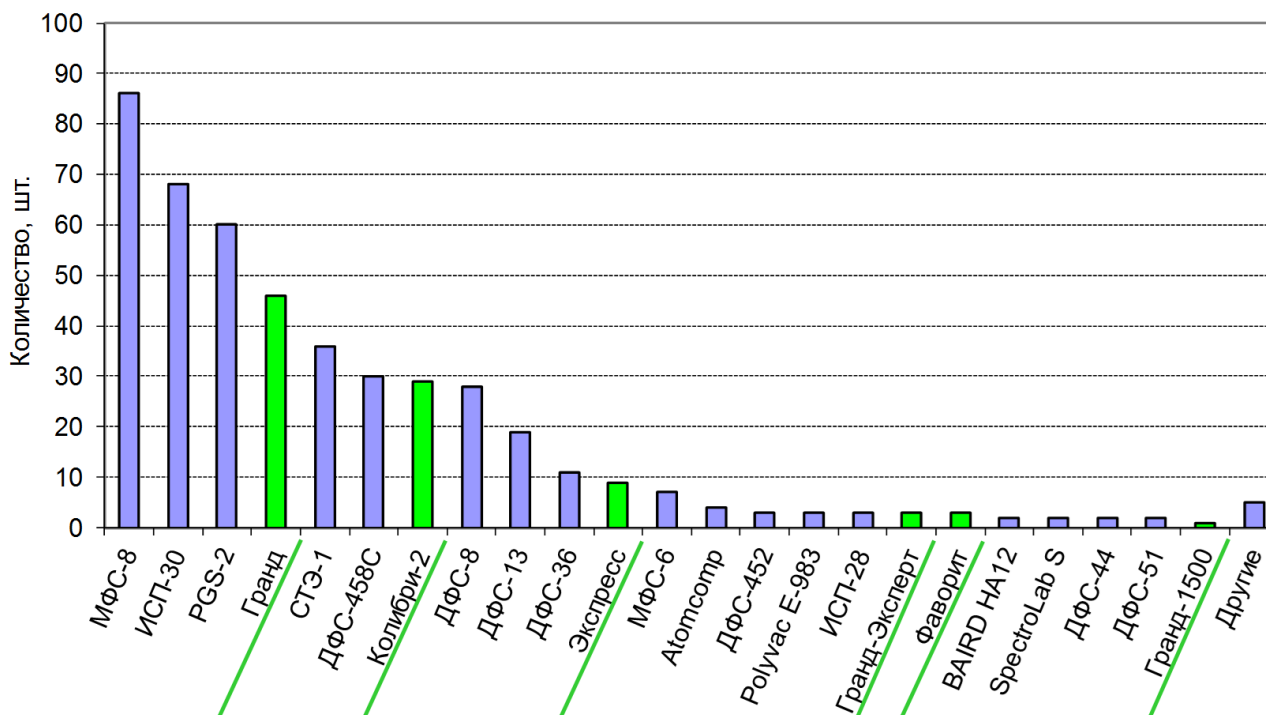


Рис. 1. Распределение спектральных комплексов с МАЭС по типам спектральных приборов

Цель настоящей работы – ознакомить специалистов с современным техническим уровнем спектральных комплексов, выпускаемых компанией «ВМК-Оптоэлектроника» и успешно используемых в аналитических лабораториях России и СНГ для решения задач атомно-эмиссионного анализа. Основой для построения таких комплексов являются спектрометры собственной разработки с анализаторами МАЭС.

### Спектрометры

Наиболее оптимальной для построения спектрометров высокой дисперсии с использованием в качестве системы регистрации спектров анализаторов МАЭС, в которых фотоэлектрическое преобразование спектра осуществляется гибридной сборкой линеек фотодетекторов, является оптическая схема Пашена-Рунге с отражательными вогнутыми дифракционными решётками. По этой схеме созданы спектрометры «Гранд», «Гранд-1500», «Экспресс», «Гранд-Эксперт» и «Фаворит». Регистрация спектров в этих спектрометрах осуществляется анализаторами МАЭС, содержащими от 11 до 28 линеек фотодетекторов. В табл. 1 приведены характеристики спектрометров высокой дисперсии. Можно заметить, что рабочий спектральный диапазон спектрометров, предназначенных для работы с источниками возбуждения проб в атмосфере воздуха, начинается с коротковолновой границы пропускания воздуха – 190 нм, а работающих с искровым разрядом в аргоне – с 169 нм, что получено вакуумированием корпусов этих спектрометров. Такая граница определяется необходимостью регистрации аналитических линий вакуумного ультрафиолета (ВУФ), но в случае необходимости может быть расширена до 130 нм [3]. Лучшее спектральное разрешение имеет спектрометр «Гранд-1500» за счёт использования вогнутой дифракционной решётки с частотой штрихов 3600 штр/мм с радиусом кривизны 1500 мм. Обратная линейная дисперсия решётки более, чем в два раза меньше дисперсии спектрометра «Гранд», что даёт соответствующее уменьшение предела спектрального разрешения.

Табл. 1. Характеристики спектрометров

Наименование	Гранд	Гранд-1500	Экспресс	Гранд-Эксперт	Фаворит
Совместимые источники возбуждения спектров	Источники возбуждения спектров эмиссии веществ в воздухе			Искровой разряд в аргоне	
Количество измерительных каналов	52240	73136	52240	62688	28732
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 ÷ 350, 385 ÷ 470	190 ÷ 350	190 ÷ 367, 390 ÷ 545	169 ÷ 700	169 ÷ 350
Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, нм	0,012	0,0045	0,016	0,014 (0,04)*	0,022
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4	0,16	0,55	0,4 (1,0)*	0,55
Вогнутая дифракционная решётка: – частота штрихов, штр/мм – радиус кривизны, мм – рабочий порядок спектра – угол падения, град. – направление угла блеска, нм – размер заштрихованной области, мм	нарезная 2400 1000 первый 26,5 220 60 × 50	голограм. 3600 1500 первый 39,7 230 диаметр 60	нарезная 1800 1000 первый 20 260 66 × 40	нарезная 2400 (900)* 1000 первый 28,45 (21,45)* 195 (550)* 40×30 (66×40)*	голограм. 3600 498 первый 42 225 диаметр 60
Минимальное время экспозиции, мс	80 (3)**	100 (3)**	70	80	
Габариты, мм	1700×750×920	1944×1518×868	1230×750×1400	1655×930×1150	1050×700×1000
Вес, кг	80	180	110	275	110
* – данные для рабочего спектрального диапазона 350 ÷ 700 нм ** – быстродействующий анализатор МАЭС для сцинтилляционного АЭС					

На рис. 2 показана зависимость спектрального разрешения спектрометров от длины волны в их рабочем спектральном диапазоне. Методика получения этих зависимостей, а также схема и конструктивные особенности некоторых спектрометров приведены в [4]. Видно практически двукратное преимущество спектрометра «Гранд-1500» над спектрометром «Гранд» по разрешению, однако его светосила на порядок меньше [5], что делает его преимущество не столь очевидным. Спектрометр «Гранд» по совокупности параметров спектральное разрешение, светосила и рабочий спектральный диапазон превосходит спектрометры типов, указанных на рис. 1, что определило высокую востребованность пользователями спектральных комплексов, выполненных на его основе.

В работе [5] приведено сравнительное исследование светосилы и спектрального разрешения спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и широко используемого при анализе геохимических проб спектрографа СТЭ-1 с анализатором МАЭС. В качестве источника излучения применялась электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток».

Для решения задач, не требующих высокого разрешения, например, для реализации метода пламенной фотометрии, достаточно малогабаритных спектрометров с одной линейкой фотодетекторов. Такие спектрометры оптимально строить по оптической схеме Черни-Тёрнера, по которой построен спектрометр «Колибри-2» [6], имеющий в настоящее время 8 вариантов исполнения, различающихся по рабочему спектральному диапазону и

разрешению. В настоящее время разработано исполнение этого спектрометра с регистрацией спектра линейкой БЛПП-2000. Спектрометр предназначен для высокоскоростной регистрации спектров. Минимальное время базовой экспозиции составляет 0,4 мс.

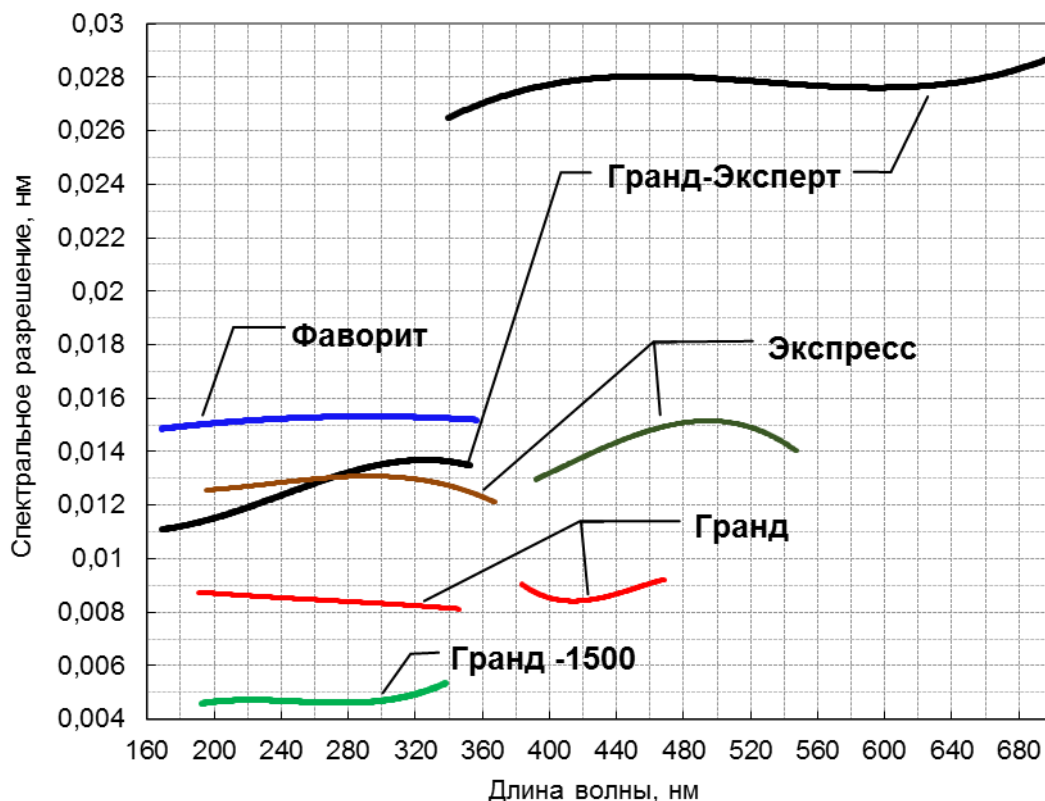


Рис. 2. Спектральное разрешение спектрометров в зависимости от длины волны

Если необходимо существенно (в 5-10 раз) увеличить светосилу спектрометра и можно пожертвовать спектральным разрешением, например, для регистрации люминесценции, используется оптическая схема на основе вогнутой отражательной дифракционной решётки «с плоским полем». По этой схеме создан спектрометр «Кроха». По светосиле этот спектрометр в 4-ре раза превосходит спектрометр «Колибри-2» в варианте исполнения с рабочим диапазоном 190-1100 нм, однако спектральное разрешение у спектрометра составляет 1,5-2,5 нм, что в 2-3 раза хуже, чем у спектрометра «Колибри-2».

### **Спектральные комплексы для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твёрдых металлических и порошковых проб различной природы**

Спектральные комплексы строятся на основе спектрометров собственной разработки путём оснащения их источниками возбуждения спектра и другим необходимым оборудованием. Более подробно о составных частях комплексов приведено в [7]. В состав каждого из них входит специальный стол для размещения спектрометра, штатива, генератора, автономной системы охлаждения, блока бесперебойного питания и другого дополнительного оборудования. На ножках столов установлены колёса для облегчения их перемещения. Для дополнительной защиты от перепадов температуры, света и пыли комплексы могут комплектоваться внешним пластиковым корпусом, внутри которого создаётся повышенное давление и осуществляется вентиляция внутреннего рабочего пространства с помощью бесшумного вентилятора и пылеулавливателя. Получаемые с помощью спектральных комплексов компании результаты анализа удовлетворяют требованиям отечественных стандартов. На рис. 3 показано распределение спектральных комплексов компании, работающих в аналитических лабораториях.

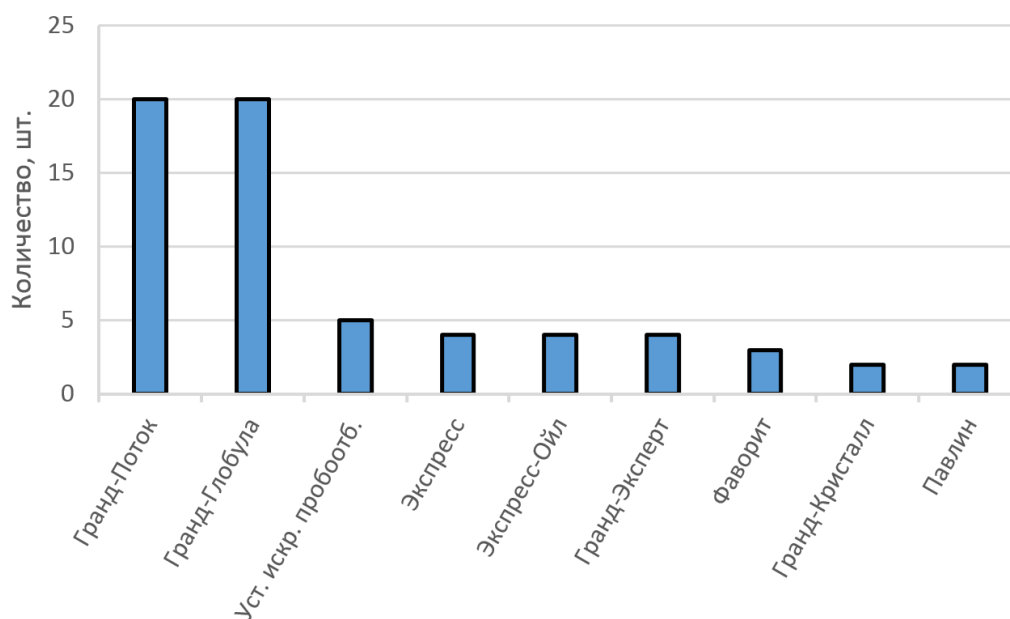


Рис. 3. Распределение спектральных комплексов компании

### **Спектральные комплексы с дуговым и искровым разрядом для анализа порошков методом испарения из канала графитового электрода, а также металлов**

Такие спектральные комплексы формируются на основе спектрометров «Гранд» и «Экспресс» путём оснащения их источниками возбуждения спектров эмиссии веществ в воздухе. Для ввода излучения в спектрометр используется система освещения входной щели на основе двух ахроматических конденсоров с фокусами 83 мм и 110 мм собственной разработки [8]. При работе со штативом для продления срока службы электрододержателей применяется блок водяного охлаждения замкнутого типа. В комплект поставки могут быть включены станок для заточки графитовых электродов, калибратор длины (ломатель) графитовых электродов, специализированные держатели электродов и другое оборудование.

Спектральный комплекс «Гранд-Глобула» сформирован на основе спектрометра высокого разрешения «Гранд», штатива «Глобула» и генератора «Шаровая молния»; «Гранд-Кристалл» – на основе спектрометра высокого разрешения «Гранд», штатива «Кристалл» и генератора «Везувий-3»; «Экспресс» – на основе компактного спектрометра «Экспресс», штатива «Кристалл» и генератора «Везувий-3». В последнем случае в названии комплекса сохранено название спектрометра, так как спектрометр «Экспресс» не поставляется со штативом «Глобула».

### **Спектральный комплекс «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания**

Сформирован на основе спектрометра высокого разрешения «Гранд» и электродуговой установки для экспресс-анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток». Предназначен для массовых анализов порошковых геологических или технологических проб. В комплект поставки могут входить: дополнительный монитор, устройство для перемешивания порошковых проб, стол с каменной столешницей, снабженный металлической решёткой и поддоном для сбора порошка и другое оборудование. Размеры столов произвольные по согласованию с организацией-потребителем.

На базе этого спектрального комплекса предприятием создан комплекс для сцинтилляционного АЭС с целью снижения пределов обнаружения благородных металлов до 0,01 г/т и ниже путём повышения чувствительности и быстродействия анализатора МАЭС. Семь комплексов с пределами обнаружения благородных металлов 0,1 г/т уже используются заказчиками. Оценка метрологических характеристики нового сцинтилляционного спектрального комплекса «Гранд-Поток» при определении содержания

частиц золота и серебра в геологических порошковых пробах приведена в [9]. Для реализации этого метода также создан макет сцинтилляционного спектрального комплекса «Гранд-1500-Поток». Однако его аналитические возможности нуждаются в дополнительном исследовании.

### **Вакуумные спектрометры для экспресс-анализа металлов и сплавов**

Компания производит два типа вакуумных спектральных комплексов с возбуждением образца искровым разрядом в аргоне: вакуумный спектрометр «Гранд-Эксперт» и малогабаритный вакуумный спектрометр «Фаворит». Эти комплексы можно называть спектрометрами, т.к. существует только один вариант их исполнения. В табл. 1 весовые и габаритные характеристики приведены на комплексы «Гранд-Эксперт» и «Фаворит». Типичный диапазон измерения концентраций определяемых элементов составляет от десятых долей ppm до десятков процентов. Возможности спектрометра «Гранд-Эксперт» несколько выше за счёт более широкого рабочего спектрального диапазона (см. табл. 1). Однако спектрометр «Фаворит» способен решать большую долю задач по рутинному экспресс-анализу металлов и сплавов. Состав и конструктивные особенности спектрометров приведены в [4]. В комплект поставки спектрометров могут входить диско-шлифовальный станок для подготовки поверхности металлических проб, печь для очистки аргона, набор адаптеров для проб, щётки и другие.

В настоящее время разработана новая однолинзовая система освещения входной щели, которая позволила увеличить интенсивность регистрируемых спектральных линий и реализовать устройство оперативной чистки линзы [3]. Проблема чистки линз существовала в поставленных ранее вакуумных спектрометрах «Гранд-Эксперт» и «Фаворит». В ближайшее время компания планирует в рамках гарантийного обслуживания заменить старые системы освещения входной щели на новые с таким устройством.

### **Установка искрового пробоотбора «Аспект» для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС**

Состоит из аргонового штатива для установки металлического образца, искрового генератора «Шаровая молния-250М», а также спектрометра «Колибри-2» для контроля наличия и стабильности разряда по излучению. Искровой разряд между поверхностью образца и противоэлектродом из вольфрама создаёт твердый аэрозоль пробы, который транспортируется в ИСП потоком аргона по пластиковой трубке. Возможна передача излучения во внешний оптический спектрометр по оптоволокну. Рабочий столик изготовлен из нержавеющей стали и снабжен керамическим адаптером, который ограничивает зону обыскривания рабочей пробы. Сверху проба поджигается удерживающим штоком, который также обеспечивает блокировку подачи аргона и включения генератора при открытом столике в отсутствие пробы. Предусмотрен блок переключающихся клапанов для исключения попадания воздуха в тракт подачи аэрозоля. Аналитические возможности установки искрового пробоотбора «Аспект» для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС приведены в [10].

### **Спектральный комплекс «Экспресс-Ойл» для прямого анализа масел**

Создан на основе спектрометра «Экспресс», промышленного штатива для анализа масел и смазок по ГОСТ 20759-90 и генератора «Шаровая молния-40». Предназначен для спектрометрического анализа масла дизельных двигателей и используется в аналитических лабораториях ОАО «РЖД». В комплект поставки может входить устройство для перемешивания проб для масел и другое оборудование.



## **Пламенный спектрометр «Павлин» для экспресс-определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в растворах**

Создан на основе спектрометра «Колибри-2» и трехщелевой горелки с контролем наличия пламени, пневматического распылителя, распылительной камеры, а также автоматической системы подачи воздуха и ацетиленового газа, с возможностью контроля и регулировки расхода газов. Предназначен для одновременного экспресс-определения широкого диапазона концентраций (до 8 порядков) натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в технологических растворах методом пламенной фотометрии [11]. Получены пределы обнаружения кальция менее 0,01 мг/л, натрия и калия около 0,001 мг/л при их одновременном определении [12].

В заключение отметим, что разработан и освоен в производстве компанией «ВМК-Оптоэлектроника» ряд спектральных комплексов: «Гранд-Глобула», «Гранд-Кристалл» и «Экспресс» для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твёрдых металлических и порошковых проб; «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания; «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов; «Экспресс-Ойл» для прямого анализа масел; «Павлин» для экспресс-определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в растворах; установки искрового пробоотбора «Аспект» для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС. Эти комплексы являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-11 в Госреестре средств измерения РФ) и успешно используются в аналитических лабораториях России и стран СНГ для решения задач атомно-эмиссионного анализа.

### **Литература**

1. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II
2. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707
3. *Бокк Д.Н., Лабусов В.А., Зарубин И.А., Гаранин В.Г.* Однолинзовая оптическая система освещения входной щели вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» // Материалы XV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 190-196 (Этот сборник).
4. *Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г.* Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 7-13.
5. *Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 // Материалы XV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 61-67 (Этот сборник).
6. *Зарубин И.А., Гаранин В.Г., Лабусов В.А.* Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 86-89
7. *Лабусов В. А.* Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 12-21.
8. *Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бокк Д.Н.* Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 114-116.
9. *Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бабин С.А.* Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном

- определении содержания золота и серебра // Материалы XV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 72-80 (Этот сборник).
10. *Троицкий Д.Ю., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.* Аналитические возможности установки искрового пробоотбора для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС // Материалы XV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 130-134 (Этот сборник).
  11. *Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О.* Спектрометр «Павлин» для атомно-эмиссионного спектрального анализа с атомизацией в пламени // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 105-108.
  12. *Андросова Н.В., Зарубин И.А.* Определение Са, К, Na и Сг в природных объектах на пламенном спектрометре «Павлин» // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 2015. С. 232.

# О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ И СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОЛИНЕЙЧАТОЙ ГРАДУИРОВКИ

А. А. Пупышев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина  
Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
E-mail: pupyshev@gmail.com

## **Аннотация**

Рассмотрены различные методические приёмы, используемые для снижения систематических и случайных погрешностей атомно-эмиссионного спектрального анализа: классическое применение внутреннего стандарта, учёт матричных неспектральных помех, применение нескольких спектральных линий аналита и внутреннего стандарта без использования и с использованием весовых коэффициентов, учёт нестабильности ввода пробы, условий возбуждения спектров и дрейфов. Предложен алгоритм и автономная программа оптимизации градуировочной характеристики, основанная на многолинейчатой регистрации спектральных линий определяемых и матричных компонентов пробы, внутренних стандартов, растворителя и атмосферы разряда, позволяющие вместе реализовать изложенные выше методические приемы для снижения погрешностей градуировки и анализа.

## **Введение**

В атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА) проявляются следующие основные систематические погрешности определений:

– влияние матричного состава пробы на интенсивность спектральных линий определяемых элементов;

- спектральные помехи;
- погрешности градуировки.

К общим случайным кратковременным погрешностям в АЭСА относят:

- нестабильности системы ввода пробы;
- нестабильности газовых потоков;
- нестабильности термохимических процессов в источнике возбуждения спектров;
- нестабильности системы регистрации сигнала (малый вклад).

Случайной долговременной погрешностью, отягощающей все способы АЭСА, является дрейф.

Основными направлениями для снижения систематических и случайных погрешностей определения в методе АЭСА являются:

- оптимизация градуировки;
- совершенствование аппаратуры подачи пробы;
- совершенствования аппаратуры возбуждения спектров и регистрации сигналов;
- оптимизация параметров измерения сигналов;
- многократные измерения сигнала с оптимальным временем интегрирования;
- учет дрейфа;
- коррекция по холостой пробе, фону, спектральным помехам;
- использование внутренней и внешней стандартизации;
- одновременная многоканальная регистрация сигналов.

Рассмотрим методические приёмы, которые в настоящее время может использовать аналитик для снижения систематических и случайных погрешностей определения, т.е. повышения точности АЭСА.

## 1. Использование внутреннего стандарта

В работе [1], опубликованной в 1985 г. и посвященной использованию внутренней стандартизации в недавно появившемся тогда на практике методе атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) отмечается, что на начальном этапе развития метода АЭСА и до введения внутренней стандартизации, перспективы количественного АЭСА были мрачными. В 1910 г. Kayser Н. в пятом томе [2] своей серии книг «Handbuch der Spectroscopie» писал: «Суммируя результаты всех экспериментов, проведенных нами, я пришел к выводу, что количественный спектральный анализ является практически неосуществимым». В 1916 году Lewis S.J. прокомментировал [3]: «Существует мало надежды, что количественная спектроскопия достигнет такого порядка точности, что и гравиметрия...». В 1926 году Koppe Н. заключил [4]: «У меня нет другой альтернативы, кроме как продолжать придерживаться мнения, выраженного Kayser Н. и мною несколько лет назад, что количественный спектральный анализ, как хорошо обоснованная наука, не существует».

Но не все оценивали возможность реализации количественного АЭСА столь пессимистично [1]. Так с 1915 г. Meggers W.F. (Bureau of Standard, Washington, USA) начал работать над развитием количественного спектрального анализа и в 1922 г. он вместе с соавторами опубликовал работу [5], которая заложила основы современного количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа. Принцип внутренней стандартизации был введен в 1925 г. Gerlach W.A. [6]. Концепция внутреннего стандарта, оформленная как «абсолютный метод гомологичных пар линий», была изложена в монографии [7] на немецком (1930 г.), а в 1932 г. и на английском языках (London, Hilger Limited). Метод заключался в добавлении фиксированного количества элемента внутреннего стандарта к пробам и градуировочным образцам на стадии их подготовки с последующим измерением относительной интенсивности (разности почернений) спектральных линий аналита и внутреннего стандарта, что обеспечивало существенное повышение точности количественного АЭСА. В последующие годы метод внутреннего стандарта нашел очень широкое и практически обязательное применение в количественном АЭСА. Обобщение опыта применения этого метода в АЭСА было проведено в работах [8, 9].

Использование внутреннего стандарта в АЭСА в общем случае позволяет минимизировать следующие случайные погрешности анализа, проявляемые в различных источниках возбуждения спектров [1]:

- потери материала образца до возбуждения спектра;
- неравномерная набивка порошковой пробы в кратере электрода;
- изменения межэлектродного промежутка или геометрических размеров излучающего облака источника возбуждения спектров;
- изменения разрядного тока, вкладываемой мощности или состава атмосферы разряда;
- изменение времени экспозиции;
- отказ аналитика поддерживать изображение излучающего облака источника возбуждения спектров на входной щели спектрального прибора;
- термический или механический дрейф параметров установки.

Критериями подбора элемента внутреннего стандарта для определенного аналита считается [1] их близость по:

- температуре кипения;
- атомной массе;
- длине волны аналитической линии (это наиболее существенно проявлялось при фотографической регистрации спектров);
- потенциалу возбуждения аналитической линии;
- потенциалу ионизации элемента;
- форме химического соединения элемента (как аналит, так и стандарт должны быть, например, оксидами, силикатами, хлоридами и т.д.).

Использование внутреннего стандарта при фотографической регистрации спектра дугового разряда обеспечивало относительное стандартное отклонение результатов анализа (ОСО) от 5 до 15 %, причём точность анализа 8 – 12 % отн. считалась нормальной, а 5 % отн. – хорошей [1].

В индуктивно связанной плазме (ИСП) ввод образца (растворы, газы, суспензии, аэрозоли лазерной, искровой или дуговой абляции) не зависит от источника возбуждения спектра. В современных приборах ИСП газовые потоки плазменной горелки достаточно надёжно контролируются, а энергия высокочастотного генератора поддерживается с точностью лучше 0,1 % [1]. Электронные системы детектирования сигнала обеспечивают точность регистрации на уровне лучше 2 – 3 % даже без использования внутреннего стандарта.

Между тем в ИСП наблюдается термический или механический дрейф плазменных параметров во времени, частичное блокирование распылителя или инжектора горелки осаждающимися компонентами пробы, изменение температуры анализируемых растворов в процессе аналитического цикла. В качестве кратковременных случайных погрешностей в ИСП все-таки проявляют себя некоторое изменение скорости потока анализируемого раствора и его пульсации (подача перистальтическим насосом), изменение скорости аэрозольного потока в факел плазмы, кратковременное изменение мощности разряда, изменение положения факела относительно оси спектрального прибора [1].

Эффективность внутренней стандартизации по-разному проявляется в спектрометрах ИСП одновременного и последовательного действия. Если подобран подходящий внутренний стандарт, то можно все типы кратковременных и долговременных случайных погрешностей свести к минимуму в спектрометрах одновременного действия. В случае последовательных спектрометрических систем сводятся к минимуму только случайные погрешности, обусловленные изменением температуры анализируемого раствора и долговременным дрейфом [1]. При этом источники погрешностей, обусловленные вводом пробы в ИСП и возбуждением спектральных линий не корректируются.

Отмечается, что существует относительно простой и недорогой способ использования внутреннего стандарта в полном объёме даже для спектрометров последовательного действия [1]. В этом случае дополнительный малогабаритный монохроматор может быть установлен для наблюдения за ИСП под некоторым углом, отличающимся от направления наблюдения главного монохроматора (или полихроматора). Дополнительный монохроматор может иметь низкое разрешение, но его должно быть достаточно для наблюдения за определенной спектральной линией внутреннего стандарта. Можно говорить, что монохроматор контролирует другой участок ИСП, но поскольку основной источник кратковременных случайных погрешностей происходит именно из системы ввода образца, этот способ хорошо работает на практике. Дополнительным достоинством этого способа является то, что можно наблюдать, например, за «хвостовыми» низкотемпературными зонами факела ИСП, определяя при этом с высокой чувствительностью щелочные элементы.

Таким образом, даже в случае использования ИСП как высокостабильного источника возбуждения спектров, способ внутренней стандартизации является простым, удобным и недорогим вариантом контроля, который несколько улучшает правильность и прецизионность результатов анализа. Поскольку основной источник погрешностей в методе ИСП-АЭС связан с вводом образца, то, согласно [1], можно использовать только два внутренних стандарта:

- атомная линия элемента внутреннего стандарта для «мягких» атомных линий аналита (например, медь, кремний, алюминий, золото, серебро и др.);
- ионная линия элемента внутреннего стандарта (например, скандия) для ионных линий и «жестких» атомных линий аналита (сера, мышьяк, цинк, фосфор, бора, кадмий и др.).

На практике, даже в случае метода ИСП-АЭС, для снижения случайных и систематических погрешностей определения внутренние стандарты все-таки аналитики

стараясь подбирать индивидуально для разных аналитов или их групп, особенно в случае сложных по химическому составу проб. Так, например, изучены возможные внутренние стандарты для проведения силикатного анализа методом ИСП-АЭС после метаборатного сплавления геологических проб [10]. Основное внимание авторы уделили возможности синхронного изменения интенсивности спектральных линий аналитов и потенциальных внутренних стандартов при изменении операционных условий анализа, влиянию дрейфа. По результатам исследований были выбраны внутренние стандарты Ga, Cd и Li, подходящие для определения основных компонентов (Si, Al, Fe, Mg, Ca и Na) с относительным стандартным отклонением результатов анализа до  $\pm 0,5$  % мас. при рутинном анализе. Авторы [10] подчеркнули следующие особенности использования внутреннего стандарта в методе ИСП-АЭС:

- элемент внутреннего стандарта достаточно легко ввести в растворы всех проб и градуировочных образцов;
- лучшие результаты получаются при использовании внутренних стандартов, индивидуальных для каждого определяемого элемента или небольшой группы элементов (трудоемкость и пр.);
- программное обеспечение промышленных приборов ИСП-АЭС уже учитывает возможность использования внутреннего стандарта.

Для обоснованного выбора элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии в методе ИСП-АЭС можно использовать и теоретический подход. Алгоритм таких действий с использованием равновесного термодинамического моделирования разработан и подробно изложен в [11] для вариантов радиального и аксиального наблюдения плазмы. Алгоритм позволяет подобрать подходящий внутренний стандарт для определенного аналита или их группы. Данный подход в дальнейшем был применён при разработке ИСП-АЭС методик анализа железорудных материалов и шлаков, титаномагнетитовых, марганцевых, хромовых руд, концентратов и агломератов, железованадиевых окатышей (аналиты – Al, Si, Mn, Mg, Ca, Fe), медно-молибденовых руд (Re), ферровольфрама (W, Si, Mn, Cu, Mo), никелевых сплавов [12-16].

Программное обеспечение некоторых современных приборов АЭСА дает возможность более обоснованного выбора внутреннего стандарта и его спектральной линии путём расчёта корреляционной зависимости между интенсивностями отдельных спектральных линий аналита и внутреннего стандарта, учётом интенсивности линий и наклона градуировочного графика, использованием статистических критериев оценки вариации их интенсивностей и др. Для поиска комбинаций различных аналитических пар линий расчёт может выполняться для конкретно указанных линий аналита и внутреннего стандарта или для заданной группы линий (автоматический перебор разных вариантов). При градуировке может использоваться относительная интенсивность атомных пар линий или разность их интенсивностей.

Можно отметить, что к настоящему времени АЭСА при серьезной стабилизации условий ввода пробы, возбуждения спектральных линий и регистрации их интенсивности, а также применении внутреннего стандарта (введение элемента внутреннего стандарта в пробы и градуировочные образцы или использование в качестве внутреннего стандарта матричного элемента) в лучших по точности определений вариантах с ИСП и тлеющим разрядом по Гримму остановился, по-видимому, на предельных показателях уровня точности 3 – 5 % отн. (очень редко 1 % отн.).

Между тем, есть некоторый круг аналитических задач, требующих серьёзного улучшения точности атомно-эмиссионных определений. Например: нахождение содержания основных компонентов ферросплавов, определяемых просыпкой (вдуванием) порошка в искровой или дуговой разряд для возбуждения спектра атомной эмиссии. При этом:

- невозможно ввести элемент внутреннего стандарта;
- нельзя использовать какой-нибудь матричный компонент (элемент) пробы в качестве внутреннего стандарта, так как их содержание в пробах является переменным;

- наблюдается значительная нестабильность аналитического сигнала из-за вариации скорости ввода порошка пробы в источник возбуждения спектров;
- регистрируются значительные матричные неспектральные помехи из-за высокой концентрации элементов в источнике возбуждения спектров;
- отмечены сильные влияния крупности порошка пробы на величину аналитического сигнала определяемых элементов.

Всё это приводит к существенному ухудшению точностных показателей АЭСА. С другой стороны: необходимо определение с высокой точностью содержания основных компонентов сплавов, керамик и других объектов анализа методом ИСП-АЭС, как наиболее распространенного сейчас источника возбуждения спектров, где просто реализуемое введение внутреннего стандарта не решает, к сожалению, кардинально этот вопрос.

В связи с этим, представляет интерес проследить другие различные реализованные приемы и способы аналитических действий, направленные на снижение и учёт различных погрешностей АЭСА, т.е. улучшение точностных показателей количественного элементного анализа.

## 2. Использование матричных неспектральных помех

Данный приём основан на том, что при наличии развитых матричных неспектральных помех (межэлементных влияний на интенсивность спектральных линий) в источнике возбуждения спектров интенсивность аналитической линии  $I_i$  является функцией концентраций  $C_{Me}$  всех элементов Me, входящих в состав пробы [17]:

$$I_i = f(C_i, C_j, C_k, \dots C_n). \quad (1)$$

Данную функцию (1) можно использовать непосредственно для градуировки и количественного определения, не прибегая к традиционному подбору условий возбуждения спектров и выбору аналитических пар линий, снижающих зависимость аналитического сигнала от матричного состава пробы. Наоборот, можно подбирать операционные условия анализа, добиваясь усиления матричных неспектральных помех для конкретного вида проб и повышения коэффициента корреляции для уравнения связи (1).

Например, в работе [18] для атомно-эмиссионного определения содержания основных компонентов в бинарном сплаве лантан-кобальт с использованием высокочастотного факельного разряда оптимизировали методом многофакторного планирования эксперимента операционные условия анализа так, чтобы влияние состава пробы на условия возбуждения в спектральном источнике было максимально развито. При оптимальных условиях анализа тангенс угла наклона градуировочного графика для кобальта при использовании относительной интенсивности спектральной атомной линии кобальта и компоненты молекулярной полосы LaO достигал 14 – 16, что обеспечивало относительную погрешность определения кобальта (70 – 90 % мас.) при фотографической регистрации спектра 0,6 % отн. Такой подход использования матричных неспектральных помех был обобщен в книге [17] как метод «условных интегральных графиков». Расчёт концентрационных уравнений градуировки (1) проводится методом последовательных приближений. Например, в случае ферросиликохрома (трехкомпонентный сплав: 44 – 57 % мас. Si, 22-32 % мас. Cr и 14 – 24 % мас. Fe) при возбуждении спектра высоковольтным искровым разрядом было получено уравнение, связывающее между собой (уравнение связи) относительную интенсивность  $I_{Me}$  спектральных линий кремния и хрома с концентрациями компонентов в данном сплаве  $C_{Me}$ :

$$\lg I_{Si} / \lg I_{Cr} = a \lg C_{Si} - b \lg C_{Cr} + c \lg C_{Fe} + d, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  – постоянные коэффициенты, находимые при градуировке (в [17] этот пример описан для варианта фотографической регистрации, т.е. уравнение (2) представлено для разности почернений спектральных линий кремния и хрома). С использованием дополнительного уравнения нормировки

$$C_{Si} + C_{Cr} + C_{Fe} + a = Const, \quad (3)$$

где  $a$  – содержание примесных элементов, и при отсутствии внутреннего стандарта достигаемая средняя квадратичная погрешность результатов определения содержания основных компонентов ферросиликохрома составляла до 0,3 % мас.

В работе [19] была экспериментально подтверждена возможность повышения точности определения основных компонентов магнитных двойных и тройных сплавов на основе кобальта и редкоземельных элементов с использованием метода интегральных графиков и тройных диаграмм «состав-свойство». При этом анализ растворов сплавов проводили с помощью дугового плазмотрона.

### 3. Использование нескольких спектральных линий аналита

В АЭСА с применением полихроматоров мы можем одновременно наблюдать многие спектральные линии определяемых элементов, что можно применять для качественного и количественного анализа. Но количественные анализы чаще всего проводят по одной спектральной линии, обычно наиболее чувствительной, а другие линии аналита не используются или используются гораздо реже (одномерная градуировка). Для повышения надёжности результатов определений и улучшения метрологических характеристик анализа можно одновременно применять измерение интенсивности нескольких спектральных линий каждого определяемого элемента и их суммирование, т.е. проводить, вместо одномерного, многомерный анализ.

Например, в [20] описаны преимущества многолинейчатой (многомерной) градуировки с использованием более чем одной эмиссионной линии для одного аналита. Это выполнено с использованием хемометрических алгоритмов PCR (регрессии на главные компоненты) и PLS (проекции на латентные структуры). Показано, что с увеличением числа одновременно регистрируемых спектральных линий аналита (рассмотрен вариант одновременной регистрации до 5 линий) концентрационная чувствительность атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением в искре и в ИСП может быть увеличена, снижен предел обнаружения элементов, несколько улучшена точность анализа. В работе [21] описана процедура автоматического выбора спектральных линий в методе ИСП-АЭС, основанная на алгоритме PCR и включающая в себя измерение сигналов от множества спектральных линий для градуировочных растворов и проб. Таким способом показана возможность эффективного учёта спектральных помех, снижения предела обнаружения элементов в два раза и некоторое улучшение точности анализа. Теоретически рассмотрены [22] возможности многолинейчатой градуировки с использованием алгоритма PCR, и показано, что увеличение числа одновременно регистрируемых спектральных линий аналита позволяет повысить концентрационную чувствительность определений и частично удалить шум. Теоретические выводы подтверждены экспериментально с возбуждением спектров в дуговом разряде и ИСП (рассмотрен вариант одновременной регистрации до 12 спектральных линий).

При анализе методом ИСП-АЭС основного химического состава ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Te}$ ) тонких электрохимически нанесённых плёнок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (термоэлектрические материалы) для коррекции фликкер-шума, обуславливающего флуктуации сигнала или дрейф, использовали внутреннюю (итрий) и внешнюю стандартизацию [23]. Поскольку точность анализа не могла быть значимо улучшена этим приёмом, то авторы применили одновременную регистрацию интенсивности нескольких спектральных линий одного элемента. Применение для градуировки и определения метода PCR (регрессия на главные компоненты) позволило снизить предел количественного определения элементов и уменьшить погрешность определения: доверительный интервал при массе анализируемого образца на уровне 0,1 мг сократился до уровня 1 % мас.

Нужно отметить, что применение хемометрических алгоритмов к АЭСА с переменным успехом использовалось многократно [24-28 и др.]. Общая оценка этих работ показывает, что многолинейчатый анализ с использованием многих линий аналита и хемометрических алгоритмов наиболее подходит для качественного анализа, выбора спектральных линий, устранения спектральных помех, улучшает концентрационную чувствительность



определений и снижает уровень шумов. Но кардинального улучшения точности АЭСА с простым использованием набора спектральных линий аналита и достаточно трудоемких хемометрических алгоритмов достигнуто не было.

Однако простое суммирование интенсивностей нескольких спектральных линий аналитов бывает все-таки полезным для снижения пределов обнаружения элементов и некоторого повышения точности АЭСА. Программное обеспечение ряда современных приборов АЭСА даёт возможность использовать при градуировке суммарные интенсивности двух или нескольких спектральных линий аналита.

#### **4. Использование одновременно нескольких спектральных линий аналита и внутреннего стандарта. Учет весовых коэффициентов**

Для повышения точности спектрального определения основных компонентов в пермаллоиде (Ni – (75-79), Fe – (10-20), Mo – (3-5), Cu – (0-5), Mn – 0,5, Si – 0,2 % мас.) методом ИСП-АЭС с прибором одновременной регистрации в [29] использованы следующие приемы:

- применение многокомпонентных растворов для градуировки;
- введение внутреннего стандарта (In);
- многолинейчатые измерения аналита и внутреннего стандарта;
- подбор весовых коэффициентов для интенсивности спектральных линий, используемых в градуировочной зависимости.

Весовые коэффициенты авторы [29] задавали по концентрации элемента в сплаве и обратной дисперсии при градуировке. Проведены специальные исследования для установления корреляции между дрейфом, флуктуациями интенсивности различных спектральных линий составляющих сплава и изменениями таких операционных параметров, как вкладываемая мощность генератора, высота наблюдения спектра (радиальный обзор), скорость потока аргона и скорость подачи раствора пробы. Авторы [29] заключили, что использование внутреннего стандарта полезно, если временные зависимости интенсивности спектральных линий флуктуируют у стандарта и аналитов одинаково, т.е. коррелируют. Внутренняя стандартизация с применением только одной линии сравнения индия не даёт существенного улучшения точности анализа, хотя можно подобрать линии аналитов и одной линии внутреннего стандарта, обеспечивающих некоторое повышение точности определений. Но лучшая точность достигается при использовании многолинейчатого метода внутреннего стандарта (регистрация одновременно до 4 спектральных линии индия). В этом случае относительная погрешность определения содержания основных компонентов сплава пермаллоидом составляет менее 1%. Наиболее эффективен данный способ для учёта погрешностей дрейфа.

По мнению авторов [29], при измерении и использовании интенсивности более чем двух спектральных линий на аналит и элемент внутреннего стандарта достигаются следующие положительные характеристики:

- минимизируется опасность систематических погрешностей от матричных спектральных и неспектральных помех. Линии с наличием спектральных помех могут быть легко выявлены;
- после измерений можно выбрать (подобрать) наиболее подходящие линии для повышения точности анализа;
- при сложении интенсивностей достигается более чувствительная градуировка (повышение концентрационной чувствительности) и появляется возможность улучшения точности анализа в несколько раз.

Для характеристики стехиометричности полупроводниковых и сверхпроводящих соединений необходимо определение содержания основных компонентов этих соединений с высокой точностью. С этой целью при анализе методом ИСП-АЭС сверхпроводящего соединения  $YNi_2B_2C$  для определяемых элементов (Y, Nb, B) и внутреннего стандарта (In) использованы одновременно по три спектральных линии [30]. Проводилось весовое сложение измеренных интенсивностей для каждого элемента. Вес определяли по

концентрации элемента или обратной дисперсии при градуировке. Применяли также внешнюю стандартизацию. Доверительный интервал при определении  $Y$ ,  $Ni$  и  $B$  был понижен до 0,17; 0,11 и 0,13 % мас. соответственно, это позволило определить стехиометрические коэффициенты сверхпроводящих соединений с погрешностью менее 0,002; 0,002 и 0,003 соответственно. По мнению авторов [30] отмечено вновь, что наиболее эффективен данный способ для учёта погрешностей дрейфа.

Для ИСП-АЭС с аксиальным обзором с использованием хемометрического алгоритма PCA произведён выбор возможных внутренних стандартов и их спектральных линий [31] при определении  $As$ ,  $Se$  и  $Sb$  в модельных растворах разложения растений и пищевых продуктов. Для ряда линий аналитов оказалось, что лучшая точность определения получается применением в качестве внутреннего стандарта комбинации интенсивности линий отдельных внутренних стандартов ( $Au$ ,  $Be$ ,  $Bi$ ,  $Sn$ ,  $Tb$ ,  $Te$ ,  $Tl$ ), т.е. интегральной характеристики. Причём комбинация может быть с различным весом составляющих, задаваемых аналитиком при подборе оптимальной комбинации (перебор различных вариантов). Способ использован для определения  $As$ ,  $Se$  и  $Sb$  в пищевых продуктах и позволил снизить относительную погрешность определений с 8 – 23 % до 2 – 5 %.

### 5. Учёт нестабильности ввода пробы

Описана возможность использования спектральной линии  $H_{\beta}$  (486.13 нм) в качестве линии внутреннего стандарта для ИСП-АЭС при анализе растворов [32]. Для сравнения измеряли отношение интенсивности эмиссионной линии  $V II$  к интенсивностям спектральных линий внутреннего стандарта  $H_{\beta}$  и  $Y II$ . Показано, что в случае линии  $H_{\beta}$  вариации интенсивности линии  $V II$  корректируются более точно. Основным применением такого приема является корректировка изменения интенсивности спектральных линий аналитов при вводе образца в ИСП в присутствии кислот  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ , применяемых при вскрытии проб и существенно влияющих на эффективность распыления растворов проб. Приём использован для определения содержания основных компонентов сплавов  $Cu-In-Sn$ ,  $Mo-Si-B$  и  $Ge-Cr-Al-Ce-Sn$ . Относительная погрешность определений составила менее 1 %.

### 6. Целенаправленный экспериментальный учёт дрейфа

Для снижения влияния дрейфа, как долговременной случайной погрешности, обычно используется подбор протокола измерения (например, как в [33]), определяющий порядок и частоту измерения проб и градуировочных образцов. В некоторых случаях для количественного выбора условий минимального дрейфа используют систематический выбор операционных параметров измерения. Например, в работе [34] изучены сигналы дрейфа 15 аналитов (30 спектральных линий) в течение 8 часов для каждого изучаемого режима возбуждения спектров в ИСП: сочетание скорости ввода пробы и мощности высокочастотного генератора. На основании этого был выбран операционный режим ИСП, обеспечивающий минимальную погрешность дрейфа.

Возможна коррекция дрейфа по спектральным линиям источника возбуждения спектров [35]. Наблюдения показали, что с использованием хемометрического алгоритма PCA можно выбрать подходящий стандарт для учёта долговременного дрейфа без проведения рекалибровки прибора. Лучшие результаты для ИСП-АЭС были получены с линией  $Ag I$  404.597 нм. Это позволило снизить погрешность дрейфа за 8 часов работы прибора с 20 до 2 %.

В работе [36] найдено, что для коррекции дрейфа можно применять одновременное измерение двух различных спектральных линий одного и того же аналита. Фактор коррекции дрейфа затем определяют по линейной корреляции с изменением отношения интенсивности этих линий. Экспериментальные тесты, проведенные для 11 элементов, показали значительное снижение погрешности дрейфа (от 4 до 27 раз).

Таким образом, для снижения случайных и систематических погрешностей АЭСА, помимо аппаратных усовершенствований, полезно применение следующих методических приёмов:

- использование одновременно нескольких спектральных линий аналита;
- использование одновременно нескольких спектральных линий специально введенного внутреннего стандарта(ов);
- использование в качестве внутреннего стандарта линий матричных компонентов пробы, даже если состав пробы непостоянен;
- использование линий растворителя пробы;
- использование линий атмосферы разряда;
- использование весовых коэффициентов при подборе оптимального вида сигнала аналита и вида сигнала внутреннего стандарта;
- оптимизация весовых коэффициентов для учитываемых интенсивностей спектральных линий;
- одновременная многолинейчатая регистрация спектров;
- многосигнальная градуировка.

### **7. Интегрированный подход**

Возникает вопрос, как реализовать эти приемы наиболее просто, доступно и в максимальном объёме при проведении практического АЭСА с различными источниками возбуждения спектра? Мы столкнулись с необходимостью решения этого вопроса при определении содержания основных компонентов в ферросплавах (многоэлементные системы с переменным содержанием основных компонентов) способом просыпки-вдувания порошковых проб в дуговой или искровой разряд. Трудности реализации количественного АЭСА в этом случае были уже отмечены выше (раздел 1). Так, например, при определении алюминия в ферросиликокальции (дуга переменного тока с медными электродами) и кремния в ферромolibдене (дуга переменного тока с графитовыми электродами) [37] мы наблюдали сильное проявление следующих погрешностей:

- систематическое отклонение некоторых точек (образцов сравнения) от общего хода градуировочных зависимостей в координатах «Абсолютная интенсивность спектральной линии элемента – Массовая доля элемента», т.е. проявление сильных матричных неспектральных помех;
- нарушение линейности градуировочных графиков из-за высокой концентрации элементов в источнике возбуждения спектров;
- значительные флуктуации аналитических сигналов из-за вариации крупности порошков и скорости их введения в разряд.

В конечном итоге это приводило к существенному ухудшению точностных показателей АЭСА ферросплавов данным способом.

Использование в качестве внутреннего стандарта спектральных линий кремния (ферросиликокальций, 50 – 60 % мас. кремния) и молибдена (ферромolibден, 60 – 70 % мас. молибдена) не позволило значительно улучшить точность анализа и устранить нелинейность градуировочного графика для кремния в ферромolibдене. Следовательно, для улучшения точности количественного АЭСА ферросплавов в этом случае нужно было применить другой способ получения градуировочной функции и учёта помех. В этом способе, по нашему мнению, необходимо было использование такого сигнала (или сигналов) внутреннего стандарта, который позволял бы получать, в условиях изменения скорости ввода пробы, а также достаточно больших вариаций содержания матричных элементов и дисперсного состава проб, линейный вид градуировочных зависимостей с максимальным значением коэффициентов корреляции, учитывать кратковременные и долговременные флуктуации сигналов.

При развитии этого способа мы приняли следующие допущения:

- градуировочные зависимости имеют линейный вид;

– наблюдаемые экспериментально отклонения отдельных точек градуировки от общего хода зависимостей вызваны возмущениями, обусловленными суммарным воздействием всех содержащихся элементов (в том числе и нематричных);

– реальные физические процессы, происходящие в источнике возбуждения спектров, не рассматриваются, но полагается, что индивидуальный вклад каждого элемента в возмущение связан с величиной интенсивности его аналитического сигнала.

Подобные представления, называемые в кибернетике моделью «черного ящика», достаточно распространены в аналитической химии, например, математические уравнения связи в рентгенофлуоресцентном анализе.

При реализации этого способа аналитический вид сигнала внутреннего стандарта  $I_{\text{вн.ст}}$  подбирали в виде линейной комбинации базисного набора интенсивностей аналитических сигналов  $I_i$  всех основных элементов, содержащихся в данном анализируемом материале (в простейшем случае используется по одной линии каждого элемента, в том числе и определяемого):

$$I_{\text{вн.ст}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{базис}}} a_{ij} I_i, \quad (4)$$

где  $a_{ij}$  – оптимизируемые весовые коэффициенты,  $i$  – порядковый номер аналитической линии,  $n_{\text{базис}}$  – общее количество используемых линий,  $j$  – обозначение принадлежности к определяемому элементу.

Аналитический вид уравнения предполагает возможность оптимизации градуировочных зависимостей. Процесс оптимизации сводится к автоматическому поиску численных значений весовых коэффициентов  $a_{ij}$ , обеспечивающих максимальное значение коэффициента корреляции линейной регрессии  $I_j/I_{\text{вн.ст.}} = f(C_j)$ . Здесь  $I_j$  и  $C_j$  – интенсивность аналитической линии и концентрация определяемого ( $j$ -го) элемента в образце, причем  $I_j$  одновременно может принадлежать базисному набору  $I_i$ . Математически, данную задачу можно представить как нахождение экстремума функции  $f(a_{ij})$ , которая может быть легко решена с помощью любого оптимизационного алгоритма (например, с помощью известного численного метода «градиентного спуска»).

Алгоритм оптимизации сводится к следующим последовательным шагам, выполняемых компьютерной программой.

1. Первоначально всем весовым коэффициентам присваивается значение 1:  $a_{ij}^k = 1$ , где  $k$  – номер итерации.

2. Для набора градуировочных образцов с реальным диапазоном изменения концентрации определяемого ( $j$ -го) элемента и измеренными интенсивностями необходимых спектральных линий, рассчитывают относительные интенсивности  $I_{\text{отн}}$  аналитических сигналов

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_j}{I_{\text{вн.ст}}}. \quad (5)$$

3. С помощью метода наименьших квадратов рассчитывают значение коэффициента корреляции  $R_{\text{corr}}$  градуировочной зависимости  $I_j/I_{\text{вн.ст.}} = f(C_j)$ . После этого определяют значение оптимизируемой функции

$$f(a_{ij}^k) = R^2. \quad (6)$$

4. Так как оптимизируемая функция задана в неявном виде, её частные производные рассчитываются численно

$$f'_i = \frac{\partial f(a_{ij}^k)}{\partial a_{ij}^k} = \frac{f(a_{ij}^k + \Delta) - f(a_{ij}^k)}{\Delta}, \quad (7)$$

где  $\Delta$  – шаг численного дифференцирования. Это означает, что каждый весовой коэффициент  $a_{ij}^k$  изменяют на величину  $\Delta$ , и по аналогии с указанными выше процедурами (5)-(6) рассчитывают  $f(a_{ij}^k + \Delta)$ , а затем все полученные значения подставляют в уравнение (7).

5. Рассчитывают новые весовые коэффициенты

$$a_{ij}^{k+1} = a_{ij}^k + \alpha f_i', \quad (8)$$

где  $\alpha$  – расчетный параметр ( $0 < \alpha < 1$ ). Итерационные процедуры повторяют до тех пор, пока критерий сходимости  $\varepsilon$  не достигнет заданного значения  $|1 - R^2| \leq \varepsilon$ .

Для проверки работоспособности способа и нахождения оптимальной многолинейчатой градуировки можно изменять базисные наборы спектральных линий путем:

- исключения линий некоторых элементов;
- заменой одних линий элементов на другие;
- увеличения количества линий всех элементов.

Затем в каждом случае нужно проводить автоматическую оптимизацию градуировочных зависимостей.

Для примера, в табл. 1 приведены использованные при оптимизации градуировочной зависимости базисные наборы аналитических линий, а также оптимизированные весовые коэффициенты  $a_{ij}$  при определении алюминия в ферросиликокальции и кремния в ферромолибдене [37]. Данный базисный набор был составлен из спектральных линий, длительное время используемых на спектрометрах с традиционной щелевой селекцией и фотоэлектрической регистрацией аналитических сигналов. Отрицательные значения некоторых весовых коэффициентов можно объяснить тем, что вариации дисперсного состава порошков оказывают влияние на работу автоматической аппаратуры вдувания порошков.

Табл. 1. [37]. Аналитические линии и линии сравнения минимальных базисных наборов спектральных линий, использованных для оптимизации градуировочных зависимостей Al в ферросиликокальции и Si в ферромолибдене, а также значения рассчитанных весовых коэффициентов  $a_{ij}$  (I – линия атома, II – линия однократно заряженного атомного иона элемента)

Ферросиликокальций		Ферромолибден	
Спектральная линия, нм	$a_{ij}$	Спектральная линия, нм	$a_{ij}$
Si I 243,52	1,829	Fe II 259,94	-0,112
Fe II 259,94	0,806	Cu I 282,44	-0,385
Ca II 317,93	0,075	Mo II 281,62	0,407
Al I 308,22*	-0,191	W II 239,71	1,809
		Si I 288,16*	-0,830

Примечание: \* – наиболее концентрационно чувствительные линии определяемых элементов.

При увеличении общего количества учитываемых при градуировке линий наблюдалась тенденция уменьшения стандартного отклонения абсцисс точек графиков от этих зависимостей  $\sigma$ . При исключении из рассмотрения линий некоторых элементов наблюдалось определенное ухудшение  $R_{\text{corr}}$  и  $\sigma$ . При замене рассматриваемых линий элементов на другие линии этих же элементов (в том числе дуговые на искровые) не наблюдалось существенных изменений указанных выше показателей. В результате оптимизации легко и очень быстро были получены линейные градуировочные графики, достигнуто  $R_{\text{corr}} = 0,999$  и очень малые значения  $\sigma$ .

Эффективность предложенного алгоритма в последующем была продемонстрирована на ряде примеров разработки методик анализа различных ферросплавов методом АЭСА с вводом порошковых проб способом просыпки-вдувания. Так, например, при определении меди в молибденовом концентрате [38] в качестве сигнала внутреннего стандарта использована линейная комбинация интенсивностей линии кремния и суммарного сигнала излучения молибдена в видимой области спектра. При определении кремния в порошках ферросилиция [39] в базисный набор линий сравнения входили спектральные линии Si I, Fe II, Al I, Ca II, Cr II, Mn II и сигнал суммарный эмиссии дугового разряда в видимой области спектра (преимущественно спектральные линии железа), измеряемый фотодиодом. Подобным способом также оптимизировали градуировку и повышали точность АЭСА при определении натрия и калия в порошках микрокремнезема [40], углерода в порошках ферросиликомарганца [41] (низковольтный дуговой разряд).

Таким образом, способ многосигнальной градуировки действительно позволяет существенно снизить систематические и случайные погрешности АЭСА, тем самым повысить точность определений. Теория и результаты применения способа оптимизации градуировки более подробно изложены в монографиях [37, 42]. Алгоритм оптимизации градуировочных графиков был введён в программное обеспечение атомно-эмиссионных приборов МФС-8 при контроле состава ферросплавов на Челябинском заводе ферросплавов (Змитревич А.Г.). Оптимизация градуировки по разработанной методике анализа на рабочем месте, когда уже известен базовый набор сигналов для внутреннего стандарта, происходит за доли секунды.

Предлагаемый приём многосигнальной градуировки, учитывающий многие случайные и систематические погрешности АЭСА, можно применять с использованием различных источников возбуждения спектров, разных способов ввода проб, разнообразных объектов анализа. Для обучения данному приему, моделирования способов многосигнальной градуировки, подбора методических условий анализа, проверки применимости многосигнальной градуировки для повышения точности АЭСА в каждом конкретном случае разработана автономная учебная программа «Оптимизация» (Змитревич А.Г.).

В программу можно отдельным файлом ввести экспериментальные данные по интенсивности многих спектральных линий, полученные при градуировке и анализе, выбрать из этого файла спектральные линии для последующего расчёта многомерного аналитического сигнала, выбрать тип регрессионной зависимости (линейная, квадратичная), задать режим расчёта интенсивностей (абсолютный, относительный), рассчитать параметры регрессионной зависимости, вывести в графическом виде экспериментальные точки и полученную регрессионную зависимость. Оптимизацию весовых коэффициентов многомерного уравнения регрессии можно реализовать в режиме расчета относительных интенсивностей. Учебная программа может быть передана заинтересованным лицам.

В методе ИСП-АЭС многолинейчатую градуировку также можно успешно применить для снижения систематических и случайных погрешностей анализа. В первую очередь можно использовать оптимизированный сигнал внутреннего стандарта, с учётом линий компонентов пробы, введенного элемента (элементов) внутреннего стандарта, линий аргона, водорода, кислорода, фоновых сигналов. Наибольший эффект прослеживается для приборов ИСП-АЭС с одновременной регистрацией. Но способ применим и для приборов с последовательной регистрацией, так как учитывает матричные неспектральные помехи, дрейф.

### Литература

1. *Moore G.L.* Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma. Report № M208. Mintek (Analytical Science Division): Council for mineral technology (South Africa), 1985. 24 p.
2. *Kayser H.* Handbuch der spectroscopie. Leipzig: S. Hirzel Verlag, 1910. В. 5. 853 p.

3. *Lewis S.J.* Emission spectra in chemical industry // *J. Soc. Chem. Industry.* 1916. V. 35, № 12. P. 661-663.
4. *Konen H.* Die Lage der quantitativen Spektralanalyse // *Naturwiss.* 1926. V. 14, № 48-49. P. 1108-1114.
5. *Meggors W.F., Kiess C.C., Stimson F.I.* Practical spectrographic analysis // *Sci. Papers U.S. Nat. Bur. Standards* (№ 444). 1922. V. 18. P. 235-255.
6. *Gerlach W.A.* Zur Frage der richtigen Ausfiihrung und Deutung der „quantitativen Spektralanalyse“ // *Z. Anorg. Algem. Chem.* 1925. V. 142. P. 383-398.
7. *Gerlach W.A., Schweitzer E.* Die chemische Emissionsspektralanalyse. I Teil. Leipzig: 1930. 123 s.
8. *Barnett W.B., Fassel V.A., Kniseley R.N.* Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1968. V. 23. P. 643-664.
9. *Barnett W.B., Fassel V.A., Kniseley R.N.* An experimental study of internal standardization in analytical emission spectroscopy // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1970. V. 25. P. 139-161.
10. *Walsh J.N.* Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Chemical Geolog.* 1992. V. 95. P. 113-121.
11. *Пупышев А.А., Данилова Д.А.* Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 76 с.
12. *Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Майорова А.В., Евдокимова О.В.* Металлургическое сырье и продукция: улучшение качества результатов анализа с использованием термодинамического моделирования // *Физическая химия и технология в металлургии: сб. трудов, посвящ. 60-летию ИМЕТ УрО РАН.* Екатеринбург: Ин-т металлургии УрО РАН, 2015. С. 408-414.
13. *Майорова А.В., Печищева Н.В., Воронцова А.А., Щенеткин А.А.* Оценка эффективности применения внутренней стандартизации при анализе железорудного сырья и шлаков методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Бутлеровские сообщения.* 2013. Т. 35, № 9. С. 47–54.
14. *Майорова А.В., Воронцова К.А., Печищева Н.В., Ивлева А.С., Пупышев А.А., Шуняев К.Ю.* Разработка методики определения оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2013. Т. 79, № 12. С. 9–15.
15. *Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Бунаков А.В.* Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования // *Аналитика и контроль.* 2014. Т. 18, № 2. С. 136–149.
16. *Евдокимова О.В., Майорова А.В., Печищева Н.В., Карачевцев Ф.Н., Шуняев К.Ю.* Теоретический выбор внутреннего стандарта при ИСП-АЭС определении легирующих компонентов жаропрочных никелевых сплавов // *Научный электронный журнал «Новости материаловедения. Наука и техника».* 2014. № 2. [Электронный ресурс]: <http://materialsnews.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/69.pdf> (дата обращения 22.06.2016 г.).
17. *Топалов А.И., Шаевич А.Б., Шубина С.Б.* Спектральный анализ ферросплавов. Свердловск: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. Свердловское отделение. 1962. 288 с.
18. *Пупышев А.А., Музгин В.Н.* Некоторые аналитические особенности высокочастотного факельного разряда при анализе растворов // *Ж. аналит. химии.* 1973. Т. 28, № 5. С. 890-896.
19. *Музгин В.Н., Пупышев А.А., Антонов А.В.* Спектральный метод определения главных компонентов в сплавах на основе кобальта // *Ж. аналит. химии.* 1971. Т. 26, № 8. С. 1589-1592.

20. *Danzer K., Venth K.* Multisignal calibration in spark- and ICP-OES // *Fresenius J. Anal Chem.* 1994. V. 350. P. 339-343.
21. *Sadler D.A., Littlejohn D.* Use of Multiple Emission Lines and Principal Component Regression for Quantitative Analysis in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Charge Coupled Device Detection // *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. V. 11. P. 1105-1112.
22. *Danzer K., Wagner M.* Multisignal calibration in optical emission spectroscopy // *Fresenius J. Anal Chem.* 1993. V.346. P. 520-524.
23. *Reinsberg K.G, Schumacher C., Nielsch K., Broekaert J.A.C.* Precision improvements by the use of principal component regression and pooled regression applied to main component determinations with ICP-OES for thermoelectric films // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. P. 2477-2482.
24. *Schierle C., Otto M.* Qualitative and Semi-Quantitative Analysis in ICP-AES Using Multivariate Calibration // *Mikrochim. Acta.* 1994. V. 113. P. 357-372.
25. *Ortner H.M.* Selectivity and error estimates in multivariate calibration: application to sequential ICP-OES // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1991. V. 46, № 8. P. 1175-1196.
26. *Bauer G., Wegschneider W.* Selectivity and limits of detection in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using multivariate calibration // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47, № 1. P. 179-188.
27. *Ivaldi J.C., Tracy D., Barnard T.W., Slavin W.* Multivariate methods for interpretation of emission spectra from the inductively coupled plasma // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. V. 47, № 12. P. 1361-1371.
28. *Ivaldi J.C., Barnard T.W.* Advantages of coupling multivariate data reduction techniques with simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectra // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. V. 48, № 10. P. 1265-1273.
29. *Kucharkowski R., Jankova D., Herrmann E., John A.* Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements Applications for the analysis of permalloy // *Fresenius J. Anal Chem.* 1998. V. 361. P. 532-539.
30. *Kucharkowski R., Vogt C.* Simultaneous ICP atomic emission spectrometry for accurate stoichiometric determination: application to a YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C superconducting material system // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 263-269.
31. *Pan F., Tyson J.F.* Real and composite emission lines as internal standards in the determination of As, Se and Sb by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. V. 22. P. 377-385.
32. *Danzaki Y., Wagatsuma K.* Hydrogen H<sub>β</sub> line as an internal standard in inductively coupled plasma optical emission spectroscopy // *Bunseki Kagaku.* 2004. V. 53, № 7. P. 743-748.
33. *Salit M.L, Turk G.C.* A Drift Correction Procedure // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 3184-3190.
34. *Marcos A., Foulkes M., Hill S.J.* Application of a multi-way method to study long-term stability in ICP-AES // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 105-114.
35. *Marcos A., Hill S.J.* A drift correction procedure for ICP-AES systems // *Analyst.* 2000. V. 125. P. 1015-1020.
36. *Al-Ammar A.S., Barnes R.M.* Correction for Drift in ICP-OES Measurements by Internal Standardization Using Spectral Lines of the Same Analyte as Internal Reference // *Atomic Spectroscopy.* 1998. V. 19, № 1. P. 18-22.
37. *Змитрович А.Г., Пуньшев А.А.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов. Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2009. 269 с.
38. *Змитрович А.Г., Пуньшев А.А.* Разработка методики атомно-эмиссионного спектрального определения меди в молибденовом концентрате способом вдувания порошков в дуговой разряд // *Аналитика и контроль.* 2010. Т. 14, № 4. С. 214-219.



39. *Змитрович А.Г., Пупышев А.А.* Разработка методики атомно-эмиссионного определения кремния в порошках ферросилиция способом вдувания // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 4. С. 401-408.
40. *Змитрович А.Г., Пупышев А.А.* Атомно-эмиссионное спектральное определение оксидов натрия и калия в порошках микрокремнезема способом вдувания // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 1. С. 23-29.
41. *Змитрович А.Г., Пупышев А.А.* Атомно-эмиссионное спектральное определение углерода в порошках ферросиликомарганца способом вдувания низковольтный искровой разряд // Аналитика и контроль. 2012. Т.16, № 3. С. 325-333.
42. *Змитрович А.Г.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков ферросплавов. Аппаратурные и методические усовершенствования. LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. 202 p.

## СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

E-mail: shev@igc.irk.ru

Стандартная схема процесса химического анализа начинается с преобразования задачи, поставленной потребителем (геологом, технологом, экологом и др.), в аналитическую задачу (рис. 1).

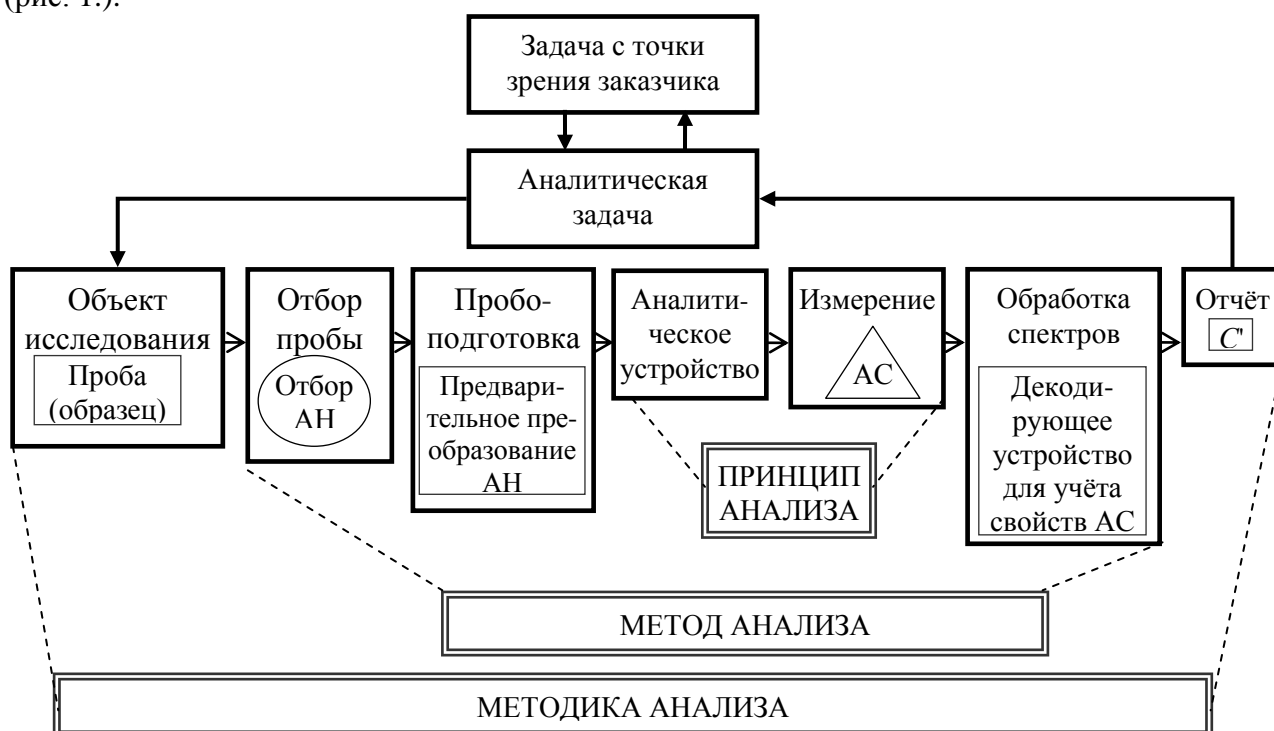


Рис. 1. Схема преобразования сигнала и передачи информации в аналитическом процессе [1, 2]

Точная формулировка аналитической задачи – необходимое условие, позволяющее подобрать наиболее подходящий метод, прибор и методику, а также дающее уверенность, что результаты анализа будут применены с пользой для дела. Совокупность методов элементного анализа, для которых принцип анализа – это преобразование анализируемых образцов в состояние отдельных свободных атомов, концентрации которых затем рассчитывают по измеренным аналитическим сигналам (АС) в спектрах эмиссии или абсорбции, относят к атомной спектроскопии.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) широко применяется для характеристики химического состава разнообразных природных и техногенных образцов в металлургии, материаловедении, геологии, экологии, медицине, археологии, криминалистике и др. Метод живёт и развивается более 150 лет благодаря возможности одновременного определения в пробе присутствия и количества макро- и микроэлементов. Любая методика АЭС использует два основных постулата (принципа):

- каждый атом элемента имеет своё индивидуальное характеристическое распределение энергии излучения по длинам волн, и спектр вещества является

суперпозицией характеристических спектров составляющих его атомов и излучения источника возбуждения атомов и ионов;

- интенсивность линий каждого элемента увеличивается пропорционально содержанию этого элемента в пробе.

Процесс анализа включает: введение вещества пробы в аналитическое устройство (АУ); его нагрев, плавление и испарение; получение атомного пара (диссоциацию молекул); возбуждение атомов и ионов пробы, разложение получаемого излучения в спектр, регистрацию спектра, идентификацию спектральных линий для установления элементного состава пробы, измерение интенсивности аналитических линий и определение количества элемента с помощью градуировочных зависимостей.

В зависимости от конструктивных особенностей в АУ используется непрерывное или импульсное введение вещества в плазму, одно- или многоканальная, интегральная или сцинтилляционная регистрация спектра, в том числе в режиме реального времени.

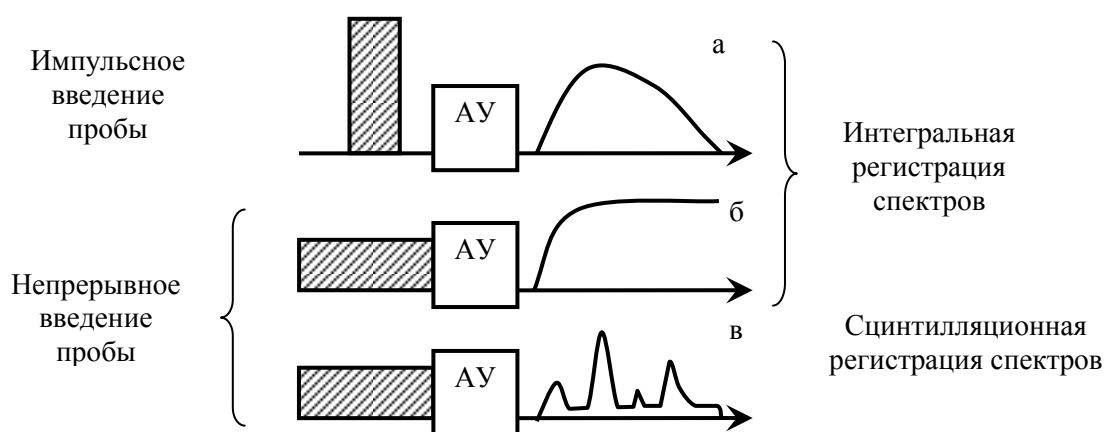


Рис. 2. Схематичное представление входного (слева) и выходного (справа) сигнала при: импульсном (а) и непрерывном (б, в) введении пробы в аналитическое устройство; интегральном (а, б) и сцинтилляционном (в) способе регистрации

Качество и количество извлекаемой из спектра информации (измеряемых аналитических сигналов) определяются характеристиками оптической системы и детектора: светосила, спектральный и динамический диапазоны, количество каналов связи, минимальное время накопления (базовая экспозиция) и считывания аналитического сигнала, спектральное и временное разрешение, отношение сигнал-шум и т.д. Форма и свойства АС зависят от способа введения и регистрации вещества в АУ (рис. 2). В АЭС при регистрации излучения многоканальными твёрдотельными детекторами на каждой длине волны проводится также развёртка сигнала во времени. В оцифрованном спектре АС состоит из суммы или среднего частей сигнала, полученных при определённой базовой экспозиции в заданном интервале времени регистрации спектра. Таким образом, регистрация АС может быть как интегральной (суммирование и/или усреднение АС в непрерывном интервале времени), так и сцинтилляционной (суммирование отдельных кратковременных дискретных импульсов АС).

Примером импульсного воздействия на АУ является полное испарение вещества из канала электрода, когда выходной сигнал – кривая испарения-возбуждения, впрыск раствора в ИСП или испарение и атомизация конечного объёма вещества при лазерном пробоотборе (ЛА-ИСП) и анализе (рис. 2 а). При непрерывном введении вещества в АУ (например, просыпание порошков через горизонтальную дугу или вдувание в плазматрон, равномерная подача растворов в ИСП) в течение какого-то времени наблюдается АС, изменяющийся скачком от 0 до постоянной величины (рис. 2. б). При непрерывном входном сигнале

возможна одновременная запись интегрального и скнтилляционного аналитических сигналов (рис. 2. б, в).

Деление АС (рис. 3) по длинам волн и/или во времени позволяет использовать для анализа только наиболее информативные части, что обеспечивает увеличение разрешающей способности АУ и отношения сигнал-шум, улучшение точности результатов.

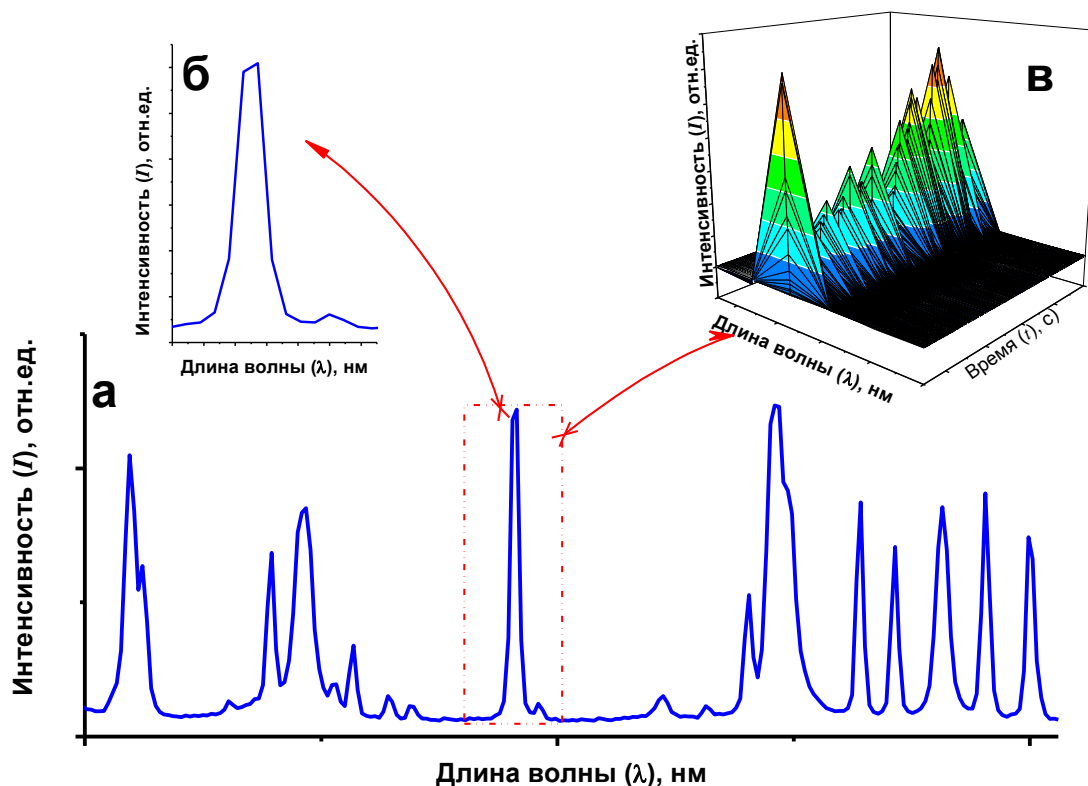


Рис. 3. Размерность спектральной информации из аналитического сигнала: двухмерная спектральная информация (а); одномерная (б) и многомерная (а, в)

Любое программное обеспечение (ПО), поставляемое совместно с современными спектрометрами, обрабатывает эмиссионные спектры, выделяя некоторые аналитические линии и преобразуя их в одномерную информацию. Типичной одномерной аналитической информацией является наблюдаемая функция измеряемого АС при изменении длины волны, частоты, отношения масса/заряд и др. Одномерная аналитическая информация соответствует анализу одного заданного аналита, на одной длине волны. С другой стороны, при одновременном изменении каналов детектирования (как это происходит при работе с фотодиодными линейками МАЭС), каждый зарегистрированный эмиссионный спектр является уже многомерным наблюдением, в котором зафиксированы аналитические сигналы в виде пиков на характеристических длинах волн элементов, присутствующих в пробе, и компонентов плазмы. Таким образом, при любом варианте входного и выходного сигналов получаемый спектр отражает многопризнаковую природу процессов, происходящих в атомизаторе. Выходной сигнал может быть зарегистрирован как одномерная и/или многомерная величина. Многомерность может проявляться через число одновременно определяемых элементов и/или количество частей каждого АС. Дополнительно, размерность аналитического сигнала может быть увеличена при использовании токо-временной развёртки (при импульсном введении вещества в плазму) и скнтилляционной регистрации (при непрерывном введении вещества в плазму).

Понятие размерности в аналитической химии распространяется как на дискретные, так и непрерывные величины, такие как: число и содержание аналитов; позиция АС (т.е. энергия сигнала или характеристика времени) и интенсивность аналитического сигнала; число переменных (собственные и скрытые), учитываемые в декодировании АС. В свою очередь

размерность аналитического сигнала влияет на тип управления данными и определяет способ декодирования АС (одномерное, двухмерное или  $n$ -мерное).

В настоящее время разработаны разнообразные способы (математические модели) обработки многомерной аналитической информации, широко применяемые в таких аналитических методах как ядерный и электронный магнитный резонанс, ИК-, хромато-масс-спектрометрия и др. АЭС отстаёт от этих методов в развитии интеллектуальных систем обработки спектральной информации, несмотря на простоту получения огромных массивов многомерных данных при использовании современных компьютеризированных измерительных и регистрирующих систем.

Для **улучшения качества результатов** многоэлементной АЭС (прежде всего в вариантах прямого анализа сложных объектов), повышения эффективности использования современного аналитического оборудования необходимо, чтобы программное обеспечение предусматривало возможность применения, как традиционных способов обработки эмиссионных спектров, так и специальных приёмов многомерной обработки больших массивов измеренных спектральных данных. Вне зависимости от инструментальных характеристик спектрального оборудования и программного обеспечения, обработка многомерной спектральной информации должна включать **три технологических этапа**: предобработка измеренных спектральных данных, градуирование (обучение), оценка качества градуирования (тестирование). Выбор наилучших математических моделей обработки данных на каждом этапе технологии основывается на требованиях конкретной аналитической задачи и возможностях способа учёта взаимодействия объекта исследования и аналитического устройства, отвечающие за матричные и спектральные помехи. Критерием сравнения и выбора наилучшего способа обработки спектров из множества возможных является информативность методики или результатов анализа (включая требования пользователя к точности результатов и ценовые характеристики).

В докладе рассмотрено влияние предобработки измеренных спектральных данных на последующие этапы (обучение и тестирование). Также показана необходимость создания программного обеспечения многомерной обработки дуговых атомно-эмиссионных спектров: выделение класса моделей обработки информации, теоретически пригодных для работы с атомно-эмиссионными спектрами; определение технологии работы этих моделей и создание интегрированного программного продукта; разработки технологий для выполнения конкретных методик АЭА при использовании интегрированного ПО.

### **Литература**

1. *Райхбаум Я.Д.* Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.
2. *Отто М.* Современные методы аналитической химии / 3-е издание. Москва: Техносфера, 2008. 544 с.
3. *Остроумов Г.В., Кашина Т.А., Белова Т.Я., Любимова Л.Н., Соколовский Ю.А., Судаков А.Р.* Оценка экономической эффективности аналитических методов // Заводская лаборатория, 1988. Т. 54, № 4. С. 1-6.
4. *Шабанова Е.В.* Развитие способов многомерной обработки спектральной информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе природных и техногенных образцов / дис. уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Иркутск, 2013. 180 с.

# ОТ КОНЦЕПЦИИ УОЛША К ПРЯМОМУ МНОГОЭЛЕМЕНТНОМУ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМУ АНАЛИЗУ

Д. А. Кацков

Технологический университет, Претория, ЮАР  
E-mail: dkatskov@gmail.com

## *Аннотация*

Краткий обзор эволюции аналитической атомно-абсорбционной спектроскопии от начала становления до наших дней.

Концепция атомно-абсорбционного (АА) анализа с источником линейчатого спектра, предложенная Уолшем в 1955 г., инициировала в последующие десятилетия мощный взрыв научной и изобретательской деятельности в области оптической спектроскопии и, как следствие, появление индустрии производства АА спектрометров, источников излучения, стандартных растворов и прочих аналитических аксессуаров.

Основу нового метода составлял принцип измерения атомного поглощения в центре линии, уширенной по сравнению с линией источника за счёт атмосферного давления и температуры атомизатора. Поскольку количество атомных линий поглощения на 2-3 порядка меньше, чем линий возбуждаемых, например, в плазме дуги или искровом разряде, вероятность межэлементных влияний оказывалась существенно сниженной по сравнению с традиционным эмиссионным анализом (ЭА). Сравнительно слабая зависимость атомной абсорбции от температуры газа в зоне поглощения света позволяла избегать химических влияний, характерных для ЭА и связанных с присутствием в пробе легкоионизируемых элементов. Введение Львовым в схему Уолша электротермического (ЭТ) атомизатора с импульсным испарением сухого остатка пробы (графитовая кювета) показало огромные перспективы метода в плане анализа чистых и сверхчистых веществ. Хотя конструкция графитовой кюветы не была реализована в коммерческом оборудовании, более простые варианты на основе быстро нагреваемой графитовой трубки (Массмана) нашли широкое применение в аналитической практике благодаря возможностям температурного программирования в целях отгонки основы или мешающих компонентов пробы. Помимо аналитических приложений, новая аппаратура создавала уникальные возможности исследования транспортных и химических процессов, сопровождающих испарение элементов, в интервале температур 1500 – 2500 °С.

Среди наиболее существенных достижений минувшего этапа развития теории ЭТ АА и технологии анализа по Уолшу можно назвать обоснование и введение в практику интегрального метода регистрации абсорбции, автоматическую коррекцию неатомного поглощения с помощью источников непрерывного спектра или, в дальнейшем, на основе Зеемановского расщепления линий в магнитном поле, применение пирографита в качестве материала для атомизаторов, использование дополнительной подложки (платформы) для размещения пробы внутри трубчатой печи и химическую модификацию анализируемого вещества непосредственно в атомизаторе. Рассмотрение механизмов модификации и атомизации в графитовых печах стало в 80-90-е годы наиболее популярной темой статей по АА спектроскопии. Среди других важных тем можно назвать разработку приёмов анализа твердых и труднорастворимых проб, исследования молекулярных спектров, сопровождающих атомизацию, и определение гидридообразующих металлов. Предпринятые Львовым попытки безэталонной калибровки аналитических данных также определили один из векторов дальнейшего развития теории АА.

Существенный вклад в теорию и технику атомизации в этот период внесли работы Холкомба и Славина (США), Стерджена и Чакрабарти (Канада), Фреха (Швеция), Вельца, Шлеммера и Диттриха (Германия), Кантора (Венгрия), Дедины (Чехия), Батлера и

Радемейера (ЮАР). В Советском Союзе проблемы и достижения обсуждались на представительных конференциях и постоянно действующих семинарах в Ленинграде, Москве, Одессе, Тбилиси, Тамбове, Северодонецке, Свердловске, Новосибирске и Иркутске, организуемых благодаря энтузиазму лидеров науки в лице Львова, Музгина, Юделевича, Райхбаума и многих других, в том числе и тех, кто сейчас активно функционирует в сфере атомной спектроскопии: Большова, Ганеева, Гринштейна, Гильмутдинова, Захарова, Кацкова, Пупышева, Садагова.

Главным недостатком полностью сложившейся к концу 20-го века методологии АА анализа была её принципиальная «одноэлементность». Информация о содержании других, помимо определяемого, элементах в пробе пропадала. Последовательное определение нескольких элементов требовало смены ламп и аналитических линий и, главное, проведения повторных опытов, зачастую связанных с длительными стадиями температурной программы, предшествующими стадии атомизации анализируемого вещества. Особенно контрастно этот последний негативный фактор проявлялся при попытках расширения номенклатуры анализируемых объектов, например, за счёт твердых или порошкообразных веществ. В конечном счёте этот недостаток, по-видимому, послужил главной причиной снижения интереса в мировой практике к АА анализу и, напротив, ускорил развитие многоэлементных методов, таких как ЭА или масс-спектрометрия (МС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП).

Следует, однако, отметить, что идея преобразования одноэлементного метода в многоэлементный, сохранив при этом достоинства первого, обсуждалась начиная с самого зарождения аналитической АА спектроскопии. Предполагалось, что, помимо сокращения времени анализа, сочетание высокой и низкой чувствительности разных спектральных линий позволит расширить диапазон прямого определения или контролировать массу микронавески с помощью сигналов от элемента, заранее введенного в пробу в качестве внутреннего стандарта. Соответственно, предпринимались попытки модернизации приборов для АА анализа. Первым по времени в этом ряду появился спектрометр с комбинированным многоэлементным источником линейчатого спектра – лампой с полым катодом (ЛПК) и полихроматором с несколькими щелями и фотоумножителями. Позже в серийных приборах фирм Perkin-Elmer и Hitachi стали применяться оптические схемы, позволяющие пропускать через атомизатор излучение четырех ЛПК. Разумеется, такие приборы существенно сокращали время рутинного анализа однотипных проб, если концентрация паров каждого элемента не вызывала ограничений сигналов атомного поглощения. Напротив, при существенном различии концентраций одновременно определяемых элементов особенно контрастно выступал другой серьезный недостаток АА спектроскопии с источником линейчатого спектра, а именно, узкий рабочий интервал измерений, в основном не превышающий двух порядков величин. Зависимость ширины и яркости линии излучения от тока и времени эксплуатации ЛПК усугубляла проблему интервала измерений. При определении элементов в большом диапазоне концентраций оказывалось необходимым проведение дополнительных опытов с разбавлением проб и образцов сравнения. Если в современных приборах такая задача для водных растворов решается за счет автоматизации процессов разбавления и дозирования, то для проб иной физической природы, затраты времени на пробоподготовку оказываются неприемлемыми. В этом случае одновременное многоэлементное определение очевидно теряет смысл.

Альтернативной по отношению к аналитической АА спектроскопии на основе концепции Уолша является методология с использованием источника непрерывного спектра. В этом случае для спектральных приборов, обычно используемых в ЭА или АА элементном анализе, сигнал, измеряемый в центре аппаратного контура линии, соответствует интегральному по контуру исходной линии поглощению. Соответственно, диапазон измерений не ограничен полным поглощением в центре исходной линии, а может быть расширен за счёт крыльев. В отличие от АА с источником линейчатого спектра, чувствительность определения и пределы обнаружения зависят от аппаратного контура

спектрального прибора. Для повышения чувствительности требуется высокое разрешение и достаточно яркий источник непрерывного спектра.

Оптическая схема с Эшелле-спектрометром и ксеноновой дуговой лампой в качестве источника излучения была реализована в 80-е годы в США Дж. Харнли. Несколько щелей с фотоумножителями располагались в фокальной плоскости прибора. Для коррекции помех применялось периодическое сканирование спектра излучения, прошедшего через поглощающий слой, с помощью качающейся щели и синхронное детектирование сигналов в каждом из каналов. Технические проблемы, связанные с размещением щелей и независимых фотоприемников ограничивали число каналов и, соответственно, число одновременно определяемых элементов. Аналогичный принцип измерений сигналов поглощения был использован в спектральном приборе построенном в те же годы в ГЕОХИ (Абрамсон, Могилевский, Славный, Субочев), где спектральные щели с миниатюрными фотоумножителями располагались на круге Роуланда, что обеспечивало пространство для большего числа каналов.

В работах Дж.Харнли с прибором высокого разрешения было экспериментально подтверждено теоретическое положение о разном характере зависимости измеряемого поглощения ( $A$ ) от концентрации атомного пара ( $N$ ) для малых ( $A \propto N$ ) и больших ( $A^2 \propto N$ ) концентраций. В принципе, это позволяет определять интегральное по времени количество атомного пара прошедшего через аналитическую зону при импульсных сигналах поглощения, однако только по отдельности, для малых и больших концентраций  $N$ . Универсальный алгоритм линеаризации функции  $A = f(N)$  пока не найден.

Общее решение задачи увеличения числа каналов для многоэлементных измерений пришло с появлением фотодиодных линеек и, позже, приборов с зарядовой связью (ПЗС) в виде линеек и матриц. Современный Эшелле-спектрометр с ПЗС матрицей, состоящей из миллиона светочувствительных элементов, в принципе позволяет регистрировать поглощение или излучение во всем необходимом для многоэлементного определения диапазоне длин волн от 190 до 600 нм. Такая схема хорошо работает при сочетании Эшелле-ПЗС-спектрометра с равновесным источником излучения или поглощения (ИСП, пламя) при длительной экспозиции. Однако быстроедействие ПЗС матрицы оказывается недостаточным при работе с электротермическим атомизатором при длительности импульсов абсорбции нормально не превышающей 1 – 2 секунды.

Паллиативное решение этой проблемы было предложено Беккер-Россом с коллегами (Германия) и далее реализовано в приборах высокого разрешения ContrAA 300 и 600 с ксеноновой дуговой лампой 300 Вт. Здесь на ПЗС линейку из 512 элементов в последовательных опытах проектируются участки спектра, содержащие аналитические линии, шириной 1 нм. Нестабильность излучения, связанная с блужданием «горячей точки» по поверхности электрода компенсируется оригинальной оптической схемой подвижных зеркал. Высокое разрешение (2,7 пм) и яркий источник гарантируют пределы обнаружения близкие или лучше чем в традиционном АА анализе. Наличие единственного источника излучения упрощает процесс последовательного определения элементов. Диапазон определения ограничен линейной частью зависимости  $A = f(N)$ . Некоторое расширение диапазона возможно за счёт измерений на крыле аппаратного конура линии поглощения. В последнее время в группе Беккер-Росса предпринимались попытки использовать в качестве источника непрерывного спектра ксенонову дугу стабилизированную лазерным излучением. Помимо определения металлов по атомным спектрам приборы типа ContrAA позволяют определять галоиды и серу по молекулярным спектрам поглощения.

Метод исследования структуры молекулярных паров, образующихся при ЭТ атомизации, в спектральном диапазоне 200 – 400 нм был реализован Титтарелли с помощью ПЗС спектрометра с разрешением 120 пм и дейтериевой лампой в качестве источника непрерывного спектра. В дальнейшем усовершенствованная экспериментальная установка этого типа была построена в лаборатории автора в ЮАР и применена для многоэлементного определения в диапазоне концентраций, соответствующем соотношению  $A^2 \propto N$ . Потеря в



отношении сигнал/шум за счет сигнала при сравнительно низком спектральном разрешении отчасти компенсировалась за счет высокой светосилы прибора и стабильности источника. Алгоритм обработки данных включал опрос ПЗС детектора (3680 элементов), коррекцию широкополосных спектральных помех по поглощению на крыльях линии, линейаризацию зависимости  $A=f(N)$  и интегрирование модифицированной абсорбции. Прибор был испытан при одновременном определении 20–25 металлов в многоэлементных стандартных растворах, а также распространенных элементов и серы (по молекулярному спектру) в угольной суспензии. За редким исключением наложение контуров близких аналитических линий отсутствовало. Достигнутые пределы обнаружения при дозировании в печь 20  $\mu\text{L}$  растворов оказались близки к пределам обнаружения для ЭА с индуктивно связанной плазмой. В настоящее время соответствующий прототип коммерческого прибора, обеспечивающий рабочий диапазон определения до пяти порядков, построен в Новосибирске на базе отечественных приборов.

Таким образом, в настоящее время разработаны две модификации АА спектрометров с источником сплошного спектра и электротермической атомизацией: с высоким разрешением для последовательного определения следов элементов, и относительно низкого разрешения для обзора состава пробы и определения более высоких содержаний. Вопрос о необходимости универсального АА прибора для одновременного многоэлементного определения пока остается открытым.

# АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКРОВОГО, ЛАЗЕРНОГО И ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО СПОСОБОВ ВВОДА ПРОБ В ПЛАЗМУ

А. И. Сапрыкин

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3  
E-mail: saprykin@che.nsk.su

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) и масс-спектрометрия (МС) являются наиболее информативными методами количественного химического анализа (КХА) объектов различной природы. До середины прошлого века в АЭС и МС использовались различные варианты дуговых и искровых источников возбуждения и ионизации проб. Эти источники, достоинствами которых является универсальность (т.е. возможность выполнения анализа веществ в различном агрегатном состоянии), многоэлементность (одновременное определение до 50 элементов методом АЭС и до 70 методом МС) и низкие абсолютные пределы обнаружения до  $n \cdot 10^{-9}$  г (АЭС) и до  $n \cdot 10^{-12}$  г (МС) делали эти методы основными для характеристики состава веществ и функциональных материалов.

В настоящее время наиболее распространённым источником для АЭС и МС анализа стала индуктивно связанная аргоновая плазма (ИСП). Высокая температура (6000 – 8000 К) и, соответственно, эффективность возбуждения и ионизации большинства элементов, широкий линейный динамический диапазон (6 – 10 порядков), низкие абсолютные до  $n \cdot 10^{-11}$  г (АЭС-ИСП) и  $n \cdot 10^{-14}$  г (МС-ИСП) пределы обнаружения, высокая стабильность плазмы, обеспечивающая сходимость результатов анализа ( $s_r = 0,05 - 0,01$ ), и простота градуировки (с использованием стандартных растворов) сделали методы с ИСП доминирующими среди методов многоэлементного КХА.

Главным недостатком методов с ИСП является необходимость перевода твердых образцов в растворы и высокая степень разбавления (~100 раз для АЭС-ИСП и ~1000 раз и для МС-ИСП) проб. Это существенно ограничивает возможности метода, особенно применительно к анализу высокочистых веществ, функциональных материалов и геологических образцов. В докладе будут рассмотрены аналитические возможности и перспективы альтернативных способов введения проб в ИСП: искровая и лазерная абляция и электротермическое испарение, которые позволяют реализовать прямой анализ твердых образцов, исключая стадию химического растворения, что значительно упрощает подготовку проб, снижает вероятность внесения загрязнений из реактивов, а в сочетании с предварительным химическим концентрированием, обеспечивает значительное снижение пределов обнаружения элементов-примесей.

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ И ГЕОАНАЛИЗ

**И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова**

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

E-mail: vasira@igc.irk.ru

Геоанализ – комплекс различных аналитических методов, задачей которого является получение аналитической информации об элементном, минеральном (формы, соединения, минеральные фазы) и изотопном составе объектов окружающей среды. К окружающей среде относится вся природная среда (возникшая на Земле вне зависимости от человека) и техногенная среда (т.е. среда созданная человеком) [1, 2]. Объектами геоанализа являются полезные ископаемые (рудное и нерудное минеральное сырьё), горные породы, рыхлые и донные отложения, почвы, поверхностные и глубинные воды, воздух, биологические материалы растительного и животного происхождения и т.д. Современные геоэкологические исследования [3 и др.] и бурно развивающаяся в мире медицинская геология [4] придерживаются этой классификации, изучая перенос элементов и вещества между сопряженными средами, в трофических и пищевых цепях, включая животных и человека.

Специфические особенности и требования геоанализа обусловлены необходимостью определять макро- и микроэлементы и компоненты как в уникальных образцах (метеориты, лунный грунт), так и в тысячах рядовых проб за короткий срок (геологоразведочные работы, экологический мониторинг, технологические задачи – скрининговые исследования). Для анализа используют широкий круг методов и методик, результаты которых должны быть согласованы между собой. Достоверные, сопоставимые результаты разных аналитических методов для надёжной классификации объектов, расчёта значений геохимических и гигиенических "констант" (ларкковые содержания элементов, составы минералов, предельно и относительно допустимые концентрации элементов в почвах, воде и т.д.), а также описания направления процессов, протекающих в природных и техногенных средах.

В настоящее время одним из средств обеспечения единства измерений являются стандартные образцы (СО) состава и свойств [5]. С этой целью используют существующие и создают согласно утверждённым процедурам новые, в первую очередь, многоэлементные (матричные) СО различных природных и техногенных сред (в разных агрегатных состояниях) с аттестованным элементным, изотопным и фазовым составом. Информацию о типах и составах стандартных образцов геологических материалов и объектов окружающей среды производители СО размещают на своих сайтах и в международных электронных базах (каталогах).

В докладе обсуждается возникновение проблемы СО в геоанализе; появление и становление Международной ассоциации геоаналитиков [6]. Рассмотрены требования аналитических методов к СО геологических материалов и объектов окружающей среды в задачах градуирования, определения больших и малых (вблизи пределов обнаружения) содержаний; обеспечения прослеживаемости и согласованности СО; особенности применения СО для валидации аналитических методик и профессионального тестирования. Оценивается обеспеченность геоанализа в РФ стандартными образцами элементного и минерального состава; показаны необходимость переаттестации существующих СО и направления создания новых, в том числе, многопараметрических стандартных образцов.

### **Литература**

1. ГОСТ Р ИСО 14050-2009. Менеджмент окружающей среды. Словарь. М.: Изд-во Стандартиформ, 2011. 40 с.
2. Об охране окружающей среды: федер. закон Рос. Федерации 10 января 2002 г. № 7-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 20 декабря 2001 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 26 декабря 2001 г.
3. *Maurice P.A.* Environmental surfaces and interfaces from the nanoscale to the global scale. Wiley, 2009. – Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу / П. Морис; пер. с англ. под ред. В.И. Свитова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 540 с.
4. *Buck B.J., Londono S.C., McLaurin B.T., Metcalf R., Mouri H., Selinus O., Shelembe R.* The emerging field of medical geology in brief: some examples // *Environ Earth Sci.* 2016. 75:449. DOI 10.1007/s12665-016-5362-6.
5. Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собр. Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г.
6. International Association of Geoanalysts. URL: [www.geoanalyst.org](http://www.geoanalyst.org).

# НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТРЕХФАЗНОЙ ДУГИ И АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

Н. П. Баландина, М. Л. Захарова

Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского (ФГБУ «ВСЕГЕИ»), Санкт-Петербург

Среди методов исследования горных пород до сих пор большое место занимает приближённо-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА). Применимость этого вида анализа определяется требованиями заказчика-геолога к точности определения компонентов в горных породах. Эти требования регламентируются нормативно-техническими документами на определённые виды геологоразведочных работ. Так, при региональных геохимических исследованиях метрологические характеристики аналитических определений должны быть достаточными для выявления главнейших геохимических особенностей геохимического поля исследуемого региона и для статистически значимой количественной оценки важнейших геохимических характеристик геологических объектов. При этом не менее важным является высокая производительность, экономичность аналитического метода и его информативность, то есть возможность одновременного определения содержаний многих химических элементов [1].

Долгое время ПКЭСА был самым востребованным методом анализа горных пород, особенно после широкого внедрения в начале 70-х годов метода просыпки-вдувания порошковых проб в дуговой разряд. В те годы это направление бурно развивалось, были разработаны разнообразные модели приборов.

В практике спектральной лаборатории ВСЕГЕИ развивались два метода спектрального анализа горных пород:

- классический – испарение порошковой пробы из кратера угольного электрода в дуговом разряде переменного тока;
- введение порошковой пробы в дуговой разряд способом просыпки-вдувания.

Сравнивая эти два способа введения вещества в дуговой разряд, нужно отметить противостояние двух основных факторов: количество материала пробы, поступающего в разряд, и полнота испарения химических элементов. Из канала угольного электрода практически полностью испаряется относительно небольшая навеска вещества – около 40 мг. Регистрация фракционного испарения обеспечивает одинаково благоприятные условия для анализа как легколетучих элементов (свинец, олово, цинк и др.), так и труднолетучих (цирконий, ниобий, титан, бериллий и др.).

Способом просыпки-вдувания осуществляется равномерная подача порошка (обычно 150-400 мг) в дуговой разряд. В течение всей экспозиции обеспечивается стабильная температура, и, как результат, стабильная плотность плазмы, что приводит к хорошо воспроизводимой интенсивности аналитических линий, а значит, и к воспроизводимости результатов анализа. Характерной особенностью этого метода является значительная зависимость от летучести элементов: чем выше летучесть химического элемента, тем полнее он испаряется. Поэтому многие легколетучие элементы чаще всего имеют более низкий предел определения, чем при способе испарения из канала угольного электрода, который более благоприятен для анализа труднолетучих элементов. По сравнению с испарением из канала электрода способ просыпки-вдувания более чувствителен к изменению состава проб и степени дисперсности материала, в основном от размера частиц, содержащих анализируемый элемент. Это – основные факторы, влияющие на скорость испарения, а, следовательно, на величину систематической погрешности при определении содержания тугоплавких химических элементов. Компенсация влияния валового состава горных пород осуществлялась только в аппарате УСА-6 (идея и конструкция В.Г. Теплякова), в котором в

течение одной экспозиции в плазму дуги попеременно подавались анализируемая проба и образец сравнения [2].

В спектральной лаборатории ВСЕГЕИ с 1975 г. такая установка интенсивно использовалась для приближённо-количественного спектрального анализа горных пород. Экспонирование спектров осуществлялось на спектрографе СТЭ-1. При внедрении аппарата УСА-6 в производственную практику лаборатории в качестве образцов сравнения применялись три аттестованные пробы, близкие по валовому составу к основным группам горных пород: гранодиорит, базальт и известняк. Так обеспечивалась относительная идентичность по валовому и минералогическому составу анализируемых проб и пробы сравнения. Когда заказчики, сдавая партию проб в лабораторию, некорректно группировали пробы по валовому составу, приходилось по спектрам на фотопластинке группировать пробы заново и затем повторно экспонировать с подходящей пробой сравнения. Таким образом, удавалось частично компенсировать чувствительность метода к влиянию различий в матрице. Сравнение почернения аналитических линий в исследуемой пробе и в пробе сравнения сочеталось со способом интерпретации по появлению-усилению линий, но он был приемлем только для элементов с многолинейчатым спектром. Однако визуальная интерполяция при расшифровке спектрограмм снижала объективность оценки содержания элементов в пробе. Интерпретация по степени почернения аналитических линий и учёт ряда факторов, характеризующих качество спектра, в большой степени зависела от опыта работы и квалификации аналитика.

Аппарат УСА-6 обеспечивал хорошую воспроизводимость, но правильность анализа в значительной степени зависела от идентичности валового и минералогического состава анализируемых проб с пробами сравнения и эталонами. В результате этот анализ характеризовался категориями 5 [3].

Когда в нашей лаборатории встал вопрос о замене изношенной, требующей частого ремонта установки, было принято решение о внедрении трёхфазной просыпки, а далее – замене визуальной интерполяции спектрограмм на фотопластинке на объективное измерение интенсивностей аналитических линий, как один из существенных путей улучшения метрологических характеристик анализа [2].

Комплекс трёхфазной просыпки изготовлен в Бронницкой геолого-геохимической экспедиции. В лаборатории ВСЕГЕИ он укомплектован спектрографом СТЭ-1.

К настоящему времени физико-химические процессы и аналитические возможности этого метода хорошо изучены и достаточно полно изложены в литературе [4]. Отличительной особенностью этой установки является то, что в ней три угольных электрода расположены в горизонтальной плоскости под углом  $120^\circ$ . По сравнению с аппаратом УСА-6 (25 А, 220 В, 50 Гц) трёхфазная дуга (30 А, 380 В, 50 Гц) обладает более высокой стабильностью горения [4]. Введение порошка в зону разряда дуги осуществляется дозатором, за основу которого взят шнековый механизм. Капсула с порошковой пробой (навеска 430 мг) закрепляется в корпусе механизма, а шнековый винт равномерно в течение 26 с экспозиции высверливает материал пробы в камеру, где порошок распыляется искровым разрядом и далее слабым воздушным дутьём втягивается в дуговой промежуток. Так как в трёхфазной дуге отсутствуют паузы между разрядами, в межэлектродном промежутке образуется устойчивый обращённый вниз газовый факел. Распределение температуры вдоль оси факела дуги хорошо описано в работах А.А. Гусельникова и в его диссертации [4]. Непрерывность горения дуги способствует продолжительному пребыванию частиц порошка в высокотемпературной плазме. Благодаря этому наблюдается увеличение интенсивности линий труднолетучих элементов, таких как цирконий, барий, иттрий и др.

Очень эффективным и перспективным для развития метода оказалась комплектация установки анализатором МАЭС для спектрографа СТЭ-1[7]. Этот комплекс функционирует в лаборатории уже 2 года. За это время получена статистическая информация о возможностях ПКЭСА в новой модификации. В табл. 1 приведены диапазоны определяемых содержаний

для обоих типов просыпки: трёхфазной с анализатором МАЭС и УСА-6 с фотографической регистрацией спектров.

Табл. 1. Химические элементы и диапазоны определяемых содержаний

№ п/п	Элемент	Интервал содержаний, % мас		№ п/п	Элемент	Интервал содержаний, % мас	
		3-фазная просыпка	УСА-6			3-фазная просыпка	УСА-6
1	P2O5,%	0,02-20	0,08-1	17	Li, %	0,001-0,3	0,001-0,3
2	MnO,%	0,0001-10	0,001-3	18	Mo, %	0,00005-1	0,0001-0,03
3	TiO2,%	0,0001-10	0,001-3	19	Nb, %	0,0005-0,1	0,0008-0,03
4	As, %	0,0002-8	0,002-1	20	Ni, %	0,00005-3	0,0001-0,3
5	Ag, %	0,000001-0,1	0,000002-0,01	21	Pb, %	0,0001-8	0,0001-1
6	Bi, %	0,0001-0,03	0,0001-0,03	22	Sr, %	0,005-10	0,01-1
7	Ba, %	0,005-10	0,005-3	23	Sn, %	0,00005-0,3	0,0001-0,3
8	Be, %	0,00005-0,03	0,001-0,03	24	Sc, %	0,0002-0,01	0,001-0,01
9	Co, %	0,00005-0,2	0,0001-0,1	25	Sb, %	0,001-8	0,003-1
10	Cr, %	0,0001-3	0,0001-1	26	B, %	0,0005-1	0,001-0,1
11	Cu, %	0,00005-8	0,0001-1	27	V, %	0,0001-1	0,0001-0,3
12	Cd, %	0,00005-0,1	0,0003-0,1	28	W, %	0,00005-0,1	0,0003-0,1
13	Ce, %	0,005-0,1	0,01-0,1	29	Zr, %	0,002-0,3	0,006-0,3
14	Ga, %	0,0001-0,03	0,0001-0,01	30	Zn, %	0,001-8	0,001-3
15	Ge, %	0,00005-0,01	0,0001-0,01	31	Y, %	0,0001-0,1	0,001-0,03
16	La, %	0,001-0,1	0,003-0,1	32	Yb, %	0,0001-0,01	0,0003-0,03

Для всех химических элементов отмечается значительное расширение диапазона определяемых содержаний.

Для измерения интенсивностей используются аналитические линии, традиционно применяемые в спектральном анализе горных пород [5]. Используется более 100 линий.

На рис.1 приведены градуировочные графики для химических элементов, обладающих разной летучестью. Следует отметить, что графики линейны в широком диапазоне содержаний вплоть до нижнего предела определений. Для градуирования использовались государственные стандартные образцы (ГСО) разнообразного состава, их описание приведено в табл. 2 [6]. Результаты шифрованного контроля, сопровождающего каждую партию проб, показали значительное снижение систематической погрешности, возникающей из-за матрицы анализируемых образцов.

Современная высокостабильная система регистрации анализатора МАЭС позволила работать в режиме постоянного графика. Программа «Атом 3.3» очень удобна для управления всем процессом анализа от экспонирования спектров до получения результатов [8]. Благодаря широким возможностям, программой обрабатывается огромный объём спектральной информации. При выполнении анализа производится учёт наложений на аналитические линии, выбор оптимального положения точек для измерения уровня фона в пробах горных пород разного состава. Для исключения вероятности ошибки или промаха расчёт содержаний каждого элемента выполняется по нескольким аналитическим линиям.

В результате применения очень широких возможностей по обработке спектров для ПКЭСА этот высокопроизводительный массовый анализ классифицирован по IV категории [3].

Благодаря внедрению анализаторов МАЭС в практику нашей лаборатории изменился стиль работы, а действия аналитиков превратились в творческий процесс.

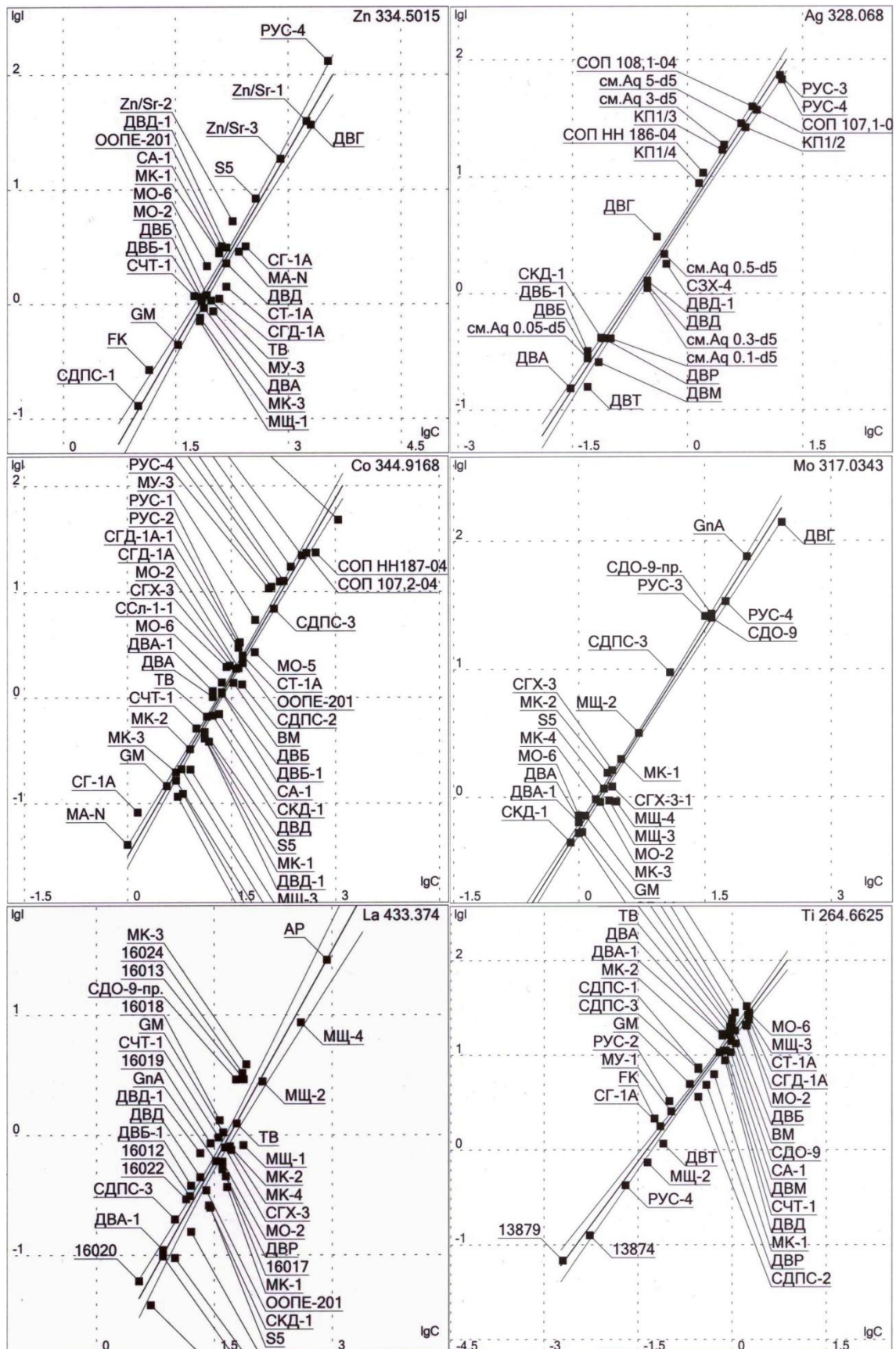


Рис. 1. Градуировочные графики для цинка, серебра, кобальта, молибдена, лантана и титана



Табл. 2. Перечень стандартных образцов

№ п/п	Наименование СО	Индекс	Номер по Госреестру
1	Святоносит	ССв-1	6104-91
2	Кварцевый диорит	СКД-1	6103-91
3	Ил вулканический	ООПЕ201	5369-9
4	Глина терригенная	ООПЕ101	5368-90
5	Ил карб. (ООКО 303)	СГХ-1	3131-85
6	Ил терриг.(ООКО 301)	СГХ-3	3132-85
7	Алюмосил.	СГХМ-2	3484-86
8	Сланец мет.	ССЛ	3191-85
9	Алеврит ГПОС 101	СА-1	СТ СЭВ 811-80
10	Глин.сланец	ТВ	СТ СЭВ 2301-80
11	Трахиориолит	ДВТ	4323-88
12	Риодацит	ДВР	4321-88
13	Меймечит	ДВМ	4317-88
14	Дацит	ДВД	4320-88
15	Гранит	ДВГ	4322-88
16	Базальт	ДВБ	4318-88
17	Гиалоандезит	ДВА	4319-88
18	Трапп	СТ-1А	519-841
19	Гранит	СГ-1А	520-841
20	Габбро	СГД-1А	521-841
21	Базальт	ВМ	СТ СЭВ 2300-60
22	Горнблендит	МУ-3	2113-81
23	Перидотит	МУ-1	2111-81
24	Миаскит	МЩ-1	2121-81
25	Уртит	МЩ-3	2123-81
26	Гранит (ГДР)	ГМ	СТ СЭВ 2299-80
27	Песок полевошпатовый (ГДР)	ФК	СТ СЭВ 3533-82
28	Чернозём типичный	СЧТ-1,2,3	2507-83,2508-83, 2509-83
29	Дерново-подзолистая почва	СДПС-1,2,3	2498-83,2499-83, 2500-83
30	Гранодиорит	МК-2	2126-81
31	Хвосты гравитации	СЗХ-4	2741-83
32	Медно-цинковые сульфидные руды	РУС-1,2,3,4	СТ СЭВ 2028-79, СТ СЭВ 2021-79, 793-76, 794-76
33	Хвосты отвальные, концентраты никелевые	СОП НН 107.1-04, СОП НН 108.1-04, СОП НН 186-04, СОП НН 187-04	

## Литература

1. Юфа Б.Я. Метрологическое обеспечение качества аналитических работ при региональных геохимических исследованиях // Методические рекомендации. Л. ВСЕГЕИ. 1979.
2. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях // Методические рекомендации. Сост. Гершман Д.М., Губанов В.А. Л., ВСЕГЕИ Мингео СССР, 1981.
3. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов.
4. Гусельников А.А. Особенности спектрального анализа руд, минералов и горных пород методом вдувания порошков в плазму дуги трёхфазного тока // Диссертация. Москва. ВИМС. 1970.
5. Арнаут Н.В., Глухова Н.М., Яковлева Н.А. Приближённый количественный спектральный анализ природных объектов // Наука. Новосибирск. 1987.
6. Арнаут Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ // Методические рекомендации. АН СССР Сибирское отделение. Новосибирск. 1990.
7. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.
8. Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Руководство пользователя ПО "Атом 3.3" Новосибирск. 2012.

# **ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ**

**Н. Г. Пелевина, Т. Н. Жарликова, А. А. Вода**

Филиал РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск

До 2014 года в испытательном Центре филиала определение редких и рассеянных элементов (галлия, германия, индия, мышьяка, олова, сурьмы, таллия, висмута, тантала, ниобия, циркония, бериллия, вольфрама, молибдена, ванадия и др.) проводилось атомно-эмиссионным спектрографическим методом с помощью дифракционного спектрографа ДФС-8-3.

При сравнительно простой пробоподготовке – смешивание пробы с буферной смесью и помещение её в кратер графитового электрода, значительное время требовалось на обработку спектров. Процесс обработки одной фотопластинки, с помощью которой регистрировались спектры 20 – 30 проб, занимал не менее 16 часов (двух рабочих дней). Результаты анализа выдавали на четвертый день после начала пробоподготовки.

В 2014 году спектрограф ДФС-8-3 был модернизирован анализатором МАЭС для фотоэлектрической регистрации спектра. После модернизации ДФС-8-3 все спектрографические методики, используемые в работе спектральной лаборатории, были валидированы применительно к фотоэлектрической регистрации спектров, а также разработаны новые методики атомно-эмиссионного определения хрома в рудах различного состава и продуктах их переработки и одновременного экспрессного определения серебра, меди, свинца и цинка в рудах и продуктах обогащения.

Несмотря на то, что оптико-механическая система спектрографа ДФС-8-3 (1987 года выпуска) не позволила значительно улучшить такую характеристику, как предел определения элементов, но появилась возможность значительно расширить верхний диапазон определяемых концентраций, что немаловажно при анализе концентратов. Условия анализа всех спектрографических методик были опробованы применительно к анализатору МАЭС, оптимизированы, проверены с помощью стандартных образцов различных категорий.

В табл. 1 приведена сравнительная характеристика спектрографических методик определения редких и рассеянных элементов и валидированных методик применительно к фотоэлектрической регистрации спектров с помощью анализатора МАЭС.

Табл. 1. Сравнительная характеристика спектрографических методик и усовершенствованных с применением анализатора МАЭС

Определяемый элемент	Диапазон концентраций, %мас		Время проведения анализа партии проб (30 шт.) одним аналитиком, другие характеристики методик	
	фотопластинка	МАЭС	фотопластинка	МАЭС
Ga	0,0001 – 0,01	0,0001 – <b>0,1</b>	3 дня	1 день
Ge	0,00022 – 0,02	0,00022 – <b>0,2</b>		
In	0,00011 – 0,01	0,00011 – <b>0,1</b>		
As	0,03 – 3,0	0,03 – 3,0		
Sn	0,0001 – 0,01	0,0001 – <b>0,1</b>		
Sb	0,0022 – 0,2	0,0022 – 0,2		
Tl	0,0002 – 0,02	0,0002 – <b>0,2</b>		
Hg	0,00025 – 0,005	<b>0,0001 – 0,01</b>	3 дня	1 день
Cu	0,005 – 5,0	0,044 – 1,05	3 дня (пробоподготовка по двум методикам, одноэлементное определение)	4 часа
Pb	0,001 – 5,0	0,026 – 0,63		
Zn	0,010 – 5,0	0,011 – 0,27		
Ag	0,0001 – 0,015 (ААС)	<b>0,00005 – 0,0012</b>		
Cr	0,004 – 0,1 (ААС)	<b>0,0027 – 0,55</b>	3 дня (сплавление в никелевых тиглях)	1 день
Ta	0,0010 – 0,90	0,0010 – <b>3,0</b>	5 дней	1,5 дня
Nb	0,0012 – 0,92	0,0012 – <b>3,0</b>		
Zr	0,0014 – 0,86	0,0014 – <b>3,0</b>		
Be	0,0025 – 1,0	0,0025 – <b>2,0</b>	3-4 дня	1 день
Ti	0,01 – 0,25	0,01 – <b>1,0</b>	3-4 дня	1 день
Mo	0,00025 – 0,1	0,00025 – <b>0,25</b>	4 дня	1-1,5 дня
Ni	0,00025 – 0,1	0,00025 – <b>0,25</b>		
Co	0,00025 – 0,1	0,00025 – <b>0,25</b>		
V	0,00025 – 0,1	0,00025 – <b>0,25</b>		
Bi	0,00063 – 0,5	0,00063 – <b>2,0</b>	5 дней	2 дня
W	0,01 – 0,25	<b>0,0096 – 0,48</b>	3-4 дня	1 день

Применение анализатора МАЭС позволило автоматизировать операцию обработки спектров и в несколько раз сократить время проведения атомно-эмиссионного анализа руд с редкометалльной минерализацией и продуктов их обогащения. Расширен диапазон определяемых концентраций без дополнительных операций пробоподготовки.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2»

А. А. Зак, Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева, В. И. Меньшиков

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

E-mail: shev@igc.irk.ru

Общепринятым методом определения щелочных элементов в геохимических образцах является пламенная фотометрия. Ранее разработанная информативная и экономически выгодная методика одновременного определения щелочных элементов (Na, K, Li и Rb) с помощью спектрометра «Колибри-2» [1, 2] не включает цезий, входящий в группу щелочных металлов. Селективность методики достигается: использованием низкотемпературного пропан-воздушного пламени – наиболее эффективного для возбуждения атомов щелочных элементов, обладающих низкими потенциалами ионизации (от 4,177 до 5,391 эВ соответственно для Rb и Li); уменьшением минерализации исходных растворов при разбавлении в 10 раз для минимизации катионных и анионных эффектов [1, 3-5].

Цель исследования заключалась в нахождении способа одновременного определения цезия, начиная с кларковых содержаний, наряду с натрием, калием, литием и рубидием из растворов геохимических образцов разнообразного состава.

Одновременно регистрируемый диапазон длин волн для спектрометра «Колибри-2» составляет 394-874 нм и включает аналитические линии цезия. В низкотемпературной плазме атомизация аналитов составляет около 100 %, а ионизация – не более 10 % [3], но при анализе разбавленных в 10 раз растворов образцов с кларковыми содержаниями цезия величины аналитических сигналов на линии Cs 852,113 нм сопоставимы с уровнем шума. Ранее было показано [1, 4], что анионный эффект не оказывает существенного влияния на величину аналитических сигналов при концентрации соляной кислоты в рабочем растворе не более 0,1-0,4 М. Для анализа геохимических образцов пробоподготовка после кислотного разложения предполагает переводение влажных солей в раствор с помощью 50 % соляной кислоты (5 мл) [6, 7]. Концентрация HCl в таких исходных минерализованных растворах составляет 4 М, поэтому перед измерением концентрацию кислоты в исходном растворе снижали разбавлением в 10 раз дистиллированной водой.

Для надёжного определения концентрации пяти щелочных металлов влажные соли переводили в раствор 5 % HCl такого же объёма, что позволило сохранить при оптимальной кислотности достаточную минерализацию анализируемого раствора и уменьшить количество аналитических операций. При анализе на спектрометре «Колибри-2» приготовленных таким способом растворов стандартных образцов горных пород, почв, донных отложений и реальных проб разнообразного состава установлено:

- в приготовленных растворах нижние границы определяемых концентраций щелочных элементов оказываются ниже или соответствуют кларкам, и составляют 2 мг/дм<sup>3</sup> для Li, Rb, Cs, 80 – для K и 300 – для Na;
- высокая минерализация растворов даёт возможность одновременно с определением массовых долей щелочных элементов дополнительно оценить содержания Ca, Sr, Mn и W;
- оценка стабильности приготовленных растворов показала возможность их хранения при температуре (6 ± 2)°С до полугода;
- благодаря одновременной регистрации спектра, изменению пробоподготовки и возможности хранения градуировочных растворов достигнуто дополнительное сокращение времени анализа.

Кроме пламенно-фотометрического определения щелочных металлов, данные растворы можно использовать при анализе атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методами. Предложенная пробоподготовка увеличивает информативность результатов аналитических исследований.

### **Литература**

1. *Шабанова Е.В., Зак А.А., Погудина Г.А., Хмелевская И.М., Меньшиков В.И.* Использование спектрометра «Колибри-2» для определения Na, K, Li, Rb в геохимических объектах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т.81, №1. Ч. II. С. 98-104.
2. *Зак А.А., Шабанова Е.В., Меньшиков В.И.* Определение содержания щелочных элементов в геохимических объектах с помощью спектрометра «Колибри-2» // Вопросы естествознания. 2015. №2. С. 40-43.
3. *Петров А.А., Пушкарева Е.А.* Корреляционный спектральный анализ веществ. Кн. 2: Анализ конденсированной фазы.– СПб: Химия, 1993.– 344 с.
4. *Полуэктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Изд-во "Химия", 1967. – 308 с.
5. *Джеффри П.* Химические методы анализа горных пород / перевод с англ. к.г.-м.н Попова Н.П., под ред к.х.н. Басаргина Н.Н.– М.: Изд-во "Мир", 1973. – 470 с.
6. *НСАМ № 61-С.* Определение лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и в минералах-силикатах пламенно-спектрофотометрическим методом. – М.: ФГУП "ВИМС", 2006. – 24 с.
7. *СТП ИГХ-009-97.* Горные породы, почвы и донные отложения. Методика выполнения измерений массовой доли калия, натрия, лития, рубидия и цезия методом фотометрии пламени. Иркутск: ИГХ СО РАН, 1997. 18 с.

## СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОБ: ОСОБЕННОСТИ ВЫБОРА ПРИБОРА И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ

Е. В. Шабанова<sup>1</sup>, И. Е. Васильева<sup>1</sup>, В. А. Лабусов<sup>2,3,4</sup>, О. А. Неклюдов<sup>2,5</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», <sup>3</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

<sup>4</sup> Новосибирский государственный технический университет

<sup>5</sup> Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

E-mail: shev@igc.irk.ru

В 1959 году в Чехословакии В. Vinek получил авторское свидетельство на способ сцинтилляционного спектрального анализа. Его публикация [1] с описанием сцинтилляционной установки, с помощью которой исследовалась загрязнённость воздуха путём подсчёта примесных частиц, появилась в 1960 году. Сцинтилляционная регистрация для анализа минеральных веществ впервые в Советском Союзе была применена Райхбаумом Я.Д., Малых В.Д. и Лужновой М.А. при определении тантала и ниобия в рудах [2]. Эта первая работа послужила началом цикла исследований, связанных с дальнейшим развитием и применением сцинтилляционного атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа. Такие работы проводились Иркутской школой спектроскопистов (Райхбаум Я.Д., Малых В.Д., Лужнова М.А., Крестьянинов А.Г., Морозов В.Н., Студенникова Т.Г., Попялковская Л.К., Лифлянд М.Р., Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Прокопчук С.И., Аполицкий В.Н., Васильева И.Е. и др.) и спектроскопистами других регионов СССР: Забайкалье (Намдаков Б.Б.), Киргизия (Сайченко А.Н. и коллеги), Узбекистан (Зданович Ю.С., Небольсин Д.Н., Сабиров Х.С.), Украина (Поповченко С.Е.) и др.

В качестве источников возбуждения атомов и ионов исследуемых образцов использовались пламя "ацетилен-воздух", дуга переменного и постоянного тока, дуговой плазматрон, двухструйный плазматрон (эмиссионный вариант), факельный волноводно-каоксиальный СВЧ-плазматрон (атомно-абсорбционный вариант). Для разложения излучения в спектр применяли спектрографы КСА-1, Е-488, ИСП-28, ДФС-8, СТЭ-1 и монохроматор СД-2, на выходе которых устанавливались фотоэлектрические приставки с различным числом каналов, а для счёта импульсов – пересчётные устройства и даже шлейфовые осциллографы. На одном канале регистрировали аналитическую линию, другой, если он имелся, – предназначался для счёта вспышек фона на участке спектра свободном от спектральных линий других элементов. Некоторые установки обладали тремя-четырьмя каналами, которые использовались для регистрации линии сравнения и линий других элементов. В таких случаях на двух каналах регистрировали линии золота 267,6 и 242,6 нм, работающие по схеме совпадений. Приборы с тремя-четырьмя каналами были признаны как перспективные для оценки состава "сложных частиц", в которых одновременно присутствуют два и более элемента. Было установлено, что анализ совпадающих золото-серебрянных сцинтилляций может дать информацию о золотосеребряном отношении в каждой отдельной частице [3]. Для оценки пробности Au-Ag частиц особое значение приобретает одновременная регистрация вспышек золотой, серебряной и медной линий, а для установления присутствия определённых минералов, например, прустита или арсенопирита уже требовалась регистрация сцинтилляций на линиях мышьяка, серы или золота, мышьяка и железа. При анализе элементов платиновой группы регистрация сложных частиц также полезна, так как эти элементы не образуют собственные месторождения, а технология их извлечения зависит от минералов их содержащих.

Несмотря на то, что современные приборы для атомно-эмиссионной спектromетрии весьма разнообразны и эргономичны, не все из них пригодны для сцинтилляционного анализа. Они должны обладать способностью непрерывного введения вещества в плазму, минимальным временем накопления (базовая экспозиция) и считывания аналитического сигнала и, что немало важно, программным обеспечением, способным обрабатывать сцинтилляционные сигналы. Все перечисленные приборные особенности необходимы для оценки валовых содержаний благородных металлов (БМ); фазового состава и размеров частиц, содержащих БМ; описания общего количества частиц-носителей БМ и их распределения по размерам [4]. Результаты сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектromетрии помогают решать фундаментальные задачи геохимии, например, по установлению генезиса благороднометального оруденения, и оптимизации технологии извлечения благородных металлов.

Непрерывное введение вещества в плазму осуществляется при вдувании-просypкe порошков в дуговой разряд; вдувании образцов в виде порошков или суспензий в СВЧ-, МП или ИСП. Детекторы с минимальным временем накопления и высокой скоростью считывания аналитического сигнала присутствуют в виде фотодиодных линеек и ССD-матриц. ООО "ВМК-Оптоэлектроника" производит спектральные установки для сцинтилляционного анализа, работающие по способу вдувания-просypкки ("Поток") и вдувания (плазматрон); в качестве детектора используются многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС с разным типом линеек фотодиодов [5]; линейки могут быть размещены в кассетной части спектрографов, например, СТЭ-1 или ДФС-458, или же встроены в спектрометр Гранд. Кроме приборов значимая роль отводится программам обработки сцинтилляционных спектров, которые, начиная с 2009 года, разрабатываются и совершенствуются [6].

Однако, при стремлении к унификации приборов, до сих пор отсутствуют рекомендации, объединяющие теоретические исследования и практические применения, каким должно быть сочетание приборов и аппаратуры для сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа. Кроме этого, до сих пор требуются дополнительные исследования по сопоставлению алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров. Существование разных алгоритмов в одной программе, без указания в каких ситуациях и как их использовать неопытных пользователей может подвести "под монастырь". Поэтому в докладе сделана попытка оценки пригодности существующих приборов и алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров к реальным геологическим и технологическим пробам.

### **Литература**

1. *Vinek B.* Szintillationsspektroskopie für aerosol-teilchen // Staub, 1960. V. 20. P. 184-185.
2. *Райхбаум Я.В., Малых В.Д., Лужнова М.А.* Сцинтилляционный метод спектрального анализа Та и Nb // Заводская лаборатория, 1963. Т. 29, № 6. С. 677-680.
3. *Прокопчук С.И.* Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с.
4. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012. Т. 78. № 1-II. С. 24-33.
5. *Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А.* Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. Т. 81. № 1-II. С. 13-18.
6. *Семёнов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Ващенко П.В.* Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. Т. 81. № 1-II. С. 81-88.



## СВЕТОСИЛА И СПЕКТРАЛЬНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРОВ «ГРАНД», «ГРАНД-1500» И СТЭ-1

А.А. Дзюба<sup>1,2,3</sup>, В.А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, И.Е. Васильева<sup>4</sup>, Е.В. Шабанова<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН  
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»  
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет  
Российская Федерация, 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

<sup>4</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН  
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а  
E-mail: labusov@vmk.ru

### **Аннотация**

Представлены результаты сравнительных исследований таких характеристик спектральных приборов «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, как светосила и спектральное разрешение. Исследования проводились при регистрации спектров порошковой геологической пробы, возбуждаемой в установке для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток».

### **Введение**

В настоящее время в аналитических лабораториях России для атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) геологических порошковых проб широко используются спектрографы СТЭ-1, около 40 из которых модернизированы с помощью анализаторов МАЭС. Эти спектральные приборы справедливо считаются одними из самых высоко разрешающих и светосильных приборов, произведённых в СССР. При реализации способа сцинтилляционной АЭС требуется регистрация спектров со временем базовой экспозиции около 1 мс. Было замечено, что при такой экспозиции спектры, получаемые на спектрографе СТЭ-1 с быстродействующим анализатором МАЭС, оказываются малоинтенсивными, что негативно влияет на пределы обнаружения определяемых элементов. В то же время расширяется использование спектрометров серии «Гранд» производства компании «ВМК-Оптоэлектроника», и встаёт вопрос – какой из спектральных приборов наиболее подходит для решения задач сцинтилляционной АЭС.

Цель работы – экспериментально определить светосилу и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, а также провести сравнение между этими приборами. В качестве источника спектров использовать широко применяемую в сцинтилляционной АЭС электродуговую установку для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток».

### **Экспериментальная часть**

Использование в спектрометрах анализаторов МАЭС с одинаковыми линейками фотодетекторов в качестве системы регистрации спектров даёт возможность корректного сравнения таких их характеристик, как интенсивность спектральных линий, обратной линейной дисперсии (ОЛД) и спектрального разрешения. Для измерения интенсивностей спектральных линий на всех исследуемых спектрометрах были установлены быстродействующие анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000, ширина входной щели ровнялась 15 мкм, высота для спектрометра СТЭ-1 – 4 мм, «Гранд» – 5 мм, а для «Гранд-1500» – 7 мм. В качестве источника излучения применялась электродуговая

установка для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток» в условиях, оптимизированных для сцинтилляционной АЭС [1]. Режим работы установки: дуга переменного непрерывного тока  $\pm 22$  А с частотой 100 Гц; обжиг электродов – 30 А в течение 2 с. Регистрация сигнала производилась в течение 16,5 с при времени базовой экспозиции 1 мс. Для измерений были проанализированы геологические и технологические пробы различного состава. Навеска 150 мг исследуемого образца равномерно рассыпалась на транспортере, и подавалась в дуговой разряд со скоростью 13 мм/с. Интенсивность спектральных линий определялась по 2-м фотоячейкам в окрестности максимума линии полученных интегральных спектров.

Измерение ОЛД и спектрального разрешения на спектрометре «Гранд-1500» проводились отдельно с применением анализаторов МАЭС с линейками БЛПП-369. Полученные данные сравнивались с данными для спектрометров «Гранд» и СТЭ-1 из работы [2].

На рис. 1 для примера представлены фрагменты спектров, полученных от одной из исследованных геологических проб с условным названием «СЛ35». Для наглядности спектры, зарегистрированные на спектрометре «Гранд», были помножены на коэффициенты. Видно, что в окрестностях 240 нм и 267 нм (рис.1, а, б) по интенсивности линий спектрометр «Гранд» на порядок превосходит СТЭ-1. В окрестности 342 нм это преимущество уменьшается до 4 раз. «Гранд-1500» в окрестности 240 нм несколько превосходит СТЭ-1 по интенсивности линий, на 267 нм становится в 2 раза меньше, а на 342 нм – в 5 раз меньше. На рис. 1 также виден увеличенный спектральный фон спектрометра СТЭ-1 во всех 3-х фрагментах спектра, что может негативно сказаться на отношении сигнал/шум измеряемых интенсивностях спектральных линий в сцинтилляционной АЭС. Для наглядности на рис. 2 и в таблице 1 представлены зависимости отношения интенсивностей спектральных линий спектрометров «Гранд» к СТЭ-1, «Гранд-1500» к СТЭ-1 и «Гранд» к «Гранд-1500» от длины волны.

ОЛД вычислялась из профилирования прибора, т.е. из сопоставления длины волны и номера фотоячейки на линейке фотодетекторов. На рис. 3, а представлена зависимость ОЛД исследуемых спектрометров от длины волны. Можно сделать вывод, что во всем исследованном диапазоне длин волн показатель ОЛД у спектрометра «Гранд-1500» лучше, чем у СТЭ-1 и «Гранд». В V порядке дифракции у спектрометра СТЭ-1 показатель ОЛД лучше, чем «Гранд», минимальное и максимальное отличие составляет 5 и 11 % соответственно. В IV порядке отличия в ОЛД спектрометров составляет от 15 до 17 %.

Разрешение спектрометров оценивалось по ширине спектральных линий на полувысоте. Подробно способ вычисления описан в [2]. На рис. 3, б приведены зависимости ширины спектральных линий от длины волны спектрометров «Гранд-1500» и СТЭ-1. Видно, что практически во всем диапазоне длин волн разрешение спектрометра «Гранд» лучше, чем СТЭ-1, а наилучшее разрешение у спектрометра «Гранд-1500».

На рис. 4 приведен фрагмент спектров, зарегистрированных спектрометрами «Гранд» и «Гранд-1500» при возбуждении государственного стандартного образца алюмосиликатных рыхлых отложений СГХМ-4 в установке «Поток». Условия работы установки «Поток» не менялись, регистрация сигнала проводилась при времени базовой экспозиции 3 мс. На рис. 4 спектр, полученный со спектрометра «Гранд», помножен на коэффициент 0,166. На приведённом фрагменте наблюдается спектральное наложение линии W I 267,5867 нм на линию Au I 267,595 нм из-за недостаточного спектрального разрешения спектрометра «Гранд». В спектре, полученном со спектрометра «Гранд-1500» спектрального наложения линии W на линию Au не наблюдается, т.к. его разрешение лучше, чем у спектрометра «Гранд» на этой длине волны примерно в 2 раза.

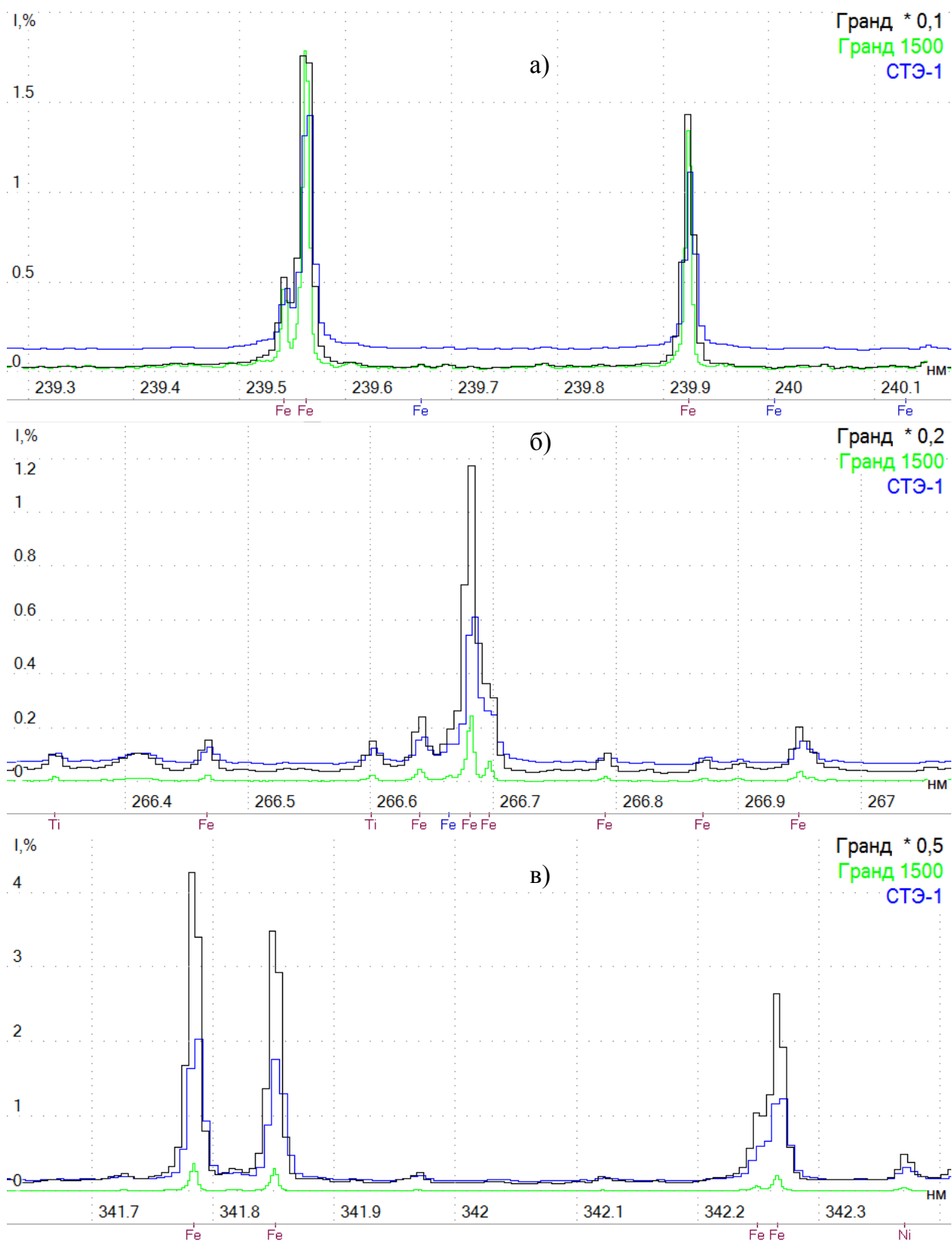


Рис. 1. Фрагменты спектров, зарегистрированных спектрометрами «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, полученные при возбуждении порошковой геологической пробы «СЛ35» в установке «Поток». Спектры, полученные со спектрометра «Гранд», помножены на коэффициенты: 0,1 в области 240 нм (а); 0,2 в области 267 нм (б); 0,5 в области 342 нм (в)

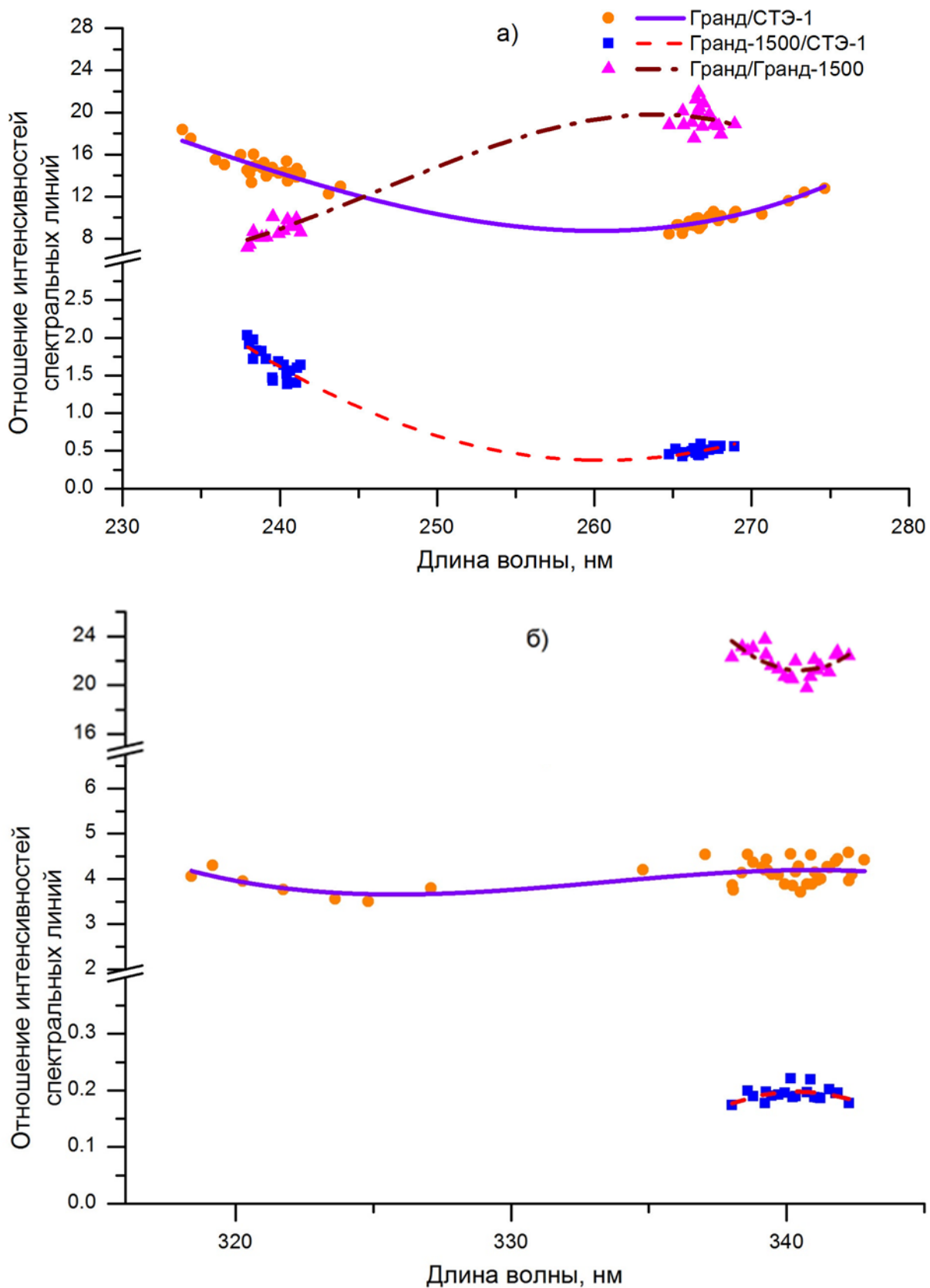


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных на спектрометрах «Гранд» к СТЭ-1, «Гранд-1500» к СТЭ-1 и «Гранд» к «Гранд-1500» от длины волны для спектральных диапазонов:

- а – 235-275 нм (V порядок дифракции спектрометра СТЭ-1);
- б – 320-345 нм (IV порядок дифракции спектрометра СТЭ-1)

Табл. 1. Отношение интенсивностей спектральных линий спектрометров «Гранд» к СТЭ-1, «Гранд-1500» к СТЭ-1 и «Гранд» к «Гранд-1500» на длинах волн ряда элементов

№ линейки	Спектральный диапазон, нм	Регистрируемые линии		Отношение интенсивностей спектральных линий		
		Элемент	Длина волны, нм	Гранд к СТЭ-1	Гранд-1500 к СТЭ-1	Гранд к Гранд-1500
1	233,4 - 244,1	As	234,984	17	-	-
		Te	238,325	15	1,8	8,1
		Te	238,578	15	1,8	8,2
		Au	242,795	13	1,3	10
		Si	243,515	13	1,2	11
2	265,1 - 275,3	Pt	265,945	9,4	0,47	20
		Au	267,595	9,8	0,53	19
		Fe	267,906	9,9	0,55	19
		Ta	271,467	11	-	-
		W	272,435	12	-	-
3	315,9 - 329,1	Mo	320,883	4,2	-	-
		Ir	322,078	4,1	-	-
		Fe	322,578	4,1	-	-
		Zr	324,1	4,0	-	-
		Pd	324,27	4,0	-	-
		Mn	325,841	4,0	-	-
		Mn	325,841	4,0	-	-
		Sb	326,758	4,0	-	-
		Ag	328,068	4,1	-	-
		Zn	334,557	4,4	-	-
4	334,4 - 347,2	Ag	338,289	4,5	0,18	23
		Ti	338,376	4,5	0,18	23
		Rh	339,685	4,6	0,20	21
		Fe	339,993	4,6	0,20	21
		Pd	340,458	4,6	0,20	21
		Pd	342,124	4,6	0,19	22
		Ni	342,371	4,6	0,18	23
		Rh	343,489	4,6	-	-
		Ru	343,673	4,5	-	-

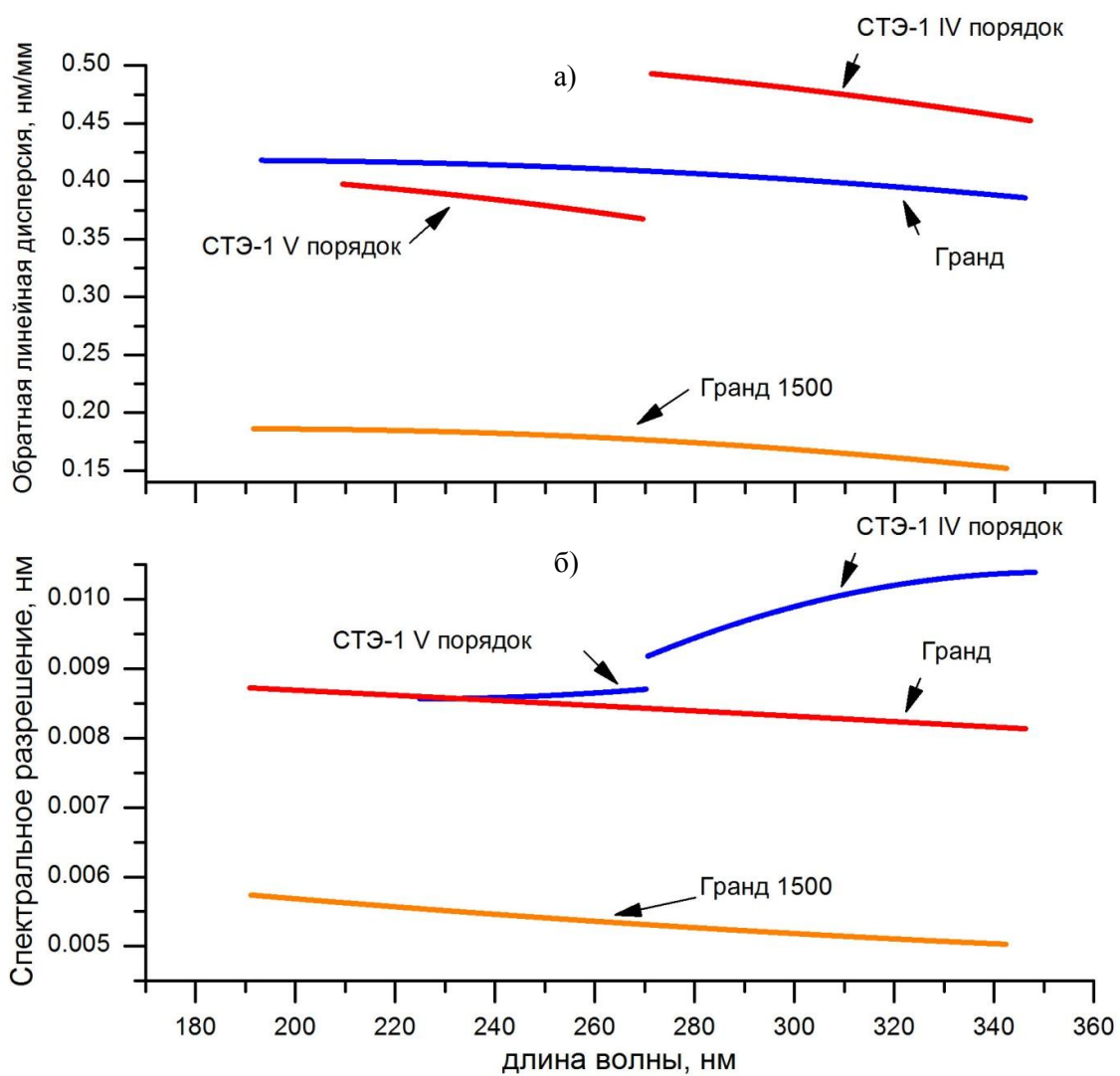


Рис. 3. Зависимость обратной линейной дисперсии (а) и спектрального разрешения (б) спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 от длины волны при ширине входной щели 15 мкм

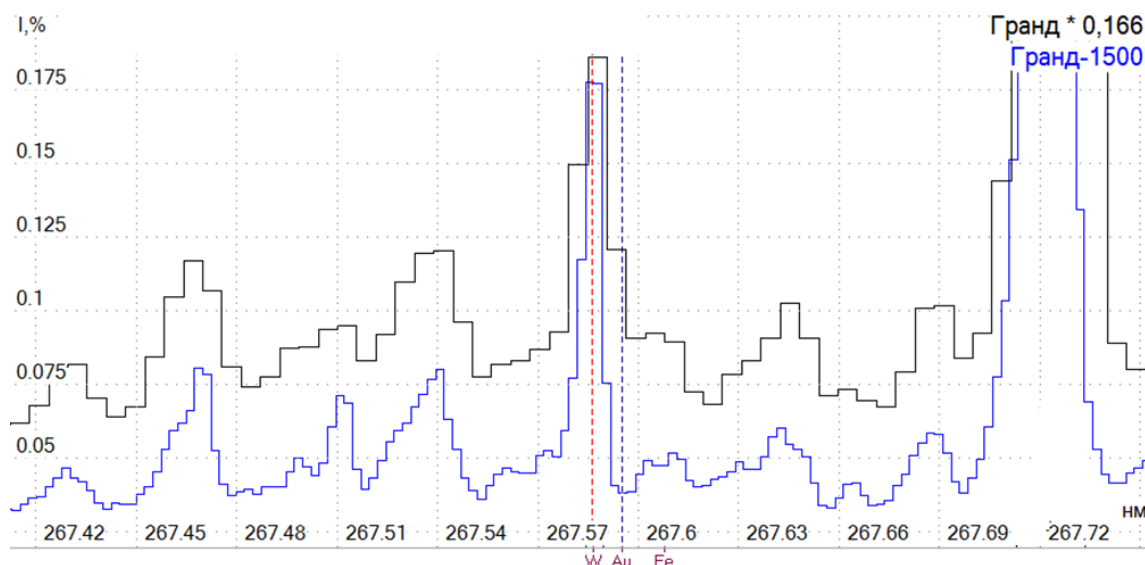


Рис. 4. Фрагмент спектров, зарегистрированных спектрометрами «Гранд» и «Гранд-1500», полученных при возбуждении ГСО СГХМ-4 в установке «Поток». Спектр, полученный со спектрометра «Гранд», помножен на коэффициент 0,166

## **Выводы**

Проведено сравнение характеристик спектральных приборов «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 в спектральной области 235-344 нм по таким показателям, как интенсивность спектральных линий, которая характеризует светосилу прибора, обратная линейная дисперсия и спектральное разрешение. В качестве источника излучения использована установка «Поток». В исследованных диапазонах длин волн сравнение измеренных характеристик приборов указывает на преимущество спектрометра «Гранд» по светосиле от 5 до 20 раз. Благодаря большой интенсивности спектральных линий он будет более чувствительным к слабым сигналам, и, соответственно, будет иметь меньшие пределы обнаружения элементов. Если потребуется в два раза лучшее спектральное разрешение для разделения линий и достаточно будет светосилы на порядок меньше, то следует использовать высокоразрешающий спектрометр «Гранд-1500».

## **Литература**

1. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 24-33.
2. *Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г.* Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 7-13.

## БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД» С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ В ОБЛАСТИ 258 – 269 НМ

С. А. Бабин<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, Д. О. Селюнин<sup>1,2</sup>, А. А. Дзюба<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

### *Аннотация*

Создан быстродействующий многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС для спектрометра «Гранд» с комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 (регистрируемый диапазон 190 – 350 нм) и одной линейки БЛПП-2000 (регистрируемый диапазон 258 – 269 нм). Минимальное время экспозиции составляет 3 мс. Показано, что при базовом времени экспозиции 3 мс отношение сигнал/шум вспышек аналитической спектральной линии золота Au 267,595 нм при регистрации их линейкой БЛПП-2000 в среднем в 10 раз выше значений, полученных с использованием линейки БЛПП-369М1.

**Ключевые слова:** спектроскопия с временным разрешением, атомно-эмиссионный спектральный анализ, порошковые геологические пробы, сцинтилляция, твердотельные детекторы излучения, снижение пределов обнаружения элементов.

### **Введение**

В настоящее время для определения содержания микропримесей в порошковых пробах способом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) расширяется использование спектрального комплекса «Гранд-Поток» [1] с регистрацией последовательностей спектров быстродействующими многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС) [2]. Вследствие неравномерности распределения определяемых элементов, например, благородных металлов, в частицах пробы в полученных зависимостях интенсивности спектральных линий этих элементов от времени содержатся вспышки (сцинтилляции) интенсивности этих линий.

В работах [3-5] получено существенное снижение пределов обнаружения благородных металлов в порошковых пробах способом САЭС в сравнении с классическим способом атомно-эмиссионного спектрального анализа использующим интегральную регистрацию интенсивности спектральных линий. В данных работах для регистрации сцинтилляционного сигнала в быстродействующих анализаторах МАЭС использовалась линейка фотодиодов БЛПП-369М4, отличающейся от линейки БЛПП-369 [6] высотой фотодиода равной 4 мм с минимальным временем базовой экспозиции 4 мс. Использование для регистрации детектора с более низкими шумами чтения позволит повысить отношение сигнал-шум (ОСШ) при регистрации сцинтилляций и, тем самым, снизить пределы обнаружения. В частности, применение в САЭС линейки БЛПП-2000 теоретически позволяет повысить ОСШ в несколько раз в сравнении с линейкой БЛПП-369М1 [7]. В [8] произведено косвенное сравнение линеек БЛПП-369М1 и БЛПП-2000 путём установки линеек в разные порядки дифракции спектрометра СТЭ-1.

Целью работы является создание быстродействующего анализатора МАЭС на основе комбинированной гибридной сборки из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 и одной



линейки БЛПП-2000, а также экспериментальное сравнение отношения сигнал/шум сцинтилляций спектральной линии Au 267,595 при её регистрации этими линейками.

### Экспериментальная установка

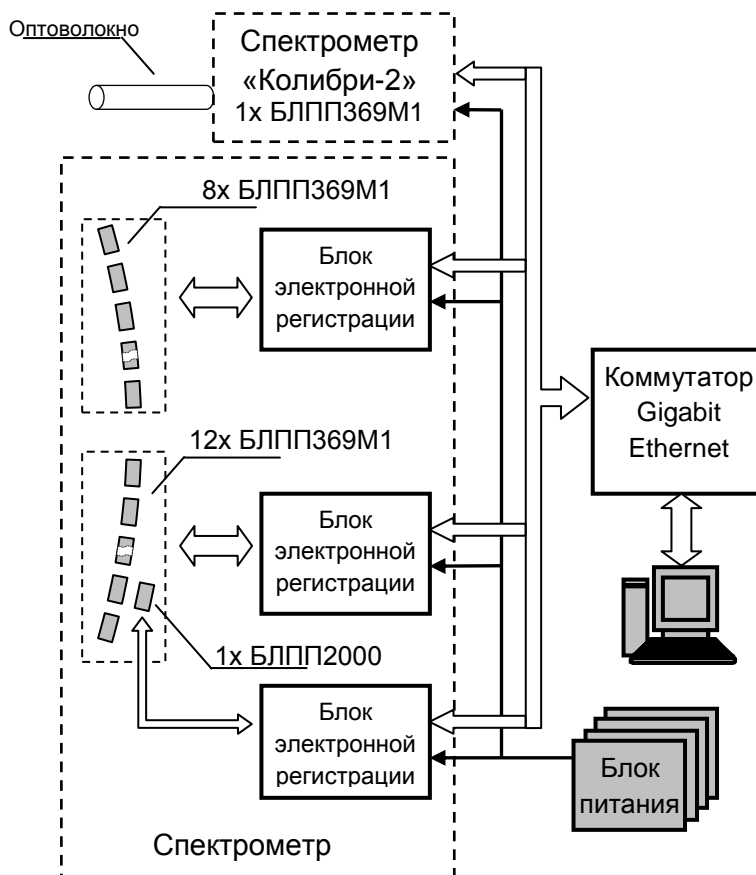


Рис. 1. Схема системы регистрации спектров спектрометра «Гранд» с дополнительной линейкой БЛПП-2000

Схема системы регистрации спектров спектрометра «Гранд» показана на рис. 1. Спектральный диапазон 190 – 350 нм регистрируется комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 и одной линейки БЛПП-2000. Линейка БЛПП-2000 установлена рядом с шестой линейкой БЛПП-369М1 параллельно. Расстояние между центрами фоточувствительных зон линеек составляет 2,8 мм, что при высоте входной щели 7 мм и двухлинзовой системе её освещения обеспечивает одновременную регистрацию длин волн 258 – 269 нм обеими линейками. Диапазон 385 – 470 нм регистрируется гибридной сборкой из 8-ми линеек БЛПП-369М1. Для расширения диапазона спектрометра «Гранд» в длинноволновую область (480 – 600 нм) используется малогабаритный многоканальный спектрометр «Колибри-2» с вводом излучения волоконно-оптическим кабелем, входной торец которого установлен в рамке входной щели спектрометра «Гранд».

### Экспериментальное сравнение БЛПП-369М1 и БЛПП-2000

Сравнение производилось с использованием порошковых проб, при возбуждении которых сцинтилляции линии золота Au 267,595 отчетливо регистрируются на обеих линейках, а сами сцинтилляции происходят относительно редко, что облегчает сопоставление вспышек и расчёт СКО шума сигнала в отсутствии вспышки. Этим критериям соответствовали порошковые пробы ОСО 65-86/1202, ОСО 64-86/1202, ОСО 63-86/1202, СГД-2, СЧС-1, в составе которых характерно наличие крупных, но редко встречающихся частиц золота.

Возбуждение проб производилось на электродуговой установке для анализа порошковых проб методом просыпки вдувания «Поток» при типовых условиях возбуждения (графитовые электроды, переменный ток 22 А, частота 100 Гц). Регистрация производилась при базовом времени экспозиции 3 мс. Обработка последовательности спектров в обоих случаях велась расширенным алгоритмом программы «Атом» [9]. В качестве примера на рис. 2 приведены графики зависимости интенсивности линии Au 267,595 от времени при её одновременной регистрации линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000. Видно, что линейка БЛПП-369М1 регистрирует всего 2-е самые сильные вспышки, в то время как БЛПП-2000 на порядок больше.

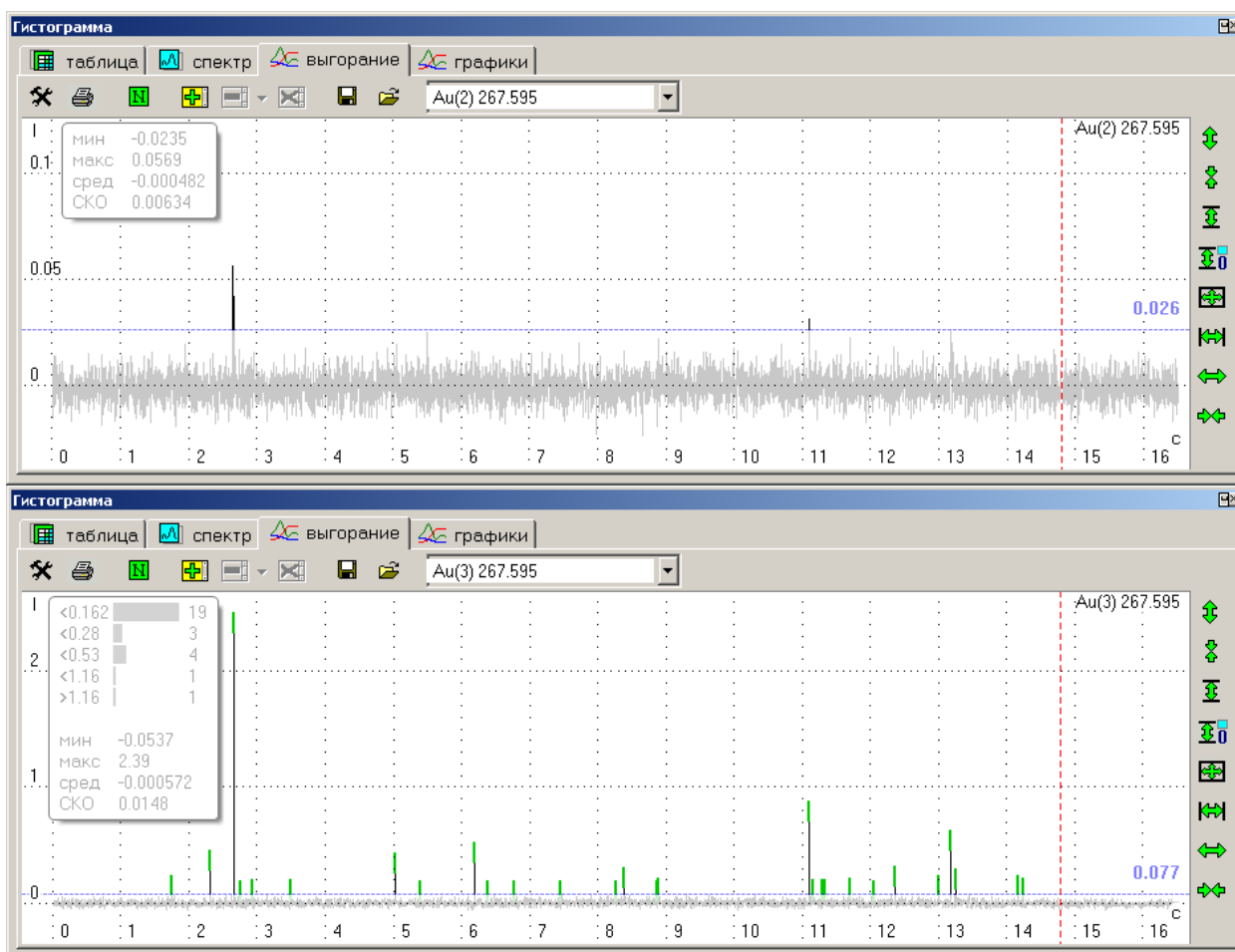


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектральной линии Au 267,595 от времени при её регистрации линейкой БЛПП-369М1 (а), и линейкой БЛПП-2000 (б).  
Время экспозиции 3 мс

Для анализа из зарегистрированной последовательности спектров отбирались вспышки Au 267,595 нм продолжительностью менее 3 мс. Для каждой вспышки, зарегистрированной с помощью линейки БЛПП-369М1, определялась соответствующая вспышка, зарегистрированная с помощью линейки БЛПП-2000 и сравнивались их ОСШ. В среднем по 20-ти вспышкам ОСШ линейки БЛПП-2000 было в  $10,3 \pm 1,5$  раза выше, чем ОСШ БЛПП-369М1, что согласуется с результатами, полученными в [8].

### Заключение

Создан быстродействующий анализатор МАЭС для спектрометра «Гранд» с комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 и одной линейки БЛПП-2000. Минимальное время экспозиции составляет 3 мс.

Экспериментально показано, что отношение сигнал/шум вспышек аналитической спектральной линии золота Au 267,595 нм при регистрации их линейкой БЛПП-2000 в среднем в 10 раз выше значений, полученных с использованием линейки БЛПП-369М1.

### Литература

1. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.* Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // Материалы XV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 15-22 (Этот сборник).
2. *Селюнин Д.О., Бабин С.А., Лабусов В.А.* Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 39-43.
3. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б.* Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 201-213.
4. *Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Кунаев А.Б.* Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 186-200.
5. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 24-33.
6. *Лабусов В.А., Бехтерев А.В.* Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 7-12.
7. *Бабин С.А., Лабусов В.А.* Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 1. С. 40-49.
8. *Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А.* Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 108 – 113.
9. *Семёнов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Ващенко П.В.* Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 135-142.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК» ПРИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

А. А. Дзюба<sup>1,2,3</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, И. Е. Васильева<sup>4</sup>, Е. В. Шабанова<sup>4</sup>,  
С. А. Бабин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 1

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет

Российская Федерация, 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

<sup>4</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Фаворского, 1а

E-mail: labusov@vmk.ru

### *Аннотация*

Проведена оценка аналитических возможностей сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального комплекса «Гранд-Поток» с применением геологических стандартных образцов различного состава.

### **Введение**

Для экспрессного и высокочувствительного определения содержания благородных металлов (БМ) в порошковых пробах, а так же размерности и состава минеральных фаз-носителей БМ расширяется использование сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) с введением порошка в электрическую дугу способом просыпки-вдувания [1, 2]. Пределы обнаружения БМ, полученные на спектральном комплексе, сформированном из спектрографа СТЭ-1, быстродействующего анализатора МАЭС с линейками фотодиодов БЛПП-369М4 и установки для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток», этим методом составляют: Au – 0,004; Ag – 0,05; Pd – 0,0013; Pt – 0,03 г/т [1]. Для улучшения аналитических характеристик экспрессного сцинтилляционного анализа порошков по способу просыпки-вдувания компания «ВМК-Оптоэлектроника» разработала комплекс «Гранд-Поток», который включает светосильный спектрометр «Гранд» [3] и быстродействующий анализатор МАЭС, представленный комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 и одной более чувствительной линейки фотодетекторов БЛПП-2000 [4].

Целью данной работы является оценка аналитических возможностей спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном атомно-эмиссионном определении золота и серебра по данным анализа 16 стандартных образцов различного состава.

### **Экспериментальная часть**

Испытания проведены на двух комплексах «Гранд-Поток», в которых анализаторы МАЭС имели минимальную базовую экспозицию 3 мс и улучшенные характеристики отношения сигнал/шум, которые достигнуты благодаря расположению линейки фотодетекторов БЛПП-2000 в диапазоне длин волн 258 – 269 нм [4]. Спектры регистрировали при оптимальных режимах работы установки «Поток», которые подбирались опытным путем [1]: дуга переменного непрерывного тока  $\pm 22$  А с частотой 100 Гц; обжиг электродов – 30 А в течение 2 с. Навеска 150 мг исследуемого образца равномерно рассыпался на транспортере и подавался в дуговой разряд со скоростью 13 мм/с. Регистрация

сцинтилляционного сигнала производилась в течении 16,5 с при времени базовой экспозиции 3 мс. Линию Au I 267,595 нм регистрировали с помощью линеек фотодетекторов БЛПП-2000, а линию Ag I 328,068 нм – линеек БЛПП-369.

Стандартные образцы (СО) горных пород, руд, почв и осадков (табл. 1) использованы для градуирования – обучающая выборка (образцы выделены жирным шрифтом) и контроля правильности – тестовая выборка. Спектры СО из тестовой выборки не участвовали в градуировке.

Табл. 1. Стандартные образцы из обучающей и тестовой выборки

Индекс СО	Номер по реестру страны производителя	Тип СО	Аттестованное или рекомендованное содержание, г/т	
			Au	Ag
ОСО 63-86	ОСО 63-86, Казахстан	Почва	<b>0,023±0,003</b>	-
ОСО 64-86	KZ.03/01.00208-2010, Казахстан	Почва	<b>0,0076±0,0008</b>	-
ОСО 65-86	KZ.03/01.00209-2010, Казахстан	Почва	<b>0,0067±0,0011</b>	-
СГХМ-4	ГСО 3486-86, РФ	Алюмосиликатные рыхлые отложения	0,11	<b>34</b>
СГД-2	ГСО 8670-2005, РФ	Габбро-эссекситовое	0,004	0,09
СТ-2А	ГСО 8671-2005, РФ	Трапп	<b>0,0026</b>	<b>0,05</b>
СЧС-1	ГСО 8549-2004, РФ	Сланец черный	0,1±0,02	<b>0,1±0,02</b>
СЛг-1	ГСО 8550-2004, РФ	Сланец черный (руда Сухого Лога)	2,5±0,3	<b>0,47±0,08</b>
РСП-1	ОСО 202-90, РФ	Руда сульфидно-полиметаллическая	<b>1,44±0,05</b>	<b>29±0,5</b>
РЗ-6	ОСО 283-96, РФ	Руда золотосульфидная	<b>4,1±0,1</b>	<b>0,73±0,08</b>
РКЗ-7	ОСО 494-11, РФ	Руда кварцевая золотосодержащая	<b>0,076±0,006</b>	-
СЗК-3	ГСО 2739-83, РФ	Флотоконцентрат золотосодержащей руды	<b>34±1</b>	<b>5,7±0,3</b>
СЗР-3	ГСО 8815-2006, РФ	Золотосодержащая руда	<b>4,25±0,11</b>	<b>0,715±0,009</b>
СЗР-4	ГСО 8816-2006, РФ	Золотосодержащая руда	<b>2,13±0,05</b>	<b>0,36±0,003</b>
СЗХ-3	ГСО 2740-83, РФ	Хвосты флотации золотосодержащей руды	<b>0,9±0,1</b>	<b>0,31±0,02</b>
ОВН Au	USZ 21.98, Монголия	Хвосты флотации золотосодержащей руды	<b>3,7±0,58</b>	<b>0,68</b>

Регистрации спектров проводились двумя операторами. На рис. 1 для примера показана зависимость интенсивности спектральной линии золота 267,595 нм от времени для образца почвы ОСО 65-86. Видно наличие 26 вспышек (сцинтилляций), сумма интенсивностей которых соответствует содержанию золота 0,0067 г/т. Сцинтилляционные спектры

обрабатывали алгоритмом «расширенный» [5]. Для построения градировок использована суммарная интенсивность импульсов всех зарегистрированных частиц на каждой аналитической линии. Интенсивность импульсов вычислялась с учётом индивидуального фона для каждой вспышки, который задавался нулевым порогом [6]. Основной настройкой алгоритма «расширенный» является характерный уровень шума для данного спектрометра/линейки —  $\sigma_0$  (рис. 2), так же возможно для точек перегиба выбрать свой уровень фона, что позволяет аппроксимировать и включить в фон даже интенсивные спектральные линии.

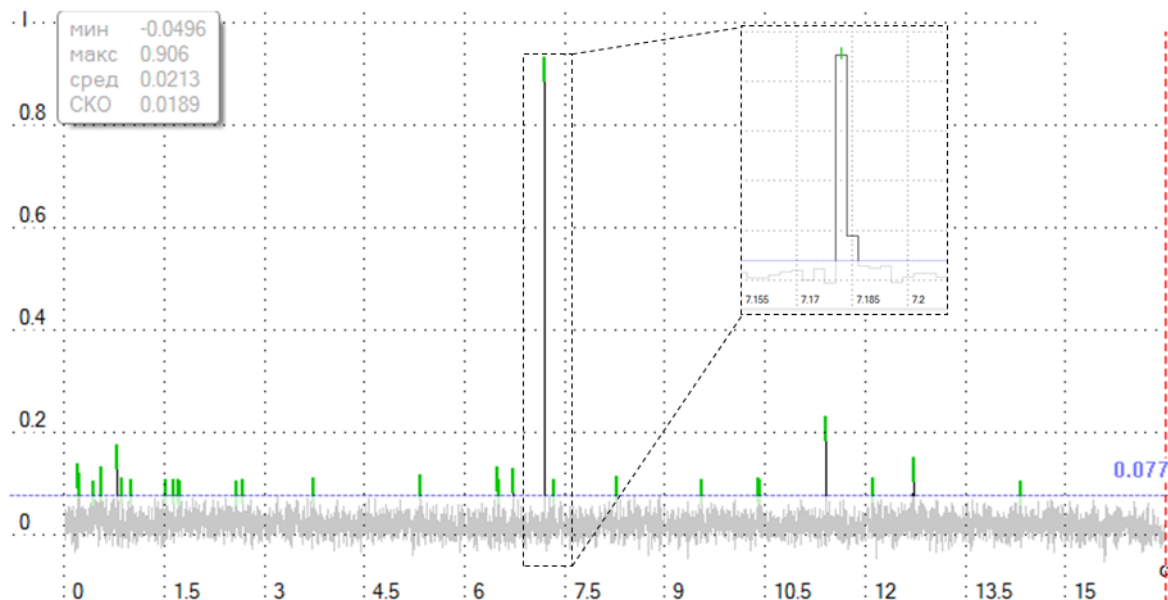


Рис. 1. Сцинтилляции микрочастиц золота на линии Au 267,595 нм для образца почвы ОСО 65-86

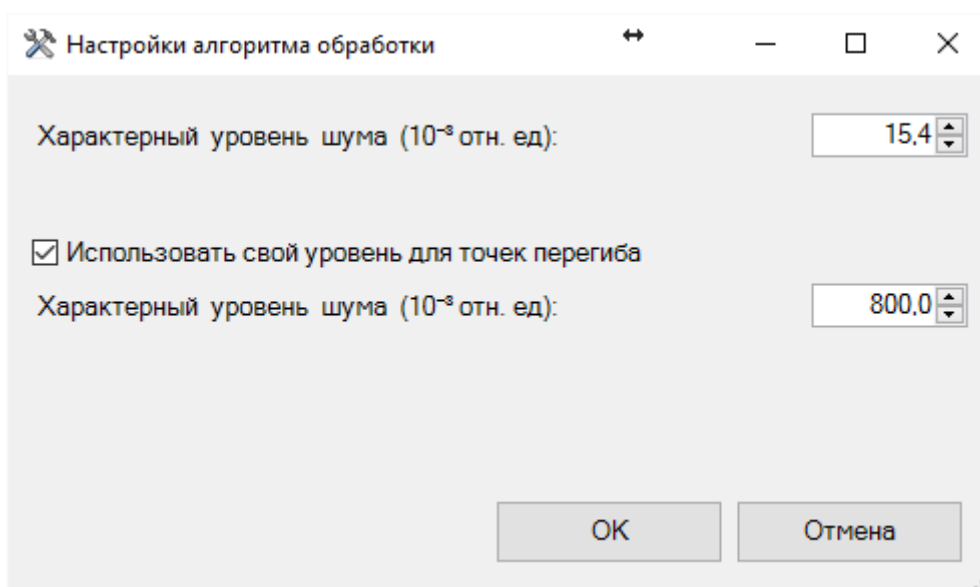


Рис. 2. Окно настроек алгоритма «Расширенный»

Подробно работа алгоритма описана в статье [5], из которой следует, что значение  $\sigma_0$  соответствует «размаху» значений интенсивности фона. Следовательно, значение  $\sigma_0$  равно значению двойного «нулевого» порога, который вычисляется из среднеквадратического отклонения (СКО) сплошного фона, полученного от стандартных образцов, в которых

содержание аналита ниже его кларковых значений: серебра –  $2 \cdot 10^{-6}$  мас. %, золота на порядок ниже –  $1 \cdot 10^{-7}$  мас. %. Задавать характерный уровень шума точек перегиба следует в тех случаях, когда рядом с исследуемой спектральной линией находятся интенсивные мешающие линии. Значение при этом соответствует размаху интенсивности мешающей линии.

В табл. 2 указаны способы расчёта аналитических параметров каждой спектральной линии аналитов. По четырём зарегистрированным параллельным спектрам каждого СО было построено восемь независимых линейных градуировочных зависимостей. На каждую градуировочную зависимость были зарегистрированные тестовые выборки тех же самых СО, которые использовались для ее построения.

Табл. 2. Условия вычисления аналитических параметров линий золота и серебра в режиме «сцинтилляция» и настройки алгоритма обработки сигнала

Аналитическая линия	Au 267,595 нм	Ag 328,068 нм
Поиск границ линии	Минимум в зоне поиска, максимальная ширина $\pm 15$ диодов	Минимум в зоне поиска, максимальная ширина $\pm 15$ диодов
Поиск центра линии	Полуавтоматический поиск в зоне 0,1 диода	Полуавтоматический поиск в зоне 0,1 диода
Количество диодов для вычисления интенсивности линии	1	1
Нулевой порог интенсивности	0,077	0,025
Алгоритм обработки сигнала	Расширенный	Расширенный
Характерный уровень шума	$15 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.	$5 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.
Характерный уровень шума для точек перегиба	$800 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.	-

На рис. 3 показаны примеры полученных градуировочных зависимостей для определения валовых содержаний Au и Ag, построенные по обучающим выборкам СО. Оптимальность выбранных условий получения и регистрации аналитического сигнала подтверждается видом линейного градуировочного графика и углом наклона близким к  $45^\circ$ . В тоже время среднеквадратичное отклонение градуировки составляет около 20 %, что свидетельствует о наличии неучитываемых статистически значимых систематических погрешностей в результатах определения золота и серебра в разнотипных СО. Диапазоны определения золота и серебра составляют 0,0026 до 34 г/т и 0,05 до 34 г/т, соответственно.

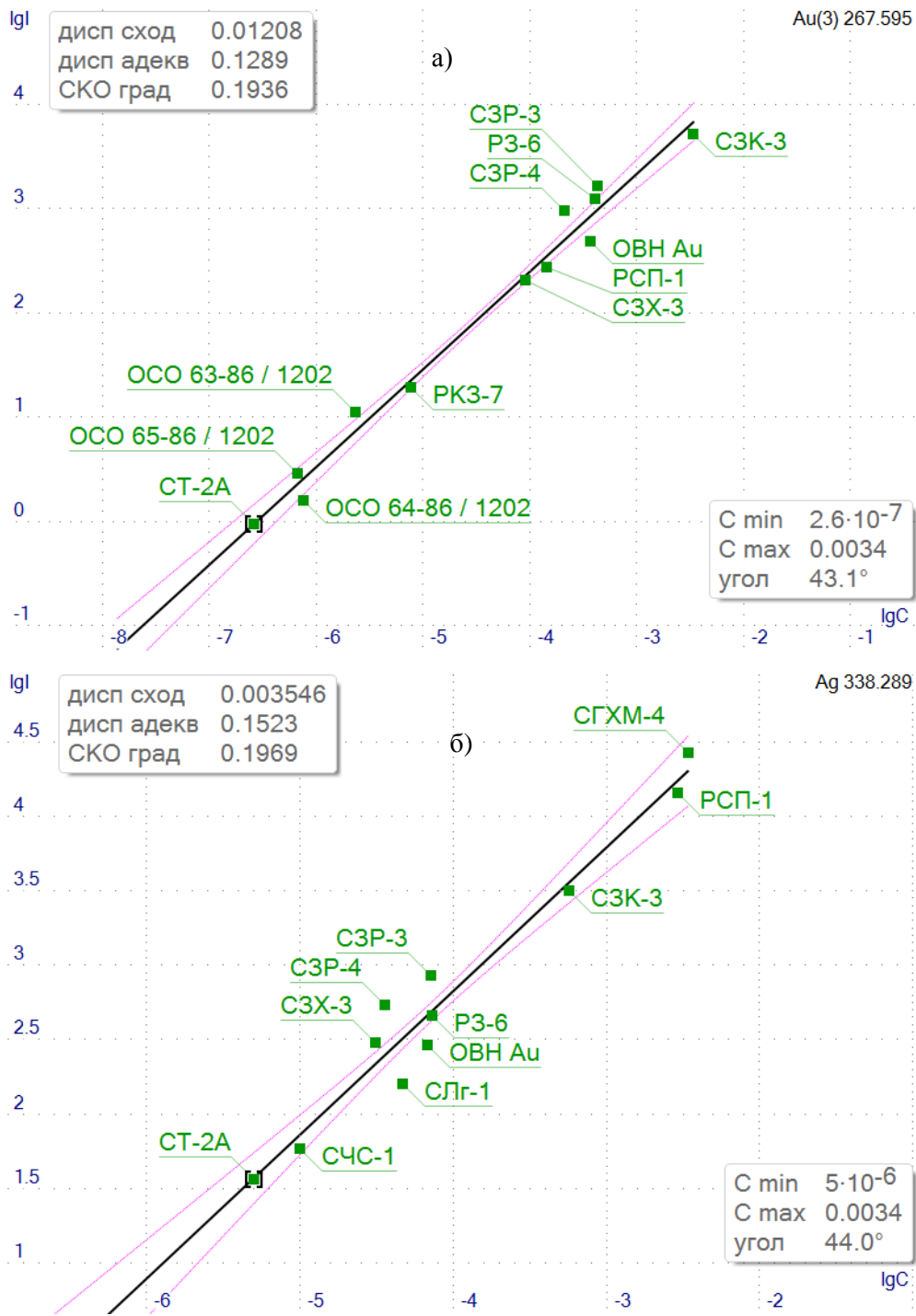


Рис. 3. Градуировочные зависимости для золота (а) и серебра (б).



## Метрологические характеристики результатов определения валовых содержаний золота и серебра

Полученные результаты валовых содержаний золота и серебра сравнивали с аттестованными значениями (рис. 4). Получены удовлетворительные коэффициенты корреляции для золота и серебра, которые равны 0,96 и 0,95 соответственно. Однако наблюдается занижение результатов валового содержания золота и серебра для образца СГД-2, для которого даны рекомендованные значения содержаний. Так же значительные занижения содержаний золота наблюдаются у образцов СЧС-1 и СЛг-1, а завышения – у образцов СЗР-3 и СЗР-4. В определении валового содержания серебра завышенные значения оказались у образцов СЗХ-3, СЗР-3 и СЗР-4.

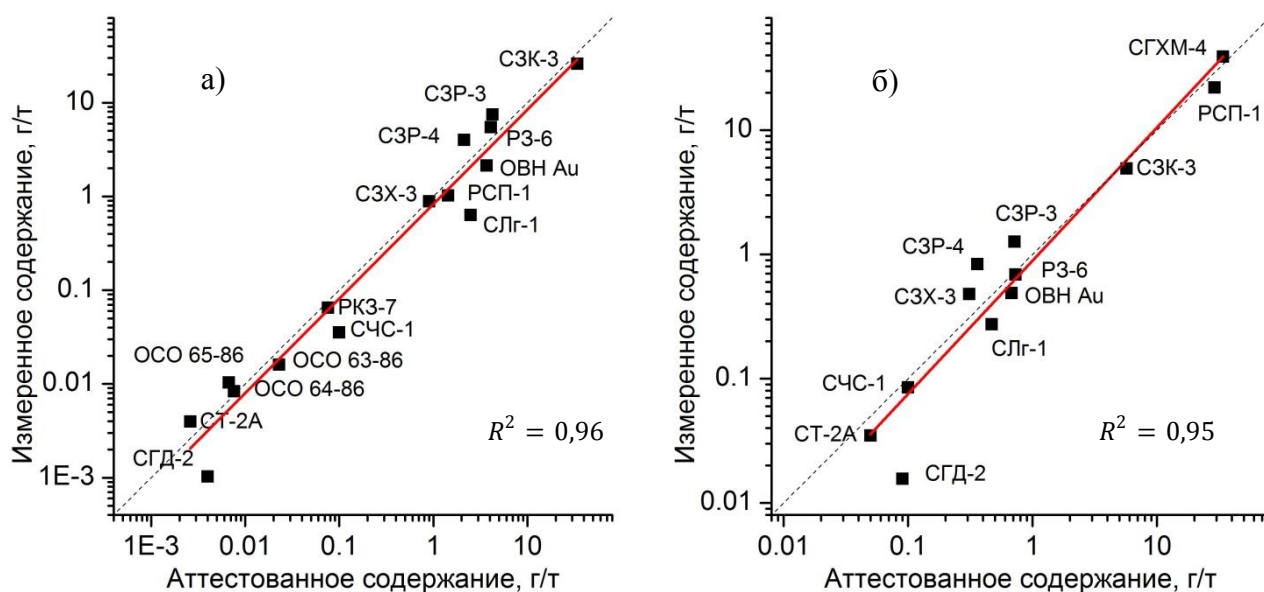


Рис. 4. Сравнение аттестованного значения валового содержания в СО с измеренными значениями для: а – золота; б – серебра

Статистические характеристики (найденные средние содержания, относительная систематическая погрешность, относительное среднеквадратичное отклонение результатов от среднего и диапазоны их вариации) результатов определения валовых содержаний Au и Ag представлены в табл. 3 для каждого СО из обучающей и тестовой выборок. При наличии корреляции найденных и аттестованных содержаний средние значения результатов отличаются не более 2-3 раз для золота, за исключением СО СГД-2 и СЛг-1, и менее 2 раз для серебра, за исключением СО СГД-2. Относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) вычислялось по восьми независимым измерениям каждого СО. ОСКО результатов параллельных измерений между собой для каждого СО характеризует однородность распределения частиц аналита в проанализированной массе СО и зависит от числа выполненных измерений. При определении Au наименьшие значения размаха ОСКО ( $1,6 \div 38$  %) получены для рудных и техногенных СО по сравнению с горными породами и почвами ( $13 \div 170$  %). Значения ОСКО при определении серебра варьируются от 1 до 55 % отн. в диапазоне 4-х порядков содержания. При этом максимальные значения ОСКО наблюдаются на низких содержаниях у образцов СГД-2 и СТ-2А. Относительная систематическая погрешность (ОСП) является интервальной оценкой и характеризует как для тестовой, так и для обучающей выборки правильность полученных результатов. Значения интервалов ОСП для обучающей и тестовой выборок близки между собой для каждого СО, но существенно отличаются для разных составов проб. Количество СО с завышенными или заниженными результатами примерно одинаково, что свидетельствует о возможности проведения аттестации методики САЭС, результаты которой будут соответствовать III-V категориям точности [7].

Табл. 3. Валовые содержания золота и серебра, ОСКО и ОСП результатов анализа стандартных образцов из обучающей и тестовой выборок

Образец	Содержание Au, г/т		Обучающая выборка		Тестовая выборка		Содержание Ag, г/т		Обучающая выборка		Тестовая выборка	
	Аттестованное	Измеренное	ОСП, %	ОСКО, %	ОСП, %	ОСКО, %	Аттестованное	Измеренное	ОСП, %	ОСКО, %	ОСП, %	ОСКО, %
ОСО 63-86	0,023±0,003	0,016 ± 0,008	-63 ÷ 57	21 ÷ 100	-67 ÷ 65	21 ÷ 110	Не аттестовано	1,2 ± 0,2	–	–	–	3 ÷ 8
ОСО 64-86	0,0076±0,0008	0,008 ± 0,003	-55 ÷ 71	22 ÷ 110	-57 ÷ 111	23 ÷ 110	Не аттестовано	0,58 ± 0,09	–	–	–	2 ÷ 8
ОСО 65-86	0,0067±0,006	0,010 ± 0,004	-12 ÷ 213	28 ÷ 130	-6 ÷ 228	28 ÷ 130	Не аттестовано	0,34 ± 0,06	–	–	–	3 ÷ 17
СГХМ-4	0,11	3,0 ± 0,5*	–	–	1991 ÷ 3991*	1 ÷ 17*	34	40 ± 4	0 ÷ 29	2,6 ÷ 11	-18 ÷ 41	3 ÷ 11
СГД-2	0,004	0,0010 ± 0,0005	-94 ÷ -48	25 ÷ 170	-93 ÷ -55	26 ÷ 170	0,09	0,017 ± 0,009	-93 ÷ -62	2,8 ÷ 55	-97 ÷ -61	3 ÷ 54
СТ-2А	0,0026	0,004 ± 0,002	-31 ÷ 85	13 ÷ 95	-35 ÷ 258	21 ÷ 110	0,05	0,04 ± 0,02	-54 ÷ -2	6,2 ÷ 47	-72 ÷ 8	6 ÷ 50
СЧС-1	0,1±0,02	0,04 ± 0,03	-89 ÷ 10	26 ÷ 160	-90 ÷ 10	26 ÷ 160	0,1±0,02	0,09 ± 0,03	-43 ÷ 20	10 ÷ 36	-63 ÷ 50	10 ÷ 39
СЛг-1	2,5±0,3	0,6 ± 0,2	-81 ÷ -63	9,1 ÷ 71	-82 ÷ -63	9 ÷ 71	0,47±0,08	0,28 ± 0,05	-53 ÷ -30	7,5 ÷ 24	-60 ÷ -17	7 ÷ 23
РСП-1	1,44±0,05	1,03 ± 0,05	-31 ÷ -24	3,8 ÷ 26	-37 ÷ -24	4 ÷ 26	29±0,5	22 ± 2	-31 ÷ -21	3,1 ÷ 11	-38 ÷ -17	3 ÷ 12
РЗ-6	4,1±0,1	5,5 ± 0,4	20 ÷ 49	1,9 ÷ 6,7	17 ÷ 51	2 ÷ 6,7	0,73±0,08	0,70 ± 0,09	-12 ÷ 3	2,3 ÷ 7,6	-25 ÷ 21	3 ÷ 7
РКЗ-7	0,076±0,006	0,065 ± 0,006	-33 ÷ 3	3,6 ÷ 38	-33 ÷ 0	4 ÷ 38	Не аттестовано	1,0 ± 0,2	–	–	–	4 ÷ 17
СЗК-3	34±1	26 ± 3	-29 ÷ -18	2,6 ÷ 13	-38 ÷ -9	3 ÷ 13	5,7±0,3	5,0 ± 0,6	-18 ÷ -11	2,5 ÷ 13	-35 ÷ 9	2 ÷ 12
СЗР-3	4,25±0,11	7,5 ± 0,6	58 ÷ 88	1,6 ÷ 7,6	51 ÷ 102	2 ÷ 7,7	0,715±0,009	1,3 ± 0,2	68 ÷ 96	1,4 ÷ 7,3	40 ÷ 124	1 ÷ 7
СЗР-4	2,13±0,05	4,0 ± 0,3	64 ÷ 97	2,3 ÷ 13	55 ÷ 111	2 ÷ 13	0,36±0,003	0,9 ± 0,2	106 ÷ 161	5,5 ÷ 17	92 ÷ 206	5 ÷ 17
СЗХ-3	0,9±0,1	0,88 ± 0,09	-12 ÷ 22	6,8 ÷ 19	-18 ÷ 22	7 ÷ 19	0,31±0,02	0,49 ± 0,07	39 ÷ 77	0,88 ÷ 7,4	29 ÷ 103	1 ÷ 8
ОВН Au	3,7±0,58	2,1 ± 0,2	-49 ÷ -38	4 ÷ 31	-51 ÷ -32	4 ÷ 31	0,68	0,50 ± 0,08	-38 ÷ -22	1,5 ÷ 9,1	-40 ÷ -3	2 ÷ 10

Примечание: \* - Завышение результатов связано с недостаточным спектральным разрешением спектрометра Гранд (влияние линии W I 267,5867 нм).

### Количество частиц золота и серебра в образцах с разным валовым содержанием

Полученные на комплексе «Гранд-Поток» спектры подтвердили наблюдение из работы [2], что с увеличением валового содержания элемента обычно количество частиц БМ в порошковой пробе растёт. На рис. 5 показаны зависимости зарегистрированного количества вспышек от валового содержания для золота и серебра. Видно, что вплоть до концентрации 2 г/т для золота и 0,3 г/т для серебра количество вспышек от частиц вещества растёт, а затем становится константой. Начиная с этих содержаний, спектр пробы в каждый момент времени содержит вспышки аналита, которые невозможно разделить во времени и количество вспышек стремится к количеству переключений полярности плазмы, во время которых наблюдаются «мертвые зоны» в интенсивности. В данном режиме регистрации последовательности спектров происходит 1650 таких переключений. На рис. 5, а видно, что образцы СЧС-1 и СЛг-1, которые имеют неудовлетворительные показатели правильности, так же выпадают из общей зависимости количества вспышек вещества от содержания золота. Таким образом, сцинтилляционное определение золота в черных сланцах на исследованном оборудовании в указанных режимах получения и обработки спектров выполнять не рекомендуется.

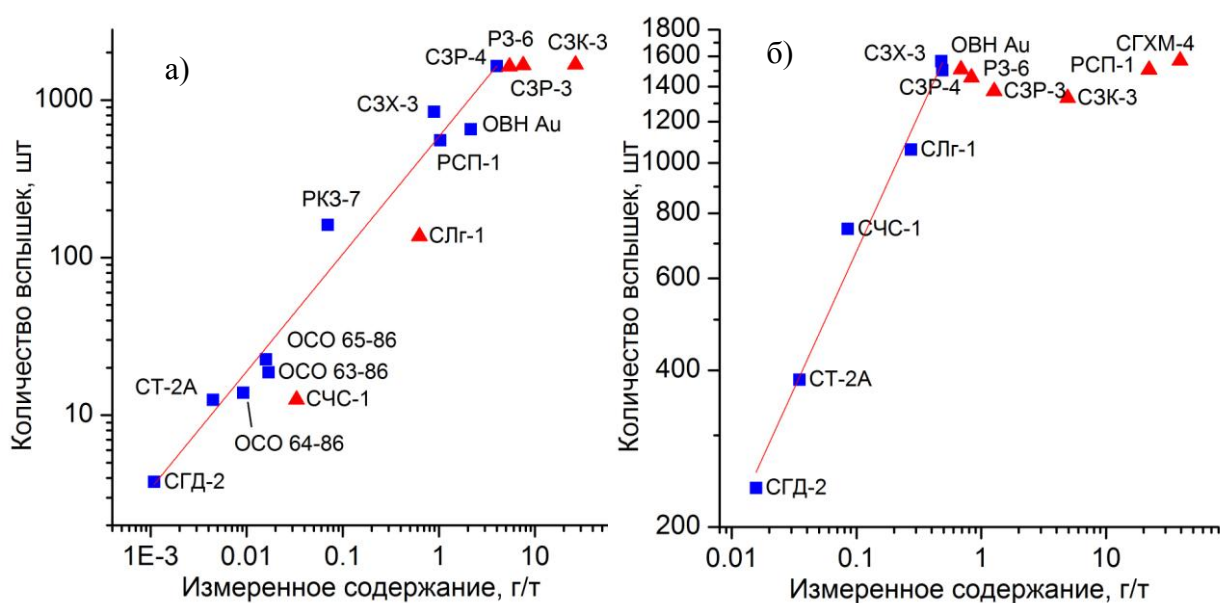


Рис. 5. Зависимости зарегистрированного количества вспышек от валового содержания: а – золота; б – серебра

### Выводы

Проведена оценка аналитических возможностей спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических порошковых пробах.

Построены градуировочные зависимости Au 267,595 нм и Ag 328,068 нм для определения валового содержания в диапазонах от 0,002 до 34 г/т и от 0,05 до 34 г/т соответственно.

Сравнение аттестованных и измеренных содержаний золота и серебра в СО показало, что относительная систематическая погрешность полученных результатов для большинства образцов находилась в пределах  $\pm 80\%$  для золота и  $\pm 60\%$  для серебра. Так же полученные результаты показали, что возможно проведение аттестации методики САЭС, результаты которой будут соответствовать III-V категориям точности.

Установлено, что счет количества частиц имеет смысл проводить лишь до определенного порога концентраций (2 г/т для золота и 0,3 г/т для серебра), после которого

измеренное количество зависит лишь от выбранного режима регистрации и обработки сцинтилляционных спектров.

### **Литература**

1. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1-II. С. 24-33.
2. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б.* Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201-213.
3. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.* Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // Материалы XV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 15-22 (Этот сборник).
4. *Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А.* Быстродействующие анализаторы МАЭС для спектрометра «Гранд» с улучшенными характеристиками в области 258 – 269 нм // Материалы XV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 68-71 (Этот сборник).
5. *Семёнов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Ващенко П.В.* Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 135-142.
6. *Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Кунаев А.Б.* Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 186-200.
7. ОСТ 41-08-212-04 Управление качеством аналитической работы. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: ВИМС, 2004. 24 с.

## **СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В ЖИДКИХ ПРОБАХ**

**В. В. Дроков, В. Г. Дроков, А. Д. Казмиров, В. В. Мурыщенко, Ю. Д. Скудаев**

Научно-исследовательский институт прикладной физики ФГБОУ ВО «Иркутский  
государственный университет»  
E-mail: dtech@api.isu.ru

### ***Аннотация***

Описано устройство, принцип действия и состав атомно-эмиссионного сцинтилляционного анализатора жидких проб. Приведены метрологические характеристики при измерении параметров металлической примеси микронных размеров в авиационных маслах.

Методы спектрального анализа находят широкое применение в производственных отраслях (авиационной, судовой, железнодорожной и т.д.) для оценки технического состояния узлов и агрегатов, омываемых различными спецжидкостями. В частности, в авиационной отрасли более 30 лет используются спектральные методы (атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный) для контроля технического состояния системы смазки авиационных газотурбинных двигателей. По величине содержания металлической примеси в пробе масла судят об исправности двигателя. Однако длительный опыт эксплуатации данных методов показал, что достоверность результатов диагностики по результатам спектральных измерений не превышает 5 % [1].

В работе [2] показано, что недостаточная достоверность результатов диагностики связана с ограниченными информационными возможностями используемых методов – измеряется только один параметр «содержание металлической примеси». Поэтому необходима разработка высокоинформативных методов нового поколения для обеспечения предприятий, эксплуатирующих авиационную технику, оперативной, высокодостоверной информацией о фактическом состоянии авиадвигателей. Одним из таких методов является атомно-эмиссионный сцинтилляционный способ спектрального анализа, разработанный в НИИ прикладной физики Иркутского университета.

### **Принцип действия сцинтилляционного спектрометра**

Предварительно отобранную и подготовленную пробу масла объемом 1 мл с помощью ультразвукового распылителя (1) превращают в мелкодисперсный аэрозоль (рис. 1). Полученный аэрозоль, состоящий из капель жидкости и частиц металлов, потоком транспортирующего газа непрерывно, в течение 10 минут, вдувается в источник возбуждения спектров – воздушную плазму газового разряда СВЧ-плазмотрона циклонного типа (2), температура которой составляет около 5200 К.

При попадании металлической частицы в плазму она мгновенно нагревается, испаряется, а полученный атомный пар возбуждается, т.е. происходит вспышка излучения (сцинтилляция) от каждой испарившейся частицы. Скорость поступления анализируемой пробы выбрана такой, чтобы частицы микропримеси металлов поступали в плазму последовательно по одной.

Излучение атомного пара с помощью конденсора (3) поступает на спектральный прибор – полихроматор (4). Разложенное в спектр излучение регистрируется фотоумножителями (5-7).

Длительность импульса излучения частицы пропорциональна времени нахождения её в плазме и может составлять от 1 до 10 мс. Поэтому на выходе фотоумножителей образуется последовательность импульсов различных длительностей и амплитуд. Электрические

импульсы с фотоумножителей поступают на аналого-цифровой преобразователь (8) и обрабатываются ПЭВМ.

Следует отметить, что при сцинтиляционных измерениях необходимо выполнение так называемого «принципа сцинтиляции». Он заключается в том, что скорость подачи пробы в плазменный источник должна быть такой, чтобы в каждый момент времени в нём находилось не более одной металлической частицы. Тогда имеется возможность регистрации аналитического сигнала (сцинтиляции) от каждой отдельной частицы.

Аналитический сигнал при сцинтиляционных измерениях, в общем случае, состоит из непрерывного (фоновый сигнал), сформированного растворенным в пробе металлом и субмикронными частицами износа, и импульсного, формируемого крупными частицами. Такой сигнал, фактически, представляет собой сумму двух случайных сигналов:

- фонового сигнала, который характеризуется малыми шумовыми амплитудами, медленным и плавным изменением среднего значения со временем, и который может нести информацию о растворенном в масле металле или(и) о металле, находящемся в субмикронных частицах;

- импульсного сигнала – отдельных не перекрывающихся импульсов с большой амплитудой (значительно больше амплитуды фонового сигнала), несущие информацию о крупных частицах изнашивания.

Проведенные ранее измерения абсолютного предела обнаружения и опыт эксплуатации сцинтиляционного спектрометра показали, что к субмикронным частицам относятся частицы размером менее 2 мкм, к крупным – частицы более 2 мкм.

По специальным градуировочным графикам импульсный сигнал пересчитывается в элементное содержание износных частиц, непрерывный – в содержание растворенного элемента. Число вспышек (зарегистрированных импульсов) равно числу испарившихся износных частиц.

На рис. 1 показано только три канала выделения сигнала, число их зависит от типа полихроматора и может быть увеличено. Каждый канал настроен на регистрацию вспышек линий заданного элемента.

При попадании в плазму частиц, состоящих, например, только из железа, последовательность импульсов излучения будет присутствовать на канале 5 (см. рис. 1а) На каналах 6-7 наблюдается непрерывное, слабое фоновое излучение плазмы.

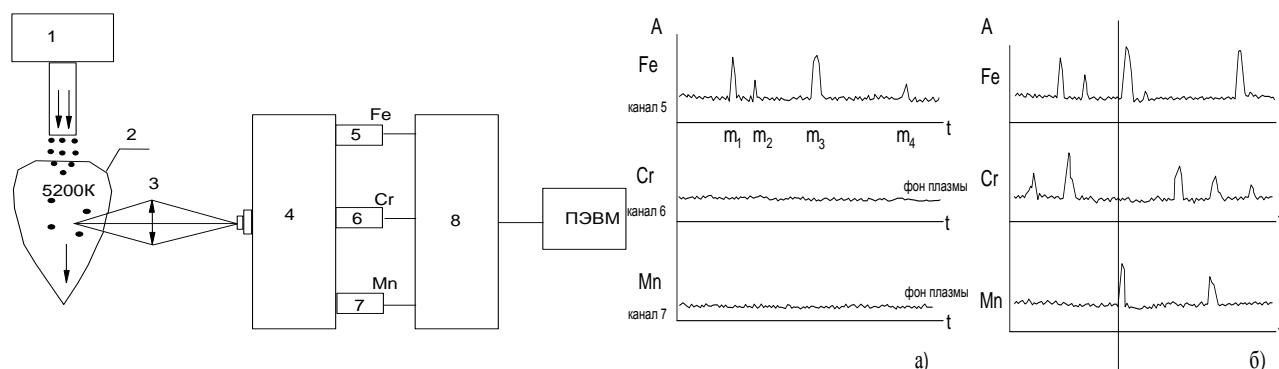


Рис. 1. Блок-схема сцинтиляционного спектрометра на три канала:

а) последовательность импульсов излучения, при присутствии в пробе только одного элемента; б) последовательность импульсов излучения при одновременном присутствии в пробе трех элементов

В случае, если в пробе присутствуют одновременно сложные частицы металла, состоящие из нескольких элементов (например, сталь Fe-Mn), и простые, где каждая частица представлена одним элементом, то ПЭВМ сортирует импульсы излучения по одновременности их появления.

Совпадение по времени двух и более импульсов излучения указывает на наличие сложной частицы. На диаграмме (рис. 1 б) в качестве примера представлены совпадающие импульсы по каналам Fe и Mn, что идентифицируется как сплав, состоящий из железа и марганца.

Способ определения элементного состава металлических частиц защищен патентом [3].

Таким образом, при использовании аналитической навески в 1 мл спектрометр за время 10 минут выдает следующую информацию:

- содержание элемента, находящегося в масле в виде частиц изнашивания (размер частиц более 2 мкм);
- содержание элемента, растворенного в масле и содержащегося в виде субмикронных частиц (размер частиц менее 2 мкм);
- число «простых» частиц, состоящих только из одного элемента;
- число «сложных» частиц, состоящих из двух и более элементов;
- общее число частиц износа;
- средний размер частиц данного элемента;
- элементный состав каждой износной частицы.

В спектрометре применена оригинальная, запатентованная конструкция СВЧ-плазмотрона – источника возбуждения спектров, который позволил получить пропорциональную зависимость между аналитическим сигналом и размером частиц металлов в диапазоне от единиц микрометров до 60 мкм [4].

Выше отмечалось, что в качестве плазмообразующего газа используется воздух, подаваемый от компрессора. Применение воздуха является положительным моментом, поскольку не требует доставки и применения более дорогих газов – азота и аргона. С другой стороны, состав плазмообразующего газа определяет температуру плазмы, которая составляет порядка 5200 К, такая температура накладывает ограничения на выбор анализируемых элементов.

Однако для возбуждения атомного пара большинства элементов, используемых в конструкции авиационных газотурбинных двигателей (ГДР), такая температура достаточна. Данная конструкция спектрометра позволяет одновременно получить параметры частиц следующих элементов – Al, Cr, Ni, Mg, Fe, Ag, V, Cu.

Сцинтилляционный спектрометр по своим информационным возможностям превосходит любое оборудование российского и зарубежного производств, используемых для анализа смазочных масел авиационных двигателей. Так, в частности, за счет импульсной регистрации сигнала снижены пределы обнаружения элементов на 2-3 порядка по сравнению с лучшими диагностическими спектрометрами MOA, Spectroil, что позволило уверенно регистрировать содержание металла в рабочем диапазоне 0,01 – 10 г/т, а также получать экспрессно дополнительную информацию о параметрах частиц изнашивания.

### **Источник возбуждения спектров – СВЧ-плазмотрон циклонного типа**

Источник возбуждения спектров при сцинтилляционных измерениях должен удовлетворять следующим условиям:

- собственные флуктуации фона плазмы не должны превышать 1,5 – 2 %, т.е. стабильность источника возбуждения спектров должна находиться на уровне стабильности газовых пламён;
- температура плазмы должна быть достаточна для возбуждения линий исследуемых элементов и составлять не менее 5000 К;
- потребляемая мощность не должна превышать принятый в спектральном анализе уровень 2,5 кВт;
- безотказное время наработки плазмотрона должно быть не менее времени безотказной наработки генератора колебаний;
- низкая стоимость и доступность плазмообразующего газа;

- в собственном спектре источника должны отсутствовать линии анализируемых элементов, т. е. плазма должна быть «чистой»;
- достаточное время пребывания частиц в плазме, обеспечивающее полное испарение частиц металла в необходимом диапазоне размеров;
- 100 % вхождение частиц в плазму во всем диапазоне измерения их размеров.

Ни одна из известных конструкций плазмотронов поставленным требованиям не удовлетворяет. Поэтому была разработана новая оригинальная конструкция СВЧ-плазмотрона циклонного типа [4].

Известно, что получение безэлектродной СВЧ-плазмы возможно при тангенциальном, вихревом способе стабилизации разряда. При таком способе стабилизации получается стабильно поддерживаемый разряд для широкого интервала изменения управляющих параметров (в частности, расхода плазмообразующего газа). Стабильность разряда достигается за счёт формирования соответствующей картины течения газа.

Однако при введении частиц в плазму, стабилизированную вихревой подачей газа, существует явление выбрасывания их инерционными силами из разряда на стенки разрядной камеры. Такое явление приводит к налипанию частиц на стенки камеры, нестабильности разряда и его тушению.

При традиционном, тангенциальном вводе плазмообразующего газа в верхнем сечении разрядной камеры, где осуществляется и ввод мелкодисперсных частиц металла, последние попадают в вынужденный вихрь. В этом случае только мелкие частицы стремятся к центру плазменного потока. Все остальные будут выбрасываться на стенки разрядной камеры. Если применить в разрядной камере способ ввода закрученного потока, который используется в циклонных камерах для очистки газа от пыли (закрутка осуществляется в нижнем сечении разрядной камеры), то при аксиальном вводе частицы попадают в свободный вихрь. Это связано с тем, что при движении закрученного потока вверх происходит постепенное преобразование вынужденного вихря в свободный за счёт торможения газа о стенки разрядной камеры. В результате, в области ввода частиц в плазму формируется комбинированный вихрь. Максимум окружной скорости находится вблизи оси потока. При этом для ввода частиц получаются наиболее оптимальные условия: мелкие частицы, попадая в центр комбинированного вихря, будут стремиться к оси, т.к. они испытывают воздействие вынужденного вихря, а крупные частицы будут выбрасываться из вынужденного вихря в свободный и там стабилизироваться на круговых траекториях.

Судьба крупных частиц определяется распределением осевой скорости потока плазмы. Если частица стабилизируется в области плазмы, где осевая скорость направлена в сторону сопла, то она попадает в плазму. В противном случае, частица столкнется со стенкой, либо будет осуществлять бесконечные круговые движения.

Конструктивно плазменный источник возбуждения спектров выполнен следующим образом. СВЧ-мощность (рис. 2), подаваемая по волноводу (1), поддерживает СВЧ-разряд атмосферного давления в разрядной камере (2), образованной цилиндрической кварцевой трубкой, узлом подачи распыленного масла (6), завихрителем (3) и выходным соплом (5). Плазмообразующий газ подается тангенциально через патрубки (4) завихрителя и выходит через сопло, нагревшись в СВЧ плазме. Стабилизация СВЧ разряда достигается подачей плазмообразующего газа, который также играет роль охладителя стенок разрядной камеры.

Распыленное масло вместе с износными частицами подаётся через узел подачи (6), расположенный в верхней части разрядной камеры. За счёт большого количества кислорода масло сгорает в плазме, а износные частицы, испарившись, дают вспышки, спектральные линии которых регистрируются фотоумножителями. Продукты сгорания масла и металлического пара выбрасываются через выходное сопло (5).



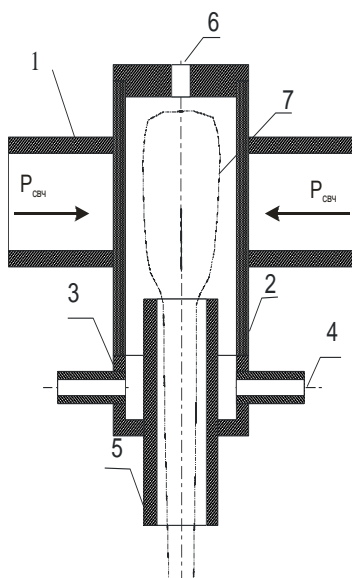


Рис. 2. Схематичная конструкция СВЧ-плазмотрона циклонного типа:

1 – СВЧ-волновод, 2 – разрядная камера, 3 – завихритель, 4 – тангенциальная подача воздуха, 5 – выходное сопло, 6 – отверстие для подачи распыленной пробы, 7 – СВЧ-плазма

Отличительной чертой СВЧ-плазмотрона циклонного типа от всех известных является то, что за счёт формирования закрученного течения, имеющего радиальную составляющую газовой скорости направленную к оси разрядной камеры, мелкодисперсные частицы стабилизируются в области плазмы и не попадают на стенки камеры.

Плазмотрон характеризуется простой технологией сборки и настройки, высокой стабильностью, сравнимой со стабильностью газовых пламён, протяженным объемом плазмы (длина струи около 15 см, диаметр высокотемпературной части 5 мм) и нетривиальной схемой стабилизации разряда.

Безотказное время наработки плазмотрона значительно превышает гарантийный ресурс генераторной СВЧ-лампы, составляющий 2500 часов. Так, за последние 5 лет, при ежедневной наработке плазмотрона не менее 8 часов, разрядная камера заменялась один раз.

### **Ультразвуковой распылитель (УЗ) жидких проб**

Одним из важных условий достижения достоверных результатов сцинтилляционных измерений является уровень разработки устройства для подачи масла в плазму. Проблема состоит в следующем:

- для обеспечения условий испарения и полного сгорания масла в плазме оно должно быть переведено в мелкодисперсный золь;
- размер частиц масляного золя не должен превышать среднего размера частиц металлов, находящихся в масле, т.е. размер частиц золя должен составлять величину  $d \leq 3 - 5$  мкм;
- транспортировка полученного золя в плазму должна осуществляться потоком газа с расходом, не превышающим  $G_{трансп} \leq 0,4$  л/мин;
- устройство распыления масла должно обеспечивать непрерывную и равномерную подачу золя в плазму. При этом в плазму должен поступать весь объем аналитической навески;
- диаметр потока золя должен быть меньше диаметра высокой температурной части плазменного потока. Диаметр высокотемпературной части плазменного потока ( $T \geq 5000$  К) составляет 4-5 мм.

Очевидно, что использование в сцинтилляционном спектрометре надёжных, серийно выпускаемых пневматических распылителей невозможно по двум основным причинам. При

малых расходах транспортирующего газа ( $G_{\text{трансп}} \leq 0,4$  л/мин) невозможно обеспечить эффективное распыление с требуемым размером капель и равномерную подачу золя в плазму. Кроме того, при пневматическом распылении в источник возбуждения спектров поступает не более 5 % объема аналитической навески, остальное уходит в слив.

Поэтому была разработана специальная конструкция ультразвукового распылителя, выполненная в виде смесительной камеры с входными патрубками для подвода смазочного масла и транспортирующего газа и выходным патрубком для отбора золя распыляемой жидкости, причём смесительная камера и выходной патрубков активированы ультразвуком [5]. Сущность предлагаемого устройства поясняется рис. 3.

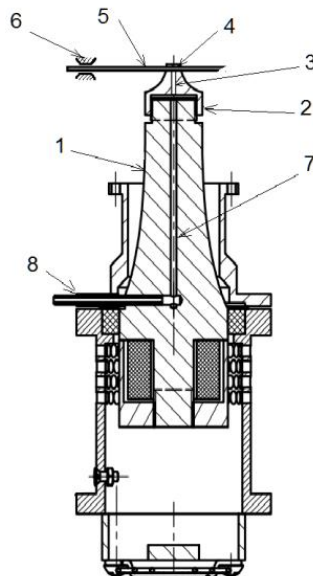


Рис. 3. Пьезокерамический ультразвуковой распылитель

1 – акустический волновод, 2 – насадка конусовидной формы, 3 и 4 – каналы, 5 – распыляющая трубка, 6 – скользящий зажим, 7 – канал, 8 – штуцер для подачи воздуха

Распылитель содержит пьезокерамический ультразвуковой преобразователь с акустическим волноводом (1), на котором при помощи резьбового соединения крепится насадка конусовидной формы (2), с закреплённой в неё стальной цельной трубкой (5) для подвода и распыления жидкости, активированной УЗ колебаниями. Для предотвращения механического разрушения (обрыва) трубки, через которую подается распыляемая жидкость, её конец зафиксирован скользящим зажимом (6). Транспортирующий газ (воздух) в распыляющую трубку (5) через штуцер (8) подаётся по каналу, выполненному по центру акустического волновода (1) и перпендикулярно распыляющей трубке (5). Штуцер для подачи воздуха (8) расположен в зоне минимальных колебаний, это исключает его обрыв при воздействии УЗ колебаний. Механическое разрушение (обрыв) трубки (5) со стороны подачи масла исключает скользящий зажим (6). Распыляющий конец трубки (5) заточен под углом и служит для распыления и формирования потока масляно-воздушной смеси.

Частота ультразвуковых колебаний составляет 20 – 60 кГц. Распылитель устойчиво работает в диапазоне расходов транспортирующего газа 0,05 – 0,5 л/мин, распыляемой жидкости 0,01 – 1 мл/мин (оптимум 0,2 мл/мин).

#### **Схема одновременной регистрации импульсного и непрерывного сигналов**

Для регистрации аналитического сигнала, в котором одновременно присутствуют равномерно растворённая примесь и примесь, находящаяся в виде частиц, использовалась динамическая дискриминация.

Разделение исходного сигнала на фоновую и импульсную составляющие даёт два аналитических параметра. Первый параметр – средняя за экспозицию амплитуда фонового сигнала

$$\bar{F} = \frac{1}{T_e} \int_0^{T_e} F^D(t) dt, \quad (1)$$

которая содержит информацию о содержании равномерно растворённой примеси и (или) содержании субмикронных частиц. Второй параметр, представленный выражением

$$S(t) = \sum_{k=0}^n I_k(t), \quad (2)$$

пропорционален содержанию примеси, находящейся в дискретном состоянии, т.е. в виде частиц.

Отдельные импульсы выделяются из исходного сигнала по следующей схеме: задаётся уровень регистрации, и если амплитуда превышает этот уровень, формируется логический сигнал «частица», после чего происходит определение характеристик импульса.

Итоговая функциональная схема одновременной регистрации фонового и импульсного сигналов приведена на рис. 4.

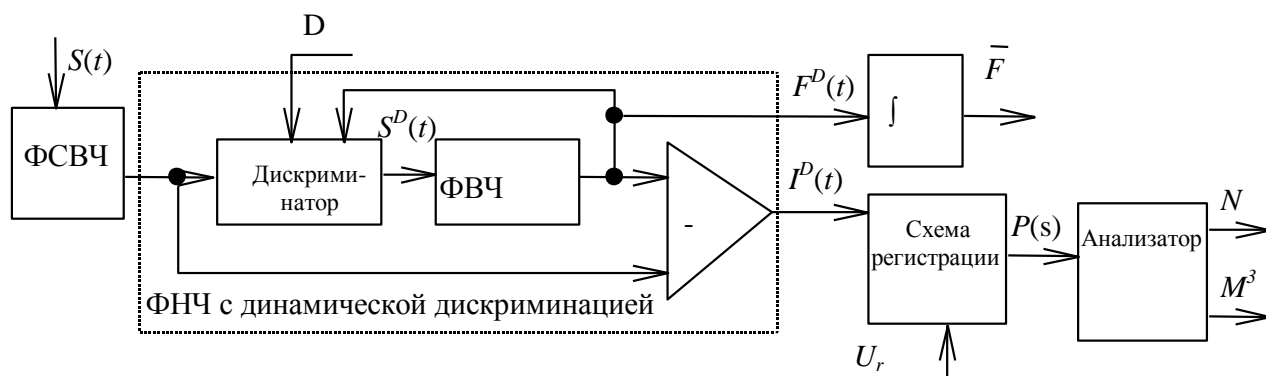


Рис. 4. Функциональная схема одновременной регистрации фонового и импульсного сигналов с использованием динамической дискриминационной фильтрации

Уровень дискриминации  $D$  и уровень регистрации  $U_r$  настраиваются таким образом, чтобы от пробы, не содержащей дискретной примеси, не регистрировалось ни одного импульса. В качестве пробы, не содержащей дискретную примесь, могут использоваться образцы, где элемент введён в пробу масла, например, в виде растворённого металлоорганического комплекса (образец типа Conostan).

Разделение выходного сигнала на две составляющие привело к необходимости производить градуирование сцинтилляционного способа для получения правильных результатов измерения содержания по двум типам стандартных образцов – СО, где примесь находится в растворенной или (и) субмикронной форме, и СО, содержащему примесь только в виде отдельных дискретных частиц, сигнал от которых превышает фоновое значение.

На практике такой подход разделения выходного сигнала позволяет, например, при анализе проб отработанных масел получать отдельную информацию о количестве металлической примеси, находящейся в виде присадки, либо субмикронных частиц и, соответственно, в виде частиц изнашивания.

## Выводы

1. Разработан сцинтилляционный спектрометр позволяющий определять параметры частиц изнашивания в пробах рабочих масел одновременно по 8-ми элементам (Fe, Cu, Ag, Al, Cr, Mg, Ni, V). Время измерения параметров частиц из навески объемом 1 мл составляет 10 минут.

2. В качестве источника возбуждения спектров использован СВЧ-плазмотрон циклонного типа, рабочим газом является воздух. Конструкция плазмотрона позволяет вводить в плазму 100 % металлических частиц, содержащихся в пробе масла. Зависимость между аналитическим сигналом и размером частицы в данном типе плазмотрона сохраняется до 80 мкм.

3. Разработан способ двухэтапного градуирования спектрометра. Для этого используются 2 типа стандартных образцов (СО): – СО, содержащий металлическую примесь в виде растворенного в масле металлорганического соединения и СО, где металлическая примесь распределена дискретно, в отдельных частицах микронных размеров.

4. Диапазон измерения содержаний составляет 0,01 – 10 г/т, погрешность измерения при содержаниях 1 – 3 г/т не более 20 %. Погрешность измерения элементного состава при среднем размере частиц 5 мкм и содержаниях до 10 г/т не превышает 6 %.

### **Литература**

1. Анализ съёмов двигателей Д-30КП/КУ/КУ-154 за период 2000 – 2004гг. по неисправностям узлов, омываемых смазочным маслом // Техническая справка № 44-596168. Рыбинск. НПО «Сатурн». 2005. С. 27.
2. *Иноземцев А.А., Дроков В.Г., Дроков В.В., Мухутдинов Ф.И.* Влияние технологии спектральных измерений массовой доли элементов в частицах изнашивания на результаты диагностирования узлов трения авиационных газотурбинных двигателей // Контроль. Диагностика. № 2 (152). 2011. С. 32-39.
3. Патент на изобретение РФ № 2057324. Способ определения минеральных форм и гранулометрического состава частиц минералов благородных металлов в порошковых пробах руд / *Агеенко Е.Б., Дроков В.Г., Лифлянд М.Р., Тупицин М.В., Феофилактов Г.А.* // Приор. 16.03.1992, рег. 27.03.1996.
4. Патент на изобретение РФ № 2082284. СВЧ плазматрон циклонного типа./*Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Алхимов А.Б.* // Приор. 27.12.1994, рег. 20.06.1997.
5. Патент на изобретение РФ № 128521. Ультразвуковой распылитель./ *Дроков В.Г., Скудаев Ю.Д., Ходунаев А.Ю.* // Приор. 14.12.2012, рег. 27.05.2013.

# СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА НА ДУГОВОМ ДВУХСТРУЙНОМ ПЛАЗМОТРОНЕ И УСТАНОВКЕ «ГРАНД-ПОТОК»

А. С. Шавекин<sup>1</sup>, А. В. Купцов<sup>2</sup>, С. Б. Заякина<sup>1</sup>, Г. Н. Аношин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Коптюга, 3

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 3

Материалы, подвергающиеся исследованию в геологии и геохимических исследованиях, отличаются большим разнообразием, и зачастую о составе анализируемых проб не имеется каких-либо предварительных данных. В таких случаях особенно эффективно применение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Особый интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ порошковых проб.

Сцинтилляционный метод эмиссионного спектрального анализа содержит ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров. По частоте вспышек (под вспышкой подразумевается появление и изменение интенсивности линии аналита по времени) можно судить о количестве частиц аналита в пробе, продолжительность вспышки характеризует размер частицы, а интенсивность – концентрацию искомого элемента в ней.

В работе применялись две экспериментальные установки:

- 1) установка, состоящая из дугового двухструйного плазмотрона (ДДП) и многоканального спектрометра «Гранд»,
- 2) установка «Гранд-Поток», которая включает в себя штатив «Поток» и многоканальный спектрометр «Гранд».

В установке «Поток» возбуждение атомно-эмиссионных спектров происходит в электрической дуге между горизонтальными графитовыми электродами. В дуговом двухструйном плазмотроне регистрировали излучение в области слияния двух плазменных аргоновых потоков. В обоих случаях масса навески составляла 30 мг, время полной экспозиции 15 с, время базовой экспозиции в сцинтилляционном методе 4 мс.

Для исследования были использованы образцы сравнения, полученные путём последовательного разбавления стандартного образца ГСО КП-1 «Платиновый концентрат».

Табл. 1. Содержание элементов в образцах сравнения

Образец	Au	Pd	Pt
КП-1, массовые %	3,06	46,90	12,33
КП ОС-1, 10 <sup>-4</sup> %	3,40	52,11	13,70
КП ОС-2, 10 <sup>-4</sup> %	1,13	17,37	4,56
КП ОС-3, 10 <sup>-4</sup> %	0,337	5,79	1,52
КП ОС-4, 10 <sup>-4</sup> %	0,125	1,93	0,51
КП ОС-5, 10 <sup>-4</sup> %	0,042	0,64	0,17
КП ОС-6, 10 <sup>-4</sup> %	0,014	0,21	0,056
КП ОС-7, 10 <sup>-4</sup> %	0,005	0,071	0,019

Для сравнения приведены градуировочные графики для золота и палладия: на рис. 1 полученные на установке «Гранд-Поток», на рис. 2 полученные на установке с дуговым двухструйным плазмотроном.

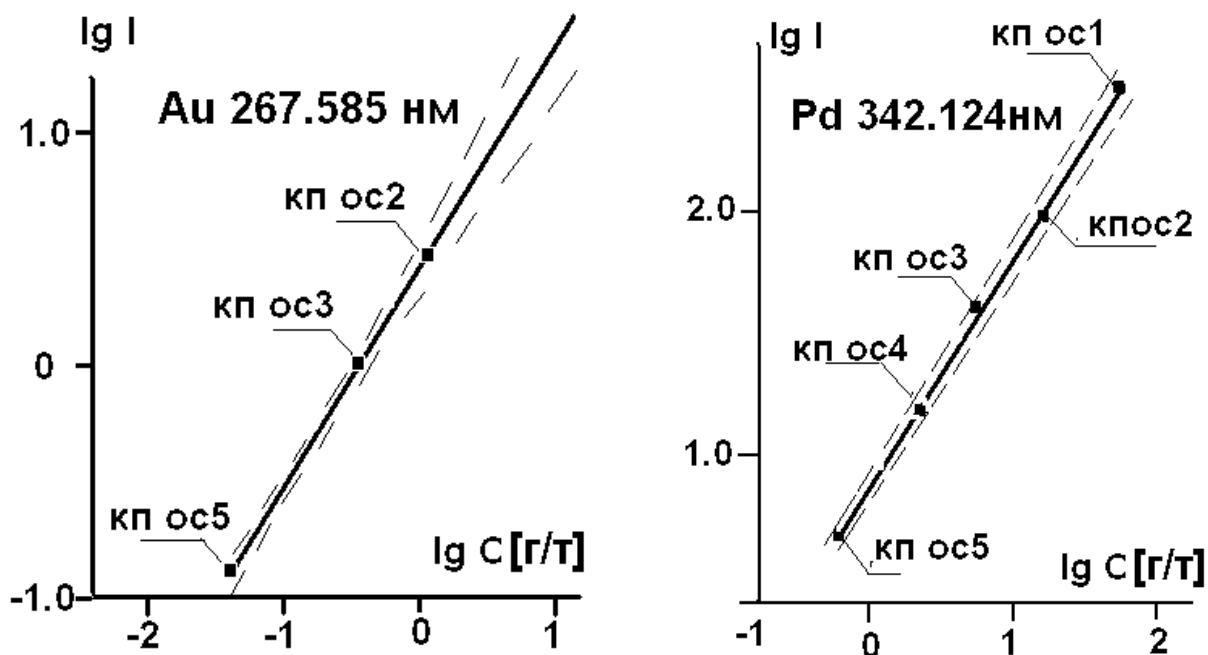


Рис. 1. Градуировочные графики для определения Au и Pd сцинтиляционным методом на установке «Гранд-Поток»

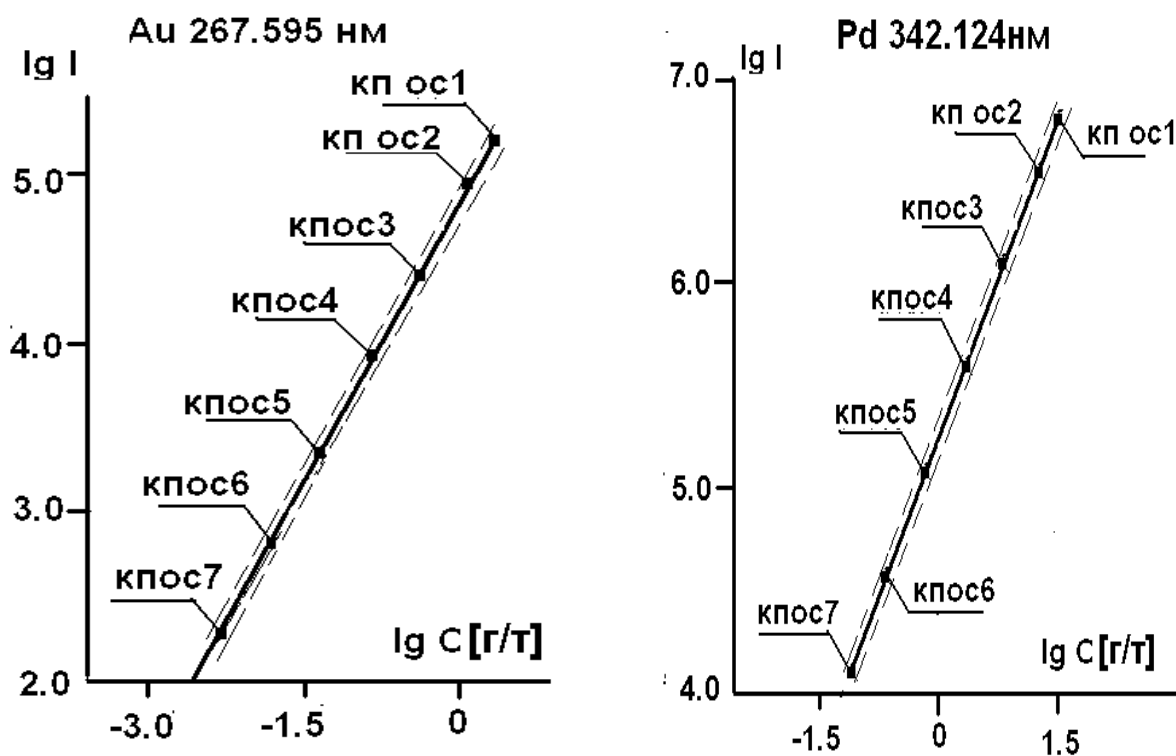


Рис. 2. Градуировочные графики для определения Au и Pd сцинтиляционным методом на установке с дуговым двухструйным плазмотроном

Табл. 2. Сравнение характеристик сцинтилляционного анализа

		Гранд-Поток	ДДП
Температура, К		5346 ± 50	7478 ± 200
Интенсивность, отн. ед.			
Au, I 267,595 нм	КП ОС-1	1,05*10 <sup>4</sup>	1,4*10 <sup>5</sup>
	КП ОС-5	148	1747
Pt, I 265,945 нм	КП ОС-1	1,3*10 <sup>4</sup>	1,1*10 <sup>5</sup>
	КП ОС-5	119	927

Табл. 3. Сравнение пределов обнаружения, г/т

Аналит	Гранд-Поток	ДДП
Au, 267,595 нм	0,068	0,0012
Pd, 342,124 нм	0,038	0,0032
Pt, 265,945 нм	0,061	0,00079

Сравнивая результаты, полученные сцинтилляционным методом на установках «Гранд-Поток» и ДДП, мы можем отметить следующее:

- Температура плазмы на установке с дуговым двухструйным плазматроном почти на 2000 градусов выше, соответственно интенсивность излучаемого спектра возрастает, и возможна регистрация более маленьких частиц;
- За счёт аргоновой среды в дуговом двухструйном плазматроне излучаемый фоновый шум меньше, чем на установке «Гранд-Поток», где графитовые электроды вносят дополнительный фон;
- Предел обнаружения на дуговом двухструйном плазматроне ниже, чем на установке «Гранд-Поток».

### Литература

1. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии / Отв. ред. Л.Л. Петров. – Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64с.
2. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н., Веряскин А.Ф. Возможности и перспективы кинетического спектрального метода для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012, Т. 78, № 1 часть II с.50-53.
3. Заякина С.Б., Леснов Ф.П., Аношин Г.Н., Балухтин А.В. Атомно-эмиссионного определение благородных металлов в пробах из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов с использованием комплекса «Гранд-Поток» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т.81, №1 часть II.с.38-42.

# **О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНО-СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА В СЛУЧАЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОТОДИОДНЫХ ЛИНЕЕК**

**В. Н. Аполицкий, И. Н. Ваганов**

Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция  
ФГУП «ИМГРЭ»

Проведенные исследования на спектрометре «Спектроплазма-3» с использованием ПЗС-линеек показали, что новый интегрально-сцинтилляционный метод исследования (ИСМИ) веществ, при котором осуществляется виртуальное деление исследуемого вещества на малые части (микронавески) может успешно применяться при поиске полезных ископаемых, геологических, геохимических и технологических исследованиях. Он позволяет повысить точность и чувствительность исследований путём детального предварительного покадрового исследования (сортировки) микронавесок вещества и применения нового способа расчёта содержаний химических элементов по «соотношению условных содержаний» без знания массы исследуемого вещества. При этом возникает возможность получать дополнительные важные характеристики вещества (поэлементную и фазовую неоднородность вещества, состав матрицы и инородных фаз, их фазовые формы нахождения элементов, крупность фазовых частиц и количество частиц инородных фаз в исследуемой навеске вещества). Отличительной особенностью ИСМИ является исследования как матричных химических элементов, так элементов инородных фаз в широком диапазоне их содержаний от 0,0001 до 100 % мас. Это сложно сделать в случае применения в спектрометрах ПЗС-линеек, что связано с невысокой светочувствительностью ПЗС-линеек в ультрафиолетовой области спектров и наличием «блюминг эффектов».

Для дальнейшего совершенствования ИСМИ необходимо использовать спектрометры с более совершенными светочувствительными фотодиодными линейками. С целью оценки возможности применения в ИСМИ фотодиодных линеек фирмой «ВМК-Оптоэлектроника» была осуществлена программная стыковка («Экспорт») исходных данных, получаемых с помощью фотодиодных линеек этой фирмы, с ранее созданными Бронницкой ГГЭ ИМГРЭ программами расчёта различных характеристик веществ для проведения ИСМИ. Проведенные исследования показали, что использование фотодиодных линеек позволяет повысить точность и чувствительность ИСМИ и более глубоко изучать дополнительные характеристики различных веществ.



# НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ОКСИДА ЕВРОПИЯ

Е. С. Кошель<sup>1,2</sup>, В. Б. Барановская<sup>1,2,3</sup>, Ю. А. Карпов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»,  
119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., дом 5, стр. 1

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, дом 4

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский просп., 31  
E-mail: lizaveta567yandex.ru

Европий является самым активным и одним из самых дорогих лантаноидов. Область применения европия, как и других редкоземельных металлов (РЗМ) весьма широка и лежит в основном в высокотехнологическом секторе наукоёмкой промышленности. Европий используется в качестве поглотителя нейтронов в атомных реакторах, его оксид применяется в атомно-водородной энергетике при термохимическом разложении воды. Соединения европия используются для синтеза различных материалов, используемых в микроэлектронике и для создания лазеров. Использование в подобных сферах требует тщательного контроля химической чистоты европия и его соединений, особенно на редкоземельные примеси (РЗП).

Анализ РЗМ является одной из трудных задач аналитической химии, европий здесь не исключение. Связано это как с физико-химическими свойствами его соединений, так и со строением электронной оболочки его атомов. Число линий на спектрограммах может достигать десятков тысяч. Нормативная база по анализу редкоземельных металлов и материалам на их основе не обновлялась с 80-х годов прошлого века. В настоящее время в связи с появлением новых автоматизированных технологий измерения интенсивности сигналов атомно-эмиссионного спектра с помощью фотодиодных линеек актуальной является задача повышения экспрессности и чувствительности анализа, а также улучшения точностных показателей метода.

Настоящие исследования выполнены на спектрометре высокого разрешения «Гранд-Экстра», разработанном «ВМК-Оптоэлектроника». По совокупности параметров (спектральному диапазону, разрешению, светосиле, количеству измерительных каналов, весу и габаритам) спектрометр «Гранд» занимает одну из лидирующих позиций на приборном рынке дугового атомно-эмиссионного анализа.

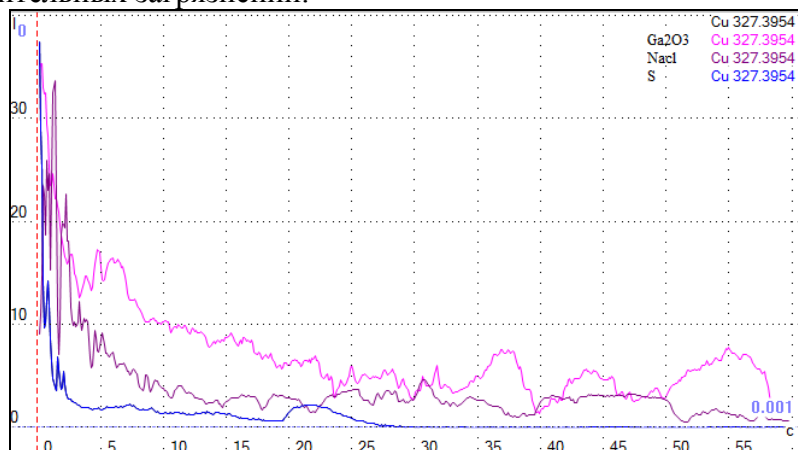
Основная трудность при анализе была в выбросе пробы из электрода в первые секунды горения дуги, что негативно сказывалось как на интенсивности спектральных линий, так и воспроизводимости получаемых результатов. Для минимизации этих выбросов были исследованы различные формы электродов, а также смешивание пробы с графитовым порошком в различных пропорциях. При тщательной утрамбовке пробы в канал угольного электрода наилучшие результаты были получены в обточенном электроде диаметром 2,5 мм и глубиной кратера 5 мм с соотношением пробы к графитовому порошку 1:1.

Выбор аналитических линий осуществлялся с учётом требований к чувствительности определения, но прежде всего, изучалась возможность присутствия спектральных наложений, особенно большое внимание было уделено выбору линий для РЗП, так как они оказывают существенное влияние друг на друга. В табл. 1 представлены выбранные наиболее чувствительные и свободные от прямого спектрального наложения линии.

Табл. 1. Аналитические линии определяемых элементов

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Определяемый элемент	Длина волны, нм
Al	266,04; 309,27	V	310,23; 318,40
Co	304,40; 306,18; 340,51	Ce	439,17; 428,94
Cr	283,56; 302,16; 301,49	Dy	338,50; 339,36; 346,09
Cu	324,75; 327,40	Er	312,26; 326,48; 337,42
Fe	296,69; 302,06	Gd	301,01; 303,28
Mn	279,83; 293,31; 280,11	Ho	339,89; 345,64
Mg	277,67; 279,55	La	339,57; 427,56
Ni	299,26; 300,36; 305,08	Lu	261,54; 317,14; 337,65
Pb	261,42; 280,19	Pr	422,29
Sb	217,58; 231,15	Sm	425,64
Si	288,16	Tb	321,89; 332,44
Sn	242,95; 283,99	Tm	313,39; 326,74; 329,10
Ti	319,19; 323,45; 324,19	Y	320,03; 324,23; 332,79
Zn	330,26; 334,50	Yb	289,14; 328,94

Оксиды редкоземельных металлов – медленно испаряющиеся вещества, и в ряду летучести оксидов в угольной дуге расположены в конце ряда летучести, однако европий находится на первом месте среди редкоземельных оксидов в этом ряду. Одним из важных факторов, определяющих интенсивность спектральных линий элементов и, следовательно, пределы их определения, является летучесть элементов в дуге постоянного тока. Поэтому к пробе добавляют специальный носитель, а при его выборе руководствуются тем, что носитель должен увеличивать интенсивность линий примесей и обеспечивать фракционное испарение примесей из основы, имеющей многолинейчатый спектр. Исследовали ряд носителей: NaCl, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S. В качестве примера на рис. 1 представлены кривые выгорания примесей с различными носителями. В отсутствие добавок интенсивное поступление элементов примесей в плазму дуги происходит в первые секунды её горения, затем скорость поступления замедляется, в следствие чего интенсивность спектральных линий невысока. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности спектральных линий от исследуемого носителя. В присутствии добавки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> испарение редкоземельных примесей становится более равномерным в течение всего времени экспозиции, и интенсивность спектральных линий увеличивается. Для РЗП присутствие NaCl и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказывают идентичное влияние, поэтому в качестве активной добавки можно использовать любую из них (нами был выбран Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Оптимальной концентрацией оксида галлия с точки зрения повышения интенсивности линий является 3 %, увеличение же концентрации до 6 – 10 % не приводит к дальнейшему росту интенсивности аналитических линий примесей, но может служить источником дополнительных загрязнений.



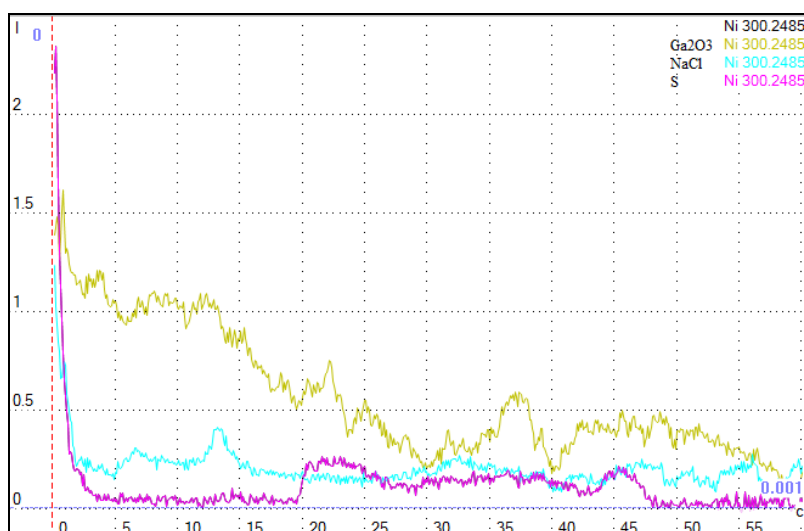


Рис. 1. Кривые выгорания

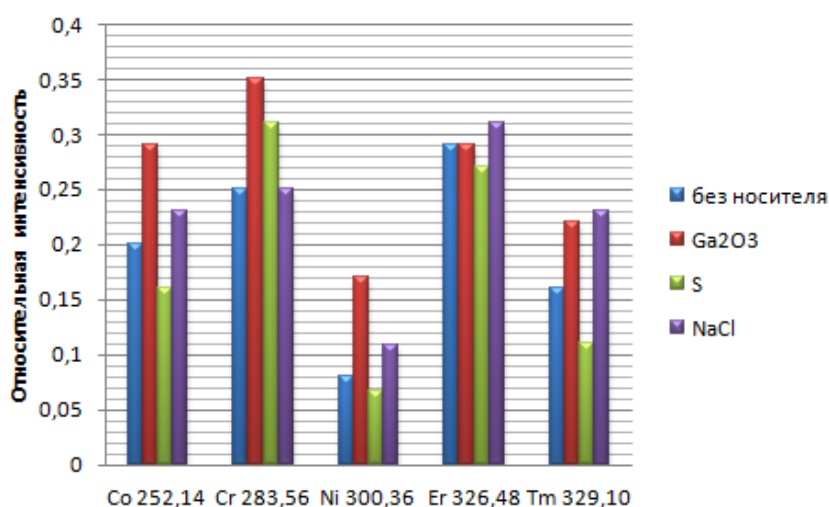


Рис. 2. Влияние носителя на интенсивность спектральных линий

Для выбора значения силы тока было проведено сравнение интенсивностей линий примесных компонентов при варьировании различных режимов постоянного тока, так как оксид европия легколетучий, то ток варьировали от 8 до 15 А. Опыты показали, что при силе тока в 12 А наблюдается максимальное значение интенсивности.

Современная версия программного обеспечения «Атом» обеспечивает записи участка спектра для всех накоплений полного времени экспозиции и для каждой спектральной линии устанавливает собственные настройки расчёта аналитического сигнала. Поэтому при сильном различии в летучести элементов примесей учёт времени выгорания каждого элемента-примеси – это простой вариант корректного вычисления интенсивностей, который обеспечивает снижение пределов обнаружения и при этом не требует дополнительных действий при подготовке проб или изменению условий возбуждения спектров. На основании кривых выгорания нами было установлено индивидуальное время экспозиции для каждого элемента-примеси.

Таким образом, по результатам проведенных исследований выбраны условия анализа оксида европия, которые в большинстве случаев позволили увеличить величину аналитического сигнала определяемых примесей и учесть фракционное поступление элементов пробы, что является первостепенным условием для снижения пределов обнаружения.

Градуировочные графики строили по приготовленным образцам сравнения для соответствующих аналитических линий в логарифмических координатах. Каждый образец

сравнения готовили непосредственно перед фотографированием его спектра, помещая в определённом соотношении в канал графитового электрода образец сравнения на графитовом порошке, носитель Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксид европия, чистый по определяемым примесям. Число параллельных определений при съёмке каждого образца сравнения – 3.

Для метрологической оценки показателей точности разрабатываемой методики применяли государственные стандартные образцы на графитовом порошке, которые смешивали с чистым оксидом европия. Оценку метрологических характеристик проводили по результатам анализа десяти параллельных определений. В табл. 2 представлены диапазоны определяемых содержаний примесей по разработанной и стандартизированной методике. Видно, что для большинства исследуемых примесей удалось существенно снизить предел определения.

Табл. 2. Диапазоны определяемых содержаний

Определяемый элемент	Диапазон концентраций, %	
	По стандартизированной методике*	По разработанной методике
Al	-	0,00002 – 0,1
Co	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Cr	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Cu	0,00001 – 0,0005	0,000003 – 0,1
Fe	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Mn	0,00001 – 0,0005	0,000003 – 0,1
Mg	-	0,00002 – 0,1
Ni	0,001 – 0,05	0,0003 – 0,1
Pb	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Sb	-	0,00002 – 0,1
Si	0,0005 – 0,05	0,00002 – 0,1
Sn	-	0,00002 – 0,1
Ti	0,001 – 0,05	0,0003 – 0,1
Zn	-	0,0001 – 0,1
V	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Ce	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Dy	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Er	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Gd	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Ho	0,005 – 0,1	0,0003 – 0,1
La	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Lu	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Pr	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Sm	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Tb	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Tm	0,005 – 0,1	0,00003 – 0,1
Y	0,005 – 0,1	0,0003 – 0,1
Yb	0,005 – 0,1	0,00003 – 0,1
* ГОСТ 23862.2-79; ГОСТ 23862.4-79		

Таким образом, на примере данной работы по модернизации методики дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия, показана целесообразность и перспективность совершенствования данного метода применительно к остальным редкоземельным металлам и их соединениям.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ по гранту 14-03-00688А.*

# СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ

М. А. Домбровская, Д. Г. Лисиенко, Ч. Г. Гильмуллина, Е. Д. Кубрина

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург  
E-mail: margodomb@yandex.ru

При выполнении анализа отработанного высоко активного ядерного горючего и материалов высокой чистоты широко применяют различные способы отделения матрицы и концентрирования определяемых примесей на графитовом порошке в качестве коллектора. Целью исследований являлось изучение условий и совершенствование атомно-эмиссионной методики измерений (МИЗм) массовой доли Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, Zr в графите порошковым квалификации ос.ч. 8-4 по ГОСТ 23463-79.

В качестве базовой использована разработанная и аттестованная в ОАО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара» методика ОАО «ТВЭЛ» СТК-33-2014 «Уран. Химико-спектральная методика измерения содержания примесей». По методике возможно определение подавляющего большинства перечисленных аналитов за исключением Ag, Be, Bi, Re, Ru, Sb, Sn, Th. Сущность МИЗм состоит в реализации условий фракционного испарения контролируемых компонентов в присутствии буферов: спектроскопического (СБ) – NaCl или химически активного (ХАБ) – BiF<sub>3</sub> в концентрации 1 и 20 % соответственно при определении разных групп элементов.

При исследованиях спектры возбуждали в дуговом разряде переменного тока, поддерживаемом генератором «Везувий», регистрировали на спектрометре PGS-2 с анализатором МАЭС в режиме временных развёрток.

Изучен характер выгорания аналитов при силе тока разряда, изменяющейся от 5 до 25 А с шагом 5 А. Показано, что максимальная интенсивность аналитических линий достигается при токах 20 и 25 А, поэтому в качестве оптимального щадящего режима генератора выбран ток силой 20 А.

Исследованы вариации концентрации СБ и ХАБ в диапазонах 0,5; 3 и 5 % для NaCl, 5; 7; 10 и 20 % для BiF<sub>3</sub>. Установлено, что интенсивность атомных линий аналитов увеличивается при возрастании концентрации NaCl до 3 %, а затем остается постоянной. Влияние BiF<sub>3</sub> сильно проявляется для элементов, склонных к образованию легко летучих фторидов, таких как В, Nb, Ta, Zr. При этом увеличение сигналов происходит при возрастании содержания ХАБ до 10 %. Снижение концентрации BiF<sub>3</sub> в анализируемой пробе в 2 раза по сравнению с аттестованной методикой уменьшает возможность внесения неконтролируемых загрязнений и сигнал холостой пробы.

Опробован способ отбора анализируемой пробы мерником, что существенно ускоряет процедуру подготовки к измерениям. Подтверждена необходимость уплотнения материала в кратере «рюмки», уменьшающая «разбрызгивание» графитового коллектора разрядом.

Увеличение силы тока разряда позволило сократить время экспозиции до 20 с по сравнению с регламентируемым методикой, составляющим 30 с.

Внесенные изменения (сила тока разряда, время экспозиции, концентрация буферов) не изменили метрологические характеристики методики в условиях внутрилабораторной прецизионности.

# СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ

Д. Г. Лисиенко, М. А. Домбровская, Е. Д. Кубрина

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ), г. Екатеринбург  
E-mail: lis-dg@yandex.ru

При разработке методик химико-спектрального анализа материалов высокой чистоты широко применяют различные способы концентрирования определяемых элементов, предполагающие использование в качестве коллектора графитового порошка. Завершающим этапом таких методик измерений (МИзм) является выполнение атомно-эмиссионного спектрального анализа полученного концентрата с использованием для градуировки аппаратуры стандартных образцов (СО) состава графитового коллектора микропримесей. Разработка технологии, синтез и аттестация таких стандартных образцов являются одним из важнейших направлений деятельности Российской арбитражной лаборатории (РАЛ) испытаний материалов ядерной энергетики УрФУ. Лабораторией СО РАЛ были изготовлены стандартные образцы графита и графитовых коллекторов микропримесей утверждённых типов в виде комплектов СОГ-21 (ГСО 4519-89/4523-89, МСО 1356:2007, СО КООМЕТ 0102-RU-2011), СОГ-28 (ГСО 4166-87/4171-87), СОГ-24 (ГСО 7751-2000, МСО 1336:2007), СОГ-37 (ГСО 8487-2003, МСО 1337:2007). Последний комплект был выпущен по заказу АО «СХК» для метрологического обеспечения МИзм состава ядерного горючего и к настоящему времени почти полностью израсходован. В связи с этим в 2015 г. был изготовлен новый комплект СО состава графитового коллектора микропримесей из 6 образцов – СОГ-30 с аттестованным содержанием Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, Zr в концентрационном диапазоне от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $3 \cdot 10^{-2}$  % мас для подавляющего числа элементов.

Синтез выполнен по многократно опробованной технологии, заключающейся во введении дозированных количеств элементов-примесей в виде растворов (в основном) или порошков контролируемой дисперсности в графит порошковый особой чистоты, термической обработке материала, измельчении и усреднении. Таким образом, приготовлены «головные смеси» (ГС) – индивидуальные порции материала с достаточно высокой концентрацией аттестуемых элементов. Смешением ГС и основы получен образец с максимальным содержанием примесей (СОГ-1), остальные образцы комплекта – последовательным разбавлением матрицей. Эта технология даёт возможность установления метрологических характеристик образцов по процедуре приготовления в соответствии с МИ 1992-98, кроме того, является практически идеальной моделью получения реальной

анализируемой пробы. В результате обеспечивается достаточно высокая достоверность получаемых значений аттестуемых содержаний контролируемых примесей при требуемых значениях погрешностей (относительная погрешность от 1,6 до 13,5 % для СОГ-1 и СОГ-6 соответственно). При расчёте погрешности аттестованных содержаний учтена составляющая от неоднородности. Доказано, что срок годности экземпляра можно установить 60 лет и при этом погрешность от нестабильности будет незначима.

Завершающим этапом работ в нашей практике является оценка качества материалов комплекта в условиях их применения и сопоставление с уже существующими СО утвержденных типов. Эти работы были проведены в лабораториях заводов АО «СХК», где содержание аттестуемых элементов определяли в условиях атомно-эмиссионных методик по ОСТ 95 10117-2010 и ОСТ 95 10554-2000 при градуировке спектрометров с анализаторами МАЭС по ГСО 4166-87/4171-87, 4519-89/4523-89, 8487-2003. Полученные результаты в пределах погрешности методик воспроизвели аттестованные значения массовой доли, подтвердили хорошую согласованность образцов в комплекте СОГ-30 и разных комплектов между собой.

В соответствии с Приказом Минпромторга РФ № 1081 стандартные образцы должны быть подвергнуты испытаниям для установления (подтверждения) значений аттестуемых характеристик. Испытательным центром явилась Лаборатория метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ». Измерения выполнены на государственном вторичном эталоне единиц массовой доли ГВЭТ 196-1-2012 методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр NexION-300D). Сопоставление результатов измерений и аттестованных значений проведено методом регрессионного анализа, при этом не выявлено значимых отклонений коэффициентов регрессии от теоретических значений.

Результатом выполненных исследований явилось положительное экспертное заключение, на основании которого комплект СОГ-30 внесен в Госреестр СО (Приказ Росстандарта № 787 от 20.06.2016 г.).

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ Ru, Pd, Rh, Ag, Tc и Mo В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

М. И. Хамдеев, О. Н. Васильева, Л. А. Кубасова, Е. А. Ерин

АО «Государственный научный центр  
Научно-исследовательский институт атомных реакторов»  
Россия, Ульяновская область, 433510, г. Димитровград, Западное шоссе, д.9  
E-mail: hamdeev@niiar.ru

Одна из актуальных задач исследования состава и технологии фракционирования облученного ядерного топлива является количественное определение содержания металлов платиновой группы (МПП) Ru, Pd, Rh, а также Ag, Tc, Mo в облученном ядерном топливе (ОЯТ) и продуктах его переработки.

Прямое определение МПП и Ag, Tc, Mo в облученном ядерном топливе сопряжено с рядом трудностей:

1. необходимость работы с микрообразцами ОЯТ вследствие высоких дозовых нагрузок (до ~ 30 мкЗв/ч);
2. наличия в ОЯТ труднорастворимых соединений, представляющих сплавы, основными компонентами которых являются Ag, Tc, Mo, Ru, Rh, Pd и другие элементы;
3. влияние основы (урана, плутония, продуктов деления) на результаты определения МПП из-за наложения чрезвычайно сложного спектра основы.

Наличие указанных обстоятельств потребовало разработки методики анализа определения массового содержания МПП, Ag, Tc, Mo в растворенной части ОЯТ.

Для решения указанной цели был выбран метод эмиссионного спектрального анализа, позволяющий одновременно контролировать широкий круг элементов с достаточно низкими пределами обнаружения (до  $10^{-6}$  % мас).

Руководствуясь литературными данными и собственными исследованиями, нами был выбран способ выделения примесных элементов путём карбонатного осаждения с неорганическими соосаждителями, позволяющий концентрировать определяемые элементы (Ru, Pd, Rh, Ag, Tc, Mo) на минимальных навесках коллекторов и включающий в себя наименьшее количество операций.

В качестве коллекторов выбирали Bi, Zn, Ga – элементы, имеющие простой малолинейчатый спектр, различные ионные радиусы, кристаллическую структуру, сорбционные свойства, низкую растворимость осадков их карбонатов и гидроксидов.

Методика разрабатывалась на модельной системе, представляющей раствор азотной кислоты с концентрацией 8 моль/л, содержащий уран (основа) с концентрацией 20 г/л и МПП, Ag, Tc, Mo с концентрацией 1 мг/л ÷ 30 мг/л.

В результате проведенных исследований была предложена следующая методика выделения Ru, Pd, Ag, Rh, Tc, Mo из растворов облученного топлива.

1. упаривание пробы ОЯТ с соосаждителями Zn, Ga, Bi и прокаливание при 200-220 °С.
2. растворение образца в воде;
3. введение  $K_2CO_3$  и  $Na_2V_4O_7$  в раствор;
4. отделение осадка фильтрованием;
5. промывка осадка водой;
6. высушивание полученного осадка с последующим спектральным анализом.

По данной методике выполнен анализ 12 проб растворов ОЯТ.

Суммарная погрешность эмиссионно-спектрального определения указанных элементов в исследуемых концентрациях составила 10-20 % относительных.



## АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

**А. И. Дробышев, Н. А. Рядчикова, С. С. Савинов**

Санкт-Петербургский государственный университет  
E-mail: s.s.savinov@spbu.ru

### **Аннотация**

В работе приведены результаты разработки методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа волос человека по методу сухого остатка с предварительной кислотной минерализацией образцов. Регистрация спектра производилась с помощью спектрального прибора МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой МАЭС. По разработанной методике проведен анализ 42 различных образцов на содержание Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, P, Pb, Zn. Проведен расчёт среднестатистических величин и интервалов концентраций элементов, сравнение результатов с данными для других географических регионов.

### **Введение**

Несмотря на низкое содержание микроэлементов, присутствующих в биологических субстратах человека, их значение для нормального функционирования организма чрезвычайно важно [1-3]. Микроэлементы участвуют в регуляции более чем 50000 биохимических процессов, необходимы для функционирования большинства систем организма [3-5]. Организм здорового человека способен к саморегуляции и поддержанию концентраций микроэлементов в пределах нормы [4, 6]. Однако, элементный гомеостаз может существенным образом нарушаться при недостаточном поступлении в организм эссенциальных элементов или при избыточном поступлении токсичных элементов в результате, например, воздействия неблагоприятного состояния экологической обстановки. Возникающий при этом дисэлементоз может привести к патологическим изменениям в функционировании организма [1, 2, 7]. Поэтому важна адекватная клиническая диагностика, базирующаяся на количественном определении отклонения от нормы концентраций эссенциальных и превышения допустимых концентраций токсичных элементов [5, 8].

В ряде публикаций [4, 8-13] в качестве перспективного индикатора патологии, обусловленной дисэлементозом, предлагается использовать волосы, альтернативные таким традиционным объектам, как кровь и моча. Наряду с легкостью, безопасностью, неинвазивностью пробоотбора, простотой и длительностью хранения образцов можно отметить возможность проведения «ретроспективного» анализа [12]. Целью данной работы являлось применение метода АЭС с возбуждением спектра сухого остатка минерализата образцов волос с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока для получения экспериментальных данных о среднестатистических концентрациях и интервалах концентраций эссенциальных и токсичных микроэлементов в образцах волос группы добровольных доноров.

### **Экспериментальная часть**

Образцы отбирали у здоровых доноров (добровольцев) путём обстригания с концов волос отрезков длиной не более 1 см ножницами, лезвия которых были протерты этиловым спиртом. Для удаления поверхностного загрязнения отобранные образцы волос промывали 1 %-ным мыльным раствором, а потом деионизированной (18,2 МΩ см) водой. Затем навеску каждого образца сухих волос массой  $(1,000 \pm 0,001)$  г помещали в термостойкий химический стакан, добавляли 10 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  «ос.ч.» (Вектон, Россия) и медленно (в

течение около получаса) упаривали на электрической плитке примерно до 1 мл. К полученному раствору приливали 0,5 мл 30 % раствора  $H_2O_2$  “ос.ч.” (Вектон, Россия) и после нагревания в течение 1 мин добавляли 10 мл разбавленной (1:99)  $HNO_3$ . Вновь упаривали раствор до объема 1 мл, после чего в него добавляли 4 мл разбавленной  $HNO_3$  и количественно переносили в мерную колбу на 10 мл. Стакан ополаскивали 4 мл раствора разбавленной  $HNO_3$ , которые также сливали в мерную колбу [13]. Общий объем раствора доводили до 10 мл разбавленной  $HNO_3$ .

Дальнейший анализ проводился согласно известной методике [15, 16] с нанесением на торец электрода 10 капель по 20 мкл анализируемого раствора. Регистрация спектров осуществлялась на установке МФС-8 (ЛОМО, Россия), модернизированной путём замены штатного блока регистрации на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (ВМК-Оптоэлектроника, Россия) [17]. Эта сборка позволяет регистрировать изображение спектра в интервале длин волн 197 – 343 нм. Электропитание дугового разряда переменного тока осуществлялось от генератора ИВС-28 (АОМЗ, Россия) с дополнительным внешним сопротивлением.

Растворы сравнения для построения градуировочных графиков готовились путём разбавления деионизированной водой стандартного многоэлементного раствора CertiPUR IV (Merck, Германия) и стандартного одноэлементного раствора общего фосфора (9А-1) ГСО 7241-96 96 (ЦСОВВ, Россия). В качестве аналитического сигнала использовалась интегральная интенсивность спектральной линии за вычетом уровня фонового излучения дугового разряда [18]. Пределы обнаружения определяемых элементов в пересчёте на их концентрацию в волосах составили 0,5; 50; 50; 1,5; 5; 5; 0,5; 500; 300; 2 нг/г для Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Zn соответственно.

### **Результаты и их обсуждение**

Разработанная методика была использована для определения концентрации микроэлементов в образцах волос доноров ( $n = 42$ ). Для расчёта среднестатистических значений концентраций элементов в исследуемой выборке необходимо определить вид их распределения. Для этого полученные данные по 10 элементам были подвергнуты статистическому анализу. Проверка гипотезы о возможности применения распределения Стьюдента для обработки результатов определялась с помощью составного критерия, который используется при анализе малых ( $10 < n < 50$ ) выборок [19]. Выяснилось, что нормальному закону распределения подчиняются логарифмы концентраций элементов. В связи с этим, в качестве среднестатистической концентрации для выборки данных по каждому элементу следует использовать её среднее геометрическое значение. В табл. 1 приведены средние статистические значения концентраций элементов и их размах (полные интервалы), полученные в нашей работе, а также аналогичные данные из других работ.

Из сравнения приведённых в таблице значений видно, что они различаются между собой в несколько раз по всем цитируемым публикациям. Отчасти это связано с тем, что проанализированные разными авторами волосы отбирались у людей, проживающих в разных географических регионах Европы и Азии, «микроэлементная» экология которых, может быть весьма различной. Из данных большинства публикаций [7-11] очевидно, что в качестве среднестатистических концентраций элементов авторами этих работ рассчитаны и приведены среднеарифметические значения для выборок, поскольку приведенные границы доверительных интервалов для них симметричны. Этот факт свидетельствует о том, что авторы этих работ не проверяли принадлежность выборок нормальному или логнормальному распределению. Пренебрежение этой процедурой привело к явной несуразнице приведенных в работах [10, 11] данных, которые, как следует из таблицы, допускают возможность отрицательных значений концентраций микроэлементов в волосах.

Табл. 1. Среднестатистические концентрации микроэлементов с указанием доверительного интервала (и/или размах) в волосах человека, мкг/г

Элемент	Данная работа	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[14]
Al	2,7 (0,77-12,7)	-	-	-	5,7 ±2,99	-	14,938 ±29,40	-
B	1,9 (0,78-3,0)	-	-	-	-	-	2,041 ±2,09	-
Ca	410 (41-2928)	(120-800)	-	1274,35 ±347,01	-	-	1087,8 ±970	360 (1630-1173)
Cu	2,8 (0,7-6,3)	(3-14)	12,13 ±1,37	10,46 ±3,02	11,2 ±4,2	10,6±5,1 (7-16)	12,357 ±12,05	26,6 (4,2-279,6)
Fe	3,5 (0,7-20)	(3-17)	23,31 ±1,24	24,3 ±6,81	16,4 ±8,25	-	15,000 ±16,07	14,1 (3,5-32,1)
Mg	128 (23-1275)	(14-90)	-	-	-	-	66,991 ±65,14	22,2 (0,3-116,5)
Mn	3,9 (0,4-52)	(0,2-1,6)	-	1,07 ±0,74	0,3 ±0,20	8,5±5 (3-13)	0,601 ±0,59	0,34 (0,04-4,04)
P	192 (36-224)	(120-210)	-	-	-	-	132,031 ±271,84	122 (68-180)
Pb	0,52 (0,05-8,1)	(0,4-2,9)	1,72 ±0,24	-	0,6 ±0,58	11,5±15,7 (1,5-30)	1,046 ±1,39	8,2 (0,98-22,4)
Zn	271 (37-1391)	(42-230)	122,66 ±6,73	184,16 ±21,54	191 ±48	362,8±304 (158-712)	156,48 ±74,5	110 (23,8-477)

В связи с вышесказанным более подходящей величиной для сравнения результатов, полученных в разных работах, де-факто является интервальная оценка содержаний элементов в волосах. Как видно из табл. 1, интервальные данные для элементов, полученные с помощью разработанной методики, перекрываются с данными других работ, т.е. удовлетворительно согласуются с ними.

### Литература

1. Агаджанян Н.А., Скальный А.В. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека // КМК. Москва. 2001. С. 83.
2. Campbell J.D. // Med. Hypotheses. 2001. V. 57. № 5. P. 521.
3. Авицын А.П., Жаворонков А.А., Руш М.А. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология // Медицина. Москва. 1991. С. 496.
4. Benes B., Sladka J., Spevackova V., Smid J. // Centr. Eur. J. Public Health. 2003. V. 11. № 4. P. 184.
5. Металлы при остеоартрозе / Под ред. О.В. Синяченко. Норд-Пресс. 2008. С. 404.
6. Гладких Э.А., Полякова Е.В., Шуваева О.В., Бейзель Н.Ф. // Микроэлементы в медицине. 2003. № 4 (3). С. 20.
7. Хлусов И.А., Некрасова А.М., Слепченко Г.Б., Жерлов Г.К., Коломиец С.А., Карпович А.В., Радзивил Т.Т. // Сибирский онкологический журнал. 2007. № 4. С. 70.
8. Азизова Д.Ш. // Проблемы репродукции. 2001. №5. С. 35.
9. Tamburo E., Varrica D., Dongarra G., Grimaldi L.M.E. // Plos One. 2015. V. 10. № 4. P. 1.
10. Mohmand J., Eqani S.A.M.A.S., Fasola M., Alamdar A., Mustafa I., Ali N., Liu L., Peng S., Shen H. // Chemosphere. 2015. V. 132. P. 142.
11. Chojanacka K., Gorecka H., Gorecki H. // Environmental Toxicology and Pharmacology. 2006. V. 22. P. 52-57.
12. Toribara T.Y., Jackson D.A. // Anal. Chem. 1982. V. 54. P. 1844.

13. Болормаз О., Карпукова О.М., Розова О.Ф., Полонникова В.В., Решетник Л.А., Смагунова А.Н. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 7. С. 772.
14. Coni E., Alimonti A., Fornarelli L. // Acta Chimica Hungarica. 1991 V. 128. N. 4-5. P. 563.
15. Дробышев А.И., Савинов С.С. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 1 (II). С. 142.
16. Савинов С.С., Дробышев А.И. // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: физика, химия. 2013. № 3. С. 98.
17. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. // ЖАХ. 2012. Т. 67. № 7. С. 697.
18. Дробышев А.И., Савинов С.С. // ПТЭ. 2013, № 6, С. 56.
19. Родинков О.В., Бокач Н.А., Булатов А.В. Основы физико-химических измерений и химического анализа // ВВМ. Санкт-Петербург. 2010. С. 132.

# ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ «ЭКСПРЕСС-ОЙЛ» В ЛАБОРАТОРИЯХ ОАО «РЖД»

Н. Д. Буренко

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»  
E-mail: oknerub2009@yandex.ru

Взаимодействие ООО «ВМК-Оптоэлектроника» с железнодорожными лабораториями началось в 1999 году с внедрения многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров МАЭС (далее – анализатор МАЭС) на спектральной установке в ДХТЛ Западно-Сибирской железной дороги. О положительном опыте внедрения анализатора МАЭС и выполнении на модернизированной установке анализов масла, смазок и металлов был сделан доклад на сетевой школе в 2005 году (Ярославль).

Уже в 2006 году установок с анализатором МАЭС в железнодорожных лабораториях было 9, а в 2008 году 11. Все это были модернизированные спектральные установки на основе уже имеющихся приборов старых выпусков МФС, ИСП -28, СТЭ -1 на которых в качестве регистратора – анализатора спектров был установлен анализатор МАЭС, реализующий функцию «электронной фотопластинки», а при наличии градуировок, практически мгновенно определяющий химические элементы в пробах. Для лабораторий эффект такой модернизации состоял в:

- повышении производительности труда, в связи с автоматизацией работы (ручным оставался только труд по работе с пробами);
- спектральная установка становилась универсальной, при наличии ГСО на ней возможна реализация многих методик определения состава вещества.

Недостатком такого подхода было то, что необходимо было наличие старого прибора, да и дополнительные функции – перемешивание проб, приготовление образцов сравнения, заточка электродов. Эти задачи должны были решаться с привлечением имеющегося старого (зачастую самодельного) оборудования. Тем не менее, объем выполняемых анализов был значителен, только на ЗСЖД в 2012 году было проанализировано 20000 проб масел, смазок и сплавов.

Тем временем в ООО «ВМК-Оптоэлектроника» был разработан спектрометр «Экспресс-Ойл» оснащённый анализатором МАЭС, отличающийся компактностью и самодостаточностью. В 2012 году прошли первые поставки данного спектрометра в лаборатории Северной, Октябрьской и Забайкальской железных дорог, а в 2013 году – Дальневосточной.

Спектрометр «Экспресс-Ойл» позиционируется, как спектральная установка для анализа масел (по ГОСТ 20759-90 в дизельном масле тепловозов определяются семь элементов: Pb, Fe, Si, Sn, Cu, Al и Cr.), смазок (по ЦТЧС 53) на элементы износа, а также для определения химического состава сталей и сплавов.

В состав спектрального комплекса «Экспресс-Ойл» входит спектрометр со штативом, генератор возбуждения спектров, компьютер с программой обработки спектров «Атом», а также тягонапоромер для контроля разрежения в штативе, мешалки для масел (рис. 2 а), станок для заточки электродов (рис. 2 б), комплект градуировочных образцов сравнения для анализа масел, набор посуды для работы с пробами масел, набор оксидов и ступка для самостоятельного приготовления образцов масел и смазок, стартовый запас электродов на два года работы, компьютерная мебель для размещения компонентов. Внешний вид спектрального комплекса «Экспресс-Ойл» представлен на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид спектрального комплекса «Экспресс-Ойл»

Разработчики комплекса учли много важных нюансов.

Во-первых, полное соответствие ГОСТ 20759-90, в части реализации метода анализа с использованием вращающегося дискового электрода (с программным заданием скорости вращения диска).

Во-вторых, постоянная цифровая индикация измеренного значения тока в аналитическом промежутке.

В-третьих, в состав комплекса входит не только механическая, но и ультразвуковая мешалка, которая применяется при изготовлении ОС.



Рис. 2. Внешний вид мешалки для масел (а) и станка для заточки электродов (б)

Станок для заточки электродов снабжён набором калибрующих втулок, обеспечивающим возможность заточки заготовок имеющих отклонения по толщине. Имеются приспособления для разделения исходных графитовых стержней на мерные длины без приложения значительного усилия. Для отмытки лодочек и осей (при анализе масла) прилагается набор посуды из нержавеющей стали (рис. 3 а). Для приготовления образцов сравнения масел и смазок – набор оксидов и ступка (рис. 3 б, в).



Рис. 3. Набор посуды из нержавеющей стали (а), набор оксидов (б) и ступка (в)

В процессе внедрения проводилось обучение персонала лабораторий приёмам работы, выполнялось совместное составление технологической карты и форм отчётной документации (регистрация результатов анализа) принятой в депо.

Как правило, лаборатории с ответственностью относились к новой для себя работе активно сотрудничая с сервис-инженерами ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Так в одной из лабораторий в процессе настройки прибора лаборанты успели практически самостоятельно приготовить образцы сравнения буксовых смазок, и таким образом кроме запланированной настройки на анализ моторного была выполнена и настройка на буксовые смазки.

В другой лаборатории на момент внедрения не готова была врезка в вытяжную вентиляцию и спектральщик лаборатории совместно с сервис инженерами монтировали врезку.

Приходилось даже начинать монтаж спектрального комплекса при продолжающихся отделочных работах в лаборатории.

Для оперативного решения вопросов возникающих в процессе эксплуатации спектро-аналитических комплексов у фирмы ООО «ВМК-Оптоэлектроника» существует многоканальная телефонная связь (бесплатная для заказчика), в том числе и с мобильных телефонов. Предусмотрена пересылка рабочих файлов со спектрами из лабораторий в ООО «ВМК-Оптоэлектроника», с целью оказания помощи в настройке или разрешения иных возникающих вопросов. Конечно, лучшим вариантом (на постгарантийный период) является заключение договора на техническую поддержку, предусматривающего при необходимости



(или периодически) командировки сервис-инженеров с целью снятия накопившихся вопросов, дополнительного обучения.

Стабильность работы и качество выполнения анализов обеспечивается термостабилизацией фотодиодной линейки, ежегодной поверкой, периодическим снятием градуировочных графиков.

Так же для удобства работы программа «Атом» содержит дополнительные средства визуализации, возможности настройки и «встроенные справочники».

Перспективы применения спектрометрических комплексов «Экспресс-Ойл» как и других спектральных установок с анализатором МАЭС, с учётом имеющихся в России НТД и наборов эталонов (ГСО) таковы, что эти установки вполне могут выполнять роль основного средства, как для определения элементов износа, так и для определения марок сплавов на основе железа, меди, алюминия и никеля.

Так, например, пробы сплавов сталей легко помещаются в штатив и при использовании подходящих ГСО выполнить определение марки сплава реальная задача, что давно практикуется в некоторых железнодорожных лабораториях (рис. 4). Такая универсальность особенно важна для малобюджетных лабораторий.

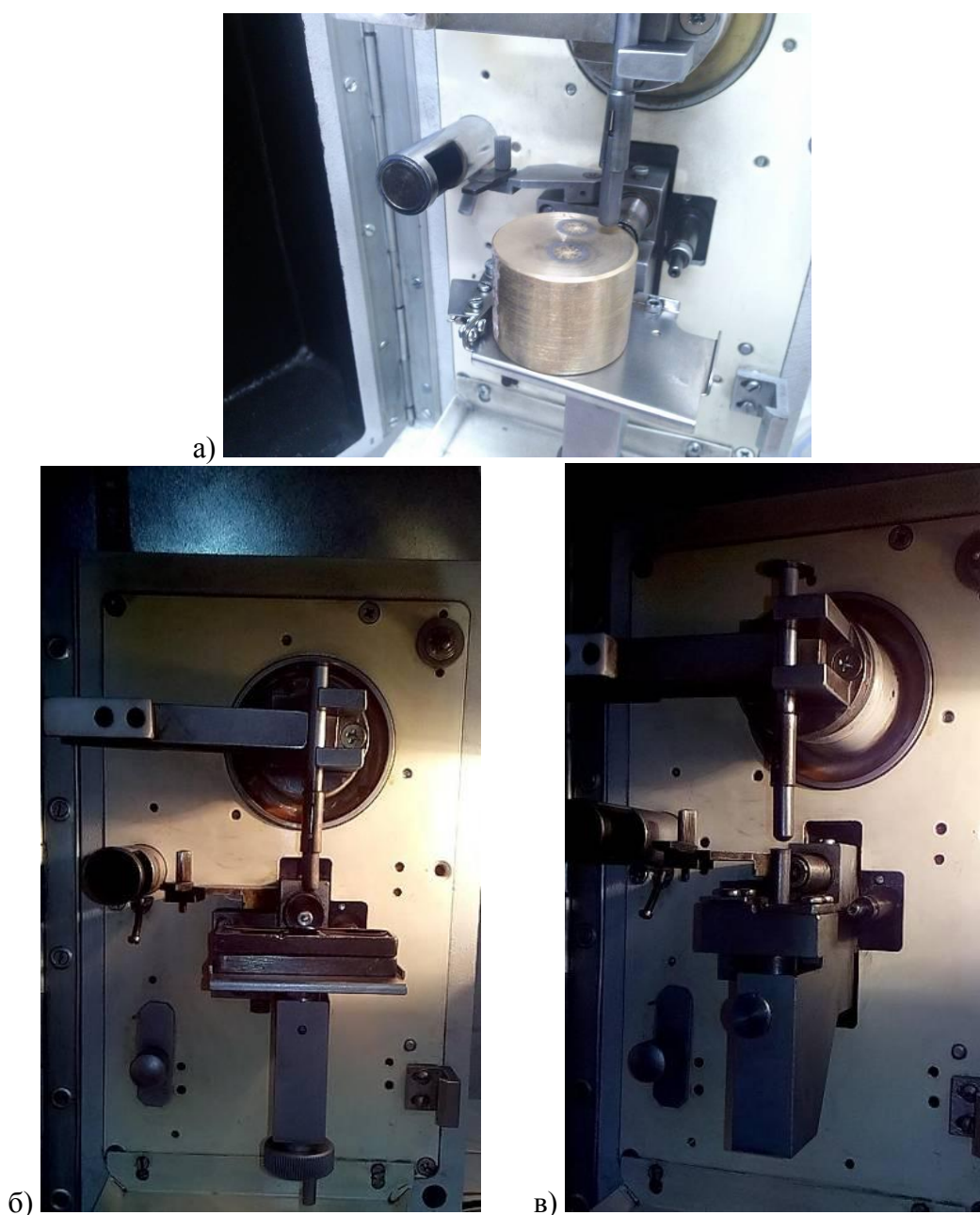


Рис. 4. Штатив комплекса «Экспресс-Ойл» при анализе сплавов (сталей), смазок и масел



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС В ВОДНОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Н. С. Сафронова<sup>1</sup>, Е. С. Гришанцева<sup>1</sup>, В. Г. Гаранин<sup>2,3</sup>, Л. П. Федорова<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра геохимии

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

<sup>4</sup> Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйств «ФГБНУ ГосНИОРХ, Верхнее-Волжское отделение

### *Аннотация*

В статье дано описание методики прямого одновременного определения редкоземельных (Y, La, Ce, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb,) и редких элементов (V, Cr, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, In, W, Pb, Fe и Mn) в донных отложениях, золе водной растительности Иваньковского водохранилища методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом переменного тока на установке ООО «ВМК-Оптоэлектроника» с анализатором МАЭС и программным пакетом «Атом 3.2». Многоканальный анализатор МАЭС установлен на дифракционный спектрограф высокого разрешения ДФС-13-2, позволяющий получить разрешение 0,003 нм. Выбран оптический диапазон от 402,71 до 452,64 нм. Пределы обнаружения от 1,0 до 32 мг/кг в зависимости от элемента.

В 2013 году компания «ВМК-Оптоэлектроника» модернизировала оборудование спектральной лаборатории кафедры геохимии геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, установила спектроаналитический комплекс с анализатором МАЭС. В специальных выпусках журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» [1] и журнала «Аналитика и контроль» [2] всесторонне рассматриваются возможности аппаратно-программного комплекса МАЭС.

Инструментальные методы анализа вещества занимают приоритетное положение в аналитической химии при исследовании состава различного вида проб. Методы различаются по своим характеристикам и возможностям. В первую очередь, методы различаются по виду и качеству определяемых компонентов: неорганический или органический состав. В том и другом случае методы различаются по числу и форме определяемых компонентов. В зависимости от поставленной задачи возможно либо прямое определение компонентов, либо с использованием предварительного химического концентрирования исследуемых образцов. Среди инструментальных методов, позволяющих проводить прямой элементный анализ твердых проб, используются методы атомно-эмиссионной, рентгеновской, электронной спектроскопии, а также методы искровой, лазерной масс-спектрометрии, масс-спектрометрии вторичных ионов и методы, основанные на радиоактивности [3, 4].

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) широко используется для прямого, многоэлементного анализа порошковых проб объектов окружающей среды при эколого-геохимических исследованиях, при геохимических поисках полезных ископаемых. Для перевода вещества в состояние возбужденных атомов и ионов используются дуговой разряд, искровой разряд, тлеющий разряд, лазерные атомизаторы. Метод АЭС с дуговым разрядом в настоящее время, по-прежнему, широко распространен в научно-исследовательских и производственных лабораториях.

Атомно-эмиссионная установка производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» с анализатором МАЭС и программным пакетом «Атом 3.2» установлена на дифракционный спектрограф ДФС-13-2 кафедры геохимии геологического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Спектроаналитический комплекс МАЭС включает в себя:

- дифракционный спектрограф ДФС-13-2 с плоской дифракционной решеткой 1200 штр/мм, обратной линейной дисперсией 0,3 нм/мм, позволяющий получить разрешение для линий спектра 0,003 нм. Спектрометр дает возможность работы в спектральном диапазоне от 190 до 1000 нм при одновременной регистрации спектра на детекторе в диапазоне 50 нм;

- компактный дуговой генератор, основанный на современной полупроводниковой элементной базе. Генератор является источником возбуждения эмиссионных спектров с вводом порошковых проб методом просыпки-вдувания. Используется установка «Поток» производства компании «ВМК-Оптоэлектроника». Сила тока – до 40 А;

- детектором является многоканальный анализатор эмиссионных спектров, включающий пять линеек фотодиодов типа БЛПП-369 производства компании «ВМК-Оптоэлектроника». Шаг структуры фоточувствительных элементов – 12,5 мкм, высота 1 мм. Кассета с пятью линейками фотодиодов установлена на спектрограф ДФС-13-2. Каждая линейка фотодиодов фиксирует оптический диапазон 9,8 нм. Между линейками интервал – 0,29 нм, в которых регистрация невозможна (мертвые зоны). Помехой для выбранного оптического диапазона в области функционирования второй и пятой фотодиодных линеек является циановая полоса. Полученные сигналы преобразовывались в цифровые значения и передавались в компьютер, где подвергались дальнейшей обработке, как зарегистрированный спектр;

- многофункциональный программный пакет «Атом 3.2», работающий в среде Windows XP позволяет автоматизировать измерительные процедуры и реализовать равные варианты статистической обработки и контроля результатов. Программа «Атом 3.2» обеспечивает управление всеми стадиями количественного спектрального анализа – выполнением измерений, обработкой аналитического сигнала, построением градуировочных графиков, статистической обработкой полученных результатов. Возможности программы «Атом 3.2» представлены в трех основных окнах программы: окно спектров, окно градуировочных графиков, окно результатов (рис. 1).

Рассмотрим функции указанных окон:

- слева, в верхней части экрана – окно «спектральное». Устанавливаем выбранный оптический диапазон. Отображение спектра возможно в любом, удобном для пользователя, масштабе: полный спектр, участок спектра, необходимый для определения элементов поставленной задачи, или конкретно выбранная линия элемента. Расчёт интенсивности спектральных линий проводится с учётом фона с двух сторон от контура рассматриваемой линии спектра. В этом окне регистрируется спектр образца или эталона. Используя спектральное окно, можно проводить предварительную калибровку спектра по длинам волн для каждого угла поворота дифракционной решётки. Для калибровки шкалы использовали лампу с полым катодом (Zn, Cu). Спектром аналогом является один из используемых стандартных образцов. Динамический диапазон – не менее четырех порядков концентрации, спектральный диапазон чувствительности – от 160 до 1100 нм. При съёмке образцов проб проводится автоматическая подтяжка спектра по длине волны;

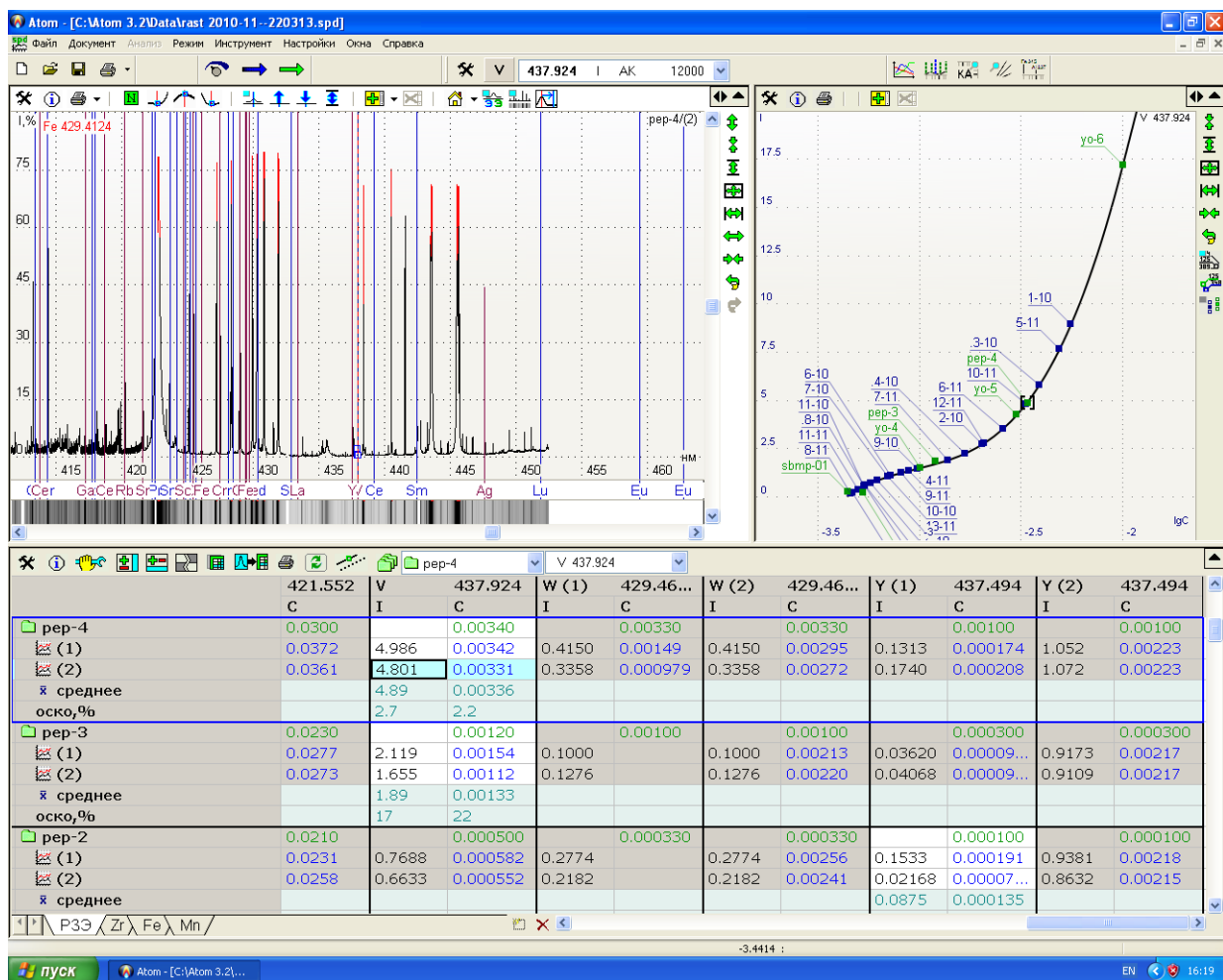


Рис.1. Общий вид программы «Атом 3.2»  
сверху: слева – окно спектра, справа – окно градуировочного графика;  
снизу – основная таблица анализа

– в правом верхнем углу – окно градуировочных графиков. В этом окне мы строим градуировочный график по используемым эталонам (ГСО, ОС) и определяем концентрации элементов в пробе. При построении градуировочного графика для каждой аналитической линии выбираем оптимальную зависимость интенсивности от концентрации, которая описывается линейной или квадратичной функцией. По оси концентраций обычно устанавливаем логарифмический масштаб;

– в нижней части экрана находится окно результатов. В окне результатов содержание определяемого элемента по выбранной аналитической линии возможно отображать как в относительных, так и в абсолютных концентрациях. Результаты измерений сопровождаются значениями относительных стандартных отклонений.

Кроме того, существуют две «общие» строчки опций и команд: вывод всех аналитических линий на спектр, отображение списка аналитических линий, условий сжигания образцов в дуговом разряде, а также параметров измерения фона.

В основе рассматриваемого комплекса лежит метод атомно-эмиссионного спектрального анализа при использовании способа введения порошковых проб с потоком воздуха. Одно из важнейших преимуществ указанного способа введения пробы заключается в том, что при равномерном вдувании порошков в дуговой разряд состав облака дуги, определяемый исходным составом пробы, в основном макрокомпонентов, остаётся неизменным, следовательно, остаётся постоянной и температура плазмы. Указанный метод введения проб долгие годы был широко распространён в России. Теоретические и практические основы метода заложены в работах А.К. Русанова и В.Г. Хитрова [5, 6]. В

научно-исследовательских лабораториях использовались установки не серийного производства, прошедшие промышленную аттестацию. Сотрудники лабораторий обычно проводили метрологическую аттестацию полученных результатов. Лидером по производству серийного спектрального оборудования стала компания «ВМК-Оптоэлектроника». Более двадцати лет компания специализируется на создании и производстве оборудования для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб как природных объектов, так металлов и сплавов. Качество выпускаемого оборудования проходит сертификацию ГОСТ Р ИСО 9001-2008. Идеи, лежащие в основе производимых приборов, защищены патентами Российской Федерации. Выпускаемое оборудование постоянно модернизируется.

Главной задачей работы является исследование возможностей рассматриваемого спектроаналитического комплекса для прямого определения концентраций ряда редкоземельных элементов (РЗЭ) и редких элементов (РЭ) в образцах высшей водной растительности и донных отложений Иваньковского водохранилища. В связи с поставленной в работе задачей, на спектрометре для определения концентраций РЗЭ и РЭ выбран оптический интервал от 402,71 до 452,64 нм.

К редкоземельным элементам (РЗЭ) относятся Y, La, лантаноиды – Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. К ним также относится Sc, являющийся гомологом редкоземельных элементов – Y, La, Lu. По электронному строению лантаноиды отличаются от других элементов таблицы элементов Д. И. Менделеева [3, 7]. Одновременно, по структуре s-уровня РЗЭ сходны с элементами II группы. Sc и Y располагаются в III-ей группе 4-ого и 5-ого периодов. La и остальные лантаноиды расположены в III-ей группе шестого периода таблицы элементов Д. И. Менделеева. Аналитические линии исследуемых элементов указаны в табл. 1. Распределение лантаноидов в почвах, растениях подчиняется главной закономерности – их содержание убывает с возрастанием атомного номера. Помехой в выбранном оптическом диапазоне является циановая полоса, которая даёт наложения в областях: (415,24 – 416,78) нм; 418,10 нм; 419,72 нм; 421,60 нм – (вторая фотодиодная линейка) и (450,22 – 452,64) нм – (пятая фотодиодная линейка). Циановая полоса перекрывает линии Eu, Pr, Tm, Dy, Lu. Таким образом, в выбранном спектральном диапазоне возможно проводить определение не всех элементов группы РЗЭ, а одиннадцати элементов РЗЭ и скандия по линиям, указанным в табл. 1.

Кроме аналитических линий РЗЭ, в выбранном оптическом диапазоне, находятся аналитические линии микрокомпонентов РЭ: Ag, V, W, Cr, Rb, Pb, Zr, Nb, Ga, Sr, In, а также Fe и Mn, элементов, значимых для донных осадков и водной растительности водохранилища. Аналитические линии РЭ также указаны в табл. 1.

Указанные редкие элементы расположены с I по VI группу 4-ого, 5-ого и 6-ого периодов таблицы Д. И. Менделеева. Высокая разрешающая способность спектрографа ДФС-13-2 позволяет разделять указанные в табл. 1 аналитические линии РЗЭ и редких элементов. Следовательно, имеем возможность без взаимных помех проводить определение концентраций всех указанных элементов [8].

Иваньковское водохранилище является источником питьевого водоснабжения г. Москвы. Водоохранилище – мелководное, большая роль в процессе самоочищения водной массы принадлежит высшей водной растительности [9, 10]. Исследование состава водной растительности Иваньковского водохранилища проводилось в целях оценки влияния микрокомпонентов на экосистему водохранилища. Пробы образцов водной растительности отмывали от взвеси, измельчали, высушивали при комнатной температуре, отквартовывали, резали на мелкие части, затем помещали в сушильный шкаф при температуре 105 °С. Процедура озоления растений является необходимой при использовании способа введения пробы в дуговой разряд с потоком воздуха.

Табл. 1. Аналитические параметры исследуемых элементов

Элемент	Внешняя электронная конфигурация, [7]	Длина волны, нм	Интенсивность, [8]	Нижняя граница определения, г/г, [5]	Нижние границы, полученные с использованием МАЭС, г/г	Потенциал возбуждения атомов, Эв	Потенциал ионизации атомов, Эв
Y (30)	Kr 4 d <sup>1</sup> 5 s <sup>2</sup>	П 437,494	150	10	1	3,24	6,51
La (57)	Xe 5 d <sup>1</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 433,3734	800	10	3	3,03	5,61
Ce (58)	Xe 4 f <sup>1</sup> 5 d <sup>1</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 429,667 П 418,66	40 80	100 1000	3 н/о	3,40 3,82	5,57
Pr (59)	Xe 4 f <sup>3</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 417,942 П 429,776	200 50	100 300	н/о	3,17 2,88	5,42
Nd (60)	Xe 4 f <sup>4</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 430,357	100	60	н/о	2,88	5,45
Pm (61)	Xe 4 f <sup>5</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 441,798	1000	--	н/о	4,86	5,55
Sm (62)	Xe 4 f <sup>6</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 425,640 П 428,078	150 200	100 50	н/о н/о	3,29 3,38	5,6
Eu (63)	Xe 4 f <sup>7</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 443,560 П 420,505	400 200	30 30	н/о н/о	3,00 2,95	5,64
Gd (64)	Xe 4 f <sup>7</sup> 5 d <sup>1</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 425,173	300	300	н/о	3,29	6,16
Tb (65)	Xe 4 f <sup>9</sup> 6 s <sup>2</sup>	I 432,648 П 427,851 I 431,885	150 200 150	300 100 300	н/о н/о н/о	3,2 2,89 2,99	5,98
Dy (66)	Xe 4 f <sup>10</sup> 6 s <sup>2</sup>	I 404,598 I 421,172	150 300	40 30	н/о н/о	3,65 3,0	5,93
Ho (67)	Xe 4 f <sup>11</sup> 6 s <sup>2</sup>	I 416,303 I 410,384	100 400	300 100	н/о н/о	3,02	6,02
Er (68)	Xe 4 f <sup>12</sup> 6 s <sup>2</sup>	I 415,1109 I 400,797	20 35	300 300	н/о н/о	3,09	6,20
Tm (69)	Xe 4 f <sup>13</sup> 6 s <sup>2</sup>	I 418,762	300	100	н/о	2,96	6,20
Yb (70)	Xe 4 f <sup>14</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 369,420 I 398,799	500 1000	10 8	н/о	3,35	6,22
Lu (71)	Xe 4f <sup>14</sup> 5 d <sup>1</sup> 6 s <sup>2</sup>	П 418,425 I 412,473	100 200	300 100	н/о н/о	5,11 3,94	6,15
Sc (21)	Ar 3d <sup>1</sup> 4 s <sup>2</sup>	П 424,6829	80	10	1	3,23	6,54
V (23)	Ar 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	I 437,924	200	10	4	3,13	6,74
Cr (24)	Ar 3d <sup>5</sup> 4s	I 427,4803 I 428,972	4000 3000	3 10	10 10	2,91	6,764
Mn (25)	Ar 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	I 403,449	250	10	10	3,08	7,432
Fe (26)	Ar 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	I 427,1764	1000	100	100	4,39	7,87
Ga (31)	Ar 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	I 417, 2056	2000	10	5	3,07	6,0
Rb (37)	Kr 4p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 5s <sup>1</sup>	I 420, 185 I 421,5556	2000 1000	1000 3000	32 н/о	2,95	4,176
Sr (38)	Kr 4s <sup>2</sup>	П 421,552	300	10	10	2,94	5,692
Zr (40)	Kr 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	I 424,169 П 429,479	100 40	1000 1000	10 10	3,57	6,84
Nb (41)	Kr 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	I 405,8938	1000	30	3	4,33	6,88
Ag (47)	Kr 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	I 447,6079	40	3000	300	6,44	7,574
In (49)	Kr 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	I 410,177	2000	30	3	3,02	5,785
W (74)	Xe 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	I 429,4614	50	300	1	3,25	7,98
Pb (82)	Xe 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	I 405,782	2000	30	10	4,38	7,415

Исходную, высушенную при 105 °С, растительность, не удалось перевести в порошок, придав частицам растительности необходимый размер для используемого метода. Метод введения пробы в дуговой разряд с потоком воздуха требует измельчения порошковой пробы до размера частиц (40 – 60) мкм. Поэтому нашей задачей являлось определение микрокомпонентов в золе водной растительности. Навеску усредненной исходной пробы массой 10 г озоляли при температуре 450 °С в муфельном шкафу. Потери при проведении озонирования проб определяли весовым методом. Для получения однородной представительной пробы зола была перетёрта в агатовой ступке. Зольность составляла от 4 до 45 % в зависимости от вида растения; среднее значение зольности – 12 %. Потери при прокаливании при температуре 450 °С изменяются в интервале от 80 до 94 % в зависимости от вида растительности. Пробу золы растительности массой 1 г перетирала до размера частиц (40 –

60) мкм, затем отбирали из неё не менее трёх навесок по 30 мг. Образец смешивали со 120 мг угольного порошка квалификации ОСЧ-8.4. Идентичную процедуру проводили для государственных стандартных образцов (ГСО), выбирая их таким образом, чтобы они по составу и соотношению концентраций макрокомпонентов соответствовали анализируемому образцу. Преобладание по массе в пробе угольного порошка, имеющего высокий потенциал возбуждения, позволяет стабилизировать процессы испарения пробы в дуговом разряде и поддерживать высокий, для дугового разряда, уровень температуры. Для построения градуировочных графиков использовали ГСО растительности: СБМТ-02 (клубни картофеля), СБМП-02 (зерно пшеницы), СБМК-02 (злаковая травосмесь) [11] и часть серии эталонов Бронницкой геолого-разведывательной экспедиции (БГРЭ): «пепел растений» и «ультраосновные породы» (от 3 до 5 значений концентрации). Комплексные эталоны БГРЭ для полуколичественного спектрального анализа включают в себя эталоны на 37 элементов с содержанием микрокомпонентов в интервале концентраций от  $10^{-4}$  до (1,0 – 0,01) % в зависимости от элемента. По характеристикам эталоны БГРЭ можно отнести образцам сравнения (ОС). Эталоны БГРЭ использовали в области концентраций, не содержащихся в ГСО.

Донные отложения Иваньковского водохранилища представлены первичными трансформированными грунтами (почвы обнаженные, разбухшие, заболоченные) и вторичными грунтами (песок, илистый песок, ил песчанистый серый, ил серый, ил переходный, ил торфянистый, ил макрофитный). Верхний слой донных отложений (0-5) см отбирали в пластиковые ёмкости с помощью трубки ГОИН с борта катера. Масса влажной пробы составляла около 300 гр. Отобранные для анализа образцы донных отложений были представлены темно-серыми илами, илом песчанистым, серо-оливковым илом, черным макрофитным илом, песком илистым. Донные осадки высушивали при комнатной температуре, просеивали через сито  $d=0,5$  см и перетирали до состояния пудры. Определение концентраций микрокомпонентов в донных осадках проводили по градуировочным графикам, построенным по ГСО: СКР-1,2,3 (красноземная почва), ЦГХМ-2 (алюмосиликатные рыхлые отложения), СДПС-2 (почва дерново-подзолистая), СЧТ-2 (почва чернозем типичный) [11] и ОС БГРЭ серии «гранит-90».

Особенности электронного строения РЗЭ и различие свойств элементов привело к разделению лантаноидов на две подгруппы: 1) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd – цериевая группа; 2) Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu – иттриевая группа лантаноидов. Lu и Gd могут быть отнесены к f-d-металлам, но существенно отличаются от остальных лантаноидов [7]. Рассматриваемые РЗЭ экологически и биологически, техногеохимически изучены слабо. Загрязнение окружающей среды La и лантаноидами происходит при сжигании твердого топлива, на ядерном и редкометальном производстве. Рассмотрим последовательно особенности и характеристики РЗЭ, Sc и РЭ, на которые циановые полосы не дают наложения [3, 4, 12].

**Иттрий-39** – главный редкоземельный элемент (кларк 0,0029 %) [13] литофильный d – металл, гомолог Sc. По строению электронных оболочек Y близок к La, Gd (табл. 1). Геохимически иттрий особенно сходен со Sc, La и тяжёлыми лантаноидами, в первую очередь, с Gd, Tb, а также с Ho, Er, Yb (табл. 1.). Из наиболее распространённых элементов иттрий близок к Ca и Ti. Почвы редко анализируются на Y, содержание иттрия в почвах от 10 до 250 г/т. Растения слабо изучены на Y, они не считаются его активными поглотителями.

**Лантан-57** – легкий, средне распространённый (кларк 0,0036 %), литофильный d-металл оказывает негативное действие на состояние человека (раздражение слизистых, головная боль). Лантан является гомологом Y, (Gd), Sc. По структуре внешних электронных оболочек является аналогом Sc, Y, Gd и Lu, близким к Ce, Pr, Nd (табл.1).

**Церий-58** – самый распространённый среди РЗЭ (кларк 0,0070 %), легкий, литофильный f-металл. Потребление его растениями – незначительно, но в сотни – тысячи раз выше потребности растений. Высокая, экологически опасная, концентрация Ce может накапливаться в окружающей среде при работе на различных стадиях фосфатного, редкометального и уранового производств.

**Неодим-60** – относительно распространённый (кларк 0,0031 %), общетоксичный элемент. В наземных растениях количество Nd в среднем 300 мкг/кг. Учитывая его высокое содержание в фосфатном сырье, а также применение удобрений, обогащенных этим элементом, он требует специальной экогеохимической оценки.

**Прометий-61** – радиоактивный элемент, не имеющий стабильных атомов, радиотоксичный. Атом Pm имеет только радиоактивные изотопы. Природных источников Pm не имеет. Получается в миллиграммовых количествах из продуктов распада в ядерных реакторах. Медико-биологически опасен.

**Самарий-62** – элемент незначительной распространённости (кларк 0,0007 %), общетоксичный металл. Главными источниками техногенного загрязнения является фосфорное, редкометальное и урановое производства.

**Гадолиний-64** – редкий (кларк 0,0007 %) fd-металл. В почвах и растениях поведение Gd изучено очень слабо. В наземных растениях содержание Gd изменяется от 2 до 500 мкг/кг.

**Тербий-65** – элемент наименее низкой распространённости (кларк 0,0001 %), общетоксичный, один из самых редких металлов. Тербий – гомолог Се по химизму и устойчивости ионов. В наземных растениях количество Tb изменяется от 1 до 120 мкг/кг. Tb вносит незначительную долю в степень загрязнения окружающей среды лантаноидами.

**Гольмий-67** – слабо распространённый, общетоксичный РЗЭ (кларк 0,00013 %), гомолог Nd. По структуре и основным свойствам Ho близок к Y, Er, Dy. В наземных растениях содержание гольмия изменяется от 30 до 110 мкг/кг.

**Эрбий-68** – средне распространённый (кларк 0,00026 %), общетоксичный элемент. По физическим и химическим свойствам эрбий сходен с лантаноидами иттриевого ряда и Y. В почвах содержание Er изменяется от 0,6 до 6,0 мг/кг, в наземных растениях от 80 до 380 мкг/кг.

**Иттербий-70** – средне распространённый (кларк 0,0003 %), общетоксичный элемент. Иттербий – гомолог Eu и имеет наиболее устойчивую среди лантаноидов конфигурацию радона, Rn (6р<sup>6</sup>). В наземных растениях содержание Yb от 20 до 900 мкг/кг.

**Скандий-21** – редкий (кларк 0,0017 %), рассеянный общетоксичный d-элемент. Расположен в III группе четвертого периода периодической системы Д. И. Менделеева. Экологически, технологически и биологически не изучен. Атом скандия – самый легкий и относительно редкий d-металл. Он является гомологом редкоземельных элементов Y, La, Lu, относится к редкоземельной группе элементов [10].

**Ванадий-23** – распространённый (кларк 0,0019 %), примесный, биохимически активный, высокотоксичный d-металл V-ой группы четвертого периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Распределение ванадия в почвах изучено полно, среднее содержание которого в почвах – 100 мг/кг. Широко распространено техногенное загрязнение ванадием окружающей среды.

**Хром-24** (кларк 0,001 %), **Марганец-25** (кларк 0,09 %), **Железо-26** (кларк 6,64 %) – переходные d-элементы, расположены с VI по VIII группу четвертого периода.

**Галлий-31** – редкий (кларк 0,0018 %), рассеянный, легкоплавкий (температура плавления - 302,93 К), мягкий, токсичный, p-металл, слабо изученный экологически, III – ей группы 4-ого периода системы элементов Д. И. Менделеева. Экогеохимически слабо изучен. Проявляет литофильные свойства и главную отличительную особенность – неспособность концентрироваться в природных системах, равномерно рассеян по главным породообразующим минералам.

**Рубидий-37** (кларк 0,011 %) и **Стронций-38** (кларк 0,037 %) – щелочные элементы, I и II группы пятого периода таблицы элементов Д. И. Менделеева.

**Цирконий-40** – распространённый металл (кларк 0,016 %), относится к группе редких, новый промышленный материал современной техники. Цирконий экологически и техногеохимически не изучен; расположен в IV группе пятого периода периодической системы элементов Д.И. Менделеева; имеет среднюю температуру плавления и аномально

низкую температуру испарения. Биологически и физиологически - инертный элемент. Содержание в почвах от 60 до 2000 г/т.

**Ниобий-41** – редкий (кларк 0,0021 %), токсичный, новый промышленный d-металл III группы 5-ого периода периодической системы; биологически и экологически мало изучен. Известна токсичность. Содержания ниобия в почвах изменяется от 3 до 300 мг/кг. По величине биологического поглощения растениями Nb попадает в группу слабого и очень слабого захвата. Биологическое и патологическое действие на организм изучено слабо.

**Серебро-47** – редкий (кларк 0,00009 %) благородный, жизненно необходимый металл; расположен в I-ой группе, 5-ого периода периодической системы элементов. Отличается наиболее высокой электропроводностью среди металлов. Обладая полностью заполненным d-уровнем, Ag имеет низкие температуры атомизации и термические показатели и, наоборот, высокие энергетические характеристики. В геохимии является одновалентным. Биологически, экологически и геохимически серебро изучено слабо. Содержание в растениях от 0,03 до 2 мг/кг. Проявляет некоторую биофильность и высокую гидрохимическую подвижность. Серебро – широко распространённый среди благородных металлов элемент. Фоновое содержание Ag в поверхностных водах 0,3 мкг/л.

**Индий-49** – очень редкий (кларк 0,0007 %) рассеянный, токсичный p-металл III группы пятого периода; легкий, легкоплавкий металл. По химическим свойствам сходен с Ga. Поведение индия в биологических объектах почти не изучено. Содержание индия в растениях на незагрязненных почвах от 30 до 710 мкг/кг, в растительности - от 8 до 2100 мкг/кг почти не изучено. Техно- и экогеохимия, действие In на человека почти не изучены, особенно в горнодобывающих, металлургических и энергетических отраслях, которые нередко имеют дело с сырьем, обогащённым этим металлом.

**Вольфрам-74** – малораспространенный (кларк 0,0014 %) токсичный, самый тугоплавкий 5d-металл, расположен в VI группе 6-ого периода периодической системы элементов. В почвах вольфрам почти не изучен. Информация о биологических свойствах W в организме животных и в растениях очень скудна. Среднее содержание в наземных растениях – 0,07 г/кг, в речной воде –  $3 \cdot 10^{-8}$  %. Значительной биологической роли W не играет. Тугоплавкость и пластичность вольфрама делают его незаменимым для нитей накаливания осветительных приборов.

**Свинец-82** – мало распространенный (кларк 0,0008 г/т), давно и широко используемый сильно токсичный металл. Свинец – тяжелый p-металл IV группы 6-ого периода периодической таблицы Д. И. Менделеева, имеет средние значения энергетических и низкие значения термических параметров (табл. 1).

Нижние границы определяемых содержаний микрокомпонентов изменяются от 1,0 до 32 г/т в зависимости от определяемого элемента (табл.1). Предлагаемая методика позволяет одновременно определять 12 РЗЭ, включая скандий, 11 редких элементов, а также железо и марганец. В табл. 2 приведены результаты для микрокомпонентов, полученные для растений и донных отложений Иваньковского водохранилища. Табл. 2 показывает, что в отобранных на Иваньковском водохранилище пробах растительности и донных отложений, определены содержания четырех элементов группы РЗЭ – Ce, La, Y, Sc и десяти редких микрокомпонентов – Ga, In, Rb, W, Zr, Cr, Nb, Pb, Sr, V, концентрации которых изменяются в широком диапазоне. Концентрации Nd, Pm, Sm, Gd, Ho, Er, Yb и Ag в отобранных пробах ниже пределов обнаружения предлагаемой методики.



Табл. 2. Концентрации РЗЭ в донных отложениях Иваньковского водохранилища 2010г. (на установке «ВМК-Оптоэлектроника»), г/т

Элемент, аналитическая линия, нм	Донные отложения	Рдст пронзеннолистный (группа погруженных макрофитов)	Манник водяной (группа водно-болотных макрофитов)
Ce (429,667)	55,65-397,5 114	0,3-6,2 2,14	0,13-1,16 1,15
Ga (417,204)	4,9-7,91 6,43	6,6-44,8 18,67	0,005-5,65 3,6
In (410,176)	2,92-3,13 2,97	0,32-1,93 0,85	0,14-0,24 0,19
La (433,374)	2,63-38,5 19,76	0,2-3,97 1,37	<0,2
Rb (420,185)	27,8-178 62,8	<3-22,5 5,8	6,2-9 7,84
Sc (424,682)	1,6-14,7 6,01	<по	<по
W (429,460)	0,7-2 1,07	2,9-27 10,4	1,5-2,7 2,04
Y (437,494)	2,56-198 44,05	0,35-1,3 0,73	<0,06-0,08 0,07
Zr (429,479)	11,8-34,3 16,5	0,6-27 8,96	<0,6
Cr (425,435)	20,9-59,9 36,4	2,2-12 5,48	0,87-9,7 4,5
Nb (405,894)	<по	55-245 114	16-27 21,6
Pb (405,780)	11,3-64 25,8	1,04-23 7,16	0,4-0,6 0,5
Sr (421,552)	56-429 196,3	164-692 346	16-22,3 17,8
V (437,924)	10,6-52,4 26,3	2,1-13 5,4	0,4-0,95 0,6

Величина относительного стандартного отклонения ( $n = 5$ ) изменялась от 0,05 до 0,12 % в зависимости от элемента и его концентрации. Для оценки правильности результатов использовали метод ИСП-МС. В табл. 3 приведены результаты, полученные при сравнении аттестованных значений ГСО растительности (элодеи канадской, листа березы и травсмеси) с результатами, полученными методом ИСП-МС, для семи элементов РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) в указанных образцах ГСО водной растительности.

Табл. 3. Значения концентраций, полученные методом ИСП-МС и аттестованные значения концентраций в ГСО, г/т

Элемент	ГСО элодеи канадской ЭК-1		ГСО лист березы ЛБ-1		ГСО травсмесь Тр-1	
	найдено	аттестовано	найдено	аттестовано	найдено	аттестовано
La	1,92	2,05	0,79	0,82	0,24	0,26
Ce	3,41	3,40	1,45	1,50	0,46	0,50
Pr	0,41	0,42	0,18	0,19	0,05	0,06
Nd	1,56	1,59	0,71	0,69	0,21	0,22
Sm	0,27	0,31	0,12	0,13	0,03	0,04
Gd	0,31	0,35	0,15	0,15	0,04	0,05
Dy	0,24	0,36	0,12	0,12	0,03	0,04

Примечание. Содержания остальных РЗЭ в ГСО оказались ниже предела обнаружения метода ИСП-МС.

Контроль полученных результатов для ГСО и межлабораторный контроль с использованием метода ИСП-МС показали сопоставимость полученных результатов и аттестованных значений концентраций. Табл. 4 представляет сравнение результатов для проб рдеста пронзеннолистного и манника водяного, полученных методом АЭС-ДР и контрольным методом ИСП-МС.

Табл. 4. Сравнение результатов, полученных методом АЭС-ДР и ИСП-МС

Элемент; длина волны, нм	АЭС-ДР, среднее значение	ИСП-МС
Рдест пронзеннолистный (группа погруженных макрофитов)		
La (433,374)	1,37	1,2
Ce (429,667)	2,14	1,95
Y (437,494)	0,73	0,73
Sc (424,682)	n/o	0,24
Rb (420,185)	5,8	17,78
Манник водяной (группа водно-болотных макрофитов)		
La (433,374)	<0,23	0,04
Ce (429,667)	0,15	0,12
Y (437,494)	0,07	0,04
Sc (424,682)	n/o	0,008
Rb (420,185)	n/o	10,53

Примечание. Концентрации приведены в сухой массе в г/г.

По данным табл. 4 можно провести контроль правильности результатов анализа методом сравнения полученных результатов с результатами, полученными методом ИСП-МС с доверительной вероятностью,  $P = 0,95$ , для РЗЭ и  $P = 0,8$  для рубидия [14]. Расчёты дают удовлетворительные результаты, что определяется значением систематической погрешности исследуемых элементов, полученных АЭС методом. Расчёт случайной и систематической погрешности подтверждает достаточно высокую точность разработанной методики, и позволяет рекомендовать метод для широкого использования.

Таким образом, спектроаналитический комплекс МАЭС дает возможность определения концентраций большинства элементов группы РЗЭ – Y, La, Ce, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, и Sc и редких микрокомпонентов – V, Cr, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, In, W, Pb, а также Fe, Mn в выбранном оптическом диапазоне в таких геохимических объектах, как донные осадки и водные растения на уровне их кларков. Количественное определение концентраций указанных элементов зависит от уровня содержания каждого из указанных элементов в исследуемом объекте. В пробах, отобранных на Ивановском водохранилище, по разработанной методике количественно определено прямым способом четыре элемента группы РЗЭ – Y, La, Ce, Sc и все элементы группы редких, кроме серебра. Содержания остальных РЗЭ и серебра в исследуемых объектах ниже пределов обнаружения предлагаемого метода.

Применение многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС компании «ВМК-Оптоэлектроника» позволяет повысить производительность работ и улучшить аналитические характеристики определяемых микроэлементов в исследуемых геохимических объектах. Сравнение количественных результатов, полученных для ГСО, с аттестованными концентрациями говорит о больших возможностях модернизированного атомно-эмиссионного анализа для определения РЗЭ.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ грант 16-05-00542.*

## Литература

1. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Ежемесячный научно-технический журнал / Специальный выпуск. ВМК – Оптоэлектроника. – 2007. – т. 73, 106 с.
2. Аналитика и контроль.: Ежемесячный научно-технический журнал / Специальный выпуск. ВМК – Оптоэлектроника. - 2005. т.9, №2, 223 с.
3. *Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадце А.Ю.* Неорганическая химия. Химия элементов: в 2-х томах, учебник для вузов. - т.1, М: МГУ и ИКЦ «Академкнига», 2007, 537 с.
4. *Кельнер Р., Мерме Ж.-М, Отто М., Видмер Г.М.* Аналитическая химия. Проблемы и подходы, в двух томах, том 2, М., 2004, 728с.
5. *Русанов А.К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. Монография. - М.: Недра, 1978, 399 с.
6. *Хитров В.Г., Белоусов Г.Е, Семенов Б.П.* Авторское свидетельство изобретения по спектральному анализу. // Бюллетень по делам изобретений и открытий № 46 (53), УДК 621.365.22 (088.8) (45). Описание опубликовано 18.12.1978
7. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. - М: изд-во физ-мат. литературы, 1962 , 892 с.
8. *Абакумов В.А., Ахметьева В.П., Бреховских В.Ф. и др.* Ивановское водохранилище. Современное состояние и проблемы охраны. – М: Наука, 2000, 344с.
9. *Гришанцева Е.С., Сафронова Н.С., Кирпичникова Н.В., Федорова Н.В.* Распределение микроэлементов в высшей водной растительности Ивановского водохранилища // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. / – 2010, №3, С. 223-231.
10. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: в 6 книгах, справочник/ Редкие f-элементы, кн. 6,. – М.: Экология, 1997, 607 с.
11. Wavelength tables with intensities in arc, spark, or discharge tube. 100.000 Spectrum lines: Tables / Under the direction of George Harrison. New York: The technology press, 1939. - 429 р.
12. *Лонцих С.В., Петров Л.Л.* Стандартные образцы состава природных сред. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989, 273 с.
13. *Соловов А.П., Архипов А.И., Бугров В.А и др.* / Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых/ М.: Недра,1990. – 335 с.
14. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии. - М: Мир, 1994, 263 с.

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ЧУГУНА И СТАЛИ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА, РАЗРАБОТАННЫЕ ЗАО «ИНСТИТУТ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ»

**В. В. Степановских**

ЗАО «Институт стандартных образцов» ([www.icrm-ekb.ru](http://www.icrm-ekb.ru))

E-mail: [vstepanovskikh@gmail.com](mailto:vstepanovskikh@gmail.com)

### ***Аннотация***

В статье рассмотрено состояние и перспективы разработки стандартных образцов в современных условиях. Представлены метрологические характеристики стандартных образцов чугуна и стали для спектрального анализа, разработанных ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»).

**Институт стандартных образцов** был организован в 1963 и уже более 50 лет выпускает стандартные образцы (СО) [1]. В настоящее время ЗАО «ИСО» – основной изготовитель СО сырья и материалов металлургического производства в России и странах СНГ. По состоянию на 01.02.2016 в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений включено 397 типов ГСО, разработанных ЗАО «ИСО», что составляет более 13 % всех СО утвержденного типа (ГСО) в России.

### **Несколько слов об утверждении СО в современных условиях**

Утверждение СО в Росстандарте и внесение их в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений вызывает в настоящее время определённые трудности у большинства разработчиков. Это вызвано введением федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» [2] нового порядка утверждения стандартных образцов (СО) «...на основании положительных результатов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа». Испытания стандартных образцов в целях утверждения типа – это работы по определению метрологических и технических характеристик однотипных стандартных образцов, которые проводятся юридическими лицами, аккредитованными в соответствии с законодательством Российской Федерации об аккредитации в национальной системе аккредитации на выполнение испытаний в целях утверждения типа [2]. Порядок и критерии аккредитации в области обеспечения единства измерений на выполнение испытаний СО были установлены только в июле 2014 г. после введения в действие Федерального закона от 28.12.2013 № 412-ФЗ «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» [3]. Таким образом, до середины 2014 г. аккредитация в указанной области не проводилась.

Приказом Минпромторга России от 25 июня 2013 г. № 970 был утвержден «Административный регламент по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений», который усложнил и без того не простую ситуацию с утверждением СО, а также с продлением срока действия свидетельств об утверждении типов СО. В сентябре 2014 г. группа отечественных разработчиков СО обратилась в Минпромторг РФ с открытым письмом, в котором отмечалась необходимость коренного пересмотра нормативно-правовых актов Минпромторга России по испытаниям стандартных образцов в целях утверждения типа и их утверждению, упрощение процедур рассмотрения, а в дальнейшем внесение изменений в Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» с целью отмены процедуры испытаний СО в целях утверждения типа [4].

В ноябре 2014 г. в Торгово-промышленной палате РФ (ТПП РФ) состоялся «круглый стол» на тему: «Обеспечение единства измерений (ОЕИ) как основа качества продукции и национальной безопасности: состояние и перспективы», организованный Комитетом по качеству продукции ТПП РФ, на котором были обсуждены существующие проблемы, связанные с состоянием нормативно-правовой базы в области стандартных образцов [5]. Принятая по итогам обсуждения Резолюция направлена в профильные ведомства и организации.

В настоящее время ситуация не поменялась, проблемы утверждения СО сохранились. С целью решения указанных проблем в 2015 г. ЗАО «ИСО» прошло аккредитацию в национальной системе аккредитации «в области обеспечения единства измерений на право выполнения работ по испытаниям СО в целях утверждения типа» (Аттестат аккредитации № RA.RU.311182).

### **Состояние отечественной черной металлургии в 2015 г.**

По данным Ассоциации «World Steel Association» (<http://www.worldsteel.org>) Россия занимает 6-е место в мире по объемам выплавки стали: в 2015 г. нашей стране было выплавлено 69,4 млн. тонн стали (снижение объёмов производства по отношению к 2014 г. составило 1,8 %).

По данным Росстата РФ в 2015 г. показатели производства в черной металлургии следующие:

Показатель	Млн. тонн	Изменение за год, %
Добыча железной руды	72,7	+ 7,9
Производство кокса	26,0	- 1,9
Выплавка чугуна	53,7	+ 4,4
Выплавка стали	69,4	- 1,8
Прокат черных металлов	60,3	- 1,5
Производство стальных труб	11,4	+ 1,2

### **Стандартные образцы ЗАО «ИСО»**

ЗАО «ИСО» аккредитован в соответствии с требованиями международного стандарта Руководство ИСО 34:2009 (ISO Guide 34). Аккредитация была проведена органом по аккредитации ААЦ «Аналитика»<sup>1</sup> с выдачей международного аттестата аккредитации № AAC.RM.00173.

Номенклатура выпускаемых ЗАО «ИСО» СО сырья и материалов металлургического производства включает следующие группы:

- *СО в дисперсной форме для химических и физико-химических методов анализа* (стружка, порошок) – сталь, чугун, сплавы на никелевой основе, ферросплавы, железорудное сырье, руды хромовые, концентраты марганцеворудные, порошок железный, кокс, шлаки, флюсы, огнеупоры и пыль металлургических агрегатов;
- *СО в монолитной форме для спектрального анализа* – сталь, чугун, сплавы на никелевой основе.

Не смотря на кризис, объемы реализации СО для спектрального анализа в ЗАО «ИСО» в 2015 г. выросли 5,2 %, в том числе СО сталей – на 3,5 %, а СО чугунов – на 16,8 % по отношению к 2014 г.

В 2012 – 2016 гг. в ЗАО «ИСО» разработано 38 СО стали сплавов и 19 СО чугуна для спектрального анализа. Образцы традиционно объединены в комплекты. В процессе разработки и аттестации комплектов оценена однородность материала СО. Установление аттестуемых значений СО проведено либо методом межлабораторной аттестации, либо

<sup>1</sup> Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика» является участником соглашений о взаимном признании результатов аккредитации APLAC и ILAC с 2009 г., а с 2013 года получил признание в отношении аккредитации Производителей стандартных образцов. (<http://aac-analitica.ru/>).

методом сравнения с образцами утвержденного типа (ГСО) с применением методов мокрой химии.

### Стандартные образцы стали

Перечень разработанных за последние 5 лет СО стали для спектрального анализа представлен в табл. 1.

Табл. 1. Перечень комплектов СО стали и сплавов для спектрального анализа, разработанных в 2012-2016 гг.

Индекс СО	Тип стали, назначение	Тип (марка) стали
ИСО УГ115- ИСО УГ119	Конструкционная легированная, трубная, пружинная	12ХН2, 40ХН, 09Г2С, 35ХГСА, 55С2А
ИСО УГ125	Повышенной прочности для труб	09Г2С
ИСО ЛГ65- ИСО ЛГ68	Износостойкие (сталь Гадфильда)	110Г13Л, 45Г17ЮЗ, 90Г29Ю9ВБМ-Ш
ИСО УГ120- ИСО УГ124	Повышенной прочности для листов и труб, качественная нелегированная	10ХСНД, 35, 15ХСНД, 45, 14Г2
ИСО УГ0к- ИСО УГ9к	Низкоуглеродистая, конструкционная, пружинная, легированная инструментальная	13Х, 55С2, 05кп, 38Х2МЮА, 60С2, 38Х2Н2МА, 36Х2Н2МФА, 30ХН2МФА, Св-08ХГ2С, 30 и В2Ф
ИСО ЛГ70- ИСО ЛГ75	Коррозионностойкие, жаропрочные	12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х23Н18, 36Х18Н25С2, 08Х15Н24В4ТР
ИСО ЛГ76- ИСО ЛГ82	Жаропрочные, сплавы жаростойкие на железной и железоникелевой основах	45Х14Н14В2М, 09Х16Н4Б, 31Х19Н9МВБТ, 20Х25Н20С2, 10Х11Н23Т3МР и сплавов на железоникелевой основе типов 12ХН35ВТ, 06ХН28МДТ

Комплект СО ИСО УГ115 – ИСО УГ119 (ГСО 10173-2012) включает конструкционную легированную, трубную и пружинную сталь. СО изготовлены из стали типа 12ХН2, 40ХН, 09Г2С, 35ХГСА, 55С2А. Аттестованные значения элементов приведены в табл. 2.

Табл. 2. Комплект СО ИСО УГ115 – ИСО УГ119. Аттестованные характеристики, % мас

Индекс СО	ИСО УГ115	ИСО УГ116	ИСО УГ117	ИСО УГ118	ИСО УГ119
С	0,115	0,41	0,064	(0,4)	0,55
Si	0,227	0,246	0,6	1,26	1,63
Mn	0,43	0,59	1,41	0,86	0,70
Cr	0,81	0,89	0,129	1,19	0,195
Ni	1,63	1,13	0,072	0,088	0,142
Mo	0,0126	0,044	(0,5)	0,0100	0,0113
Ti	0,0014	0,0022	0,018	0,0080	0,0030
Cu	0,173	0,221	0,214	0,213	0,207
Al	0,024	0,026	0,018	0,024	0,039
S	0,012	0,027	0,021	0,0072	(0,2)
P	0,0084	0,012	0,012	0,011	0,012
N	0,013	0,0089	0,0085	0,0086	0,0047

Дополнительно к этому комплекту выпущен единичный СО стали 09Г2С ИСО УГ125. Образец изготовлен ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» в форме прямой призмы с основанием в виде квадрата со стороной 35 мм, высотой 28-32 мм и имеет следующие аттестованные значения:

Индекс СО	Массовая доля элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Cu	S	P	N
ИСО УГ125	0,086	0,554	1,47	0,102	0,230	0,035	0,147	0,0021	0,0044	0,0112

Комплект СО ИСО ЛГ65 – ИСО ЛГ68 (ГСО 10310-2013) включает износостойкие стали (сталь Гадфильда). СО изготовлены из стали типа 110Г13Л, 45Г17ЮЗ, 90Г29Ю9ВБМ-Ш. Аттестованные характеристики приведены в табл. 3.

Табл. 3. Комплект СО ИСО ЛГ65 – ИСО ЛГ68. Аттестованные характеристики, % мас

Индекс СО	ИСО ЛГ65	ИСО ЛГ66	ИСО ЛГ67	ИСО ЛГ68
C	1,19	0,44	0,39	0,89
Si	0,49	0,41	0,31	-
Mn	12,2	16,1	20,9	28,8
Ni	0,11	0,059	0,11	0,20
Cr	0,19	0,30	0,19	0,13
Cu	0,119	0,104	0,090	0,11
S	0,0033	0,010	0,007	0,003
P	0,080	0,031	0,020	(0,02)
Al	0,006	2,6	2,88	8,6
Mo	-	-	-	0,46
V	-	-	1,09	-
Nb	-	-	-	0,46

Комплект СО ИСО УГ120 – ИСО УГ124 (ГСО 10231-2013) включает сталь повышенной прочности для листов и труб, качественную нелегированную. СО изготовлены из стали типов 10ХСНД, 35, 15ХСНД, 45, 14Г2. Аттестованные характеристики приведены в табл. 4.

Табл. 4. Комплект СО ИСО УГ120 – ИСО УГ124. Аттестованные характеристики, % мас

Индекс СО	ИСО УГ120	ИСО УГ121	ИСО УГ122	ИСО УГ123	ИСО УГ124
C	0,096	(0,3)	(0,1)	0,45	0,165
Si	0,96	0,244	0,396	0,216	0,384
Mn	0,685	0,55	0,433	0,552	1,41
Cr	0,75	0,126	0,72	0,111	0,035
Ni	0,634	0,078	0,378	0,084	0,015
V	0,0078	0,0018	0,0040	0,0019	0,0043
Cu	0,447	0,18	0,288	0,196	0,020
Al	0,011	0,023	-	0,024	0,039
S	(0,02)	0,027	(0,02)	0,026	0,032
P	0,027	0,014	(0,02)	0,016	0,019
N	(0,008)	0,0068	0,0038	0,0078	0,0072

Комплект ИСО УГ0к – ИСО УГ9к (ГСО 1050402014) включает низкоуглеродистую, конструкционную, пружинную, легированную инструментальную сталь. СО изготовлены из

стали типа 13X, 55С2, 05кп, 38Х2МЮА, 60С2, 38Х2Н2МА, 36Х2Н2МФА, 30ХН2МФА, Св-08ХГ2С, 30 и В2Ф. Аттестованные характеристики приведены в табл. 5.

Табл. 5. Комплект СО ИСО УГ0к – ИСО УГ9к. Аттестованные характеристики, % мас

Индекс СО	ИСО УГ0к	ИСО УГ1к	ИСО УГ2к	ИСО УГ3к	ИСО УГ4к	ИСО УГ5к	ИСО УГ6к	ИСО УГ7к	ИСО УГ8к	ИСО УГ9к
C	1,321	0,51	0,0067	0,38	0,695	0,088	0,107	0,33	0,192	0,294
Si	0,244	1,51	0,084	0,453	1,61	0,135	0,342	0,217	0,61	0,235
Mn	0,268	0,659	0,036	0,644	0,834	0,177	0,225	0,71	1,82	0,616
Cr	0,596	0,067	0,034	1,83	0,130	1,51	1,41	0,99	0,729	0,170
Ni	0,353	0,190	0,073	0,243	0,156	1,87	2,04	2,28	0,348	0,144
W	(0,006)	0,074	–	0,006	0,006	0,43	0,41	0,34	–	1,34
Mo	0,052	0,051	0,0055	0,042	0,089	0,049	0,339	0,248	0,030	0,282
Ti	0,017	0,016	0,0070	0,161	0,0044	0,027	0,128	0,0018	0,0034	0,163
V	0,0037	0,042	–	0,0053	0,0239	0,121	0,194	0,234	–	1,25
Cu	0,265	0,096	0,063	0,23	0,05	0,49	0,626	0,0184	0,198	0,169
Al	0,101	0,015	0,203	0,84	0,064	0,47	0,46	0,072	0,082	0,280
Nb	0,0033	0,091	–	–	0,03	(0,003)	–	0,123	(0,003)	–
S	0,0044	0,0042	0,0054	0,0077	0,0060	0,0055	0,0067	0,0075	(0,005)	(0,003)
P	0,009	0,0053	0,0036	0,0104	0,031	0,0067	0,0068	(0,003)	0,0064	–
Sn	0,0043	0,0030	0,0017	0,0057	–	0,0036	0,0023	0,0006	0,0052	0,0017
N	0,0120	0,0164	(0,006)	0,012	0,0192	0,0059	0,0156	0,0172	0,0185	0,015

Комплект ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75 (ГСО 10756-2016) включает коррозионностойкие, жаропрочные стали. СО изготовлены из стали типов 12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х23Н18, 36Х18Н25С2, 08Х15Н24В4ТР (ГОСТ 5632-72). Аттестованные характеристики приведены в табл. 6.

Табл. 6. Комплект СО ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75. Аттестованные характеристики, % мас

Индекс СО	ИСО ЛГ70	ИСО ЛГ71	ИСО ЛГ72	ИСО ЛГ73	ИСО ЛГ74	ИСО ЛГ75
C	0,042	0,064	0,072	0,098	0,373	0,027
Si	0,382	0,602	0,334	0,570	2,49	0,298
Mn	0,834	1,33	1,32	1,26	0,962	0,728
Cr	17,1	17,63	16,36	22,60	18,30	14,80
Ni	9,17	10,40	12,4	17,74	23,66	24,5
W	0,0053	0,048	0,077	0,018	0,052	4,14
Mo	0,096	0,161	2,07	0,061	0,104	0,052
Ti	0,305	0,473	0,57	0,0022	0,030	1,76
Cu	0,062	0,204	0,306	0,140	0,093	0,029
Al	0,029	0,072	0,089	–	0,035	0,113
Co	0,209	0,188	0,090	0,247	0,031	0,019
S	0,0020	0,0072	0,0050	0,0073	0,0049	0,0026
P	0,042	0,032	–	0,019	0,024	0,0046
N	0,0134	–	0,0073	0,0319	0,030	0,0044

Комплект ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82 (ГСО 10744-2016) включает жаропрочные, жаростойкие стали и сплавы на железоникелевой основе. СО изготовлены из сталей типов 45Х14Н14В2М, 09Х16Н4Б, 31Х19Н9МВБТ, 20Х25Н20С2, 10Х11Н23Т3МР и сплавов на



железоникелевой основе типов 12ХН35ВТ, 06ХН28МДТ. Аттестованные характеристики приведены в табл. 7.

Табл. 7. Комплект СО ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82 . Аттестованные характеристики, % мас

Индекс СО	ИСО ЛГ76	ИСО ЛГ77	ИСО ЛГ78	ИСО ЛГ79	ИСО ЛГ80	ИСО ЛГ81	ИСО ЛГ82
C	0,445	0,101	0,074	0,313	0,097	0,104	0,056
Si	0,455	0,44	0,58	0,703	2,15	0,231	0,69
Mn	0,342	0,34	1,60	1,28	0,709	0,29	0,308
Cr	13,77	15,67	14,71	19,23	24,7	11,51	23,2
Ni	13,39	4,32	35,4	8,72	19,38	22,5	27,3
W	2,38	0,006	3,16	1,16	0,029	0,012	0,116
Mo	0,263	0,020	0,061	1,18	0,086	1,22	2,95
Ti	0,020	-	1,31	-	0,015	2,93	0,85
V	0,041	0,022	0,020	0,049	0,032	0,04	0,05
Cu	0,098	0,116	0,053	0,065	0,166	0,088	2,89
Al	0,034	-	0,15	0,059	0,025	0,409	0,076
Nb	-	0,109	0,004	0,47	-	0,004	0,037
S	0,0076	0,0021	0,0017	0,0036	0,0029	0,0014	0,0027
P	0,021	0,0149	0,017	0,017	0,025	0,0121	0,023
N	0,031	0,054	0,0062	-	0,064	-	0,0076

#### Стандартные образцы чугуна

Перечень разработанных за последние 5 лет СО чугуна для спектрального анализа представлен в табл. 1.

#### Перечень комплектов СО чугуна для спектрального анализа, разработанных в 2012-2016 гг.

Индекс СО	Тип чугуна	Тип, марка чугуна
ИСО ЧМ9- ИСО ЧМ13	Низколегированный коррозионностойкий, износостойкий чугун с магнием	ЧНМШ, ЧНХТ, ЧН2Х
ИСО ЧГ41- ИСО ЧГ45	Хромистый износостойкий чугун	ЧХ9Н5, ЧХ16М2, ЧХ22С, ЧХ28Д2, ЧХ32
ЧГ1и-ЧГ6и	Передельный качественный и фосфористый чугун	ПФ1, ПФ3, П2, ПВК3
ИСО ЧГ46- ИСО ЧГ48	Жаростойкий и коррозионностойкий чугун	ЧХ1, ЧНМШ, ЧХ2, ЧНХМДШ

Комплект ИСО ЧМ9 – ИСО ЧМ13 (ГСО 10134-2012) включает низколегированный коррозионностойкий, износостойкий чугун с магнием. СО изготовлены из чугуна типов ЧНМШ, ЧНХТ, ЧН2Х. Аттестованные характеристики приведены в табл. 8.

Табл. 8. Комплект СО ИСО ЧМ9 – ИСО ЧМ13. Аттестованные характеристики, % мас

Индекс	ИСО ЧМ9	ИСО ЧМ10	ИСО ЧМ11	ИСО ЧМ12	ИСО ЧМ13
C	2,61	2,89	2,26	3,17	2,96
Si	1,59	1,13	2,32	3,10	2,98
Mn	1,28	0,43	0,77	1,00	1,05
S	0,021	0,017	0,011	0,007	0,009
P	0,075	0,067	0,032	0,030	0,043
Cr	0,083	0,067	0,122	0,039	0,273
Ni	0,38	0,85	1,75	1,65	1,85
V	0,068	0,079	0,0044	0,0027	0,0096
Ti	0,027	0,028	0,014	0,013	0,018
Cu	0,095	0,082	0,067	0,062	0,062
Al	0,016	0,005	0,035	0,050	0,065
Mg	0,011	0,024	0,066	-	0,09

Комплект СО ИСО ЧГ41 – ИСО ЧГ45 (ГСО 10215-2013) включает хромистый износостойкий чугун. СО изготовлены из чугуна типов ЧХ9Н5, ЧХ16М2, ЧХ22С, ЧХ28Д2, ЧХ32 (ГОСТ 7769-82). Аттестованные характеристики приведены в табл. 9.

Табл. 9. Комплект СО ИСО ЧГ41 – ИСО ЧГ45. Аттестованные характеристики, % мас

Индекс СО	ИСО ЧГ41	ИСО ЧГ42	ИСО ЧГ43	ИСО ЧГ44	ИСО ЧГ45
C	3,53	2,27	0,60	1,24	-
Si	1,08	0,478	3,87	1,50	2,96
Mn	0,323	2,43	1,26	0,87	1,01
S	0,015	0,017	0,015	0,076	0,047
P	0,032	0,022	0,052	-	0,096
Cr	8,58	14,45	22,79	25,44	32,65
Ni	5,44	0,149	0,280	0,175	0,60
Mo	0,603	1,90	-	0,035	0,198
V	0,204	0,38	0,028	0,079	0,111
Ti	0,255	-	0,036	0,104	0,011
Cu	0,494	1,09	0,240	2,27	0,040

Комплект ЧГ1и – ЧГ6и (ГСО 2482-93П – 2487-93П) включает передельный качественный и фосфористый чугуны. СО изготовлены из чугуна типов ПФ1, ПФ3, П2, ПВК3. Аттестованные характеристики приведены в табл. 10.

Табл. 10. Комплект СО ЧГ1и – ЧГ6и. Аттестованные характеристики, % мас

Индекс СО	ЧГ1и	ЧГ2и	ЧГ3и	ЧГ4и	ЧГ5и	ЧГ6и
C	3,61	3,93	3,54	3,24	3,51	2,65
Si	1,13	0,387	0,516	0,455	0,84	0,53
Mn	1,12	0,456	0,387	1,42	0,60	0,83
S	0,038	0,078	0,053	0,024	0,036	0,027
P	0,184	0,513	0,037	0,030	0,104	0,54
Cr	0,017	0,060	0,100	0,155	0,307	0,241
V	0,006	0,049	0,096	0,169	0,441	0,130
Ti	0,014	0,080	0,125	0,10	(0,1)	0,028
Cu	0,041	0,082	0,123	0,199	0,037	0,34

Содержание мышьяка в с ЧГ1и – ЧГ6и ориентировочно составляет (0,002 – 0,004) % мас.

Комплект ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48, который включает жаростойкий и коррозионностойкий чугуны. СО изготовлены из чугуна типов ЧХ1, ЧНМШ, ЧХ2, ЧНХМДШ. Аттестованные характеристики приведены в табл. 11.

Табл. 11. Комплект СО ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48. Аттестованные характеристики, % мас

Индекс СО	ИСО ЧГ46	ИСО ЧГ47	ИСО ЧГ48
C	1,87	2,43	3,44
Si	3,24	2,73	0,923
Mn	0,067	0,949	0,100
Cr	0,666	1,89	0,032
Ni	0,025	0,029	1,15
S	0,108	0,083	0,0039
P	0,0106	0,099	0,0070
Cu	0,0109	0,0104	0,90
Al	-	0,0056	0,049
Mo	0,63	0,0019	0,591
V	0,109	0,129	0,0016
Ti	-	0,041	0,0021
Mg	-	-	0,072
Co	-	0,0042	0,044
As	-	0,014	0,0020
Sn	-	0,093	0,0016
Sb	0,140	0,040	0,0015

Комплект ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48 разработан в дополнение к ранее выпущенному комплекту СО ЧГ24 – ЧГ28 чугуна типа ЛР3, АЧВ-1, АЧВ-2, Л5, ЧВГ45, изготовленному по той же технологии, и позволяет расширить диапазоны концентраций градуировочных графиков по многим элементам. В табл. 12 представлены значения аттестованных характеристик в СО обоих комплектов в порядке возрастания (аттестованные в комплекте ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48 значения выделены жирным шрифтом).

Табл. 12. Значения аттестованных характеристик в СО (Комплекты ЧГ24 – ЧГ28 и ИСО ЧГ66 – ИСО ЧГ48), % мас

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V
<b>1,87</b>	<b>0,923</b>	<b>0,067</b>	0,0035	<b>0,0070</b>	0,031	0,022	<b>0,0016</b>
<b>2,43</b>	1,46	<b>0,100</b>	<b>0,0039</b>	0,0090	<b>0,032</b>	<b>0,025</b>	0,0020
3,05	1,82	0,126	0,0041	<b>0,0106</b>	0,050	<b>0,029</b>	0,0067
3,29	2,22	0,245	0,0048	0,025	0,127	0,166	0,040
<b>3,44</b>	2,50	0,414	0,015	0,044	0,162	0,38	0,086
3,53	<b>2,73</b>	0,68	0,029	<b>0,099</b>	0,25	0,87	<b>0,109</b>
3,74	2,98	<b>0,923</b>	<b>0,083</b>	0,123	<b>0,666</b>	<b>1,15</b>	<b>0,129</b>
	<b>3,24</b>	1,49	<b>0,108</b>	0,26	<b>1,89</b>	1,52	0,16

Mo	Ti	Cu	Al	Mg	Sb	Sn	Co
<b>0,0019</b>	<b>0,0021</b>	<b>0,0104</b>	<b>0,0056</b>	0,010	<b>0,0015</b>	<b>0,0016</b>	<b>0,0042</b>
0,0024	0,0026	<b>0,0109</b>	0,007	0,015	0,009	0,0017	<b>0,044</b>
0,031	0,0041	0,014	0,008	0,037	0,015	0,017	
0,075	0,017	0,100	0,009	0,044	0,029	0,031	
0,147	<b>0,041</b>	0,348	0,015	<b>0,072</b>	<b>0,04</b>	0,077	
0,253	0,056	0,79	0,038		0,052	<b>0,093</b>	
<b>0,591</b>	0,060	<b>0,90</b>	<b>0,049</b>		<b>0,136</b>	0,115	
<b>0,63</b>		1,29					

В процессе аттестации комплектов СО для спектрального анализа проводится проверка согласованности (сличение) значений аттестованных характеристик с характеристиками ранее разработанных комплектов СО в спектральной лаборатории испытательного аналитического центра ЗАО «ИСО» (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.510008). В табл. 13 приведена информация о комплектах с которыми была выполнена проверка согласованности. Результаты проверки согласованности положительные.

Табл. 13. Проверка согласованности комплектов СО, выпущенных в 2012 – 1016 гг., с комплектами СО, утвержденными ранее

Индекс нового комплекта СО	Комплекты СО, с которыми выполнена проверка согласованности (сличение)
ИСО УГ0к-ИСО УГ9к	УГ0и – УГ9и, УГ108 – УГ114, УГ115 – УГ119, УГ120 – УГ124
ИСО УГ115-ИСО УГ119	УГ0и – УГ9и, РГ24а – РГ31а, УГ87 – УГ92, УГ93 – УГ97, УГ108 – УГ114, УГ17е – УГ21е, УГ120 – УГ124
ИСО УГ120-ИСО УГ124	УГ0и – УГ9и, РГ24а – РГ31а, УГ87 – УГ92, УГ93 – УГ97, УГ108 – УГ114, УГ17е – УГ21е, УГ115 – УГ119
ИСО УГ125	УГ87 – УГ92, УГ93 – УГ97, УГ108 – УГ114, УГ115 – УГ119, УГ120 – УГ124
ИСО ЛГ65-ИСО ЛГ68	ЛГ51 – ЛГ55
ИСО ЛГ70-ИСО ЛГ75	ЛГ56 – ЛГ64, ЛГ32д – ЛГ36д
ИСО ЛГ76-ИСО ЛГ82	ИСО ЛГ56 – ИСО ЛГ64, ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75
ЧГ1и-ЧГ6и	ЧГ1е – ЧГ6е, ЧГ30 – ЧГ34, ЧГ35 – ЧГ40
ИСО ЧГ41-ИСО ЧГ45	ЧГ24 – ЧГ28,
ИСО ЧМ9-ИСО ЧМ13	ЧМ5а – ЧМ8а, ЧГ18 – ЧГ23, ЧГ24 – ЧГ28
ИСО ЧГ46-ИСО ЧГ48	ЧГ24 – ЧГ28, ЧГ1е – ЧГ6е, ЧЛ1а – ЧЛ4а

### **Литература**

1. *Степановских В.В.* К 80-летию российских стандартных образцов для черной металлургии и 50-летию Института стандартных образцов // Стандартные образцы. 2012, № 4, С. 8-16.
2. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ (ред. от 13.07.2015) «Об обеспечении единства измерений».
3. Федеральный закон от 28.12.2013 N 412-ФЗ (ред. от 23.06.2014, с изм. от 02.03.2016) «Об аккредитации в национальной системе аккредитации».
4. *Атанов А.Н., Болдырев И.В., Картюк Л.А., Карташова А.В., Степановских В.В.* Семь раз отмерь, один раз отрежь: вновь о проблемах стандартных образцов // Контроль качества продукции. 2015. № 11. С. 27-33.
5. Роль государства и бизнеса в обеспечении единства измерений // Контроль качества продукции. 2016. № 1. С. 6-12.

# АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ УСТАНОВКИ ИСКРОВОГО ПРОБООТБОРА ДЛЯ АНАЛИЗА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ПОМОЩЬЮ ИСП-АЭС

Д. Ю. Троицкий, Н. С. Медведев, А. И. Сапрыкин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Новосибирск  
E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) в настоящее время широко применяется для количественного химического анализа объектов различной природы. К достоинствам метода ИСП-АЭС относят многоэлементность анализа, низкие пределы обнаружения, широкий динамический диапазон. Стандартным способом введения проб в аргоновую плазму для ИСП-АЭС анализа является пневматическое разбавление растворов после вскрытия анализируемых проб и ~100 кратного разбавления. При этом переводение анализируемых проб в раствор требует использования реактивов высокой чистоты, увеличивает продолжительность и трудоемкость анализа, часто сопряжено со сложностями полного растворения проб. В ходе инструментального развития метода ИСП-АЭС были разработаны альтернативные способы введения твердых проб в ИСП. Среди них искровой пробоотбор наиболее применим для ИСП-АЭС анализа твердых электропроводящих образцов. Принцип действия искрового пробоотбора основан на создании искрового разряда между поверхностью образца и противоэлектродом из вольфрама. Образующийся под действием разряда твердый аэрозоль пробы транспортируется в ИСП потоком инертного газа (аргона).

В работе выполнена оценка аналитических возможностей установки искрового пробоотбора конструкции ООО «ВМК-оптоэлектроника» для анализа металлических образцов методом ИСП-АЭС. Установка представляет собой стенд, внутри которого расположены искровой генератор и спектрометр «Колибри-2» для контроля стабильности разряда. Управление установкой искрового пробоотбора осуществляется при помощи компьютера через модуль, входящий в комплект программного обеспечения «Атом». Для проведения анализа пробу диаметром не менее 15 мм помещали на искровую камеру и фиксировали прижимным устройством. Транспорт аэрозоля пробы в ИСП-АЭС спектрометр осуществляли по фторопластовой трубке. Перед поступлением в ИСП частицы аэрозоля проходили через барботер (уловитель), позволяющий сепарировать частицы по размерам и регулировать нагрузку плазмы, повышая стабильность результатов.

Оптимальные параметры искрового пробоотбора, обеспечивающие эффективное и неселективное испарение образца выбирали с использованием аттестованных стандартных образцов железа. Влияние длительности единичного импульса, частоты и силы тока разряда на характеристики кратеров эрозии поверхности пробы, а так же размер и количество образующихся частиц аэрозоля исследовали с использованием стандартного образца № 130-3 легированной конструктивной стали № 827-76-840-76 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР (ГСО). Данные о размерах и рельефе кратеров получены с помощью оптического микроскопа Olympus RX51 и представлены на рисунке 1 а-в. Глубину кратеров измеряли микрометром «МК 0-25». Изображения частиц аэрозоля получены на электронном микроскопе Hitachi S-34-00N (рис. 2 а, б).

Формы кратеров, полученных при разных параметрах частоты и силы тока значительно отличаются (продолжительность единичного импульса 10 мкс). При частоте импульса 100 Гц и силе тока 200 А, эрозия образца практически отсутствует, глубина кратера составляет ~0,01 мкм (рис.1 а), диаметр его составляет 2 мм. Увеличение частоты импульса до 1000 Гц приводит в возрастанию глубины кратера до 0,5 мм, диаметр кратера не изменяется,

поверхность приобретает оплавленный вид (рис. 1 б). Увеличение продолжительности единичного импульса до 500-800 мкс при частоте импульса 100 Гц и силе тока 200 А приводит к увеличению диаметра кратера до 12-15 мм, глубина его уменьшается до 0,1 мм (рис. 1 в), что свидетельствует о том, что при увеличении продолжительности импульса для достижения однородного испарения образца, требуется увеличивать силу тока и время обсыкивания.

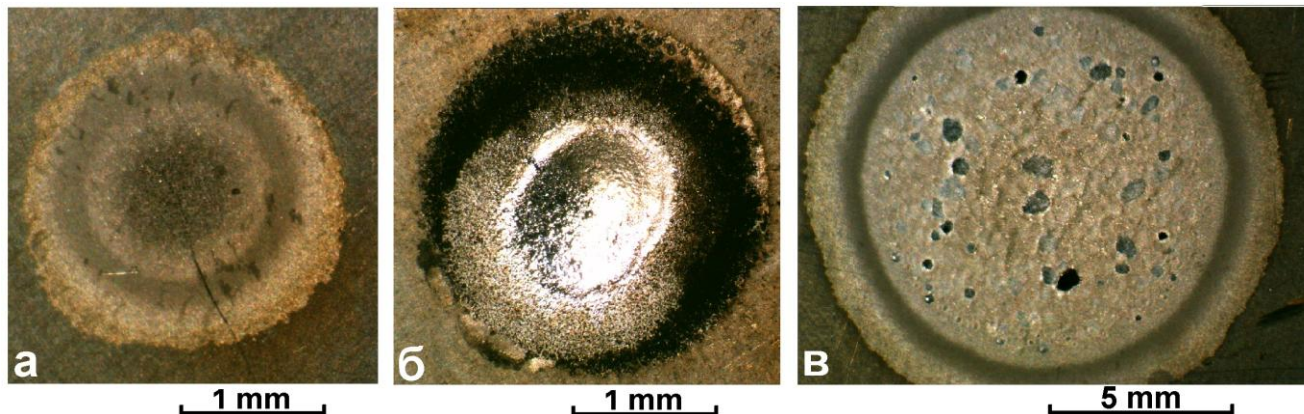


Рис. 1. Внешний вид кратеров, полученных при различных условиях:

а) продолжительность единичного импульса 10 мкс, частота импульса 100 Гц, сила тока 200 А, б) продолжительность единичного импульса 10 мкс, частота импульса 1000 Гц, сила тока 200 А, в) продолжительность единичного импульса 500 мкс, частота импульса 100 Гц, сила тока 200 А

Для изучения влияния параметров искрового разряда на морфологию частиц аэрозоля, частицы собирали на фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, который присоединяли к трубке подачи аэрозоля в ИСП-АЭС спектрометр. Аэрозоль подавали в ИСП потоком аргона. Предварительно установлено, что оптимальный расход аргона в линии транспортировки аэрозоля является 0,5-1 л/мин. Исследования проводили при расходе аргона 0,7 л/мин. При продолжительности единичного импульса 10 мкс, частоте 1000 Гц и токе 200 А, частицы аэрозоля имеют правильную сферическую форму. Размер частиц при этом составляет 0,3-0,5 мкм (рис. 2 а). При уменьшении частоты обсыкивания до 200 Гц количество частиц на фильтре увеличивается, но их большая часть формирует рыхлые агрегаты размером 0,5-1,0 мкм. При этом присутствуют и сферические частицы диаметром 0,3-0,5 мкм. При условиях обсыкивания 800 мкс, 100 Гц и 100 А, формируется большое количество частиц 0,3-0,5 мкм (рис.2 в). При 300 мкс, 100 Гц и 100 А, на фильтре не наблюдается частиц, что указывает на то, что такие режимы приводят к формированию частиц аэрозоля размером  $\ll$  0,45 мкм.

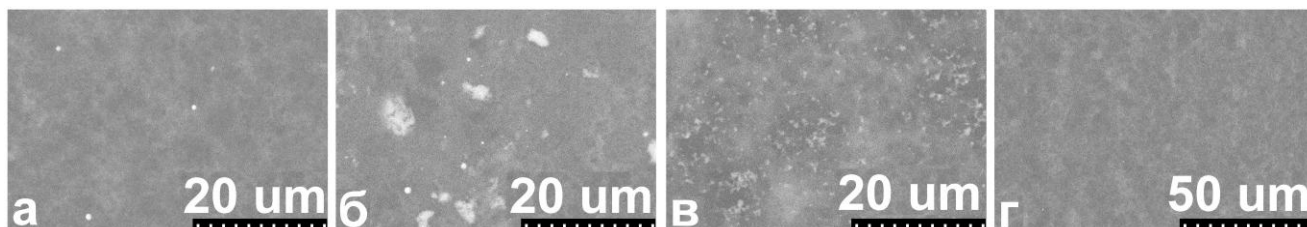


Рис. 2. Частицы аэрозоля, полученные при различных условиях обсыкивания: а) 10 мкс, 1000 Гц, 200 А; б) 10 мкс, 200 Гц, 200 А; в) 800 мкс, 100 Гц, 100 А; г) 300 мкс, 100 Гц, 100 А

Установлено, что время предварительного обсыкивания образца для стабилизации режимов пробоотбора должно составлять не менее 60 с. Далее проводится непосредственно

анализ. На рис. 3 показан график изменения интенсивности аналитического сигнала от продолжительности искрового разряда для таких элементов, как: Cr, Cu, Ni, Fe. Как видно на рисунке, величина аналитического сигнала большинства элементов стабилизируется при продолжительности искрового разряда, превышающей 50 с.

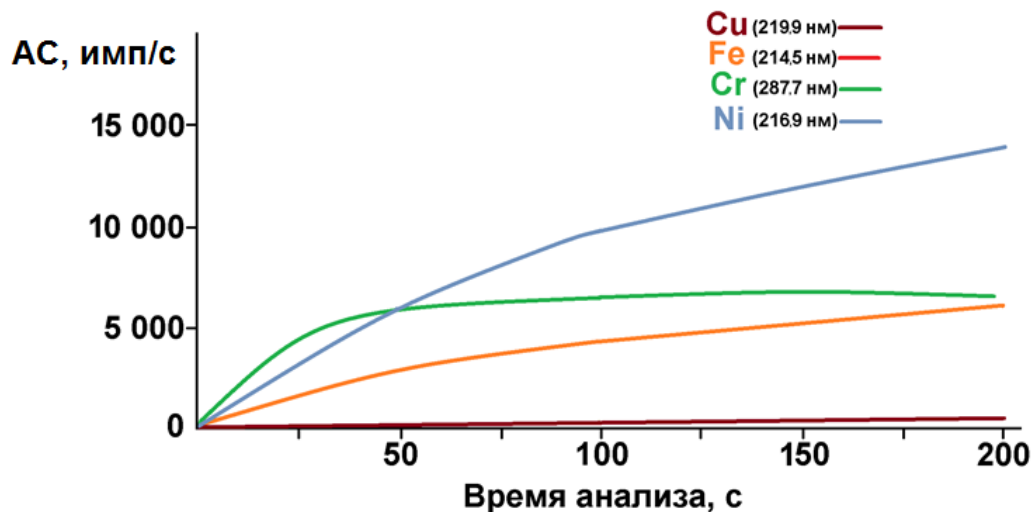


Рис. 3. Зависимости изменения аналитического сигнала от продолжительности обжаривания (40 мкс, 100 А, 100 Гц)

Для нахождения оптимального значения длительности одиночного импульса, определяли относительное стандартное отклонение аналитического сигнала ( $s_r$ , %), при изменении длительности импульса от 10 до 300 мкс (рис. 4).

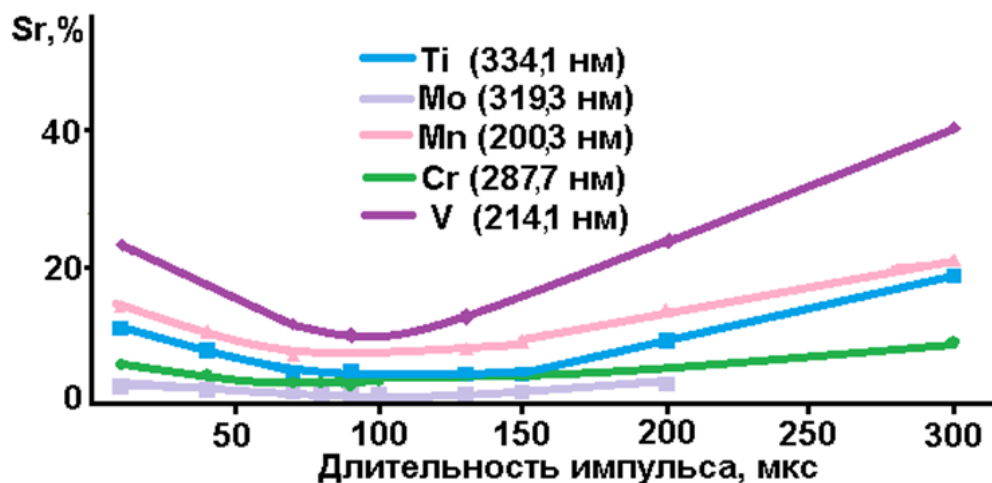


Рис. 4. Зависимости относительного стандартного отклонения сигнала аналитов от длительности импульса (100 Гц, 100 А)

Установлено, что наименьшие значения  $s_r$  достигаются при длительности одиночного импульса в диапазоне 70-130 мкс. Эти значения являются оптимальными. При длительности импульса больше 200 мкс, значения  $s_r$  возрастают, что говорит об увеличении погрешности измерений при упомянутых условиях. Дальнейшие измерения проводили при длительности импульса 100 мкс.

Для нахождения области оптимальных значений частоты импульса изучали зависимость величины  $s_r$  при различной частоте повторяемости импульса (рис. 5).



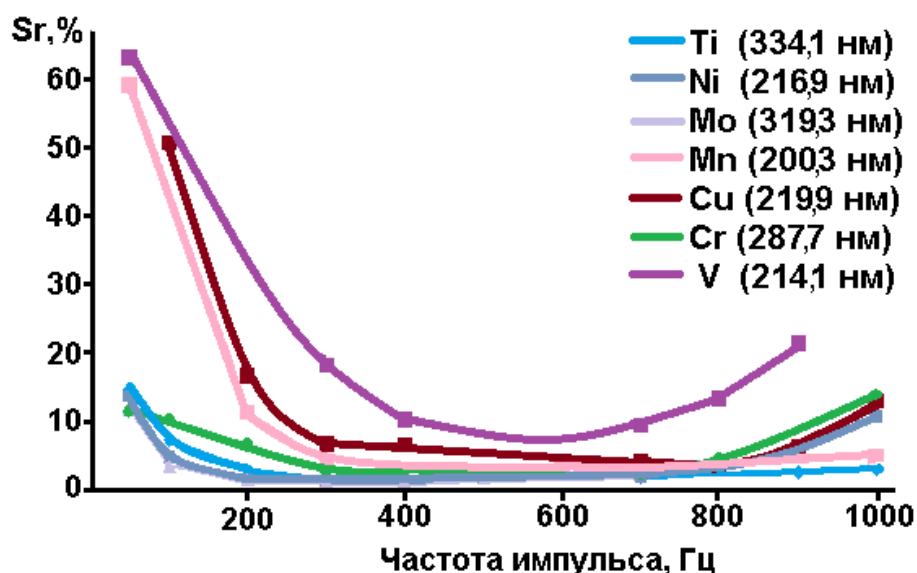


Рис. 5. Зависимость относительного стандартного отклонения сигнала аналитов от частоты повторения импульсов

Установлено, что в области от 200 до 800 Гц,  $s_r$  имеют минимальные значения и, как правило, не превышают 10 %. Дальнейшие измерения проводили при частоте 500 Гц.

Оценку пределов обнаружения проводили с использованием образца железа ARMCO. Градуировку выполняли по набору ГСО №№ 130-1 – 130-6. Значения пределов обнаружения (ПО) при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором приведены в табл. 1.

Табл. 1. Пределы обнаружения при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором

Аналитическая линия	ПО, % мас
Cr II 205,560*	$3 \cdot 10^{-4}$
Cu I 327,396	$9 \cdot 10^{-4}$
Mn II 257,610	$7 \cdot 10^{-5}$
Mo II 281,615	$1 \cdot 10^{-3}$
Ni I 341,476	$4 \cdot 10^{-4}$
P I 177,495	$2 \cdot 10^{-3}$
Si I 252,851	$3 \cdot 10^{-2}$
V II 310,230	$6 \cdot 10^{-5}$
Примечание. * I – атомная линия, II – ионная линия	

Пределы обнаружения аналитов при ИСП-АЭС анализе с искровым пробоотбором находятся в диапазоне от  $n \cdot 10^{-5}$  до  $n \cdot 10^{-2}$  % мас. Стоит отметить, что пределы обнаружения оценивали по  $3s$  критерию вариации фонового сигнала по краям спектральной линии ( $n=10$ ). При анализе реальных объектов и присутствии в образце аналитов нижняя граница определяемых содержаний ( $C_{\min}$ ) определяется вариацией аналитического сигнала и может быть выше, чем ПО.

Для проверки правильности ИСП-АЭС анализа стали с искровым пробоотбором провели анализ ГСО № 130-3 и сравнили полученные результаты значения с аттестованными значениями (табл.2). В качестве внутреннего стандарта использовали спектральные линии железа.

Табл. 2. Результаты ИСП-АЭС анализа ГСО 130-3 с искровым пробоотбором (n = 5, P = 0,95)

Спектральная линия	Аттестовано, % мас	Найдено, % мас
Cr II 205,560	0,321	0,32 ± 0,03
Cu I 327,396	0,19	0,23 ± 0,02
Mn II 257,610	0,224	0,20 ± 0,02
Mo II 281,615	0,433	0,39 ± 0,02
Ni I 341,476	1,64	1,7 ± 0,2
P I 177,495	0,011	0,009 ± 0,002
Si I 252,851	0,145	0,13 ± 0,02
V II 310,230	0,27	0,29 ± 0,04

Из табл. 2 можно сделать выводы о том, что найденные содержания аналитов удовлетворительно согласуются с аттестованными, что подтверждает правильность ИСП-АЭС анализа с искровым пробоотбором.

*Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № П.2П/У.45-2.*

# СПОСОБ СНИЖЕНИЯ ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРЕННОЙ И НЕРАСТВОРЁННОЙ ДОЛЕЙ ЭЛЕМЕНТА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АТОМНО- ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСКРОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ

Д. Н. Бокк<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет

E-mail: bokk@vmk.iae.nsk.su

## **Аннотация**

Приведён скорректированный алгоритм обработки последовательностей спектров для определения неметаллических включений в металлах и сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением, а именно добавлены фильтрация спектров, содержащих вспышки, для определения формы фона и расчёт интегрального спектра, соответствующего растворённому содержанию элемента для определения концентрации растворённой доли элемента. Предложен способ применения фона в качестве внутреннего стандарта, который позволил снизить СКО интенсивностей спектральной линии в последовательности спектров на 10-50%.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ, многоканальные спектрометры, неметаллические включения, анализ сталей и сплавов.

## **Введение**

Определение неметаллических включений на основе атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением (PDA-OES, Single spark evaluation) – это единственный на данный момент метод, который обладает достаточной экспрессностью для проведения производственного контроля загрязнённости неметаллическими включениями металлов и сплавов. По сравнению с традиционными металлографическими и экстракционными методами определения неметаллических включений, спектроскопия с искровым возбуждением обладает рядом ограничений [1], таких как отсутствие возможности локализации включений, определения их морфологии и размеров кластеров, завышенные пределы обнаружения при наличии большого количества мелких включений, ограничения в определении химического состава включений. Кроме того, диапазон размеров определяемых данным методом включений существенно уже, чем в металлографии. Тем не менее, спектроскопия с искровым возбуждением успешно применяется для экспрессного определения неметаллических включений рядом ведущих производителей стали и продолжает развиваться [2]. Поэтому снижение пределов обнаружения неметаллических включений является актуальной задачей: чем ниже предел обнаружения включений, тем точнее можно определять концентрации растворённой и нерастворённой долей элемента. Одно из решений этой задачи заключается в использовании внутреннего стандарта.

Применение внутреннего стандарта при определении неметаллических включений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением не является общепринятой практикой, в отличие от обычного, интегрального спектрального анализа. В литературе [3] указывается, что использовать внутренний стандарт необходимо с осторожностью. Однако, в качестве критерия адекватности применения внутреннего стандарта, приводится только наличие корреляции между спектральными линиями аналита и

основы. Обычно под внутренним стандартом применительно к определению включений понимают поточечное отношение интенсивностей спектральной линии аналита к соответствующим интенсивностям спектральной линии основы, но существует и другой метод [2], основанный на вычислении массы вещества, испаренной каждой отдельной искрой. В этом случае градуировочные графики строятся как зависимость массы, а не концентрации, испаренного элемента от интенсивности его спектральной линии. Такой подход, при наличии каналов регистрации и градуировочных графиков для всех элементов, содержащихся в образце, позволяет вычислять вариации испаренной массы от искры к искре и применять эти данные в качестве внутреннего стандарта. Но этот метод не универсален, и, даже при наличии возможности его применения, не всегда даёт положительный результат [2]. Поэтому существует необходимость в более надёжном внутреннем стандарте для определения включений.

В работе [4] показана возможность применения многоканального спектрометра на основе линейных твердотельных детекторов вместо квантометра с ФЭУ для определения включений. Экспериментальная установка была создана на основе вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», построенного по схеме Пашена-Рунге. Спектрометр оснащен продуваемым аргоном штативом, искровые разряды в котором формируются с помощью генератора «Шаровая молния» ШМ-250, который позволяет с высокой точностью задать форму разряда. В качестве системы регистрации используется быстродействующий многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) на основе линеек БЛПП-2000. Начало времени экспозиции МАЭС синхронизовано с искровым импульсом генератора ШМ-250. Для обработки данных в дополнение к программному пакету «Атом», была разработана программа в среде Matlab.

Применение линейных твердотельных детекторов излучения позволяет получать полноценные спектры, а не набор интенсивностей спектральных линий, и определять форму и уровень фона в окрестности спектральной линии в спектре каждого искрового разряда. Эти преимущества можно использовать для расширения возможностей определения включений с помощью спектрометрии с искровым возбуждением.

Ранее для обработки последовательностей спектров, вычисления интенсивности спектральной линии и фона в задаче определения неметаллических включений применялся алгоритм «Базовый». Этот алгоритм определяет уровень фона по нескольким точкам (диодам), лежащим в окрестности спектральной линии. Форма фона при этом использовалась линейная. Такой алгоритм имеет следующие недостатки: во-первых, он не использует накопленную статистику (несколько тысяч спектров) для вычисления формы фона; во-вторых, уровень фона вычисляется по небольшому и фиксированному количеству диодов (обычно 2-6), что может привести к увеличению погрешности вычисления фона.

В программе «Атом» существует алгоритм «Расширенный», который разработан для обработки последовательностей спектров в задаче сцинтилляционного анализа геологических проб [5]. Этот алгоритм лишен упомянутых недостатков, поэтому было решено использовать его и для определения неметаллических включений. Алгоритм «Расширенный» маскирует спектральные линии в каждом спектре последовательности, а оставшиеся точки участвуют в определении формы фона. Пробелы на месте спектральных линий аппроксимируются прямыми, форма фона определяется усреднением по фонам всех обрабатываемых спектров. Уровень фона изменяется от спектра к спектру, поэтому для каждого спектра индивидуально подбирается множитель, в результате произведения которого на форму фона и будет получаться искомый фон.

Цель настоящей работы – снижение погрешности определения концентраций растворенной и нерастворенной долей элемента и пределов обнаружения неметаллических включений в металлических сплавах путём применения более совершенных методов обработки последовательностей спектров.

Для достижения поставленной цели был предложен новый алгоритм для использования фона в качестве внутреннего стандарта и некоторые изменения для алгоритма «Расширенный».

### **Фильтрация спектров, содержащих вспышки, для определения формы фона**

Когда искра попадает во включение, увеличиваются интенсивности спектральных линий элементов, входящих в состав включения. Кроме того, матрица в этой точке отличается от матрицы образца в отсутствие включений. Отличия в матрице могут исказить форму фона в спектре, поэтому было предложено при определении усредненной формы фона не учитывать спектры, в которых есть вспышки. Чаще всего это не будет играть существенной роли, потому что количество вспышек обычно мало по сравнению с количеством зарегистрированных спектров (100-200 вспышек на 3000 спектров). Но в случае, когда в зависимости интенсивности спектральной линии аналита от времени присутствует много ярких вспышек, этот подход позволит обнаружить больше мелких вспышек за счёт более корректного определения фона.

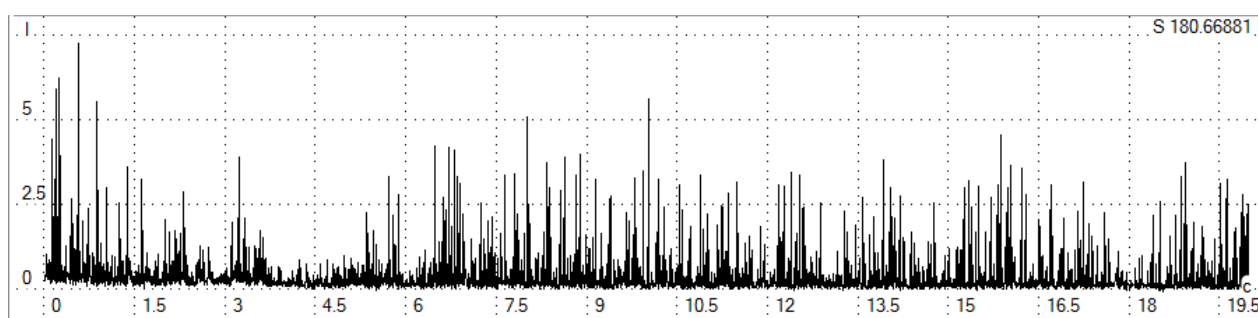


Рис. 1. Зависимость интенсивности спектральной линии серы от времени в образце сплава на основе магния

В приведённом на рис. 1 примере без фильтрации спектров для определения фона было обнаружено 650 вспышек, ОСКО сигнала растворенной части составило 53 %. После применения фильтрации обнаружено 655 вспышек, ОСКО сигнала растворённой части – 50 %. Фильтрация фона даёт преимущество в обнаружении вспышек лишь в редких особенных случаях, однако этот подход более универсален и лучше соответствует теоретической модели.

### **Применение фона в качестве внутреннего стандарта**

В случае регистрации спектров с помощью многоканального спектрометра на основе линейных твердотельных детекторов существует возможность учёта уровня фона в непосредственной близости от спектральной линии. Это сказывается на результатах применения внутреннего стандарта. В работе [4] было отмечено, что даже при наличии корреляции между интенсивностями линий аналита и основы, нет уверенности в том, что деление на линию основы не приводит к возникновению ложных вспышек за счёт низких значений интенсивности линии основы, которые могут быть вызваны дефектами на поверхности или в толще образца.

Было замечено, что уровень фона изменяется пропорционально изменению интенсивностей спектральных линий аналитов и основы. Чтобы понять, почему так происходит, рассмотрим процесс обыскривания образца. При попадании искры в поверхность пробы происходит ряд сложных процессов [6], в результате которых некоторое количество вещества пробы испаряется и попадает в плазму разряда, где и происходит возбуждение атомов пробы. Излучение, порожденное таким образом, направляется оптической системой в спектрометр, где раскладывается в спектр и регистрируется фотодетекторами. Интенсивность спектральной линии элемента зависит от количества атомов этого элемента, которые попали в плазму разряда и от температуры плазмы. Уровень фона в свою очередь складывается из нескольких составляющих: неразрешенных

спектральных линий, сплошного спектра теплового излучения, aberrаций дифракционной решётки, рассеянного излучения внутри спектрометра. На интенсивность спектральной линии и уровень фона влияет множество факторов, таких как геометрические неоднородности поверхности образца и неоднородности состава образца, флуктуации энергии искрового разряда, локальный нагрев пробы, отклонение искры от оптической оси осветительной системы спектрометра. На основе упомянутого выше наблюдения о пропорциональности уровня фона и интенсивностей спектральных линий, было сделано предположение, что наибольшее влияние на уровень фона и интенсивности спектральных линий оказывает количество вещества, испаренного за один искровой разряд. Изменения массы вещества, испаренной искровым разрядом, обусловлены локальными неоднородностями формы поверхности образца и колебаниями энергии разряда. Эти флуктуации и приводят к пропорциональному изменению интенсивностей спектральных линий и уровня фона. Поэтому было решено рассмотреть возможность применения уровня фона в качестве внутреннего стандарта.

Простейший подход, то есть деление интенсивностей спектральной линии аналита на соответствующий уровень фона не дал существенных результатов. Кроме того, в случае простого деления не исключена опасность получения неадекватных значений при экстремально низких или высоких уровнях фона, который является делителем. Следовательно, необходимо было искать другие варианты, и в результате этого поиска был реализован следующий алгоритм.

В ходе работы алгоритма «Расширенный» к входной последовательности спектров  $F(\lambda, t)$  рассчитывается соответствующая последовательность фонов  $B(\lambda, t)$ , и последовательность интенсивностей спектральной линии  $I(t)$ . Далее, с помощью итерационного алгоритма определяются спектры, в которых присутствуют вспышки, то есть спектры, в которых интенсивность спектральной линии превышает пороговый уровень в три стандартных отклонения:  $I(t_n) > \bar{I} + 3\sigma$ . Затем суммируются все спектры, которые не содержат вспышки и отдельно фоны этих спектров, в результате чего получается интегральный спектр  $F_S(\lambda)$ , соответствующий растворенному содержанию элемента, и фон к этому спектру  $B_S(\lambda)$ .

Сигнал определяется отклонением от спектра, соответствующего растворённому содержанию элемента  $F_S(\lambda)$ . При этом учитываются изменения массы вещества, испаренной искрой: если бы каждая искра испаряла столько же вещества пробы, сколько испарила рассматриваемая отдельная искра, спектр  $F_S(\lambda)$  изменился бы соответствующим образом. Поэтому при вычислениях к этому спектру применяется масштабирующий коэффициент:

$$S(\lambda, t) = F(\lambda, t) - k(t) \cdot F_S(\lambda).$$

Поскольку в спектрах отдельных искр изменение интенсивности спектральной линии пропорционально изменению уровня фона, набор коэффициентов  $k(t)$  определяется отношением уровня фона в отдельно взятом спектре к уровню фона в интегральном спектре, соответствующем растворенному содержанию  $B_S(\lambda)$ :

$$k(t) = \frac{\sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda_{N_\lambda}} \frac{B(\lambda, t)}{B_S(\lambda)}}{N_\lambda}.$$

Далее с помощью полученного сигнала  $S(\lambda, t)$  вычисляется новая последовательность интенсивностей спектральной линии  $I_{IS}(t)$ , в которой снижено среднеквадратичное отклонение интенсивностей за счёт применения внутреннего стандарта.

Алгоритм был проверен на около полусотне измерений и различных спектральных линиях в спектрах, полученных в результате этих измерений. Применение алгоритма приводит к снижению среднеквадратичного отклонения интенсивностей спектральной линии в последовательности спектров на величину от 10 до 50 %. Однако было замечено, что применение алгоритма для расчёта последовательности интенсивностей аналитической спектральной линии углерода (193 нм) приводит к ухудшению характеристик сигнала, что связано с необычным поведением фона в окрестности этой линии. Применение алгоритма к другой линии углерода (133,5 нм) даёт положительный результат.

На рис. 2 приведена последовательность интенсивностей спектральной линии алюминия, рассчитанная с помощью алгоритма «Расширенный» (а) и та же последовательность после применения внутреннего стандарта (б). В данном случае, за счёт применения внутреннего стандарта, относительное среднеквадратичное отклонение сигнала снизилось более чем в полтора раза, что привело к увеличению количества зарегистрированных вспышек в 8 раз.

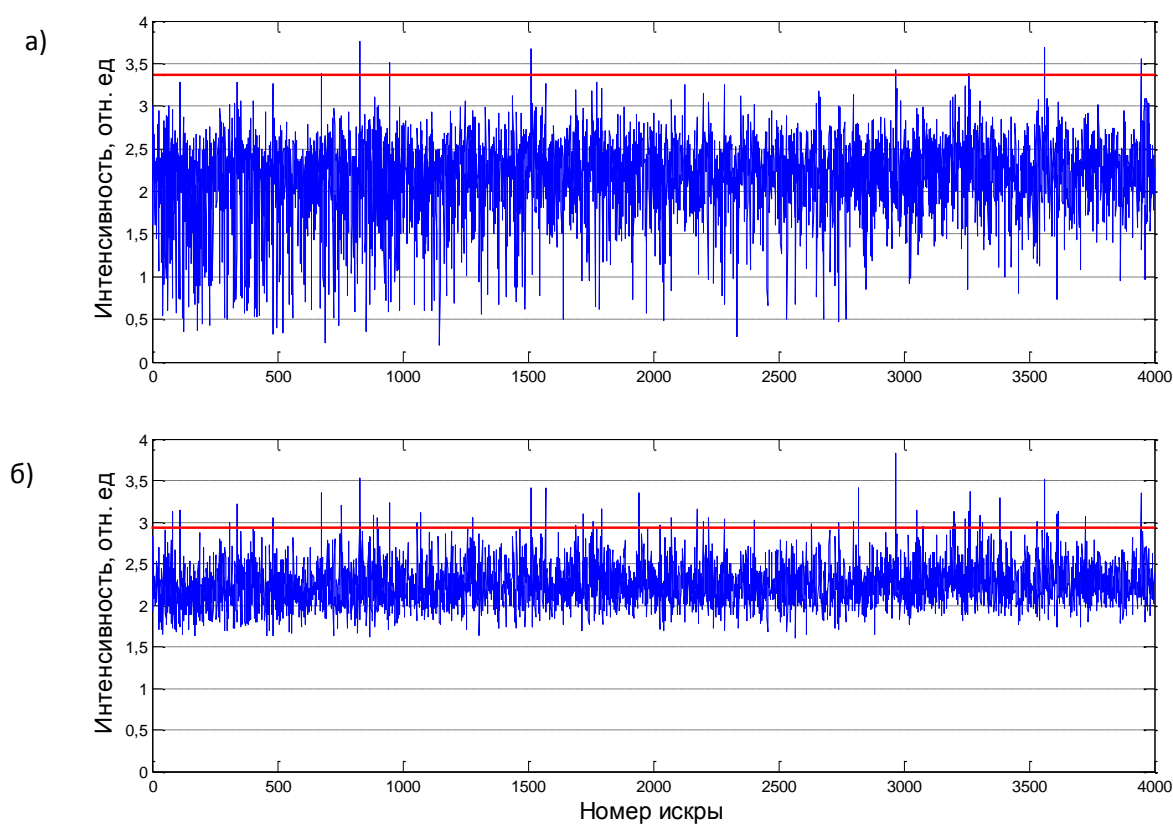


Рис. 2. Последовательность интенсивностей спектральной линии алюминия в стандартном образце 129-4, рассчитанная с помощью алгоритма «Расширенный» (а), та же последовательность после применения внутреннего стандарта (б)

Применение внутреннего стандарта на основе изменений уровня фона приводит к снижению среднеквадратичного отклонения интенсивностей спектральной линии, благодаря чему снижается предел обнаружения вспышек, а значит – неметаллических включений. Чрезмерно низкие значения интенсивности спектральной линии, возникшие из-за снижения количества испаренного искрой вещества, в результате применения внутреннего стандарта перестают выделяться из общего фона. В предложенном алгоритме отсутствует опасность появления чрезмерно завышенных или заниженных значений в выходном сигнале, так как отсутствует прямое отношение интенсивностей спектральной линии аналита к интенсивностям спектральной линии основы или к уровню фона.

### Определение концентрации растворенной доли элемента по интегральному спектру

Важная задача при анализе неметаллических включений – определение концентрации растворённой доли элемента. Обычно эта концентрация определяется по среднему значению интенсивностей спектральной линии в спектрах, соответствующих растворённому содержанию элемента, и градуировочной зависимости. При таком подходе и общую концентрацию элемента приходится определять не по интегральному спектру, а по средней интенсивности спектральной линии в последовательности зарегистрированных спектров. Если интенсивность спектральной линии аналита достаточно высока, различия в результатах расчётов концентраций по средним значениям интенсивности линии в последовательности спектров и по интегральному спектру наблюдаться не будет. Однако при низких содержаниях элемента спектральная линия сливается с шумом в отдельных спектрах, но отчетливо видна в интегральном спектре (рис. 3). Это может привести к неправильному определению концентрации элемента за счёт влияния шумов на определение фона и интенсивности спектральной линии в отдельных спектрах. Поэтому было предложено путём сложения спектров, в которых отсутствуют вспышки, вычислять дополнительный интегральный спектр  $F_S(\lambda)$ , который будет соответствовать растворённому содержанию элемента, и определять концентрацию растворённой доли по интенсивности спектральной линии в этом спектре.

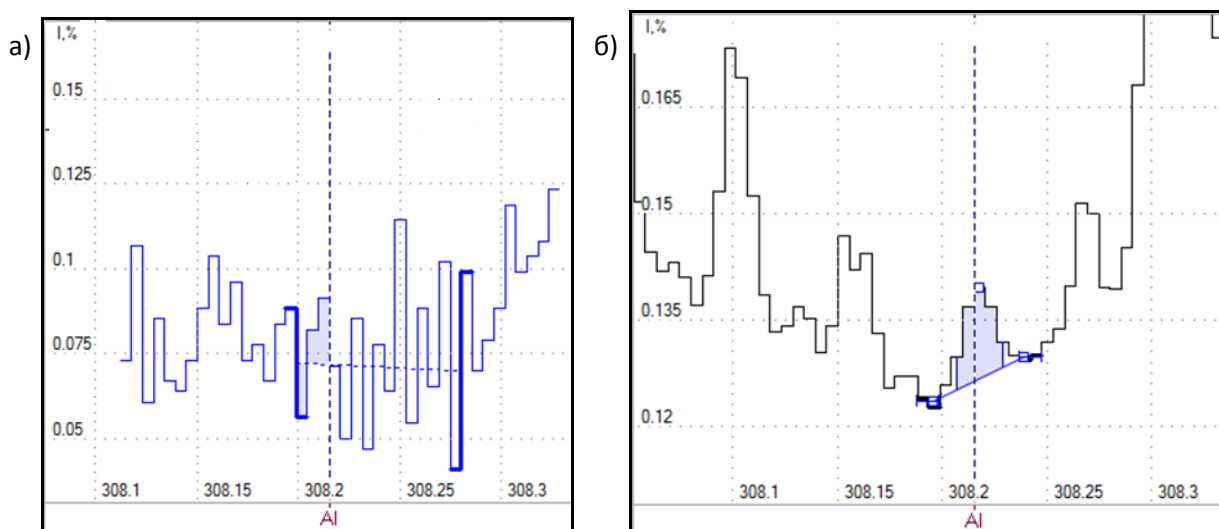


Рис. 3. а) – участок отдельного спектра, рожденного одним искровым разрядом, в окрестности линии алюминия; б) – участок интегрального спектра в окрестности линии алюминия

Так, в образце рельсовой стали, согласно измерениям на искровых спектрометрах ARL iSpark 8860, OBLF QSG750-II и газовому фракционному анализу, содержится 29-30 ppm алюминия, из которых 3-5 ppm содержится в нерастворенном виде, то есть в неметаллических включениях. В спектрах отдельных искровых разрядов спектральная линия алюминия теряется в шумах, поэтому определение концентраций по средним значениям интенсивностей спектральной линии в последовательности спектров приводит к ошибке: общая концентрация алюминия 49 ppm, из них 2,6 ppm в нерастворенном виде. Если же применить описанный выше подход и определять концентрации по интегральным спектрам, получают значения, близкие к измеренным на других приборах: общая концентрация алюминия 30,5 ppm, из них 4 ppm в нерастворенном виде.

### Заключение

Исключение при расчёте формы фона спектров, содержащих вспышки спектральной линии аналита, снижает погрешность определения фона и, следовательно, пределы обнаружения включений. Применение интегрального спектра, соответствующего



растворенному содержанию, позволяет точнее определить интенсивность спектральной линии, соответствующую растворённому содержанию, а значит, снизить погрешности определения концентраций растворённой и нерастворённой долей элемента.

Использование фона в окрестности спектральной линии в качестве внутреннего стандарта приводит к снижению среднеквадратичного отклонения интенсивности спектральной линии в последовательности спектров на 10-50 %. За счёт этого снижаются пределы обнаружения включений.

### **Литература**

1. *Janis D.* A Study of Different Methods for Inclusion Characterization towards On-line use during Steelmaking. Doctoral Thesis. KTH Royal Institute of Technology, Stockholm – 2015.
2. TGS9.04/07 “Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI)”, Luxembourg, Publications Office of the European Union, 2012, ISBN 978-92-79-22678-6, doi:10.2777/58274, ISSN 1831-9424.
3. *Bohlen J. M., Vogeli M.* Latest developments in inclusions and steel cleanliness analysis by OES [C] Proceedings of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, 2006, Luxembourg.
4. *Бокк Д.Н., Лабусов В.А., Зарубин И.А.* Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 92-97.
5. *Семёнов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Ващенко П.В.* Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 135-142.
6. *Буравлев Ю.М.* Атомно-эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов // Донецк: ДонГУ. – 2000.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ В ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ВХОДНОГО КОНТРОЛЯ

И. Б. Лейфер<sup>1</sup>, Т. П. Солодовникова<sup>1</sup>, И. Д. Садрисламова<sup>1</sup>,  
И. Е. Васильева<sup>2</sup>, Е. В. Шабанова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ПАО «Иркут», г. Иркутск

<sup>2</sup> ИГХ СО РАН, г. Иркутск

Практически все свойства сталей зависят от их химического состава [1, 2]. Структура стали менее устойчивый классификационный признак, так как зависит от степени легирования, режима термообработки и других изменяющихся факторов, но структура готового изделия позволяет объективно оценивать его качество. Поэтому влияние каждого легирующего элемента на свойства стали очень велико. Так фосфор и сера являются вредными примесями, и содержание каждого из них в любой марке стали не должно превышать 0,03 %. Содержание ниобия тоже должно быть регламентировано. Так как, как легирующая добавка к сталям, ниобий придаёт им определенные физико-механические свойства: уменьшает склонность к образованию феррита, прокаливаемость, трещиностойкость и жидкотекучесть, при этом увеличивает склонность к образованию карбидов, жаростойкость сплава, прочность, пластичность, износостойкость, хладостойкость, коррозионную стойкость.

При поступлении на предприятие легированных и высоколегированных сталей для производства особо ответственных частей летательных аппаратов проводится 100 % входной аналитический контроль всех образцов партии на соответствие марки материала. Входной дублирующий контроль [3] – вид входного контроля, предусматривающего проверку качества продукции по параметрам, проверенным на заводе-поставщике и включенном в сертификат (паспорт). Входной контроль проводят с целью предотвращения запуска в производство продукции, не соответствующей требованиям конструкторской и нормативно-технической документации, договоров на поставку и протоколов разрешения по ГОСТ 2.124 -85 [4].

Определение химического состава (основных элементов и примесей) выполняется с использованием методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) по методикам, регламентированным нормативно-технической документацией [5, 6]. Для градуирования и внутреннего оперативного контроля качества (точности и правильности) результатов анализа применяли государственные стандартные образцы (ГСО) российских производителей ФГУП «ВИАМ» и ЗАО «ИСО». Химический анализ рассматривается как арбитражный [7]. Если между результатами входного контроля и данными, приведенными в сертификате предприятия-изготовителя (поставщика) партии металла, получены существенные расхождения, лаборатория осуществляет дополнительный контроль. Анализ проводится на разных атомно-эмиссионных спектрометрах с использованием различных вариантов их градуировок (типовая, с корректировкой по конкретному ГСО, по набору ГСО). Возможно применение межметодного и межлабораторного контроля с привлечением к аналитическим исследованиям лабораторий других организаций.

Такой подход был применён для определения ниобия при проведении входного контроля нескольких партий высоколегированной стали ЭП817-Ш с нормированным содержанием ниобия 0,25 – 0,40 % [6]. В табл. 1 перечислены аналитические методы и оборудование, использованные при проведении дополнительного входного и межметодного контроля.

Табл. 1. Аналитические методы и оборудование для анализа сталей

Аналитический метод	Прибор	Фирма-изготовитель	Организация-исполнитель анализа
Атомно-эмиссионная спектрометрия с искровым разрядом	СТЭ-1 + МАЭС + ШМ	ЛОМО; ВМК- Оптоэлектроника, Россия	ПАО «Иркут»
	Foundry-Master	WAS AG, Германия	
	Q4 Tasman	Bruker, Германия	
	Q4 Mobile	Bruker, Германия	ООО «Мелитек»
Химический анализ	СФ-46	ЛОМО, Россия	ПАО «Иркут»
Рентгенофлуоресцентная спектрометрия	S1 Titane	Bruker, Германия	ООО «Мелитек»
Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом	ДФС-458 + МАЭС + Везувий	ПО «КОМЗ», ВМК- Оптоэлектроника, Россия	ИГХ СО РАН

Статистическая обработка полученных результатов определения ниобия с использованием различных методов и методик анализа показала отсутствие значимых систематических погрешностей в результатах АЭС с искровым разрядом, выполненных в спектральной лаборатории ПАО «Иркут».

### Литература

1. *Могилев В.К., Лев О.И.* Справочник литейщика. М.: Машиностроение, 1988.
2. *Беккерев И.В.* Справочник «Металлы и сплавы». Ульяновск, 2010.
3. ГОСТ 24297-87 Входной контроль продукции. Основные положения.
4. ГОСТ 2.124-85 Порядок применения покупных изделий.
5. ГОСТ Р 54153-2010 Стали. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа.
6. ТУ 14-1-2407-78 Прутки и полосы горячекатаные и кованые из коррозионностойкой стали марки 06Х14Н6Д2МБТ-Ш (ЭП817-Ш).
7. ГОСТ 12361-2002 Стали легированные и высоколегированные. Методы определения ниобия (ЭП817-Ш).

## СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ТИТАНОВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ НА УСТАНОВКЕ «ЗОНД» КОМПАНИИ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

А. М. Новокрещеных<sup>1</sup>, Т. П. Солодовникова<sup>1</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>2,3</sup>, О. В. Пелипасов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> ПАО «Научно-производственная корпорация Иркут»

<sup>2</sup> ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

<sup>3</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

E-mail: solot65@ya.ru

В качестве конструкционных материалов в различных отраслях авиастроения и промышленности широко используются титан, алюминий и их сплавы. Механические свойства титана и алюминия в большой степени зависят от содержания примесей, особенно Н, О, N и С, образующих твердые растворы внедрения и промежуточные фазы: гидриды, оксиды, нитриды и карбиды. Небольшое содержание кислорода, азота, углерода повышает твердость и прочность, но при этом значительно уменьшается пластичность, снижается коррозионная стойкость, ухудшается свариваемость, способность к пайке и штампуемость. Содержание каждой из этих примесей ограничивается ~ 0,02 – 0,06 %. Особо вредная примесь в титане и однофазных  $\alpha$ -сплавах титана – водород. При наличии водорода по границам зерен выделяются тонкие хрупкие пластины гидридной фазы, вызывая значительную хрупкость. Водородная хрупкость [1] наиболее опасна в сварных конструкциях из-за наличия в них внутренних напряжений. Водородной хрупкостью называют ухудшение одной или нескольких механических характеристик металла в результате его наводороживания.

Определение количества, распределения и состояния накопленного водорода при различных методах производства и обработки металла необходимы для предотвращения серьезных аварий и сбоев в работе систем тяжелой и атомной промышленности, ракетно- и самолётостроении, вызванные водородной хрупкостью [2].

В работе было проведено исследование образцов титановых и алюминиевых сплавов после различных технологических операций: титановых сплавов по ОСТ1-90034-81, титановой губки по ГОСТ 9853.21–96.

Согласно отраслевому и государственному стандартам содержание водорода в поверхностном слое материала определяется с помощью спектрального атомно-эмиссионного метода анализа. Для возбуждения атомно-эмиссионного спектра титана и его примесей используют электрический низковольтный импульсный разряд. При пробое аналитического промежутка возникает излучение, которое направляют на входную щель полихроматора – «Колибри-2» [3]. Рабочий спектральный диапазон спектрометра составляет 390 – 860 нм при разрешении 0,4 нм. Спектр регистрируется с помощью фотоэлектронной линейки – МАЭС, состоящей из 2680 диодов высотой 1 мм и шириной 12,5 микрон. Спектральные данные в цифровом виде передаются в компьютер и обрабатываются в программе «Атом». Содержание водорода определяется по интенсивности спектральной линии излучения –  $H_{\alpha}$  по градуировочному графику.

Импульсный разряд между приставным медным электродом и анализируемым образцом возбуждения от модернизированного генератора «Везувий-3», выходная ёмкость которого составляет 100 мкФ. Анализируемый образец помещается в нижний электрододержатель, штатива «Кристалл». Согласно методике аналитический промежуток должен составлять около 0,1 – 0,2 мм. Установка аналитического промежутка с высокой повторяемостью осуществляется автоматически с помощью шагового двигателя с шагом ~ 0,05 мм.

Изображение аналитического промежутка фокусируется трёхлинзовой осветительной схемой на входную щель спектрометра. Фотография установки анализатора водорода «Зонд» представлена на рис. 1.

Прожиг на поверхности металла, при отсутствии специально введенной в цепь индуктивности, имеет диаметр 2 – 5 мм и глубину 100 – 300 мкм и зависит от запасенной в конденсаторе энергии, которая определяется по формуле:

$$Q = \frac{CU^2}{2},$$

где  $C$  – ёмкость конденсатора, мкФ,  $U$  – изменяемое напряжение заряда, В.

Напряжение заряда конденсатора регулируется от 200 до 1000 В и устанавливается из программы «Атом».



Рис. 1. Фотография установки «Зонд», предназначенной для определения водорода в титане спектральным методом

При анализе образцов с зачищённой и не зачищённой поверхностью установлено, что концентрация водорода в поверхностном слое оказывается выше. Это может быть обусловлено тем, что поверхность металла загрязнена, покрыта слоем влаги или же металл имеет наводороженный слой. Очистку поверхности металла можно производить ВЧ разрядом [4], импульсным разрядом низкой мощности и физико-химической обработкой.

Перед проведением анализа медные противэлектроды, анализируемые и стандартные образцы обрабатывают на токарном станке. Торцы образцов и медные противэлектроды тщательно обрабатывают чистовым резцом с шероховатостью обрабатываемой поверхности не более 10 мкм, острые кромки удаляют (снимают фаску). На торцевой поверхности образцов не допускаются трещины, раковины, царапины, неметаллические включения

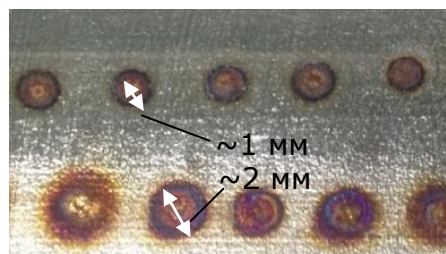


Рис. 2. Фотографии прожигов в Тi сплаве с напряжением 200 В (верхний ряд) и 400 В (нижний ряд). Аналитический промежуток 0,2 мм

и другие дефекты. Медный

противоэлектрод, согласно с ОСТ1-90034-81 после заточки должен иметь острый конус с гладкой образующей поверхностью с углом при вершине  $(50 \pm 5)^\circ$ . После заточки на токарном станке медные электроды проходят стадию доочистки с помощью соляной кислоты HCl (30 %), дистиллированной воды и спирта. Фотографии следов разряда в титановом сплаве показаны на рис. 2.

Зарегистрированные анализатором МАЭС спектры испускания, обрабатывались в программе «Атом». Спектр излучения разряда состоит из отдельных линий титана, водорода, кислорода, и других примесей (рис. 3). Для минимизации влияния элементов основы на результаты анализа, спектральные линии которых попадают на линию водорода  $\lambda = 656,5$  нм, применялся учёт межэлементных влияний.

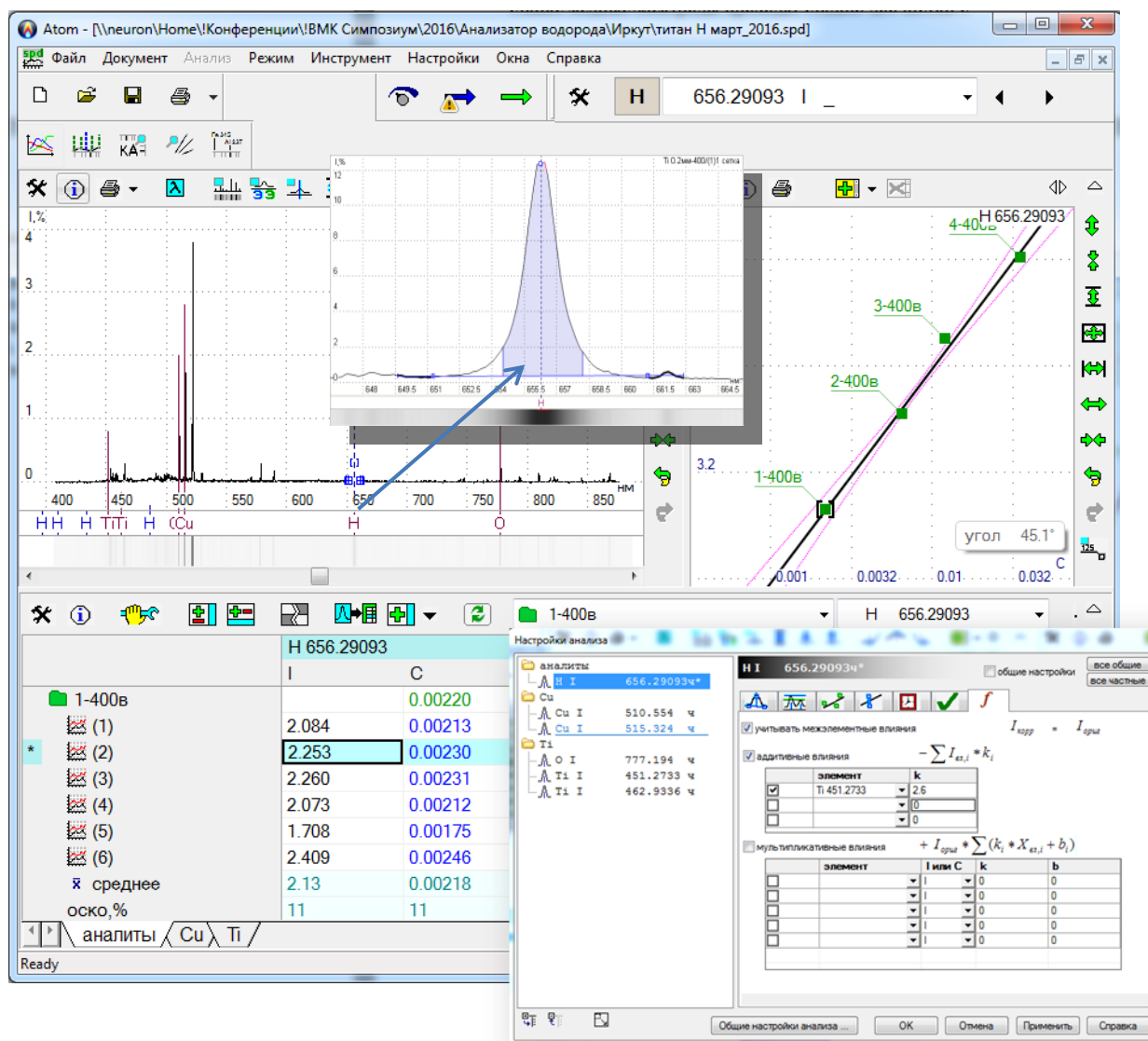


Рис. 3. Окно программы «Атом 3.3.»

Градуировочные графики, построенные по эталонам ВИАМ и ВНИИСО для титанового и алюминиевого сплавов, приведены на рис. 4. Графики получены при напряжении 400 В и межэлектродном промежутке – 0,2 мм. Использовался один импульс без предварительного обыскривания.

Специалистами аналитической лаборатории авиазавода «Иркут» ведется непрерывный контроль продукции на содержания водорода в сплавах. Следует отметить, что воспроизводимость ГСО при тщательном соблюдении методики анализа составляет не более 15 % ОСКО.

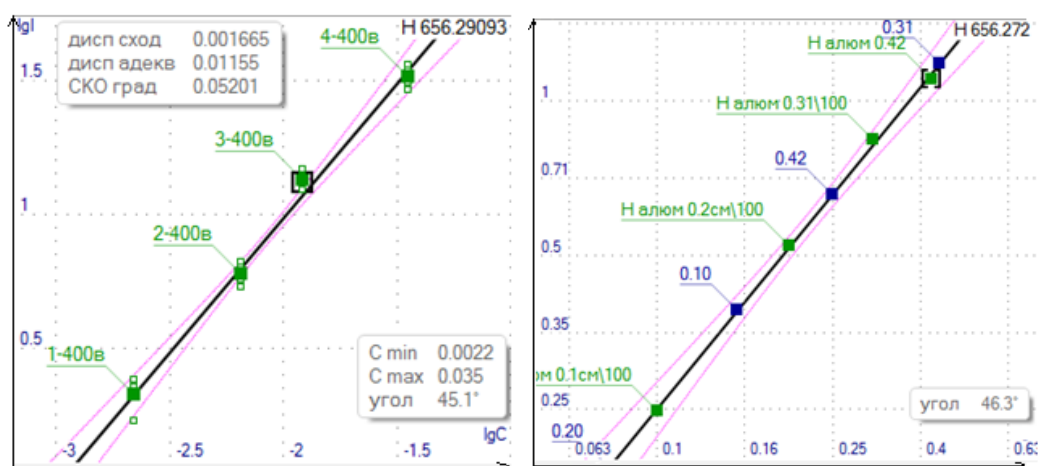


Рис. 4. Градуировочные графики ( $LgI - LgC$ ) для определения содержания водорода в сплавах

Таблица. Результаты определения водорода в профилях сплавов ВТ20М п.327 на газоанализаторе ELTRA и на анализаторе «Зонд»

Шифр образца	В состоянии поставки			После РХТ и обогащения		
	«Зонд» без зачистки	«Зонд» с зачисткой 30мкм	ELTRA	«Зонд» без зачистки	«Зонд» с зачисткой 30мкм	Обезжиривание, без зачистки
1	0,024	0,010	0,004	0,017	0,004	0,007
2	0,025	0,014	0,007	0,033	0,004	0,009
3	0,032	0,016	0,004	0,027	0,006	0,005
4	0,023	0,013	0,005	0,036	0,006	0,005
5	0,023	0,013	0,005	0,026	0,010	0,005
6	0,012	0,006	0,007	0,029	0,008	0,006
7	0,019	0,009	0,006	0,026	0,006	0,007
8	0,023	0,008	0,005	0,027	0,006	0,006
9	0,023	0,007	0,007	0,030	0,010	0,006
10	0,012	0,012	0,006	0,021	0,011	0,006
11	0,020	0,010	0,004	0,019	0,013	0,007
12	0,013	0,012	0,007	0,027	0,006	0,005
13	0,014	0,005	0,004	0,026	0,007	0,007
14	0,024	0,010	0,006	0,025	0,005	0,006
15	0,013	0,006	0,006	0,022	0,006	0,006
16	0,014	0,006	0,007	0,015	0,006	0,006

Создана установка для определения водорода в титановых и алюминиевых сплавах с использованием импульсного разряда. По методике определения водорода на поверхности проведён ряд исследований: изучалось распределение водорода в сварных соединениях листов разной толщины, определялась концентрация водорода в неоднородностях металла. Локальный способ определения водорода даёт возможность экспрессного определения содержания водорода в поверхностных слоях металла при его неравномерном распределении с высокой чувствительностью.

#### Литература

1. Сборник Н.Т. Механические свойства конструкционных материалов при низких температурах // 1983, 432 с.
2. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов // М., "Металлургия", 1967, 266 с.
3. Зарубин И.А., Гаранин В.Г., Лабусов В.А. Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №1. Ч. II. С. 86-89.
4. Барашева Т.В. О локальном спектральном определении водорода в титане и его сплавах // Журнал прикладной спектроскопии, Т. XIV, вып. 6. 1971 г.

# ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХСТРУЙНОЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОБ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Н. П. Заксас<sup>1</sup>, А. Ф. Веряскин<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, E-mail: zak@niic.nsc.ru

<sup>2</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

<sup>3</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП) высокой мощности (~10 кВт) применяется для анализа порошковых проб разной природы: геологических, биологических, экологических проб, высокочистых материалов [1, 2]. До недавнего времени анализ таких объектов проводился с использованием плазмотрона, разработанного в середине 70-х прошлого столетия Энгельштом и Жеенбаевым, а в последнее время – нового плазмотрона производства фирмы «ВМК-Оптоэлектроника» с системой питания, регулирования тока электрической дуги, газовых потоков и автоматической подачи пробы полностью управляемой с компьютера. Для регистрации спектров используется спектрометр «Гранд» с вогнутой дифракционной решеткой (2400 штр/мм) и двумя многокристальными сборками линеек фотодиодов, являющихся основой многоканального анализатора эмиссионных спектров и позволяющих регистрировать спектры в двух спектральных диапазонах: 185 – 350 и 390 – 460 нм. Электродный блок плазмотрона представлен на рис. 1.

В отличие от других спектральных методов анализа, применяемых для анализа твердых проб, таких как рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) с лазерным пробоотбором и возбуждением спектров, с возбуждением в дуге постоянного и переменного тока, в ДДП-АЭС матричные влияния выражены значительно слабее. Это позволяет проводить анализ многих объектов с использованием образцов сравнения (ОС) на основе графитового порошка (ГП) после их предварительного разбавления буфером. Коэффициент разбавления зависит как от матричного состава пробы, так и от природы и концентрации аналита. Однако такой универсальный подход к анализу часто затруднен из-за сложности спектров, вариации матричного состава и неполного испарения анализируемого объекта в плазме. К таким объектам можно отнести почвы, матричный состав которых может меняться в широком диапазоне концентраций.

Табл. 1. Основной состав ГСО почв, мас. %

	СКР (краснозе м)	ССК (серозем )	СЧТ (чернозем )
SiO <sub>2</sub>	59,18	52,65	71,49
TiO <sub>2</sub>	1,56	0,64	0,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,01	11,48	9,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,86	4,60	3,48
MnO	0,051	0,089	0,079
CaO	0,17	11,47	1,60
MgO	0,92	2,99	0,95
K <sub>2</sub> O	0,98	2,09	2,42
Na <sub>2</sub> O	0,15	1,64	0,81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,17	0,18
C/ органич.	2,1	0,2	2,4
CO <sub>2</sub> /карб.	0,2	8,9	0,2

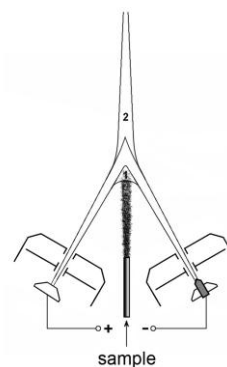


Рис. 1. Электроды и плазменные струи плазмотрона 1 – аналитическая зона до слияния струй, 2 – после слияния



Основной состав Государственных стандартных образцов (ГСО) разного типа почв представлен в табл. 1. Как видно из табл. 1, концентрация Са в образцах отличается на 1-2 порядка величины, а Fe – в 1,5-2 раза.

На рис.2 показаны спектры ГП, содержащего 30 примесей (концентрация каждой – 50 мкг/г) и спектр почвы СКР, разбавленной буфером (ГП + 15 % NaCl) в 2 раза.

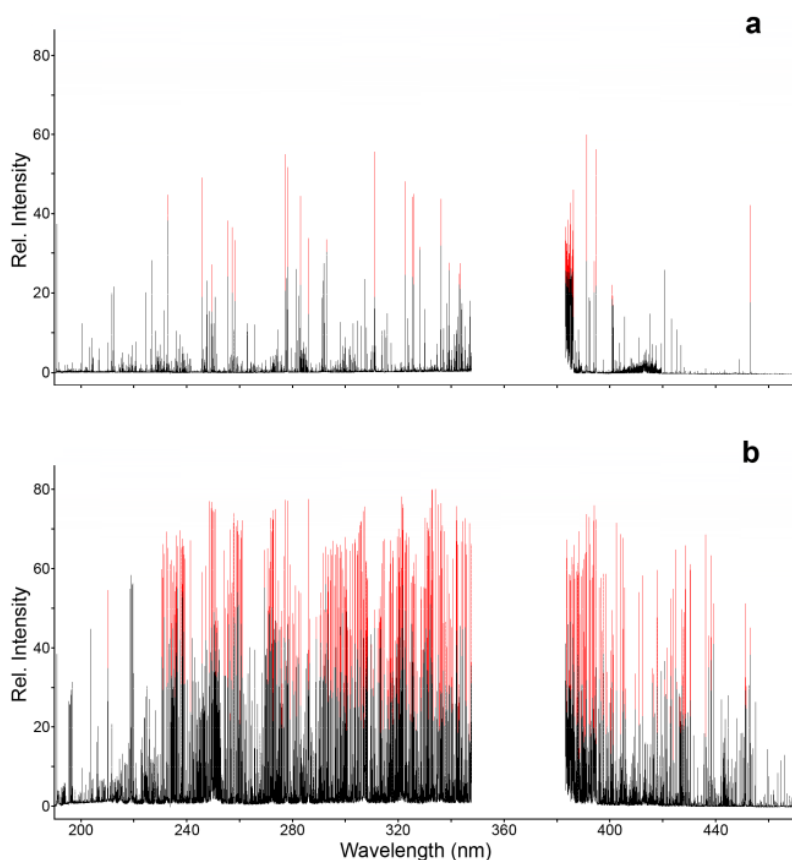


Рис. 2. Спектры а) графитового порошка, содержащего 30 примесей б) почвы СКР, разбавленной в 2 раза буфером

Как видно из рис. 2, спектр почвы более насыщенный, чем спектр ГП, что может затруднять проведение анализа из-за спектральных наложений. Вариации матричного состава разного типа почв могут привести к разному вкладу спектральных и неспектральным матричных помех. Было установлено, что благодаря слабым матричным влияниям в ДДП и возможностям программы «Атом», позволяющей провести корректное измерение интенсивностей линий аналитов с учётом сложного фона, возможно определение целого ряда элементов в пробах почв при 2- или 10-кратном разбавлении пробы буфером и использовании ОС на основе ГП. На рис. 3 показана линия As I 193,69 нм в ГП и в дважды разбавленной почве СКР-3.

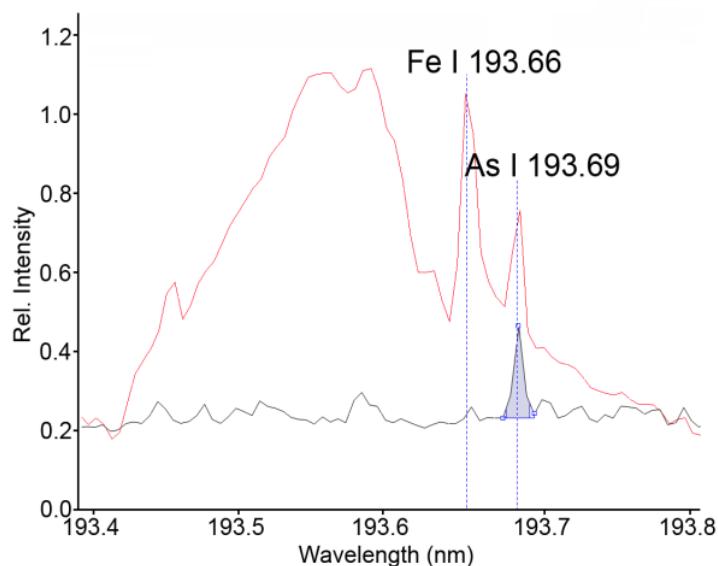


Рис. 3. Линия As I 193,69 нм в графитовом порошке (нижний спектр) и в почве СКР, разбавленной в 2 раза (верхний спектр)

Видно, что в ГП линия находится на сравнительно гладком фоне, в то время как в почве – на склоне Fe I 193,66 и широкой молекулярной полосы, относящейся к соединениям Al. Тем не менее, результаты определения мышьяка хорошо согласуются с аттестованными значениями для всех типов почв уже при 2-кратном разбавлении пробы буфером. В табл. 2 приведены результаты определения основных техногенных элементов (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) и ряда других элементов в ГСО серозёма (ССК-1 и ССК-3). Только для Ni в ССК-1 получена завышенная в 1,5 раза концентрация, для других элементов результаты анализа хорошо согласуются с аттестованными значениями. Содержание As в ССК-3 почти на порядок величины выше, чем Cd, тем не менее, Cd надёжно определяется на уровне нескольких мг/кг, хотя аналитическая линия Cd I 228,80 нм частично перекрывается As I 228,81 нм.

Табл. 2. Результаты анализа ГСО серозёма, мг/кг

Аналитическая линия	Коэф-т разбавления	ССК-1		ССК-3	
		Найдено*	Аттест.	Найдено*	Аттест.
As I 193,69	2	13 ± 2,1	13 ± 5	58 ± 7,9	60 ± 10
B I 208,95	2	58 ± 10	63 ± 7	56 ± 11	63 ± 7
Be I 234,86	10	1,5 ± 0,4	2,2 ± 0,3	22 ± 3,5	26 ± 5
Cd I 228,80	2	< 1	0,3 ± 0,1	7,1 ± 1,5	5,5 ± 1,3
Co I 345,35	10	18 ± 2,9	12 ± 1	180 ± 37	150 ± 10
Cr II 283,56	10	95 ± 12	84 ± 7	87 ± 13	84 ± 7
Cu I 223,01	2	30 ± 2,6	34 ± 4	290 ± 30	290 ± 10
Ga I 294,36	10	16 ± 2,4	13 ± 2	16 ± 2,8	13 ± 2
Ni I 305,08	10	68 ± 10	45 ± 4	360 ± 70	320 ± 10
Nb II 316,34	10	13 ± 1,8	13 ± 2	11 ± 1,8	13 ± 2
P I 214,91	2	610 ± 120	750 ± 40	630 ± 130	750 ± 40
Pb I 283,31	10	20 ± 2,9	23 ± 4	320 ± 40	280 ± 60
Sn I 284,00	2	5,6 ± 1,1	4 ± 1	67 ± 10	60 ± 20
V II 318,77	2	97 ± 9,7	90 ± 10	88 ± 13	90 ± 10
Zn II 206,20	10	75 ± 12	70 ± 2	390 ± 47	390 ± 10

Примечание. \* n = 4, P = 0,95

Среди других аналитических задач, решаемых ДДП-АЭС, можно отметить возможность анализа малых проб, что является сложной задачей для других спектральных методов. Так, метод нашел применение в медико-биологических исследованиях и, в частности, был использован для количественного определения Al, B, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn в стабильных белковых комплексах массой 1,2 – 1,5 мг, выделенных из молока человека.

Возможность программы «Атом» регистрировать спектры каждого из базовых накоплений позволила идентифицировать включения в крупницах алмаза массой менее 1 мг. Частица алмаза вдувалась в плазму транспортирующим газом, при этом элементы-включения обнаруживались лишь в нескольких накоплениях (например, в 5 из 55). В случае регистрации интегрального спектра включения не были выявлены. Такой подход позволяет также оценить время пребывания пробы в зоне наблюдения.

До сих пор ДДП-АЭС изучался сравнительно небольшой группой исследователей, и дальнейшее развитие метода необходимо для выявления и улучшения аналитических возможностей данного источника возбуждения.

### **Литература**

1. *Zaksas N.P., Sultangazieva T.T., Gerasimov V.A.* Determination of trace elements in bone by two-jet plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 391 (2008) 687–693.
2. *Shelpakova I.R., Zaksas N.P., Komissarova L.N., Kovalevskij S.V.* Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 270–273.

# ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМАТРОНА ПРИ АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

А. В. Купцов<sup>1</sup>, А. И. Сапрыкин<sup>1,2</sup>, С. Б. Заякина<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск

Компанией «ВМК-Оптоэлектроника» был разработан спектральный комплекс, состоящий из спектрометра высокого разрешения «Гранд» и двухструйного дугового плазматрона (ДДП). Применение в качестве источника возбуждения ДДП открывает возможности для анализа широкого круга объектов: биологические, геологические, функциональные материалы. Основную сложность при анализе биологических и геологических объектов представляет процедура пробоподготовки, требующая использования смесей кислот и микроволнового разложения для вскрытия пробы. Плазмотрон имеет высокую мощность до 15 кВт. Это даёт возможность прямого анализа порошковых проб, что позволяет снизить пределы обнаружения. Метод характеризуется низким матричным влиянием.

Известно, что конструкция плазменной горелки и такие параметры, как угол между электродами, расходы плазмообразующего и транспортирующего газов, мощность дуги оказывают сильное влияние на распределения температуры и интенсивностей спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела, что в конечном результате сказывается на результатах количественного химического анализа (КХА). Для выбора оптимальных условий возбуждения спектров применяли метод многофакторного математического планирования эксперимента. Подробно процедура описана в [1]. В процессе математического планирования были выбраны следующие оптимальные условия: сила тока дуги 95 А, высота аналитической зоны 25 мм, угол между электродами 70°, расход плазмообразующего газа 3,5 л/мин, расход пробоподающего газа 0,9 л/мин.

При анализе геологических объектов наиболее востребованы экспрессные методы, не требующие процедуры пробоподготовки с переводом пробы в раствор, имеющие пределы обнаружения на уровне кларковых содержаний БМ ( $10^{-6} - 10^{-7}$  %). Одним из таких методов является метод дугового скинтилляционного эмиссионного спектрального анализа (ДПТ-СЭСА) [2]. Ожидается, что применение ДДП позволит снизить пределы обнаружения БМ по сравнению с ДПТ.

В данной работе были выбраны условия получения и регистрации скинтилляционных спектров, выбраны способы обработки полученной спектральной информации, установлена связь скинтилляционного эмиссионного сигнала с размером частиц БМ и влияние размера частиц на результаты анализа. Разработана методика ДДП-СЭСА анализа порошковых проб горных пород, руд и продуктов их переработки для определения валовых содержаний золота, серебра, платины и палладия в диапазоне концентраций  $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-3}$  % мас. Методика была опробована на образцах месторождения Зун-Холба и сорбентах, инфильтрованных растворами из термальных источников вблизи вулканов Курильских островов и Камчатки.

Процедура пробоподготовки при анализе биологических объектов заключается в получении сухого остатка пробы путём применения методов высушивания (образцы крови,

органов, мышц или растительного происхождения), обугливания или озоления (волосяной покров). Процедура пробоподготовки при анализе волосяного покрова включает в себя промывание образцов волос ацетоном марки ос.ч. и деионизованной водой, обугливание в кварцевой печи 15 мин при температуре 250 °С и 15 мин при температуре 450 °С. Полученный остаток растирают и разбавляют графитовым порошком в 10, 100 и 1000 раз. Использование процедуры озоления при температуре 450 °С в течение 4 часов, позволяет снизить пределы обнаружения примерно в 2-5 раз, однако приводит к потере некоторых легколетучих элементов (As, Cd, Sb). Растительные образцы высушивают при 70 °С и растирают до порошкообразного состояния. Полученный порошок анализируют напрямую, либо разбавляют графитовым порошком в 10, 100 и 1000 раз.

Разработанная методика позволяет определять до 25 элементов в диапазоне  $n \cdot 10^{-6}$  –  $n$  % мас. в пересчёте на исходный образец. Стандартное отклонение не превышает 15 %. Правильность методики проверяли путём анализа стандартных образцов состава ЭК-1, Тр-1 и ЛБ-1. По разработанной методике был проведён анализ волосяного покрова быков геррефордской породы и образцов хвои сибирской.

### **Литература**

1. *Купцов А.В., Заякина С.Б., Сапрыкин А.И.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, №11, С 15-19.
2. *Шабанова Е.В., Бусько А.В., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, №1, ч. II, С 24-33.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МАТРИЧНЫХ ПОМЕХ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДУГОВЫМ АРГОНОВЫМ ДВУХСТРУЙНЫМ ПЛАЗМОТРОНОМ

А. С. Черевко, А. А. Морозова

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

E-mail: cherevko@issa.nsc.ru

## Введение

В настоящее время в отечественной аналитической практике для многоэлементного анализа разнообразных объектов широко используется атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном (АЭС с ДДП). Считается, что матричные помехи в АЭС с ДДП невелики. Однако они всё же существуют и способны вносить в аналитический процесс значимые погрешности. Как правило матричный эффект и связанные с ним отклонения аналитического сигнала являются причиной трёх основных факторов:

- 1) изменение механизма ионизации, возбуждения и переноса энергии, обусловленные воздействием на аналит внутренних плазменных процессов;
- 2) изменение эффективности формирования и поступления в плазму паров анализируемого материала;
- 3) спектральные помехи.

Помехи, означенные в последних двух пунктах, предсказуемы. Опытному аналитику действие этих факторов нетрудно минимизировать или устранить, подобрав подходящий элемент сравнения и используя в качестве аналитического сигнала относительную интенсивность гомологичных пар спектральных линий. Однако матричные помехи, затрагивающие возбуждение и ионизацию аналита (назовём их «плазмо-связанными» помехами) наиболее сложны. Они воздействуют на весь механизм возбуждения спектров и на такие важнейшие параметры плазмы как температура и электронная плотность. Степень влияния таких помех неоднозначна для различных видов аналита и зависит от характеристики определяемых элементов и их эмиссионных линий. Поэтому плазмо-связанные матричные помехи трудно распознаваемы, особенно при многоэлементном анализе. В аналитических зонах плазменной струи ДДП имеет место нарушение локального термодинамического равновесия (ЛТР) [1, 2]. В такой плазме при возбуждении и ионизации аналита важны не только электронные соударения, но и радиационные процессы. Возможна также передача энергии аналиту через столкновение с ионами или возбуждёнными атомами аргона. Совершенно очевидно, что плазмо-связанный матричный эффект отражает сумму эффектов от индивидуальных механизмов возбуждения спектральных линий. Поэтому сущность матричных помех не может быть понята без тщательного изучения изменений механизма возбуждения в плазме, запылённой веществом различного химического состава. *В настоящей работе представлены результаты исследования матричного эффекта в плазме ДДП для широкого круга, как матричных элементов, так и элементов, испытывающих матричный эффект. Особое внимание было уделено рассмотрению отклика высокоэнергетических ионных уровней на присутствие той или иной матрицы, а также роли низкого второго ионизационного потенциала исследуемых матриц на изменение механизма возбуждения аналита.*

## Эксперимент, оборудование, методология

Для проведения опытов были приготовлены смеси на основе спектрально чистого графитового порошка, содержащие один из девяти исследуемых матричных элементов (Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Se, La, Y). Так же была приготовлена *стандартная смесь*, содержащая двенадцать «тестируемых элементов», т. е. элементов, испытывающих матричный эффект (Be, Cd, Cu, Cr, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Zn, V, Ti). Концентрация каждого матричного элемента

была одинаковой и составляла 30 %. Концентрация тестируемых элементов – в 1000 раз меньше. *Стандартную смесь* тщательно перемешивали со смесью, содержащую один из матричных элементов, в соотношении (1:1). Каждый из девяти исследуемых образцов, следовательно, содержал 15 % какого-либо матричного элемента и все тестируемые элементы. Десятый образец содержал только тестируемые элементы. 40 мг полученных таким образом смесей вдували последовательно в плазменную струю ДДП.

Характеристика матричных элементов представлена в табл. 1. Условно их можно разделить на три группы: Rb, K, Na – щелочные элементы (или, как их принято называть, легкоионизируемые элементы - ЛИЭ), Ba, Sr, Ca – группа щелочноземельных элементов, Ce, La, Y - редкоземельные элементы. Особенностью последних двух групп матричных элементов является низкий второй ионизационный потенциал (ИП).

Табл. 1. Характеристика матричных элементов

Матрица	1-й ИП (эВ)	2-й ИП (эВ)	Конфигурация $M^{2+}$ основного состояния [11]	Конфигурация $M^{2+}$ первого возбужденного состояния [11]	Энергия возбуждения $M^{2+}$ (эВ) [11,12,13]	Общая энергия возбуждения $M^{2+}$ (эВ)
Rb	4,18	<b>27,50</b>	-	-	-	-
K	4,34	<b>31,80</b>	-	-	-	-
Na	5,14	<b>47,29</b>	-	-	-	-
Ba	5,21	<b>10,00</b>	$5p^{6-1}S_0$	$5p^55d-[1/2]_0$	<b>16,46</b>	<b>26,46</b>
Sr	5,69	<b>11,03</b>	$4p^{6-1}S_0$	$4p^54d-[1/2]_0$	<b>21,86</b>	<b>32,91</b>
Ca	6,11	<b>11,87</b>	$3p^{6-1}S_0$	$3p^53d-[1/2]_0$	<b>25,22</b>	<b>37,09</b>
Ce	5,57	<b>10,85</b>	$4f^{2-3}H_4$	$4f^{2-3}H_5$	<b>0,19</b>	<b>11,04</b>
La	5,61	<b>11,06</b>	$5d^{-2}D_{3/2}$	$5d^{-2}D_{5/2}$	<b>0,20</b>	<b>11,26</b>
Y	6,51	<b>12,24</b>	$4d^{-2}D_{3/2}$	$4d^{-2}D_{5/2}$	<b>0,09</b>	<b>12,33</b>

Характеристика тестируемых элементов и используемых спектральных линий представлена в табл. 2. Для изучения матричного эффекта интенсивности 49 спектральных линий 12 тестируемых элементов были определены поочередно в отсутствии и присутствии каждой матрицы.

Табл. 2. Характеристика тестируемых элементов

Элемент	Спектральная линия, нм	Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	Суммарная энергия, эВ
<b>Be I</b>	<b>234,86</b>	<b>5,28</b>	-	<b>5,28</b>
<b>Be II</b>	<b>313,11</b>	<b>3,96</b>	<b>9,32</b>	<b>13,28</b>
Be II	313,04	3,96	9,32	13,28
<b>Cd I</b>	<b>228,80</b>	<b>5,42</b>	-	<b>5,42</b>
Cd II	226,50	5,47	8,99	14,46
<b>Cd II</b>	<b>214,44</b>	<b>5,78</b>	<b>8,99</b>	<b>14,77</b>
Cu I	327,40	3,79	-	3,79
Cu I	324,75	3,82	-	3,82
Cu I	221,46	6,99	-	6,99
<b>Cu I</b>	<b>222,78</b>	<b>7,21</b>	-	<b>7,206</b>
<b>Cu II</b>	<b>214,90</b>	<b>8,49</b>	<b>7,73</b>	<b>16,22</b>

Продолжение таблицы 2.

Элемент	Спектральная линия, нм	Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	Суммарная энергия, эВ
<b>Cr I</b>	<b>302,16</b>	<b>5,13</b>	-	<b>5,13</b>
<b>Cr II</b>	<b>284,00</b>	<b>8,12</b>	<b>6,77</b>	<b>14,89</b>
Cr II	283,42	8,67	6,77	15,44
Cr II	286,51	5,83	6,77	12,60
<b>Mg I</b>	<b>285,21</b>	<b>4,35</b>	-	<b>4,35</b>
Mg I	202,58	6,12	-	6,12
<b>Mg II</b>	<b>280,27</b>	<b>4,42</b>	<b>7,65</b>	<b>12,07</b>
Mg II	279,08	8,86	7,65	16,51
Mg II	279,80	8,86	7,65	16,51
Mg II	279,55	4,43	7,65	12,08
<b>Mn I</b>	<b>280,11</b>	<b>4,43</b>	-	<b>4,43</b>
Mn I	279,48	4,44	-	4,44
Mn I	258,43	7,12	-	7,12
Mn II	260,57	4,75	7,44	12,19
Mn II	259,37	4,77	7,44	12,21
Mn II	257,61	4,81	7,44	12,25
<b>Mn II</b>	<b>293,31</b>	<b>5,41</b>	<b>7,44</b>	<b>12,85</b>
<b>Ni I</b>	<b>341,48</b>	<b>3,66</b>	-	<b>3,66</b>
<b>Ni II</b>	<b>239,45</b>	<b>6,86</b>	<b>7,63</b>	<b>14,49</b>
<b>Pb I</b>	<b>283,31</b>	<b>4,38</b>	-	<b>4,38</b>
Pb I	217,00	5,71	-	5,71
<b>Pb II</b>	<b>220,35</b>	<b>7,37</b>	<b>7,42</b>	<b>14,79</b>
<b>Pd I</b>	<b>244,79</b>	<b>5,06</b>	-	<b>5,06</b>
Pd I	342,12	4,58	-	4,58
Pd I	302,79	5,05	-	5,05
<b>Pd II</b>	<b>248,89</b>	<b>8,34</b>	<b>8,09</b>	<b>16,43</b>
Zn I	213,86	5,80	-	5,80
Zn I	330,26	7,78	-	<b>7,78</b>
<b>Zn I</b>	<b>334,50</b>	<b>7,78</b>	-	7,78
<b>Zn II</b>	<b>206,20</b>	<b>6,01</b>	<b>9,39</b>	<b>15,40</b>
Zn II	202,55	6,12	9,39	15,51
<b>V I</b>	<b>318,34</b>	<b>3,91</b>	-	<b>3,91</b>
<b>V II</b>	<b>310,23</b>	<b>4,36</b>	<b>6,74</b>	<b>11,10</b>
V II	318,77	4,96	6,74	11,70
<b>Ti I</b>	<b>295,61</b>	<b>4,24</b>	-	<b>4,24</b>
Ti I	319,99	3,92	-	3,92
<b>Ti II</b>	<b>284,19</b>	<b>4,97</b>	<b>6,82</b>	<b>11,79</b>
Ti II	321,71	3,89	6,82	10,71

**Плазменная установка для проведения исследований (ДДП-МАЭС)** включает источник возбуждения спектров – дуговой аргоновый двухструйный плазмотрон (ДДП), устройство для распыления и подачи в плазменную струю исследуемого тонкодисперсного порошка, спектрометра, многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) с программным обеспечением «Атом». Подробно принцип работы установки ДДП-МАЭС описан в [3,4]. Оперативные условия работы плазменной установки типичны и представлены в табл. 3.



Табл. 3. Аппаратура и условия проведения испытаний

Спектрометр	PGS-2, решетка 900 штр/мм, область длин волн (200 – 350) нм
Ширина щели спектрометра, мм	0,015
Освещение щели	Однолинзовое, конденсор F=150 мм, высота отверстия промежуточной диафрагмы 3,2 мм
Сила тока, А	80
Расход плазмообразующего газа (аргон), л/мин	3,0
Расход транспортирующего газа (аргон), л/мин	1,5
Диаметр транспортирующей трубки, мм	2,0
Область плазмы	Зона основного потока плазмы, расположенная на расстоянии (7 – 10) мм от точки слияния струй
Регистрация спектров	Фотоэлектрическая, анализатор МАЭС
Аналитический сигнал	Интенсивность линии за вычетом фона
Повторность эксперимента	3
Число параллельных съёмов каждого спектра в каждом эксперименте	5

Для оценки величины матричного эффекта использовали *относительную интенсивность*  $F = I_m / I_0$ . Здесь  $I_m$  – интенсивность линии в присутствии матрицы,  $I_0$  – интенсивность той же линии в отсутствии матрицы. Это отношение отражает сумму двух матричных помех: 1) *изменение переноса энергии в плазме, т.е. изменение механизма возбуждения аналита (плазмо-связанный матричный эффект)* и 2) *изменение эффективности распыления исследуемого образца и его поступления в плазму (не-плазмо-связанный матричный эффект)*. Для оценки только плазмо-связанного матричного эффекта использовали *относительное ион / атомное отношение*  $A = (I_{\text{ион}} / I_{\text{атом}})_m / (I_{\text{ион}} / I_{\text{атом}})_0$ . Здесь  $(I_{\text{ион}} / I_{\text{атом}})_m$  – ион / атомное отношение интенсивностей спектральной линии в присутствии матрицы,  $(I_{\text{ион}} / I_{\text{атом}})_0$  – то же в отсутствии матрицы.

### Результаты и дискуссия

Согласно литературным данным [1,2,5] в плазме ДДП возможны следующие механизмы возбуждения аналита: (1) возбуждение и ионизация посредством электронного удара, (2) перенос заряда, (3) Пеннинг- ионизация, (4) ион-электронная рекомбинация. Хотя есть экспериментальные доказательства существования этих механизмов, однако остаётся не полностью понятным вопрос, какой из механизмов, и в каких случаях доминирует. В наших экспериментах рис. 1-3 демонстрируют зависимость относительной интенсивности  $F$  от энергии возбуждения атомов и суммарной энергии ионизации и возбуждения ионов в присутствии 15 % матриц (Rb, K, Na), (Ba, Sr, Ca) и (Ce, La, Y) соответственно. На этих рисунках исключены «совпадающие» точки, т.е. одинаковые значения величины  $F$  для некоторых атомных и ионных уровней представлены одной точкой. Исключены из рассмотрения также спектральные линии (табл. 2), испытывающие спектральные помехи от матрицы и «третьих» элементов. Естественно такой подход имел место и при построении всех графиков, имеющих отношение к настоящему исследованию.

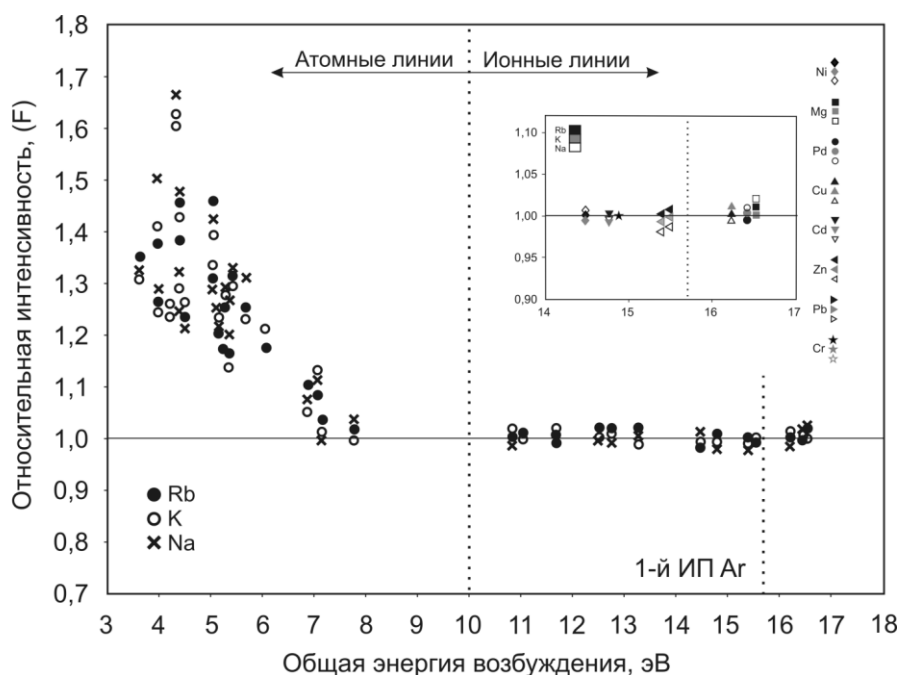


Рис. 1. Относительная интенсивность атомных и ионных спектральных линий тестируемых элементов (табл. 2) в присутствии 15 % Rb, K и Na матриц; вставка показывает увеличенную часть графика в диапазоне (14-17) эВ

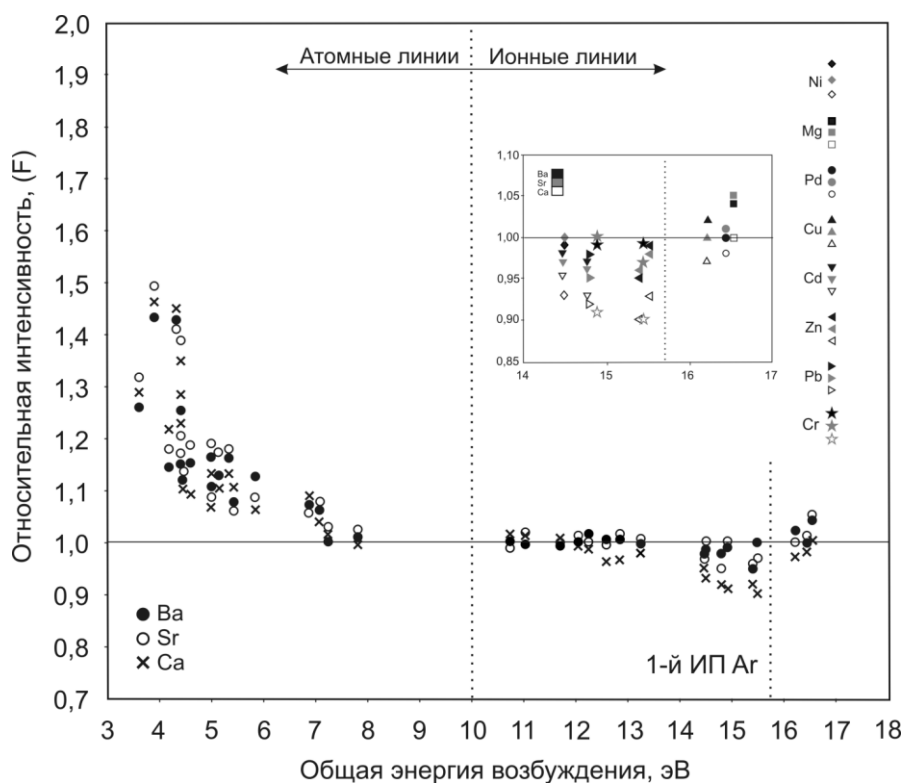


Рис. 2. Относительная интенсивность атомных и ионных спектральных линий тестируемых элементов (табл. 2) в присутствии 15 % Ba, Sr и Ca матриц; вставка показывает увеличенную часть графика в диапазоне (14-17) эВ

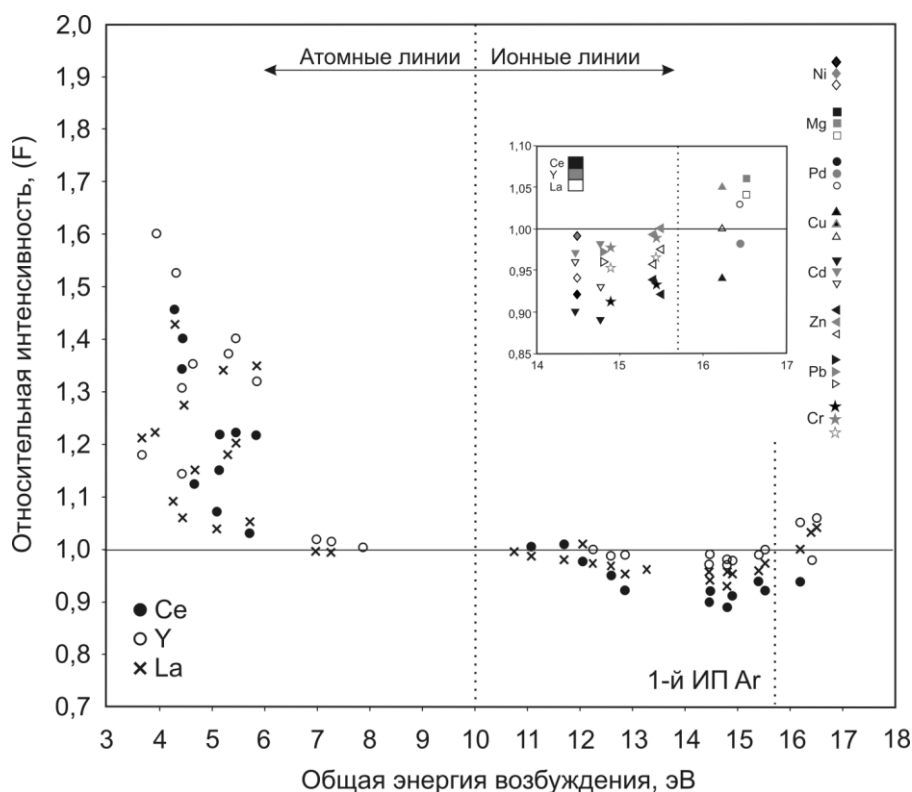


Рис. 3. Относительная интенсивность атомных и ионных линий тестируемых элементов (табл. 2) в присутствии 15 % Ce, La и Y матриц; вставка показывает увеличенную часть графика в диапазоне (14-17) эВ

Согласно рисункам в целом для всех матриц имеет место следующая закономерность:

- Эмиссия атомных линий для всех матриц возрастает примерно в одинаковой степени и тем сильнее, чем ниже энергия возбуждения атома;
- Высокоэнергетичные атомные линии (7-8) эВ и низкоэнергетичные ионные линии (10-14) эВ остаются неизменными или изменяются слабо (матричные помехи незначительны или отсутствуют);
- С увеличением общей энергии возбуждения относительная интенсивность ионных линий заметно уменьшается, т.е. появляется матричный эффект;
- Как только общая энергия возбуждения ионов приближается к 15,75 эВ (энергия ионизации аргона), уменьшение интенсивности некоторых ионных линий для второй и третьей групп матриц ослабляется, приближается к единице или даже увеличивается. Для первой группы матриц (Rb, K, Na) ионные линии практически или не испытывают матричных помех, или наблюдается очень слабое отклонение величины F от единицы для высокоэнергетичных уровней.

Рассмотрим детально матричный эффект и сопутствующий ему механизм возбуждения для отдельных разновидностей аналита (по каждому вышеозначенному пункту).

#### **Атомные спектральные линии. Матричный эффект.**

Увеличение интенсивности атомной эмиссии в плазменной струе ДДП в присутствии Rb, K, Na, Ca, Mg матриц известный факт и описан в литературе. Здесь мы лишь отметим предлагаемый [6,7] механизм возбуждения атомной эмиссии в присутствии легко- и среднеионизуемых матриц. *Матричный эффект для атомных спектральных линий в ДДП обусловлен тремя причинами: 1) сдвигом ионизационного равновесия в сторону увеличения атомов 2) уменьшением диффузии атомов / ионов в радиальном направлении за счёт ослабления внутреннего радиального электрического поля (амбиполярная диффузия) и 3) общим «расширением» плазмы, увеличивающим коэффициент использования паров и время пребывания аналита в зоне возбуждения.* Результаты нашего исследования подтверждают

это заключение, если отнести вторую и третью группы исследуемых матриц к среднеионизируемым элементами по первому ИП.

#### ***Низкоэнергетичные ионные (10-14) эВ линии. Матричный эффект***

Наблюдаемый сдвиг ионизационного равновесия в плазме ДДП в присутствии исследуемых элементов-матриц с более низким, чем у углерода, потенциалом ионизации предполагает ослабление степени ионизации тестируемых элементов и, следовательно, уменьшение интенсивности их ионных спектральных линий. Однако в наших экспериментах ионная эмиссия практически остаётся постоянной (в пределах погрешности эксперимента) до определённого энергетического уровня ( $\leq 14$  эВ). Пространственное перераспределение заряженных частиц в плазме (амбиполярная и поперечная диффузии) в присутствии матрицы увеличивают время пребывания в зоне возбуждения не только атомов, но и ионов. Это ослабляет ожидаемое падение интенсивности ионных линий тестируемых элементов от сдвига ион - атомного равновесия. Вместе с тем в аргоновой ч-ЛТР плазме, каковой является ДДП [2], существенную роль в усилении эмиссии ионов может играть Пеннинг-ионизация ( $Ar^* + M \rightarrow Ar + M^{+*} + e$ ). Аргон имеет два метастабильных уровня (11,50 и 11,67 эВ) и двухатомные уровни (10,2 и 14,0 эВ) для Пеннинг-ионизации. *Противоположные конкурирующие механизмы (сдвиг атом-ионизационного равновесия, с одной стороны, а также Пеннинг-ионизация и ослабление амбиполярной и поперечной диффузии паров, с другой) способствуют тому, что ионные спектральные линии с общей энергией  $\leq 14$  эВ не испытывают плазмо-связанных матричных помех.*

#### ***Высокоэнергетичные ионные линии (14-17 эВ). Матричный эффект***

Ионная эмиссия элементов с общей энергией возбуждения  $> 14$  эВ показывают очевидный матричный эффект для второй и третьей групп матриц. Вставка на рис. 1-3 отражает увеличенную часть графика от 14 до 17 эВ. Здесь механизм матричных помех удобно рассматривать отдельно для интервала энергий (14-15,5) эВ и (15,5-16,5) эВ.

*Интервал энергий (14-15,5) эВ.* В этом интервале энергий относительная интенсивность рассматриваемых ионных линий тестируемых элементов для первой группы матриц или не изменяется, или уменьшается очень незначительно для энергий  $\approx 15,5$  эВ. Матричного эффекта фактически нет. Для второй и третьей групп матриц имеет место заметное ослабление величины F. В пределах третьей группы элементов-матриц наблюдается корреляция: матричный эффект увеличивается в ряду  $Se > La > Y$ . Более серьёзный матричный эффект от второй и третьей групп элементов-матриц мы связываем с низким вторым ионизационным потенциалом этих элементов. Как будет показано ниже, *матрицы с низким вторым ИП «гасят» заселённость метастабильных возбуждённых аргоновых состояний. Тем самым действие Пеннинг-ионизации, направленное на усиление заселённости возбуждённых ионных уровней тестируемых элементов, ослабляется. Также для более высоких значений общей энергии возбуждения ионов роль сдвига ионизационно равновесия усиливается в сторону большего уменьшения концентрации ионов.*

*Интервал энергий (15,75-16,5) эВ.* Уменьшение относительной интенсивности F ослабляется, когда общая энергия возбуждения ионных линий приближается к первому ионизационному потенциалу аргона (15,75 эВ). Для ионных линий с общей энергией возбуждения  $> 15,75$  эВ величина F приближается к единице (нет матричного эффекта) или даже увеличивается, уподобляясь атомным линиям. *Поведение ионных спектральных линий в этой области энергий явно связано с доминирующим механизмом возбуждения ионной эмиссии через реакцию переноса заряда от основного состояния иона аргона к атому аналита ( $Ar^+ + M \rightarrow Ar + M^{+*} + \Delta E$ ). Осуществление этой реакции, как известно было, связано с рядом ограничений: малое значение величины  $\Delta E$  (квазирезонансность уровней взаимодействующих частиц), удовлетворение правилу Wigner-spin и др. Поэтому перенос заряда возможен только для специфических высокоэнергетичных ионных уровней некоторых элементов. Степень воздействия реакции переноса заряда на эти уровни может быть различной в зависимости от полноты выполнения этих ограничений. Также отклик относительной интенсивности различных квазирезонансных эмиссионных линий в*

присутствии матрицы может быть различным ещё и потому, что вклад переноса заряда в возбуждение этих уровней бывает частичный в совокупности с другими механизмами возбуждения. Если перенос заряда только немного содействует общему возбуждению, а другие механизмы (через Саха-Больцман баланс или Пеннинг процесс) доминируют, то квазирезонансные линии будут вести себя более как «нормальные» ионные линии.

### **Второй ионизационный потенциал элементов-матриц. Матричный эффект**

Для оценки изменений только условий возбуждения спектров в присутствии исследуемых матриц (плазмо-связанный матричный эффект) по экспериментально полученным данным рассчитывали относительное ион/атомное отношение интенсивностей спектральных линий  $A = (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_m / (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_0$ . Используемые пары спектральных линий выделены в табл. 2 жирным шрифтом. Относительное изменение этих пар спектральных линий в присутствии той или иной матрицы представлено на рис. 4, где значения величин  $A$  для каждой матрицы показаны в виде широкой полосы во избежание наложения точек. В настоящем исследовании мы не акцентируем внимание на поведении отдельных элементов в присутствии той или иной матрицы.

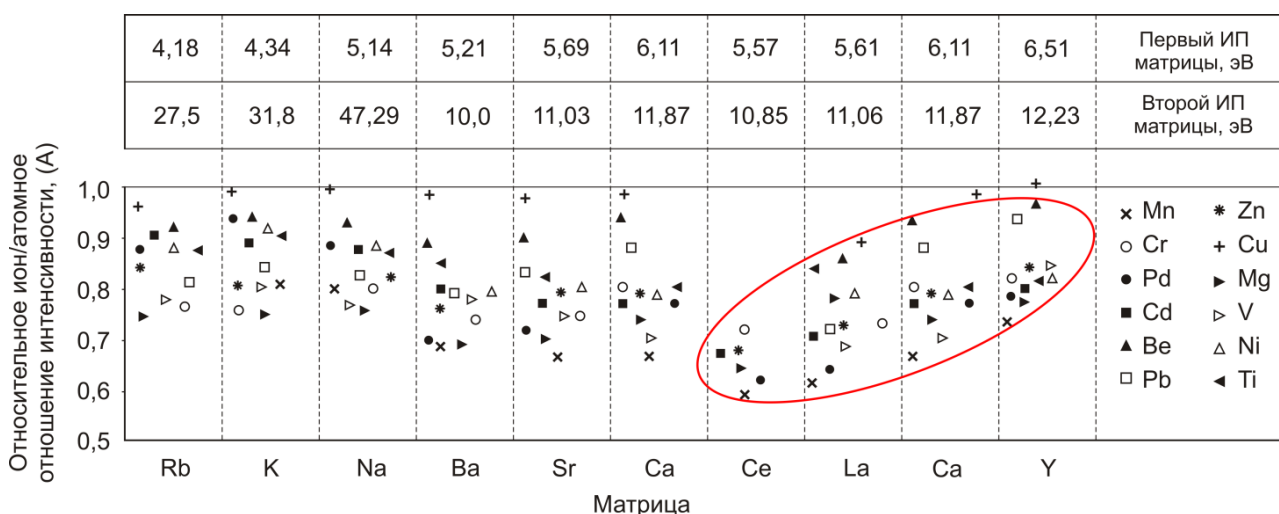


Рис. 4. Влияние 15 % Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Ce, La и Y матриц на ион/атомное отношение интенсивностей выбранных спектральных линий тестируемых элементов (см. текст и табл. 2)

Важна общая тенденция, которую можно сформулировать следующим образом:

–Все матрицы ослабляют относительное ион/атомное отношение интенсивностей рассматриваемых пар линий тестируемых элементов;

–Матричные помехи от Rb, K, Na примерно одинаковые в пределах погрешности эксперимента;

–Для третьей группы матриц (Ce, La, Y) имеет место чёткая корреляция между изменением ион/атомного отношения интенсивностей линий тестируемых элементов и вторым ИП элемента-матрицы (на рисунке выделено эллипсом). Общей чертой этой группы матриц является их относительно низкий второй ИП, который охватывает значение от 10,58 до 12,23 эВ;

–Элементы-матрицы Ba, имеющий самый низкий второй ИП (10,0 эВ) и Sr, потенциал ионизации которого равен 11,03 эВ, должны показывать максимальный матричный эффект. Однако это не так. Ba и Sr показывают значительно меньший матричный эффект, чем PЗЭ, и примерно такой же как Ca.

На рис. 5 и 6 показана та же зависимость  $A = f$  (2-го ИП матрицы), но несколько в другом виде. Точки, отражающие поведение тестируемых элементов в присутствии элементов-матриц Ba и Sr, выпадают из общей закономерности. На графиках эти точки более крупные и выделены цветом. Далее попытаемся осмыслить механизм матричных помех от второго ИП элементов-матриц и понять причину аномального поведения Ba, Sr, а также Ca – матриц.

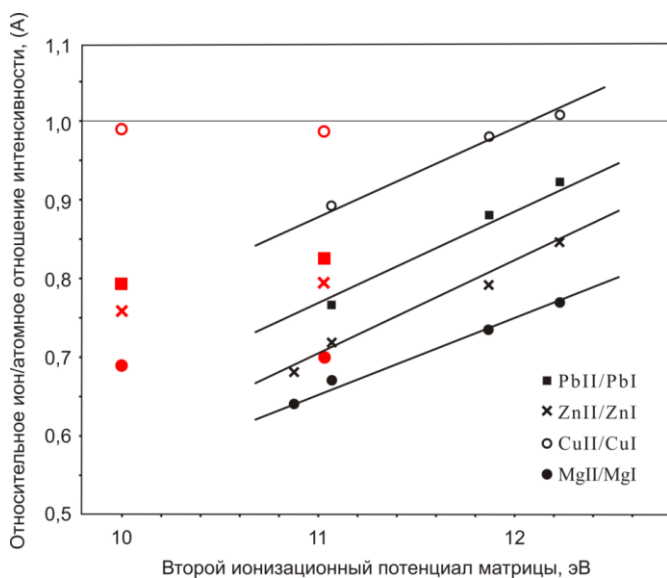


Рис. 5. Зависимость ион/атомного отношения интенсивностей выбранных спектральных линий Pd, Zn, Cu и Mg (см. текст и табл. 2) от второго ионизационного потенциала Ba, Sr, Ca, Ce, La и Y матриц

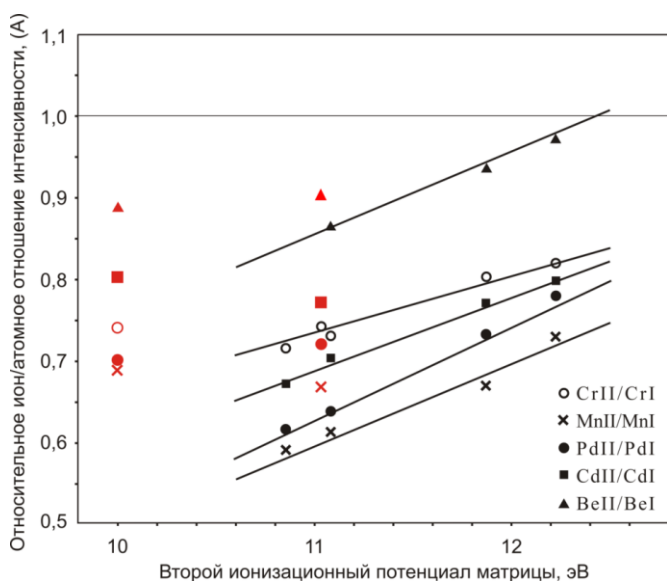


Рис. 6. Зависимость ион/атомного отношения интенсивностей выбранных спектральных линий Pd, Zn, Cu и Mg (см. текст и табл. 2) от второго ионизационного потенциала Ba, Sr, Ca, Ce, La и Y матриц

### ***Предполагаемый механизм матричных помех от элементов-матриц с низким вторым ионизационным потенциалом***

На первый взгляд связь матричных помех со вторым ИП матричного элемента можно приписать формированию двойного заряда иона матрицы: появляется дополнительный канал для производства электронов. Однако дополнительная генерация электронов от второй ионизации матрицы будет незначительной (не более 10 %) [8]. Маловероятно, чтобы такое малое увеличение электронной плотности воздействовало на механизм матричного эффекта (рост соударительного возбуждения, сдвиг аналит-ионизационного равновесия, ион-электронная рекомбинация, амбиполярная диффузия). Разногласие в поведении различных матриц с близкими значениями второго ИП (Ba, Sr, Ca, с одной стороны и Ce, La, Y, с другой) также подразумевает непричастность незначительной дополнительной генерации электронов к данному типу матричных помех. Логично предположить, что имеют место другие факторы, определяющие поведение рассматриваемых матриц.

В этом контексте рассмотрим Пеннинг-ионизацию. О немаловажной роли этого процесса при возбуждении аналита в ДДП было сказано выше. Естественно предположить, что Пеннинг-ионизация является важным механизмом для ионизации и возбуждения ионных уровней не только аналита, но и элемента-матрицы. Если метастабильные энергетические уровни аргона  $Ar^*$  взаимодействуют с однократно заряженным ионом матрицы, то вполне возможно, что ионы матрицы станут двукратно ионизированными вследствие близости энергий возбуждённого аргона и второго ионизационного потенциала иона матрицы. Для

матриц с низким вторым ИП энергии возбуждённого аргона достаточно, чтобы не только дважды ионизовать матричный элемент, но и возбудить ион матрицы. Вследствие такого двойного Пеннинг-процесса заселённость  $Ar^*$  уменьшится. Сформированные двойные заряды матрицы будет рекомбинировать с электронами (которых в плазме находится в избытке) вследствие их высокой потенциальной энергии. Известно, что скорость ион-электронной рекомбинации прямо пропорциональна заряду иона. Поэтому, надо полагать, что эффективность ион-электронной рекомбинации для двойного заряда иона будет в несколько раз большей, чем для однократно заряженного иона. Как только произойдёт ион-электронная рекомбинация двойного заряда матрицы, образовавшийся однократно заряженный ион матрицы будет снова доступен для дальнейшего подавления (тушения) аргонной возбуждённой разновидности  $Ar^*$ . Схематически диаграмма этого циклического процесса, включающего Пеннинг-ионизацию и последующую за ней ион-электронную рекомбинацию, представлена на рис. 7. Чистый эффект – значительное подавление аргонной возбуждённой разновидности (ур-е 2 и 3) и, следовательно, падения эффективности возбуждения ионных энергетических уровней аналита и их интенсивностей (ур-е 1)

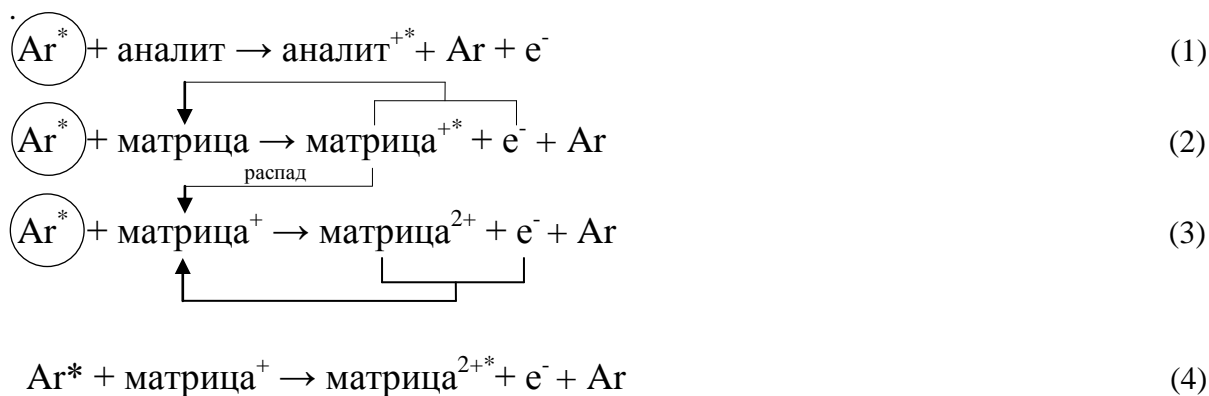


Рис. 7. Схематическая диаграмма механизма матричного эффекта от второго ИП матриц: цикл Пеннинг-ионизации с последующей ион-электронной рекомбинацией

Согласно реакции (4) имеет место аналогичный цикл: Пеннинг-ионизация, распад  $M^{2+*}$  до  $M^{2+}$  и последующая ион-электронная рекомбинация до  $M^+$ . Реакция (4) доступна только для рассматриваемых нами (Ce, La, Y) матриц и недоступна для Ba, Sr и Ca матриц. В табл. 1 приведены характеристики исследуемых элементов-матриц: энергия основного состояния и энергия низколежащего уровня (или первого возбуждённого состояния) дважды заряженного иона матриц  $M^{2+}$ , а также – электронная конфигурация этих уровней. Таблица демонстрирует существенную разницу характеристик между двумя группами матриц с низким вторым ИП. Двойная ионизация ионов Ba, Sr и Ca имеют электронную конфигурацию инертного газа. Основной чертой такой конфигурации является отсутствие низколежащих энергетических уровней и высокая энергия первого возбуждённого состояния  $M^{2+}$  уровня. Для возбуждения  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  необходима энергия 16,48; 21,86 и 25,22 эВ соответственно, что выше энергии основного состояния двойного заряда соответствующего иона. Такая высокая энергия первого возбуждённого состояния даёт основание считать, что двойные ионы  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  пребывают всегда только в основном электронном состоянии. Эти матричные элементы не имеют низколежащих  $M^{2+}$  энергетических уровней: их первое  $M^{2+}$  возбуждённое состояние слишком высоко, чтобы быть заселённым через Пеннинг-ионизацию. Напротив, вследствие неполного заполнения f-оболочки Ce, La и Y, низколежащие энергетические уровни этих элементов доступны для возбуждения  $M^{2+}$ . Рис. 8 представляет диаграмму энергетических уровней для  $M^+$  и  $M^{2+}$  исследуемых матричных элементов с низким вторым ИП [9,10].



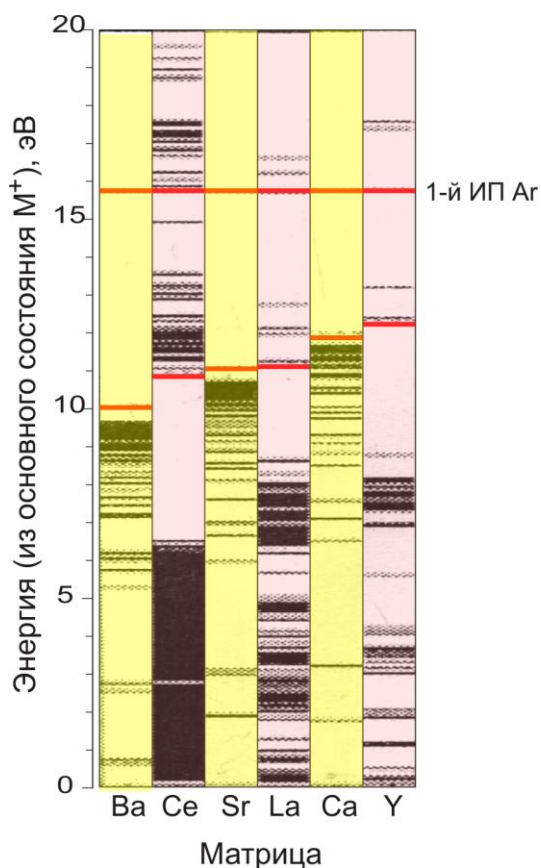


Рис. 8. Диаграмма энергетических уровней однократно и двукратно заряженных ионов матрицы (элементы-матрицы расположены слева направо по мере возрастания их вторых ионизационных потенциалов). Энергия «0» соответствует основному состоянию однократно заряженного иона. Второй ионизационный потенциал обозначен отдельно для каждого элемента красной линией

Диаграмма наглядно демонстрирует, что  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  не имеют энергетических уровней между основным состоянием их двукратно заряженного иона и первым ионизационным потенциалом аргона (15,75 эВ). Напротив,  $Ce^{2+}$ ,  $La^{2+}$  и  $Y^{2+}$  имеют возбуждённые уровни и могут быть заселены через Пеннинг-ионизацию из однократно ионизованного состояния (реакция 4 рис.7). Отсюда большее истощение аргонового возбуждённого состояния  $Ar^*$  в присутствии этих матриц и соответственно больший матричный эффект.

### Закключение

Установлен новый вид матричных помех в ДДП, обусловленный низким 2-ым ИП элемента-матрицы. Присутствие такой матрицы способствует подавлению заселённости метастабильных уровней аргона ( $Ar^*$ ) и, следовательно, уменьшению эффективности возбуждения ионных энергетических уровней аналита через Пеннинг- ионизацию. Степень подавления  $Ar^*$  связана не только с величиной 2-го ИП, но и с присутствием низколежащих энергетических уровней двойного заряда иона матрицы.

Настоящее исследование показало, что общему возбуждению эмиссионных линий в плазме ДДП содействует более чем один механизм. Наблюдаемый матричный эффект отражает сумму эффектов от индивидуальных механизмов возбуждения. Коррекцию плазмo-связанных матричных помех для атомной эмиссии достаточно просто осуществить с помощью метода внутренней стандартизации: энергии возбуждения и ионизации спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения должны быть близкими. Для ионной эмиссии близость энергетических уровней аналитической пары спектральных линий может быть недостаточной – должны быть подобными также доминирующие механизмы возбуждения обоих спектральных линий.



## Литература

1. *Zaksas N.P.* Comparison of excitation mechanisms in the analytical regions of a high-power two-jet plasma // *Spectrochimica Acta*. 2015, В. 109, Р. 39-43.
2. *Черевко А.С.* Исследование степени нарушения локального термодинамического равновесия в аналитической зоне дугового двухструйного плазматрона. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. ч. II.
3. *Тагильцев А.П.* Спектральный и химико-спектральный методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного плазматрона. Дис. Канд. техн. наук. Новосибирск. ИНХ СО РАН. 1986
4. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и возможности. // *ЖАХ*. 2012. Т.67. № 7. С. 697-707.
5. *Черевко А.С., Полякова Г.Е.* К вопросу о механизме возбуждения спектров запылённой твёрдым аэрозолем плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазматрона. // *ЖАХ*. 2002. Т.57. №12.
6. *Yudelevich I.G., Cherevko A.S., Engelsht V.S. et al.* A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples.// *Spectrochimica Acta*. 1984. Vol. 39B. P. 777-785.
7. *Черевко А.С., Сысо А.И.* Атомно-эмиссионное спектрографическое определение микроэлементов в объектах окружающей среды с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном // *ЖАХ*. 2011.Т.66. №7.
8. *Vanhaecke F., Vandecasteele C., Vanhoe H. and Dams R.* Study of the intensity of  $M^+$ ,  $M^{2+}$ ,  $MO^+$  signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters // *Microchim. Acta*. 1992. 108. pp. 41-51.
9. *Moore C.E.* Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra U.S. Department of Commerce – National Bureau of Standards. Washington. 1971.
10. *Martin M.C., Zalubas R. and Hagan L.* Atomic energy levels – The Rare- Earth Elements. U.S. Department of Commerce – National Bureau of Standards. Washington. 1978.
11. *Ralchenko Yu., Kramida A. E., Reader J. and Team* (2011) NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), URL: <http://physics.nist.gov/asd> (2012, April 25).
12. *Hellentin P.* The spectrum of doubly ionized barium. // *Scr, Phys*. 1976. pp. 155-165.
13. *Persson W. and Valind S.* The spectrum of doubly ionized strontium. // *Scr, Phys*. 1972. pp. 187-200.

# АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ СПЕКТРА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

С. С. Болдова<sup>1,2,3</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, Д. А. Кацков<sup>4</sup>, В. М. Боровиков<sup>1,2</sup>,  
Д. О. Селюнин<sup>1,2</sup>, А. С. Халфин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт Автоматики и Электрметрии СО РАН

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

<sup>3</sup> Новосибирский Государственный Технический Университет

<sup>4</sup> Технологический Университет, Претория, ЮАР

E-mail: kurilko\_svetlana@mail.ru

## **Аннотация**

В работе описаны схема и принцип работы экспериментальной установки для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа с источником непрерывного спектра, электротермическим атомизатором и малогабаритным спектрометром «Колибри-2». Приведены градуировочные графики для многоэлементных стандартных образцов и оценены пределы обнаружения.

## **Введение**

В последнее время атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП) активно вытесняет атомно-абсорбционный метод из лабораторий. Главным образом это происходит из-за низкой производительности электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТ ААС). Необходимость замены ламп и смены длины волны монохроматора, а также многократного повторения зачастую длительной температурной программы существенно ограничивают применение метода. Тем не менее, ЭТ ААС до сих пор остаётся незаменимым инструментом для решения ряда задач. Такие преимущества, как высокая чувствительность, меньшие химические и спектральные влияния, малое потребление проб и аргона создают предпосылки для разработки многоэлементного атомно-абсорбционного анализа с ЭТ атомизацией.

Значительный прорыв в этом направлении совершила группа ученых из Германии [1], а соответствующий коммерческий спектрометр (ContrAA-600) выпустила компания Analytik Jena. В этом приборе используется эшелле-спектрометр с разрешением 2,7 пм, ксеноновая газоразрядная лампа в качестве источника непрерывного спектра и линейный ПЗС детектор регистрирующий излучение в спектральном интервале 1 нм. Спектрометр предназначен для последовательного определения элементов. Одновременное определение возможно только в маловероятном случае попадания линий разных элементов в выделяемый узкий спектральный интервал.

Для одновременного многоэлементного анализа необходима регистрация линий поглощения элементов в широком спектральном диапазоне. Для этого подходит спектрометр относительно низкого разрешения в интервале длин волн 200-400 нм с линейным ПЗС детектором [2,3]. Высокая светосила такого прибора позволяет использовать в качестве источника излучения дейтериевую лампу, а уменьшение чувствительности из-за низкого разрешения отчасти компенсируется высокой скоростью испарения пробы при быстром нагреве печи. За малыми исключениями разрешение 120 пм в работах [2, 3] оказывается достаточным для разделения линий поглощения разных элементов

Цель работы – создание прототипа коммерческого прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа на основе малогабаритного спектрометра «Колибри-2», источника непрерывного спектра и электротермического атомизатора (ЭТА).

### Схема прибора

Установка включала дейтериевую лампу (X2D2 Hamamatsu [4] с выходным окном из MgF) в качестве источника непрерывного спектра, электротермический атомизатор, изготовленный на фирме «Кортек», с печью Varian длиной 24 мм и внутренним диаметром 5 мм, и спектрометр «Колибри-2» [5] оснащенный решеткой 1440 шт/мм и анализатором МАЭС с линейкой фотодетекторов БЛПП-2000 (2048 фотоячеек), разрешение которого составляет 0,1 нм при ширине входной щели 7 мкм, а рабочий спектральный диапазон – 190-360 нм. На рис. 1 представлена принципиальная схема установки.

Источник питания атомизатора представлял собой экспериментальный образец модифицированного генератора «Везувий-3» [6], который обеспечивал на этапе атомизации пробы разогрев печи со скоростью 10 000 °C/с. Управление спектрометром и источником питания атомизатора осуществлялось через персональный компьютер с программным обеспечением «Атом 3.3».

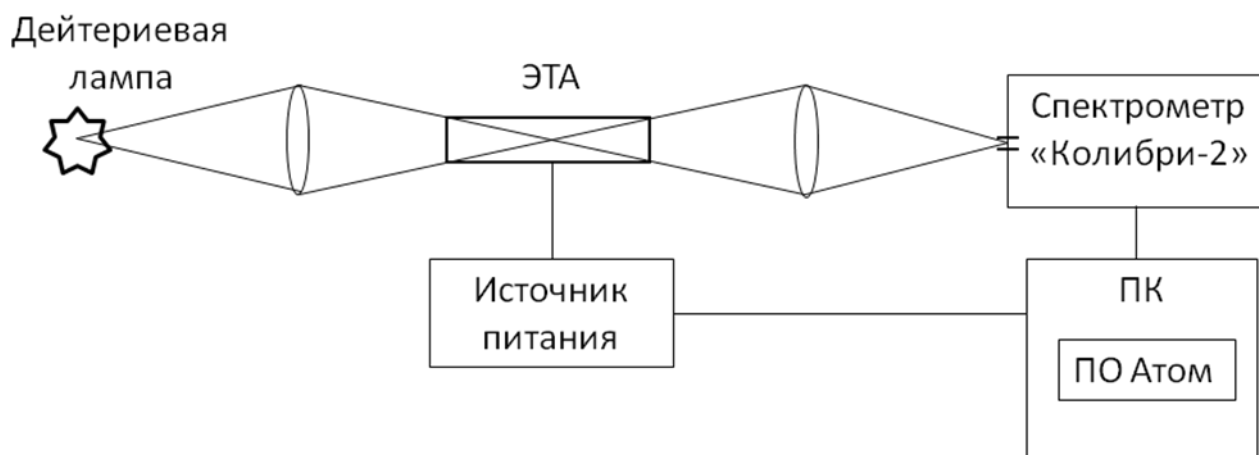


Рис. 1. Экспериментальная установка

### Градуировочные растворы

Для построения градуировочных графиков производилось последовательное пятикратное разбавление 5 % азотной кислотой многоэлементных стандартных образцов:

1. М1 «Spectrascan» 50 мг/л с элементами: Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn, Zr;
2. М2 «Perkin Elmer Pare Plus MECS-3» 50 мг/л: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn;
3. М3 «Spectrapure standards» 50 мг/л: Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn.

### Измерение и расчёт сигналов

Измерительная процедура включала дозирование пробы, проведение температурной программы, запись спектра во время шага атомизации и вычисление.

Температурная программа (табл. 1) включала сушку, пиролиз, атомизацию и очистку печи. Дозировочный объем составлял 20 мкл. На этапе атомизации записывалось 200 спектров за 2 с при базовой экспозиции 5 мс, с усреднением по двум спектрам.

Табл. 1. Температурная программа

Шаг	Время, с	Температура, °C	Газ, л/мин
Сушка	120	90	1-2
Пиролиз	60	500	1-2
Атомизация	2	2400	0
Очистка	2	2500	4

Линейка фотодетекторов регистрировала спектр дейтериевой лампы с линиями поглощения элементов (рис. 2 а). Для перевода сигналов в единицы абсорбции использовали формулу:  $A(\lambda,t)=\text{Log}[I(\lambda,t=0)/I(\lambda,t)]$ , где  $I(\lambda,t=0)$  – спектр источника до начала температурной программы,  $I(\lambda,t)$  – спектр в момент времени  $t$  от начала испарения.

Вычисление сигнала абсорбции после коррекции широкополосного поглощения производилось согласно формуле:  $\bar{A}(n,t)=A(n,t)-A(n\pm 3,t)$  где  $n$  – номер фотоячейки соответствующий центру линии. Аналитический сигнал вычисляли как интеграл по времени  $A_{\text{int}}=\Sigma[\bar{A}(n,t)]^2$  (рис. 2 б).

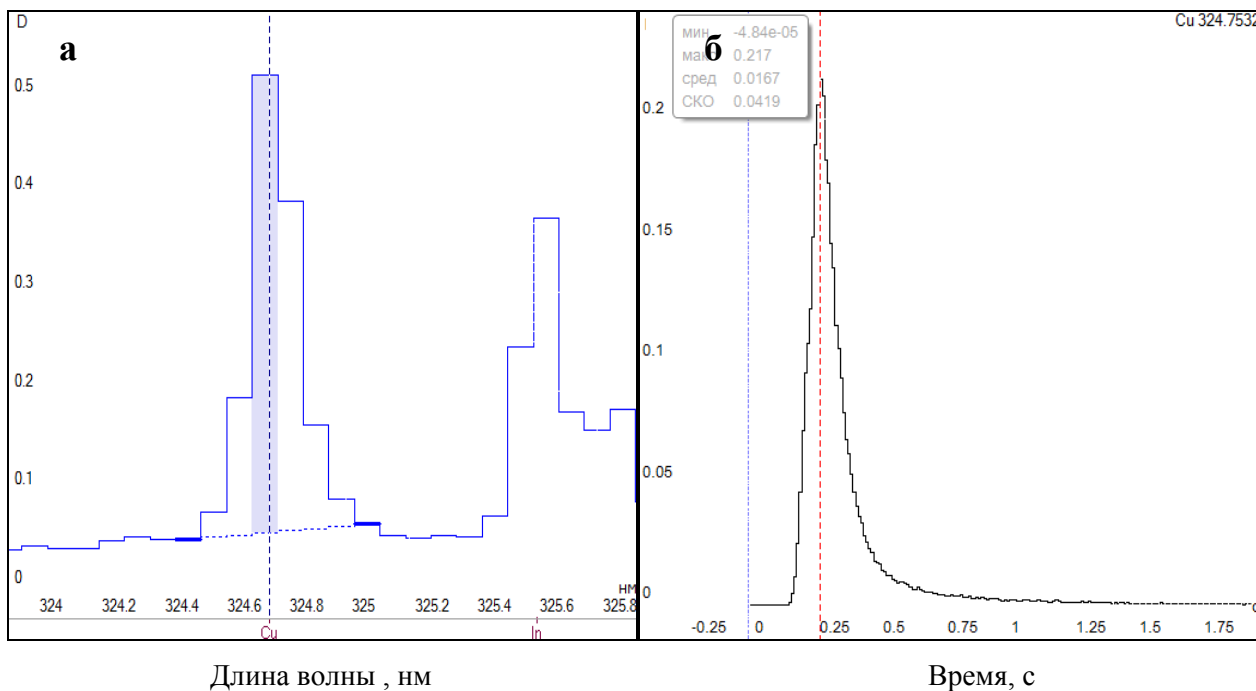
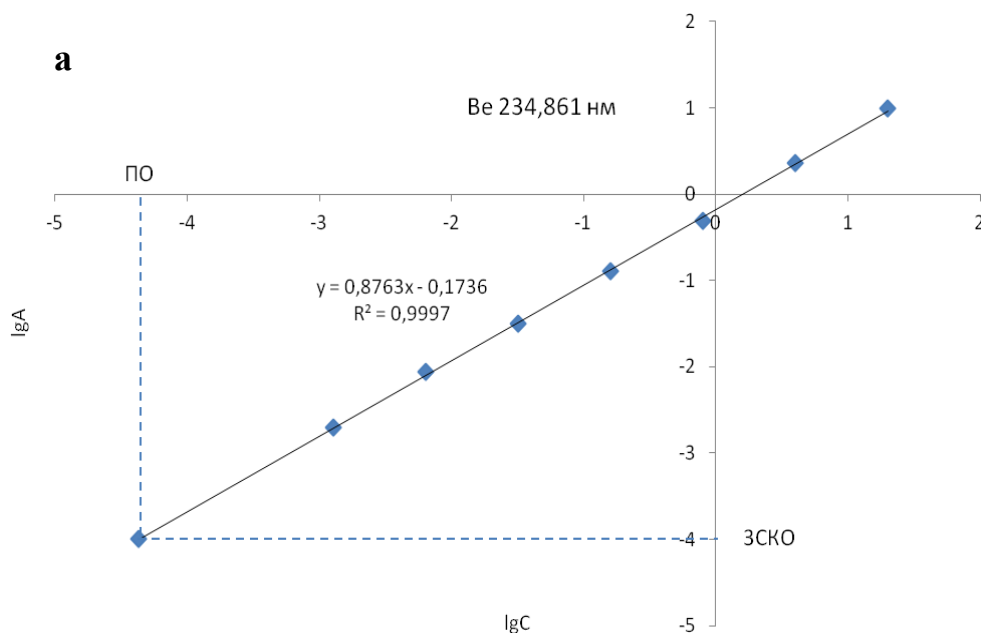


Рис. 2. Вычисление сигнала абсорбции: а – участок спектра линии меди 324,75 нм; б – поглощение меди по времени

### Результаты и обсуждение

Градуировочные графики построены в логарифмических координатах и являются линейными в диапазоне четырех порядков для большинства элементов (рис. 3).



б

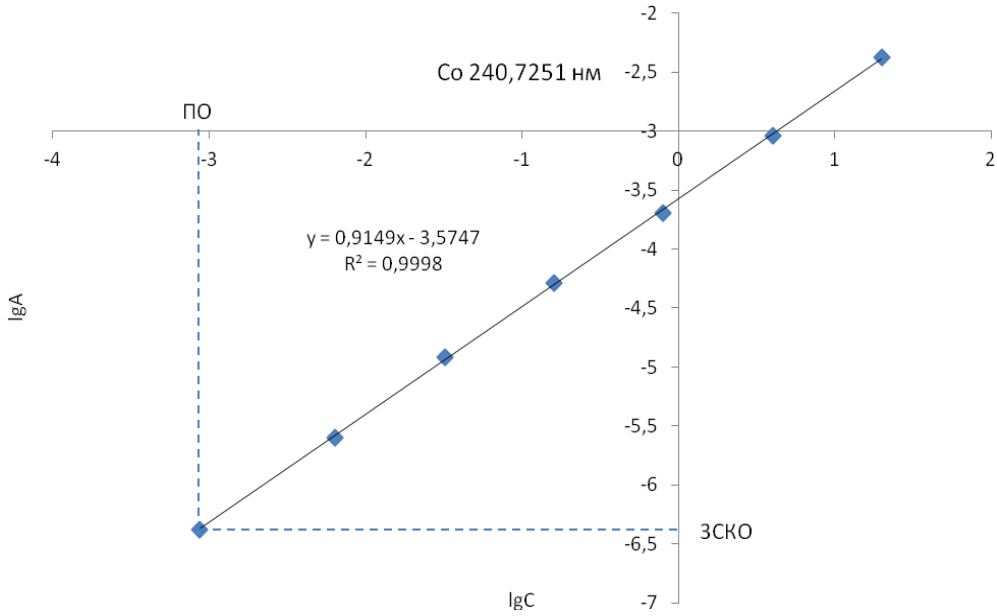


Рис. 3. Градуировочные графики: а – бериллий, б – кобальт

Пределы обнаружения определяли как трехкратное превышение шумов (СКО) по десяти значениям контрольного опыта. Для вычисления пределов использованы градуировочные графики, построенные по раствору М-3. В табл. 2 приведены полученные пределы обнаружения.

Табл. 2. Пределы обнаружения мкг/л

Элемент	Одновременный многоэлементный ААС		iCAP 7600 ICP-OES Duo (axial view) (15s) [7]	
	Длина волны	ПО	Длина волны	ПО
Ag	238,068	0,612	238,068	0,32
Al	309,28	0,117	167,079	0,12
Be	234,86	0,033	311,107	0,017
Bi	306,7	0,811	-	-
Cd	228,8	0,262	214,438	0,07
Co	242,49	0,721	228,6	0,51
Cr	357,86	1,33	205,56	0,21
Cu	324,75	0,0524	324,75	0,39
Fe	248,32	0,354	259,94	0,25
Ga	287,42	0,7	-	-
In	303,93	0,102	-	-
Mg	202,58*	0,942	279,553	0,01
Mn	279,48	0,111	257,61	0,07
Ni	232,0	0,701	231,6	0,36
Pb	283,3	0,431	220,353	1,06
Zn	213,85	0,218	213,85	0,19

Примечание \* на линию 285,21 накладывается линия Na 285,28 нм

## Выводы

Показано, что прибор позволяет одновременно определять широкий круг элементов в интервале концентраций до пяти порядков, пределы обнаружения при дозировании в печь 20 мкл сопоставимы с соответствующими данными для АЭС- ICP спектрометров.

## Литература

1. *B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek and U. Heitmann*, High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
2. *D.A. Katskov and G.E. Khanye* Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology // *S. Afr. J. Chem.* 2010 V. 63 p.45–57.
3. *D.A. Katskov* Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Steps into practice // *Spectrochim. Acta Part B.* 2015. V. 105 p. 25-37.
4. <http://www.hamamatsu.com/eu/en/product/category/1001/3013/L10804/index.html> (дата обращения 7.08.2016)
5. *Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г.* Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78, № 1-II. С. 7-13.
6. *Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О.* Универсальный генератор «Везувий-3» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78, № 1-II. С. 62-66
7. <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/PS-43231-ICP-OES-iCAP-7600-PS43231-EN.pdf> (дата обращения 7.08.2016)

## РАЗРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

О. В. Пелипасов<sup>1,2</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>, К. Н. Чернов<sup>3</sup>, И. Д. Бурумов<sup>1,2</sup>, Д. О. Селюнин<sup>1,2</sup>,  
В. М. Боровиков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

<sup>2</sup> ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

<sup>3</sup> Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

E-mail: pelipasov@gmail.com

### *Аннотация*

В статье описаны принципы работы разрабатываемого спектрометра с микроволновой плазмой, предназначенного для элементного анализа неорганических и органических растворов. Разрабатываемый спектрометр работает на частоте 2,45 ГГц в атмосфере как атомарных, так и молекулярных газов. Проведено сравнение разработанного спектрометра с аналогами и ИСП плазмой. Получены аналитические характеристики плазменного источника с использованием спектрометра «Экспресс» с анализатором МАЭС.

Эмиссионная спектроскопия на основе плазменных источников возбуждения является общепринятым методом элементного анализа. В настоящее время производители аналитического оборудования для анализа жидких проб методами атомной спектроскопии в качестве источника возбуждения, как правило, выбирают источник с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), работающей в ВЧ диапазоне на частотах 13,56; 27,12 или 40,68 МГц. Несмотря на это, в течение многих лет наблюдается постоянный интерес к другим плазменным источникам, например к микроволновой плазме, работающей на частоте 2450 МГц [1,2].

Микроволновые источники плазмы на сегодняшний день уступают по своим аналитическим характеристикам источникам ИСП, и часто оказываются более требовательными к способу введения аэрозоля (туман или пыль) в плазму. Для достижения приемлемых пределов обнаружения (ПО) и стабильности горения плазмы, требуется использование дорогих систем генерирования сухих аэрозолей, состоящих из ультразвукового распылителя и системы десольватации [3, 4].

Микроволновая плазма при использовании её в качестве источника возбуждения пробы в атомной спектроскопии должна удовлетворять ряду критериев. Температура плазмы, уровень мощности, время пребывания частиц пробы в плазме должны быть достаточны для испарения всех капель, попавших в плазму, атомизации частиц пробы и возбуждения атомов образца. Вводимый в плазму образец в виде газового потока, должен создаваться с помощью стандартных систем генерирования «мокрых» аэрозолей (например, концентрический распылитель с туманной камерой). Введение образца не должно дестабилизировать плазму или заставить её погаснуть. Для снижения флуктуаций аналитического сигнала желательно вводить в плазму аэрозоль, размеры частиц которого изменяются в узких пределах, а для уменьшения ПО желательно максимально повышать концентрацию частиц аэрозоля. Форма плазмы должна быть такой, что бы обеспечить пространственное разделение интенсивностей аналитических линий и спектрального шума самой плазмы, обусловленного излучением плазмообразующего газа. Для этих целей идеально подходит тороидальная форма плазмы [5], обуславливаемая скин-эффектом в плазме. Решающее влияние на стабильность плазмы, эффективность атомизации и возбуждения пробы оказывает динамика газовых

потоков, которая зависит от конструкции и качества изготовления горелки (отсутствие искажения цилиндрической формы кварцевой или керамической трубки, соосность газовых потоков и т.д.).

Цель данного исследования заключалась в разработке плазменного источника спектров излучения на основе микроволнового возбуждения, который смог бы преодолеть вышеуказанные проблемы и показал сравнимую с ИСР чувствительность, наряду с такими преимуществами, как меньший размер плазмы, простота использования и низкие эксплуатационные затраты.

### Теория образования плазмы

Рассмотрим случай плазмы, образованной действием электрического поля стоячей волны в прямоугольном резонаторе при основной моде  $TE_{10n}$ . Такая плазма представляет собой шнур, выровненный по силовым линиям электрического поля  $\vec{E}$ . Плазменный шнур можно представить как комплексный импеданс, активная составляющая которого отвечает за выделение мощности в плазме, а реактивная влияет на изменение частоты системы (резонансного контура). По определению импедансом называется отношение комплексной амплитуды напряжения гармонического сигнала, к комплексной амплитуде тока:

$$\hat{Z}(j\omega) = \frac{\hat{u}(j\omega, t)}{\hat{i}(j\omega, t)},$$

Комплексное сопротивление в декартовых координатах имеет вид:

$$\hat{Z}(j\omega) = R + jX,$$

где  $R$  – активная составляющая,  $jX$  – реактивная составляющая,  $\hat{Z}(j\omega)$  – полное сопротивление. Полное сопротивление может быть представлено в виде последовательного соединения всегда положительного сопротивления  $R$  и реактивного  $jX$  (положительного, если оно индуктивное, и отрицательное, если оно емкостное).

Мощность, рассеиваемая плазмой, определяется формулой:

$$P = \frac{U^2}{2 \times \text{Re}(\hat{Z}(j\omega))},$$

где  $U$  – напряжение вдоль плазменного шнура,  $\text{Re}(\hat{Z}(j\omega))$  – комплексное сопротивление плазмы. Согласно [6] удельная проводимость аргоновой плазмы при 10 000 К составляет приблизительно  $1000 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ . Согласно закону Ома в линейном изотропном веществе удельная проводимость является коэффициентом пропорциональности между плотностью возникающего тока и величиной электрического поля в среде:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E},$$

где  $\sigma$  – удельная проводимость,  $\vec{j}$  – вектор плотности тока,  $\vec{E}$  – вектор напряжённости электрического поля. Комплексное сопротивление или проводимость определяют его реакцию на напряжение или ток. Для пересчёта сопротивления в проводимость и наоборот служат формулы [7].



Рис. 1. Фотография азотной плазмы плазмой Agilent [5]

При повышении уровня мощности, подводимой в плазму, повышается её температура, и, следовательно, степень ионизации. Повышение температуры и ионизации в плазме приводят к уменьшению её сопротивления и увеличению рассеиваемой на ней мощности. Этот процесс развивается до наступления термодинамического равновесия в плазме, и приводит к распаду одного шнура на несколько более тонких (процесс наблюдается в атомарных плазмообразующих газах – аргоне  $Ar$  и гелии  $He$  и называется филломентацией). Филломентацию плазмы можно избежать, применив в качестве плазмообразующих газов



молекулярные газы [5]. Повышение концентрации свободных электронов, являющихся основным источником термоионизации (возбуждение нейтральных атомов и образование ионов), способствует снижению электронной температуры плазмы и, соответственно, её перегреву.

Использование шнураобразной плазмы ограничивается сложностью эффективного ввода образцов. Аэрозоль в такой плазме подвергается практически моментальному нагреву и, следовательно, расширению. Это расширение создает градиент давления, отклоняющий поток пробы от горячего ядра плазмы, что уменьшает эффективность нагрева и использования аэрозоля. В 1960-е годы, Гринфилд и его коллеги признали эту проблему и пришли к выводу, что она может быть преодолена путём формирования ICP подобной формы плазмы с несколько более холодным центральным ядром [8]. Газовый поток аэрозоля направленный коаксиально в этот центральный холодный канал расширяется до определенных размеров, определяемых конструкцией горелки, и глубиной проникновения электромагнитного поля в плазму и затем сжимается наружным потоком. Такая схема с успехом применяется вот уже на протяжении 60 лет в ICP плазмотронах.

Толщина плазмы определяется скин-эффектом. Токи, протекающие в наружной части плазмы создают магнитное поле, которое противодействует приложенному внешнему электромагнитному полю, создавая холодное ядро плазмы. Результатом этого является то, что в плазме ток уменьшается экспоненциальным образом от внешней границы к ядру. Глубина скин-слоя задается уравнением [9]:

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \times \mu \times \sigma \times f}},$$

где  $\mu$  – магнитная проницаемость среды,  $\sigma$  – проводимость плазмы,  $f$  – частота возбуждающего электромагнитного поля. Как видно из этого уравнения, глубина скин-слоя уменьшается по мере увеличивается частоты возбуждающего поля. Аналогичный эффект возникает и в ICP, но для ICP частота возбуждения составляет около 40 МГц против 2450 МГц (в 62 раза выше), что приводит к уменьшению скин-слоя почти в восемь раз для такой же проводимости плазмы.

Наиболее удачной попыткой получения тороидальной формы плазмы, работающей на молекулярном азоте с электрическим возбуждением, стал резонатор, разработанный японским ученым Окамото [10] из исследовательской лаборатории Hitachi в 1991 году. Опубликованные характеристики источника возбуждения оказались несколько хуже, чем получаемые на коммерческих источниках ICP на тот момент времени.

Магнитный способ возбуждения плазмы с использованием резонансной диафрагмы в прямоугольном волноводе был предложен Майклом Хаммером (Varian) в 2007 году [5]. В соответствии с законом Фарадея (закон электромагнитной индукции), ток высокой частоты создаёт переменное магнитное поле. Под действием переменного магнитного поля внутри горелки создаётся вихревое электрическое поле, силовые линии которого представляют собой замкнутые окружности. Непосредственно электрическое поле и поддерживает плазму. Вместо катушки – индуктора, в приборе применена резонансная диафрагма, которая повышает напряженность магнитного поля для стабильного горения плазмы. Плазма формируется внутри горелки, состоящей из трёх кварцевых трубок с наружным диаметром 12 мм. По теоретическим расчётам в магнитном поле плазма должна иметь тороидальную или близкую к тороиду форму, однако на практике плазма приняла лунообразную форму [11] (рис. 1). Форма плазмы не позволяет эффективно нагревать аэрозоль и впоследствии приводит к перегреву кварцевой горелки и её разрушению. Использование азота в качестве плазмообразующего газа приводит к появлению в спектре многочисленных полос электронно-колебательно-вращательных переходов молекул ( $N_2$ ,  $N_2^+$ , NO, NH), что ограничивает выбор аналитических линий и требует применение спектрометров высокого разрешения и светосилы.

## Реализация конструкции СВЧ

Наиболее простой конструкцией для реализации плазменного СВЧ источника возбуждения с тороидальной (или осесимметричной) формой плазмы является использование электрической составляющей электромагнитного поля стоячей волны. Нами предложен вариант использования основной моды в резонаторе  $TE_{10n}$  (рис. 2) с использованием дополнительных ёмкостных вставок, которые повышают напряженность электрического поля в области горелки. В таком варианте связка магнетрон – плазма работают с высоким коэффициентом передачи мощности.

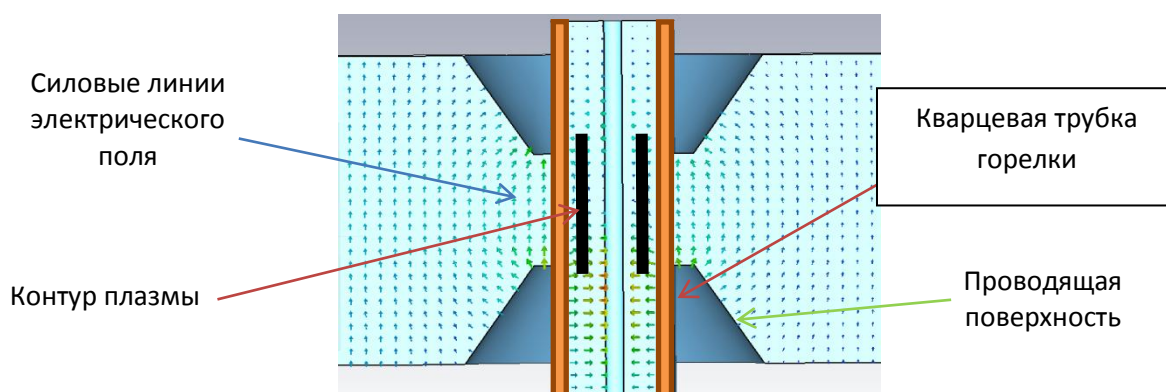


Рис. 2. Фрагмент модели волновода с горелкой и комплексной нагрузкой – тороидом

На первоначальном этапе разработки микроволнового плазматрона были проведены предварительные расчёты, и моделирование СВЧ полей. В программе расчёта задавались свойства и параметры плазмы: проводимость, температура, электронная плотность [6, 9]. На рис. 3 представлен график распределения напряжённости электрической составляющей стоячей волны с обозначенным местом расположения горелки. Провал на кривой обусловлен наличием отверстий в резонаторе для размещения горелки. При возникновении электрического пробоя в горелке и зажигания в ней плазмы стоячая волна в резонаторе переходит в бегущую при совпадении импедансов генератора и нагрузки. На практике 100 % согласования импедансов добиться не удаётся, так как плазма имеет нелинейную проводимость, и результирующая волна в резонаторе является суммой стоячей и бегущей волн.

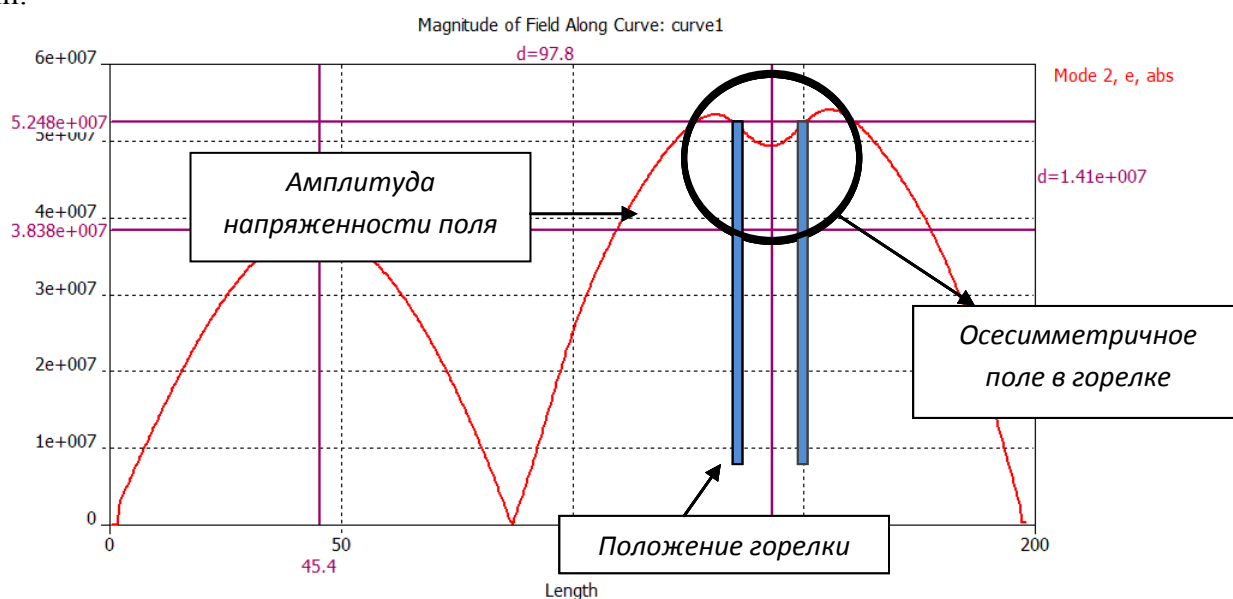


Рис. 3. График распределения напряженности электрического поля в резонаторе с обозначенным участком установки горелки

## Согласование магнетрона с плазмой

При классическом подходе проектирования СВЧ устройств, для связи магнетронного генератора с нагрузкой используют специальное перестраиваемое сопротивление (*three stub-tuner*). Устройство преобразует волновые сопротивления внутри волновода для согласования сопротивления нагрузки (нагрузкой является плазма) с сопротивлением волновода, а затем сопротивление волновода с внутренним сопротивлением генератора (магнетрона). Такой подход приводит к увеличению размеров всей конструкции и существенному её удорожанию.

Альтернативный подход заключается в экспериментальном определении необходимых размеров и расстояний в резонаторе с измерением параметров передачи мощности. Расстояние между магнетроном и нагрузкой регулируется так, чтобы реальная составляющая импеданса нагрузки в плоскости подключения магнетрона совпадала с выходным сопротивлением магнетрона. Расстоянием от ближайшей стенки резонатора до магнетрона можно затем скорректировать любые реактивные компоненты нагрузки. Оптимальное расстояние между магнетроном и нагрузкой оказалось очень близким к кратной величине  $\lambda_{рез}$ , а расстояние между магнетроном и задней стенкой около  $0,1 \lambda_{рез}$ . Вопросы об изменениях проводимости плазмы при работе на различных уровнях мощности и типах образцов так же были изучены. Измерение коэффициентов стоячей волны показало, что импеданс плазмы меняется незначительно.

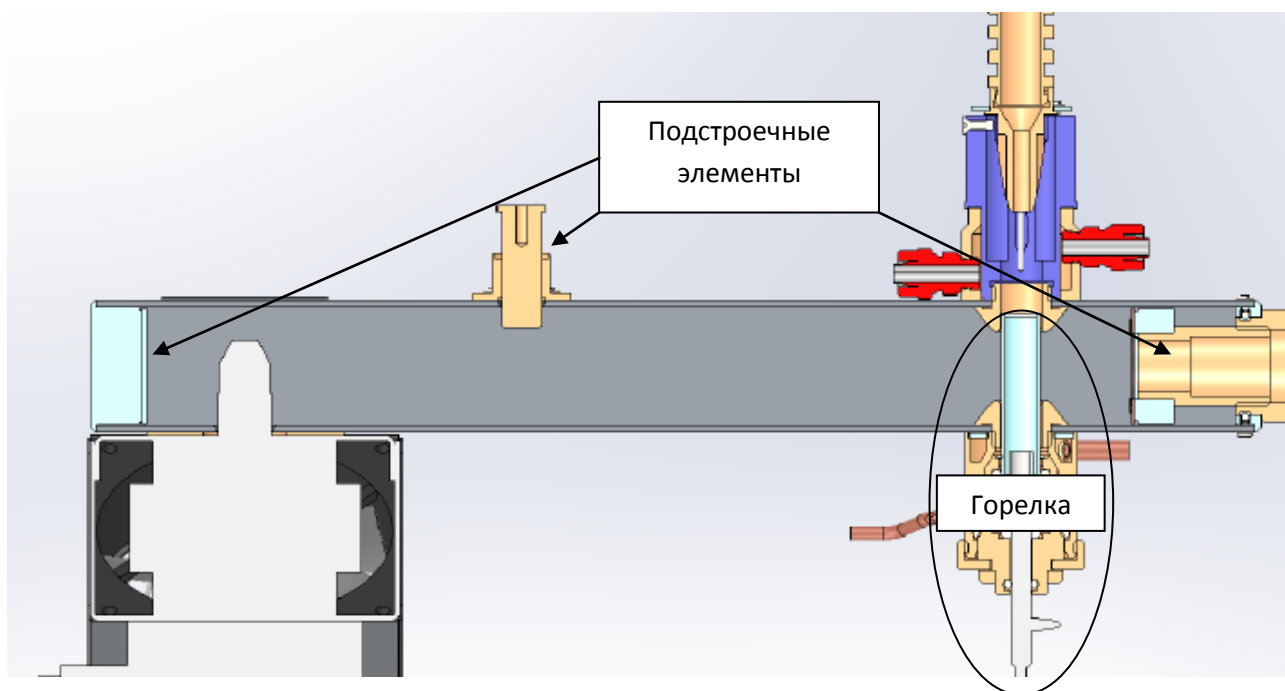


Рис. 4. Схема микроволнового плазматрона на волне  $TE_{10n}$

Компенсация изменения частоты и волнового сопротивления плазмы осуществляется путём подстройки одной из стенок волновода и положением ёмкостного штыря (рис. 4) один раз при первоначальной настройке.

### Конструкция горелки. Ввод пробы

Наибольшее влияние на аналитические характеристики микроволновой плазмы оказывает конструкция и качество изготовления горелки. Форма горелки влияет на эффективность переноса энергии к плазме, на его стабильность, на степень концентрирования анализита в узком центральном канале, на эффективность нагрева анализита и на пространственное распределение излучения анализита и фона плазмообразующего газа.

Первооткрывателями в разработке горелок для плазменных источников стали Бабат и Рид. Рид вводил в горелку газ тангенсально, что создавало в её центре область пониженного

давления и обеспечивало стабилизацию разряда. В настоящее время широкое распространение для ИСП получила горелка Фассела-Скота, состоящая из трёх кварцевых трубок с тремя различными газовыми потоками: охлаждающим, плазмообразующим и транспортирующим. В разработке микроволновых плазмотронов используют, как правило, такую же конструкцию горелки с уменьшением диаметров трубок и вариацией зазоров между ними. Такие горелки дороги и сложны в изготовлении, к тому же, как правило, их сложно очищать от отложений солей после проведения анализов. Для получения удовлетворительных параметров плазмы так же необходимы большие расходы газа  $\approx 20$  л/мин.

В классической горелке проба вводится через центральный канал – инжектор. Было предложено использование непосредственного ввода аэрозоля с концентрического распылителя в плазму для увеличения в ней количества капель аэрозоля. Однако при таком способе введения пробы к распылителю выдвигаются высокие требования по распределению размеров аэрозоля и углу «разлёта» струи. Теоретическое рассмотрение условий для поддержания разряда показало [12], что линейная скорость газа, проходящего через горелку, должна быть равной или выше определенной критической скорости  $V_c$ . Величина внешнего потока  $F_p$  связана с площадью кольцевого зазора  $S_p$  и линейной скоростью  $V_p$ :

$$F_p = S_p \times V_p.$$

Этот поток попадает в плазмод, где расширяется в  $T/293$  раза ( $T$  – температура плазмы) и скорость в верхней части горелки  $V_t$  становится равной:

$$V_t = F_p \times \frac{T}{293 \times S_t}.$$

При нормальной работе  $V_t$  и  $V_p$  превышают критическую скорость  $V_c$ , при которой наступает срыв плазмы. Результаты расчётов по приведенным выше формулам показывают, что предельная величина зазора между внешней трубкой 12 мм и внутренней не должна превышать 0,08 мм, что в практических условиях производства мало осуществимо. Для выхода из сложившейся ситуации придётся либо увеличивать расход газа в зазоре, либо уменьшать диаметр трубки. Ограничение диаметра трубки принципиально связано с размером плазмы и её скин-слоем: радиус трубки не может быть меньше толщины скин-слоя.

Высокие скорости течения газа при малом расходе могут обеспечить сопла Лавалья, создающие вихревой поток газа для стабилизации плазмоида и защиты кварцевой трубки. Такая конструкция горелки позволяет работать с низкими расходами плазмообразующего и охлаждающего газа до 5-6 л/мин. Время нахождения молекул или атомов газа в зоне разогрева плазмы определяются площадью сечения сопел, давлением газа и тангенсом угла наклона сопел.

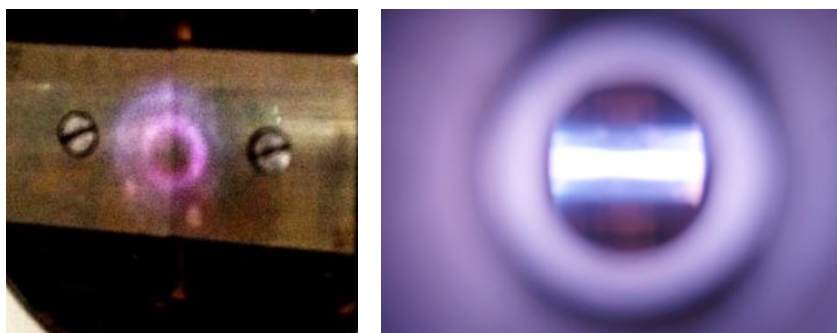


Рис. 5. Фотография аргоновой плазмы, снятая на фотокамеру Sony NEX-F3 с применением затемняющего стекла и ее проекция на входную щель спектрометра

Согласование потока защитного, плазмообразующего газа с газом распылителя, мощностью, вкладываемой в разряд, и с положением зоны наблюдения являются важной задачей. При малой скорости поток аэрозоля распылителя не может пробить канал в «вязком» плазменном сгустке и аэрозоль вынужден обтекать его по внешней стороне. При

слишком большой скорости газа сокращается время пребывания аналита в высокотемпературной зоне плазмы.

При прямом распылении аэрозоля в плазму контроль расхода пробы обеспечивался с помощью прецизионного шприцевого автодозатора, оснащённого шаговым двигателем – «Дозатор ДШ-1». Помимо прямого распыления в экспериментах использовалась классическая схема ввода пробы, состоящая из 4-х канального перильстатического насоса Minipuls 2 компании Gilson и туманной камеры Tracey Spray Chamber with Helix компании Agilent с одним и тем же распылителем Conical U-Series Nebulizer 0,8 л/мин.

### Поджиг плазмы

Для поджига плазмы при атмосферном давлении в электрическом, магнитном или комбинированном варианте передачи энергии необходимо обеспечить первоначальную проводимость газа. Для этих целей часто используют высоковольтную искру, которая возникает с помощью высоковольтной катушки Тесла [5-11, 13].

Другой способ поджига плазмы заключается во введении на короткое время в СВЧ поле проводящих электрический ток тел (металлический стержень). При этом наблюдается электрический пробой газа на острие стержня на уровне мощности от 200 Вт в атмосфере, как аргона, так и воздуха. Питание магнетрона осуществлялось с помощью модернизированного генератора «Везувий-3» [14] – «Везувий-М». Генератор развивает мощность до 2 кВт при выходном напряжении 4,5 кВ. Изменение мощности магнетрона осуществляется путём изменения анодного тока и контролируется с помощью микрокомпьютера.



Рис. 6. Фотография спектрометра с микроволновой плазмой с внешним источником питания «Везувий-М»

В зависимости от мощности излучаемой магнетроном и от скоростей газовых потоков можно получить тороидальную форму плазмы (рис. 5). С увеличением мощности наблюдается увеличение диаметра кольца с незначительным изменением его толщины. При уровнях мощности > 800 Вт плазма начинает разваливаться на шнуры, что указывает на её перегрев. Оптимальный уровень мощности по измеренным КСВ составил 600-700 Вт. При этом наблюдается высокий коэффициент передачи энергии в плазму – 90 % и сохраняется тороидальная форма плазмы.

При введении пробы плазма уменьшает свой диаметр и центральный более холодный канал тороида становится не различимым. Сканирование излучения от плазмы

спектрометром показало высокую интенсивность спектральных линий аргона и молекулярной полосы ОН в области 320 – 350 нм в центральной области плазмы. На периферии плазмоида интенсивность молекулярного фона несколько увеличивается, а интенсивность линий аргона снижается. Этот факт говорит о разрушении тороидальной формы плазмы и трансформации его в шнур с колоколообразным профилем распределения температуры, причем профиль смещён в сторону магнетрона. Подстройка согласования волновых сопротивлений несколько смещает профиль температуры к центру плазмоида, но получение абсолютно симметричного распределения не удается.

### Параметры спектрометра с микроволновой плазмой

Для полной реализации аналитических характеристик, которые может обеспечить микроволновая плазма, необходимо использовать адекватную спектральную аппаратуру. В экспериментах использовался полихроматор «Экспресс» [15]. Спектрометр собран по оптической схеме Пашена-Рунге с вогнутой не классической дифракционной решёткой. В спектрометре установлена фотоэлектронная система регистрации спектров на основе кремниевых линеек фотодиодов (МАЭС) [16]. В табл. 1 показаны основные характеристики разрабатываемого спектрометра с микроволновой плазмой.

Табл. 1. Параметры макета спектрометра с микроволновой плазмой

Магнетрон	Samsung OM75S
Рабочая мощность, Вт	600
Диапазон изменения мощности, Вт	200 – 1200
Частота, МГц	2455 ± 5
Плазмообразующий газ	Ar, He, N <sub>2</sub> , Air
Расход газа, л/мин (Ar)	
– плазмообразующий	~ 5
Распылитель	Conical U-Series Nebulizer
– расход, л/мин	0,8-1,1
Полихроматор	«Экспресс» схема Пашена-Рунге
Дифракционная решетка, шт/мм	1800
Фокусное расстояние, мм	1000
Спектральный диапазон, нм	190 – 350; 390 – 550
Спектральное разрешение, нм	0,016
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,55
Тип детектора	Линейка фотодиодов
Размер фотодиода, мкм	12,5 × 1000
Количество фотодиодов, шт	20 линеек × 2580
Динамический диапазон (при однократной регистрации спектра)	10 <sup>4</sup>
Термостатирование, °С	+ 17

Спектральный прибор позволяет получить одновременно весь спектр, излучаемый плазмой за одно измерение, которое длится обычно 5 – 10 с. Информация с фотодиодов поступает в компьютер и обрабатывается в программе «Атом 3.3».



## Выбор плазмообразующего газа. Спектральный фон

Различия в аналитических характеристиках между индуктивно-связанной и микроволновой плазмой обуславливается не только глубиной скин-слоя и профилями температуры, но и различием фона излучения плазмы. Фон индуктивно-связанной плазмы состоит из суммы непрерывного излучения (континуум) и структурированного спектрального фона, линии которого находится в видимой области выше 400 нм. Это делает плазму визуально очень яркой даже без потока пробы. Большинство элементов имеют свои наиболее чувствительные линии в области короче 400 нм, где плазма имеет низкий уровень фона, что улучшает соотношение сигнал/фон.

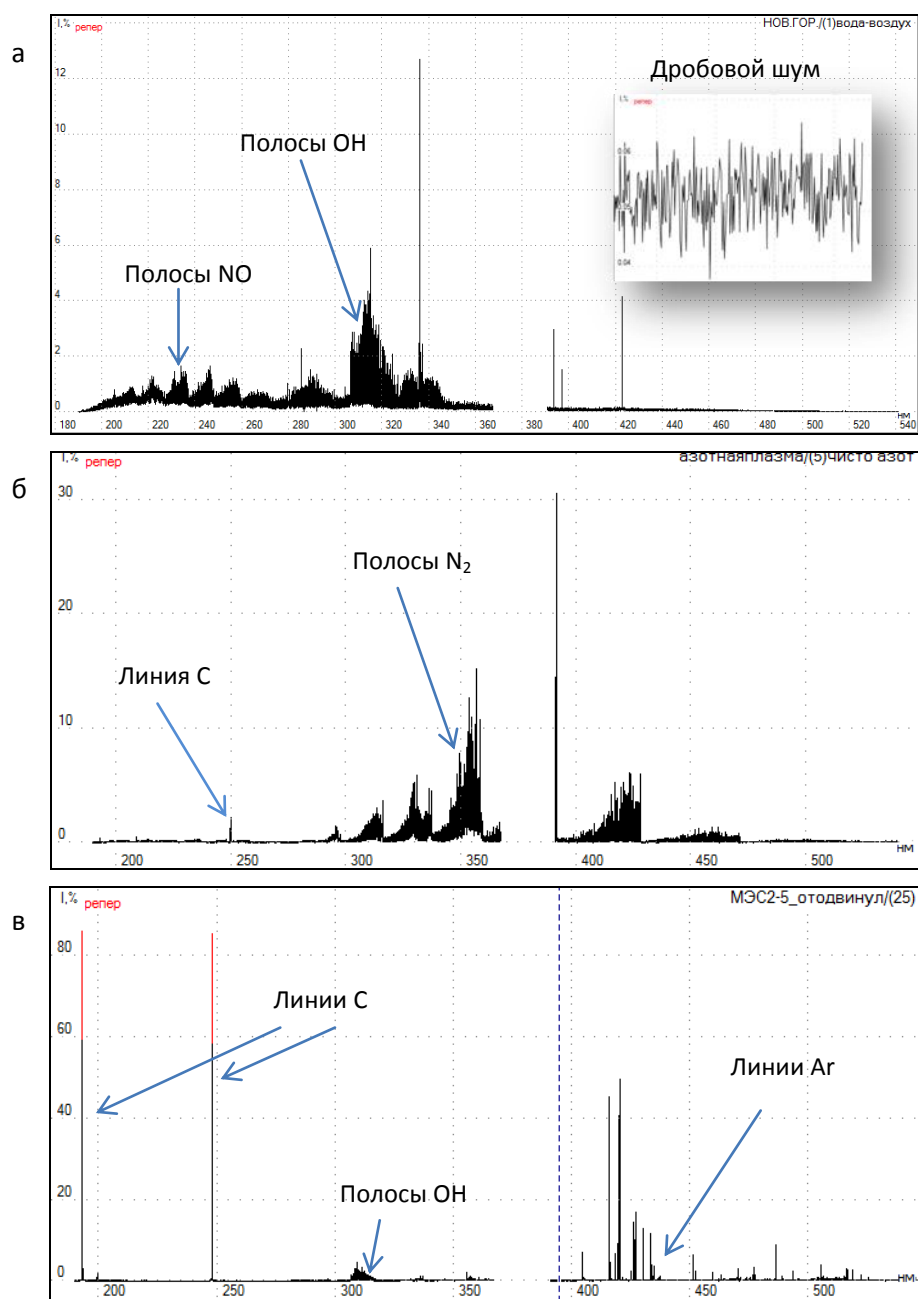


Рис. 7. Спектральное распределение излучения плазмообразующего газа микроволновой плазмы: а – воздушная плазма, б – азотная плазма, в – аргоновая плазма

В микроволновой молекулярной плазме (N<sub>2</sub>, воздух) большая часть излучения фона расположена в ультрафиолетовой области спектра и представляет собой высоко структурированные эмиссионные линии NO и N<sub>2</sub> различной интенсивности в зависимости от плазмообразующего газа (рис. 7). Яркость микроволновой плазмы заметно уступает яркости

ICP и плазма имеет бледно-розовый цвет, при использовании азота или бледно-зеленый цвет, при использовании воздуха. Эти структурированные молекулярные полосы увеличивают уровни фонового шума, тем самым ухудшая пределы обнаружения. Особенно хорошо видно это в случае анализа цинка, который имеет относительно плохой предел обнаружения во всех источниках плазмы, использующих в качестве плазмообразующего газа азот или воздух [17]. Главной причиной этого является наложение спектральных линий полосы излучения NO на длине волны аналитической линии Zn 213,857 нм. Фон от излучения оксида азота может быть уменьшен при использовании метода десольватации (для устранения источника кислорода) образца перед введением его в горелку.

Спектральный фон атомарного газа Ar содержит низкоинтенсивную молекулярную полосу OH, вероятно образующуюся в холодном конце плазмоида, и высокоинтенсивных атомных линий аргона и углерода. Такой фон максимально приближен к фону ICP и отличается только несколько большей интенсивностью молекулярной полосы OH, что объясняется меньшей температурой источника. Однако, при использовании атомарного газа, как упоминалось выше, наблюдается распад плазмы на отдельные нити, которые очень быстро разрушают горелку. Сложность формирования плазменного столба путём согласования газовых потоков и мощности являются основными проблемами использования аргона в микроволновых плазмотронах.

Измерение уровня фонового шума в аргоновой плазме как функция времени интегрирования сигнала показало, что шум обратно пропорционален квадратному корню от времени измерения. Это говорит о том, что основным источником шума является дробовой шум. Уменьшение времени базовой экспозиции и увеличение времени измерения сигнала повышает соотношение сигнал/шум.

#### Аналитические характеристики спектрометра с микроволновой плазмой

Непосредственное распыление аэрозоля в плазму требует определения СКО спектрального фона и аналитического сигнала. Для оценки уровня дрейфа аналитического сигнала, вносимого работой распылителя, было проведено сравнение прямого распыления пустого раствора – blank + 3% HNO<sub>3</sub> с классической схемой ввода пробы, и с использованием однопроходной туманной камеры Tracey Spray Chamber with Helix компании Agilent с одним и тем же распылителем Conical U-Series Nebulizer 0.8 л/мин.

Эксперимент показал, что прямой ввод аэрозоля с распылителя в плазму не гасит её в довольно широком диапазоне мощностей (от 200 Вт). Вместе с тем, большое количество пробы в плазме создает дополнительную матричную нагрузку, что приводит к изменениям размера плазмоида и его цвета.

ОСКО аналитического сигнала при прямом распылении аэрозоля в аргоновую плазму в зависимости от участка спектра меняется в пределах 3 – 30 % при 5 секундном времени стабилизации плазмы. Использование туманной камеры снижает ОСКО до 0,5 – 2,8 %, при этом снижаются и интенсивности аналитических сигналов, так как уменьшается количество капель аэрозоля в плазме. Повышение давления на распылителе несколько повышает уровень сигнала, но, тем не менее, не достаточно для достижения значений получаемых при прямом введении образцов. Прямой ввод пробы в плазму позволяет снизить минимальный объем образца до 0,1 мл при времени анализа 10 с.

Временная стабильность спектральных линий фона аргоновой плазмы измеренная за 120 с при прямом распылении чистого раствора с добавлением азотной кислоты показана на рис. 8.

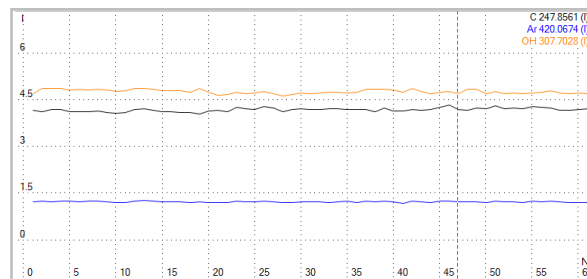


Рис. 8. Флуктуация спектрального фона аргоновой плазмы при прямом распылении аэрозоля за время 120 с



Для оценки пределов обнаружения разрабатываемого спектрометра с микроволновой плазмой были построены градуировочные графики по многоэлементным стандартным растворам ГСО MIX 29 и МЭС (1, 2, 3, 4) с добавлением 3-х % HNO<sub>3</sub>.

Расстворы готовились методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см до следующих концентраций 100,0; 10,0; 2,0; 0,5; 0,4; 0,05 и 0,005 мг/л. Аналитические линии выбирались, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех. Градуировочные графики некоторых элементов представлены на рис. 9. По полученным градуировочным графикам определялся состав чистой воды согласно ПНД Ф 14.1:2:4.143-98, о чем сообщалось ранее [18, 19].

ПО определялись по критерию 3σ, рекомендованной агентством США по охране окружающей среды в качестве метрологической оценки метода [20]. В табл. 2 приведены полученные ПО, а так же ПО Agilent 4100 MP и Okamoto Cavity Hitachi.

$$DL_{\text{exp}} = \frac{0,03 \times RSD_b \times C_{\text{exp}}}{I_n / I_b}$$

RSD<sub>b</sub> – среднеквадратичное отклонение шума холостой пробы на заданной длине волны, C<sub>exp</sub> – концентрация аналита в пробе, I<sub>n</sub>/I<sub>b</sub> – отношение сигнал/шум на заданной длине волны.

Из табл. 2 видно, что полученные

пределы обнаружения выше, чем у спектрометра Agilent и примерно соответствуют результатам спектрометра Okamoto Cavity. Сравнение полученных ПО с ICP плазмой [21], оснащенной такой же системой регистрации спектров МАЭС, но различными спектрометрами, показало, что ПО можно несколько понизить, применив более чувствительную систему регистрации спектров. Более существенный прирост пределов обнаружения даст комбинирование тороидального плазмоида, центр которого не содержит спектральных линий плазмообразующего газа с высокочувствительным детектором. По

пределам обнаружения новая модель спектрометра iCAP 6500 оказались лучше старой iCAP 9000, что указывает на лучшие характеристики спектрометра и детектора, так как плазменный блок остался без изменений.

Совместно с сотрудниками лаборатории ИНХ СОРАН были получены спектры одного и того же раствора МЭС-2 в концентрациях 0,5 мг/л. На рис. 10 приведены примеры аналитических линий и фона элементов Cd и Cr. Условия регистрации спектров на спектрометре Agilent 4100 MP выбирались согласно рекомендациям в программе MP Expert. Время интегрирования сигнала для каждой длины волны составляло 10 с.

Спектры разрабатываемого источника регистрировались при следующих параметрах: уровень мощности 700 Вт с суммарным расходом аргона 5,5 л/мин, расход пробы составил 0,15 мл/мин, базовая экспозиция – 250 мс, время измерения 10 с.

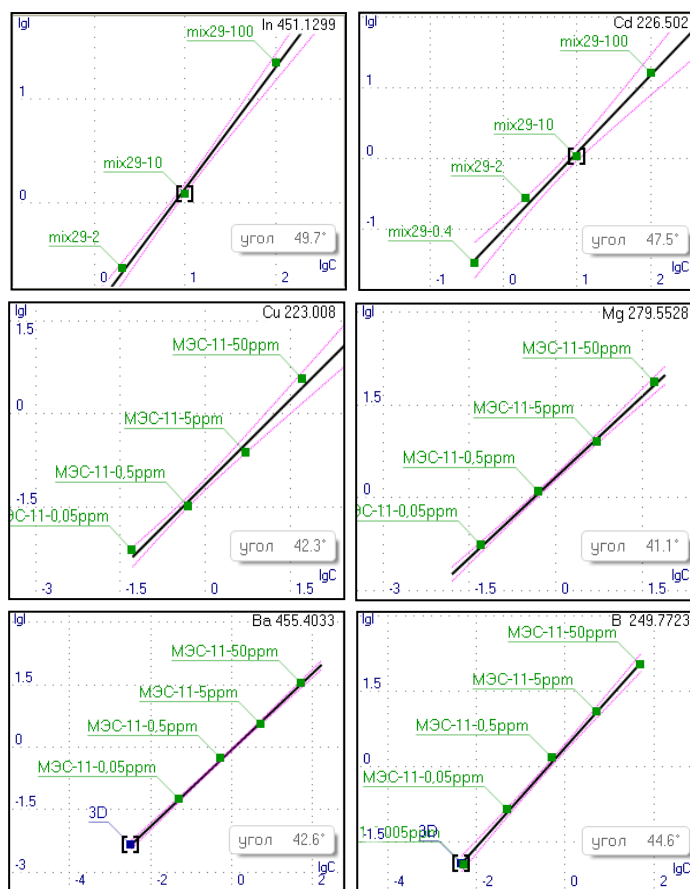


Рис. 9. Градуировочные графики In, Cd, B, Ba, Mg, Cu

При сравнении спектров (рис. 10) по показателю  $I_{analit}=I_{lin}-I_{fon}$  видно, что для линии Cd 228,8 нм  $I_{analit} = 12$  (нормировано на 100 %), а для линии Cr 425,42 нм – 4. Для спектрометра Agilent 4100 MP Cd 228,8 нм – 11 (нормировано на 100 %), а для линии Cr 425,42 нм – 9. Показатели говорят о сравнимом диапазоне определения минимальной концентрации химических элементов при существенной разнице пределов обнаружения.

Табл. 2. Пределы обнаружения спектрометров с микроволновой плазмой и ICP. Значения даны в мкг/л

Элемент	<b>ВМК Плазма</b>	Okamoto Cavity [10]	Agilent 4100 MP [5]	iCAP 9000 + МАЭС* [21]	iCAP 6500 [22]
Ca(II)	<b>4</b>	20	0,05	-	
Cd(II)	<b>9,6</b>	70	1,40	-	0,023
Al(I)	<b>53,3</b>	30	1,30	50	0,042
B(I)	<b>11,0</b>	-	0,60	20	0,430
Ba(II)	<b>8,9</b>	-	0,20	1	< 0,01
Be(I)	<b>5,9</b>	-	0,10	5	< 0,01
Co(II)	<b>87,2</b>	20,0	15,10	50	> 0,1 и ≤ 1
Cr(I)	<b>21,0</b>	20,0	0,40	20	0,079
Cu(I)	<b>14,0</b>	2,0	0,60	5	0,14
Fe(II)	<b>36,7</b>	10,0	1,60	1	> 0,1 и ≤ 1
Mg(II)	<b>8,6</b>	0,6	0,12	5	< 0,01
Mn(II)	<b>16,7</b>	7,0	0,25	10	< 0,1
Ni(I)	<b>49,2</b>	10,0	1,30	50	0,11
P(I)	<b>52,6</b>	-	33,00	-	> 0,1 и ≤ 1
Pb(I)	<b>83,3</b>	30,0	2,10	100	0,43
V(I)	<b>78,3</b>	-	-	30	> 0,1 и ≤ 1
Zn(I)	<b>4,4</b>	500,0	2,80	10	0,041

Примечание: \* - Приведены значения нижней границы определения содержаний [10]

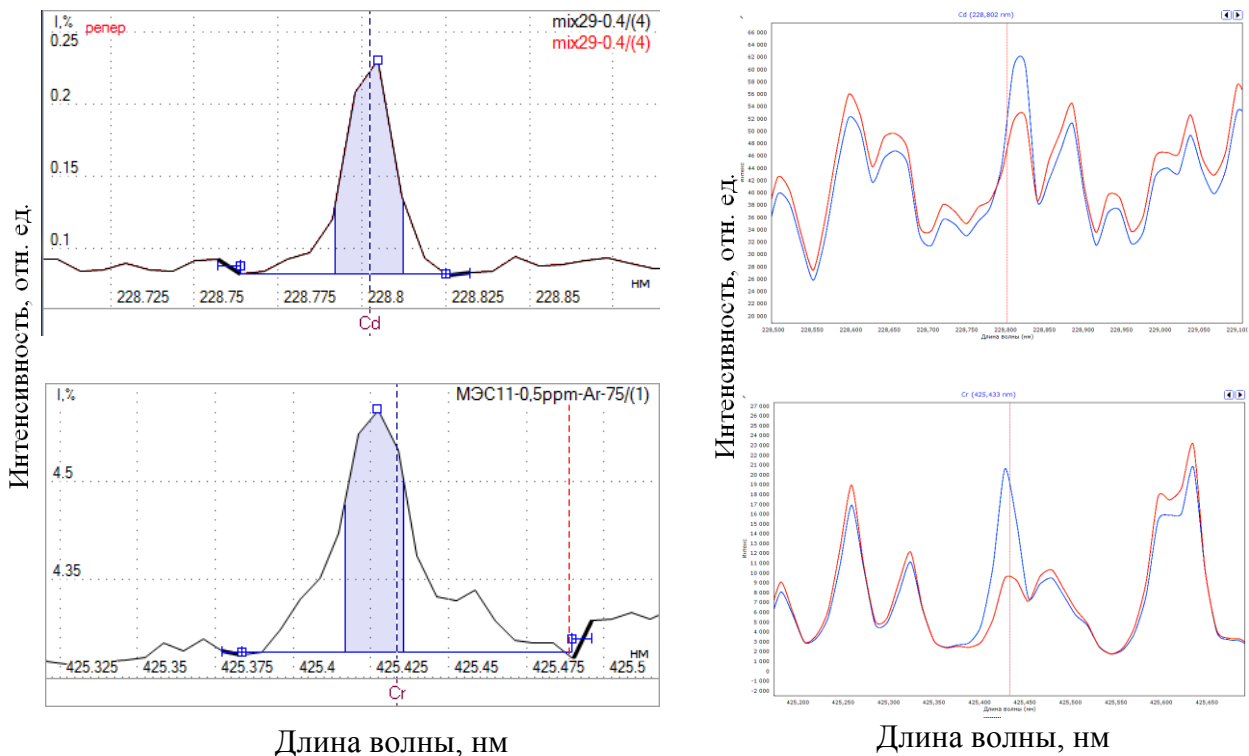


Рис. 10. Фрагменты спектров с аналитическими линиями Cd и Cr в концентрации 0,5 мг/л разрабатываемого спектрометра с микроволновой плазмой – а, в и спектрометра Agilent 4100 MP – б, г (синяя линия – аналитический сигнал, коричневая – фон плазмы).

### Заключение

Создана экспериментальная установка спектрометра с микроволновой плазмой для анализа растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Плазменный источник возбуждения поддерживается атомарным газом – аргоном (азотом и воздухом). Выбор аргона в качестве плазмообразующего газа обусловлен незначительным молекулярным фоном и повышенной температурой при шнурообразной форме плазмы. Тороидальная форма плазмы, полученная с применением аргона, трансформируется в нить диаметром 2-4 мм при добавлении пробы, увеличиваясь по мере увеличения мощности подводимой к плазме. Профиль излучения такой плазмы не содержит холодной центральной области, а значит спектральный фон, излучаемой плазмой, как атомарный, так и молекулярный внесёт ограничения при выборе аналитической линии и определении концентраций на уровне единиц и долей мкг/л.

Использование молекулярного газа несколько облегчает задачу конструирования горелки и согласования в ней всех газовых потоков, так как плазма не разваливается на тонкие ниточки, а сохраняет свою форму. Однако при шнуровидной форме молекулярной плазмы интенсивность молекулярных полос слишком высока для выделения в спектре аналитических линий в диапазоне 190 – 350 нм при концентрациях менее 10 мг/л.

Предложенные в [5, 10, 16] конструкции плазменных источников с поддержанием плазмы магнитным полем сохраняли тороидальную форму плазмы с введенным аэрозолем, имея при этом незначительный молекулярный фон [11]. Применение высокочувствительных детекторов термостатированных в области отрицательных температур позволило получить более низкие ПО в данных приборах.

При сохранении шнуровидной формы аргоновой плазмы возможно повышение аналитических характеристик источника за счёт увеличения светосилы спектрометра и повышении чувствительности системы регистрации спектров. Для получения сравнимых с аналогами пределов обнаружения с использованием  $N_2$ , необходимо получить тороидальную осесимметричную форму плазмы с разделением спектрального молекулярного фона и

аналитического сигнала. Непосредственное сравнение интенсивностей при заданных концентрациях, полученных на разрабатываемом спектрометре и спектрометре Agilent 4100 MP, показывает близкий уровень значений, тогда как пределы обнаружения, приведенные в рекламной продукции, отличаются значительно.

Как и в случае [5, 17] достигнуть метрологических характеристик сравнимых с современными источниками ИСП пока не удалось. Это объясняется, во-первых меньшей температурой микроволновой плазмы за счёт меньшего скин-слоя, и во-вторых меньшим объемом самой плазмы, от которого зависит влияние матрицы пробы на результат анализа.

Спектрометр с микроволновой плазмой способен решить большое количество аналитических задач, не требующих низких ПО [18, 19], как в варианте аргоновой плазмы < 10 мкг/л, так и воздушной < 10 мг/л.

Преимуществом микроволновой плазмы по сравнению с ИСП является высокая стойкость плазмы к органическим растворам [17, 23], возможность работы с азотом и воздухом в качестве плазмообразующих газов. Сообщалось об успешном определении галогенов Cl, I, F, Br в растворах с концентрацией до 10 мкг/л с помощью микроволновой плазмы поддерживаемой гелием [24].

Предложенный прямой впрыск повышает уровень интенсивности аналитических линий и уменьшает минимальный объем пробы для анализа. При оптимизации условий горения плазмы с прямым вводом аэрозоля можно добиться значений ОСКО аналитических линий периодической системы Д. И. Менделеева на уровне 1,5 – 2,5 %, что сравнимо с ИСП.

#### Литература

1. *W. Yang, H. Zhang, A. Yu, Q. Jin* Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry // *Microchem. J.* 66 (2000), pp. 147–170.
2. *Jin Q., Wang F., Zhu C., Chambers D.M., Hieftje G.M.*, Atomic Emission Detector for Gas Chromatography and Supercritical Fluid Chromatography // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 5, 1990, pp. 487–494.
3. *Q. Jin, C. Zhu, M.W. Borer, G.M. Hieftje*, A microwave plasma torch assembly for atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta*, part B, 46, 1991, pp. 417–430.
4. *W. Schron, A. Liebmann*, Influence of different spray chamber desolvation systems on the performance in ICP-AES // *G.I.T. Laboratory Journal*, 3, 1998, pp. 190–192.
5. *Hammer M.R.*, A Magnetically Excited Microwave Plasma Source for Atomic Emission Spectroscopy with Performance Approaching that of the Inductively Coupled Plasma // *Spectrochimica Acta*, Part B., 63, 2008, pp. 456–464.
6. *Jankowski K., Ramsza A. and Reszke E.* Microwave plasma cavities and applications // Invited Lecture No. IL 12 Winter Conference of Plasma Spectrochemistry, Proceedings, Florida, 2010.
7. *Мейнке Х., Гундлах Ф.В.* Радиотехнический справочник. Том 1. Радиодетали. Цепи с сосредоточенными параметрами. Линии передачи. Волноводы. Резонаторы. Антенны. Распространение радиоволн // Пер. с нем. М. - Л. Госэнергоиздат, 1961, 416 с.
8. *S. Greenfield, I.L.W. Jones, C.T. Berry*, US patent 3,467,471 // (September 16, 1969 re-issued as Re 29,304 July 12, 1977).
9. *Очкин В.Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы // М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 472
10. *Y. Okamoto*, Annular-Shaped Microwave-Induced Nitrogen Plasma at Atmospheric Pressure for Emission Spectrometry of Solutions // *Anal. Sci.*, 1991, 7, pp. 283–288.
11. *S.Zaidi, M. Vahidpour, J. Duimstra, G. Owen, and R. Urdahl*. Characterization of a High-Power Microwave Induced Plasma inside an MP Torch using Emission Spectroscopy // 52nd Aerospace Sciences Meeting, AIAA SciTech, (AIAA 2014-0393).
12. *Чугунов Э. Г.* Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // *Итоги науки и техники. Сер. Аналит. химия.* – М.: ВИНТИ, 1990. Т. 2. — 255 с.
13. *Satzger R.D.*, Microwave-Induced Plasma Source Mass Spectrometry for Elemental Analysis // *Jour. Of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, Vol. 24, No. 3, 1989, pp. 132–139.
14. *Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О.* Универсальный генератор «Везувий-3» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78, № 1-II. С.62–66.

15. *Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печуркин В.И.* «Экспресс» – новый спектрометр для АЭСА // Труды X Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009, С. 74-75.
16. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелтакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.
17. *Andrew J. Schwartz, Yan Cheung, Jovan Jevtic, Velibor Pikelja, Ashok Menon, Steven J. Raya and Gary M. Hieftje* New Inductively Coupled Plasma for Atomic Spectrometry: The Microwave-Sustained, Inductively Coupled, Atmospheric-Pressure Plasma (MICAP) // J. Anal. At. Spectrom., 2016, 31, pp. 440-449
18. *Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Путьмаков А.Н., Боровиков В.М.* Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Труды XIII Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013, С 51-58.
19. *А.Н. Путьмаков, О.В. Пелипасов, А.Ю. Максимов, В.М. Боровиков, К.Н. Чернов* Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 71, № 1-II. С. 117-121
20. URL: [http://water.usgs.gov/owq/OFR\\_99-193/detection.html](http://water.usgs.gov/owq/OFR_99-193/detection.html) // The method detection limit procedure of the USA environmental protection agency (дата обращения 01.08.2016).
21. *Н.П. Старшинова, Э.М. Седых* Использование многоканального анализатора эмиссионных спектров МЭАС для расширения аналитических возможностей плазменного спектрометра ICAP 9000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 5. С. 61-63
22. URL: <https://static.thermoscientific.com/images/D01567~.pdf> // Pushing the boundaries of ICP performance with the iCAP 6000 Series - 66 Elements with detection limits less than 1µg/L (дата обращения 01.08.2016).
23. *A. Asfaw and D. Beauchemin,* // Spectrochim. Acta, Part B, 2010, 65, 376–384.
24. *T. Okamoto and Y. Okamoto* Helium Microwave-Induced Plasma at Atmospheric Pressure Generated by Okamoto Cavity for Nonmetal Analysis // Electronics and Communications in Japan, Vol. 97, No. 4, 2014.

## ВОЗМОЖНОСТИ МАЛОГАБАРИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

И. А. Зарубин<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

### *Аннотация*

Приведены основные характеристики малогабаритного спектрометра «Колибри-2», а также сообщается о его применении в атомно-эмиссионном анализе для расширения диапазона определяемых концентраций, добавления к определяемым элементам щелочных и щелочноземельных элементов, одновременного определения этих элементов методом пламенной фотометрии, а также в устройстве искрового пробоотбора.

Развитие спектрального анализа связано с расширением круга аналитических задач, решаемых с его помощью. Сюда можно отнести анализ новых объектов, увеличение количества анализируемых элементов, а также расширение диапазона определяемых концентраций. Новые задачи требуют создания новых и развития существующих спектральных приборов, источников возбуждения спектра и алгоритмов обработки результатов анализа. Большинство спектральных приборов, разработанных или модернизированных фирмой «ВМК-Оптоэлектроника», имеют спектральный диапазон 190 – 480 нм, спектральное разрешение 0,01 – 0,04 нм (дисперсия 0,4 – 1 нм) и относительное отверстие, определяющее светосилу прибора, менее 1/15 [1]. Указанные характеристики спектрометров не могут быть изменены, однако они позволяют решать множество задач спектрального анализа. В тех случаях, когда для анализа необходим другой спектральный диапазон или нужно регистрировать излучение низкой интенсивности, но при этом не требуется высокое спектральное разрешение, наиболее подходящим прибором может стать малогабаритный спектрометр «Колибри-2». Целью сообщения является знакомство специалистов с характеристиками и областями применения этого спектрометра.

Спектрометр, построенный по схеме Черни-Тернера, позволяет установить любой рабочий спектральный диапазон в интервале от 190 до 1100 нм [2]. Протяженность диапазона также может быть любая от 70 до 1000 нм, разрешение от 0,1 до 0,9 нм. Основные параметры спектрометра приведены в табл. 1.

Табл. 1. Основные параметры спектрометра «Колибри-2»

Плоская дифракционная решётка	нарезная					голографическая	нарезная	
	1	2	3	4	5	6	7	8
– Номер модификации								
– частота штрихов, штр/мм	300	400	600	600	1200	1440	1500	1800
– направление угла блеска, нм	315	270	300	500	250	240	530	600
– рабочий порядок спектра	первый							
– размер заштрихованной области, мм	15 × 15				12,7 × 12,7		15 × 15	
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 ÷ 1100	190 ÷ 940	200 ÷ 670	390 ÷ 860	190 ÷ 430	190 ÷ 360	440 ÷ 600	470 ÷ 590
Спектральное разрешение, нм	1	0,7	0,4		0,25	0,17	0,2	0,1
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	30,9	24	14,4		7,8	7,2	5,3	4,3
Уровень рассеянного света, %	0,05							
Фокусное расстояние, мм	100							
Относительное отверстие	1:6				1:8		1:6	
Динамический диапазон	10 <sup>4</sup>							

Рабочий спектральный диапазон и разрешение существующих на данный момент спектрометров приведены на рис. 1. На рисунке каждая точка соответствует ширине на полувысоте отдельной спектральной линии лампы с полым катодом ЛСП-6Э, графики получены путём аппроксимации экспериментальных данных полиномом 3 степени. Излучение на входной щели спектрометра фокусируется либо с помощью коллиматора, либо собирается из кварцевого световода фокусатором.

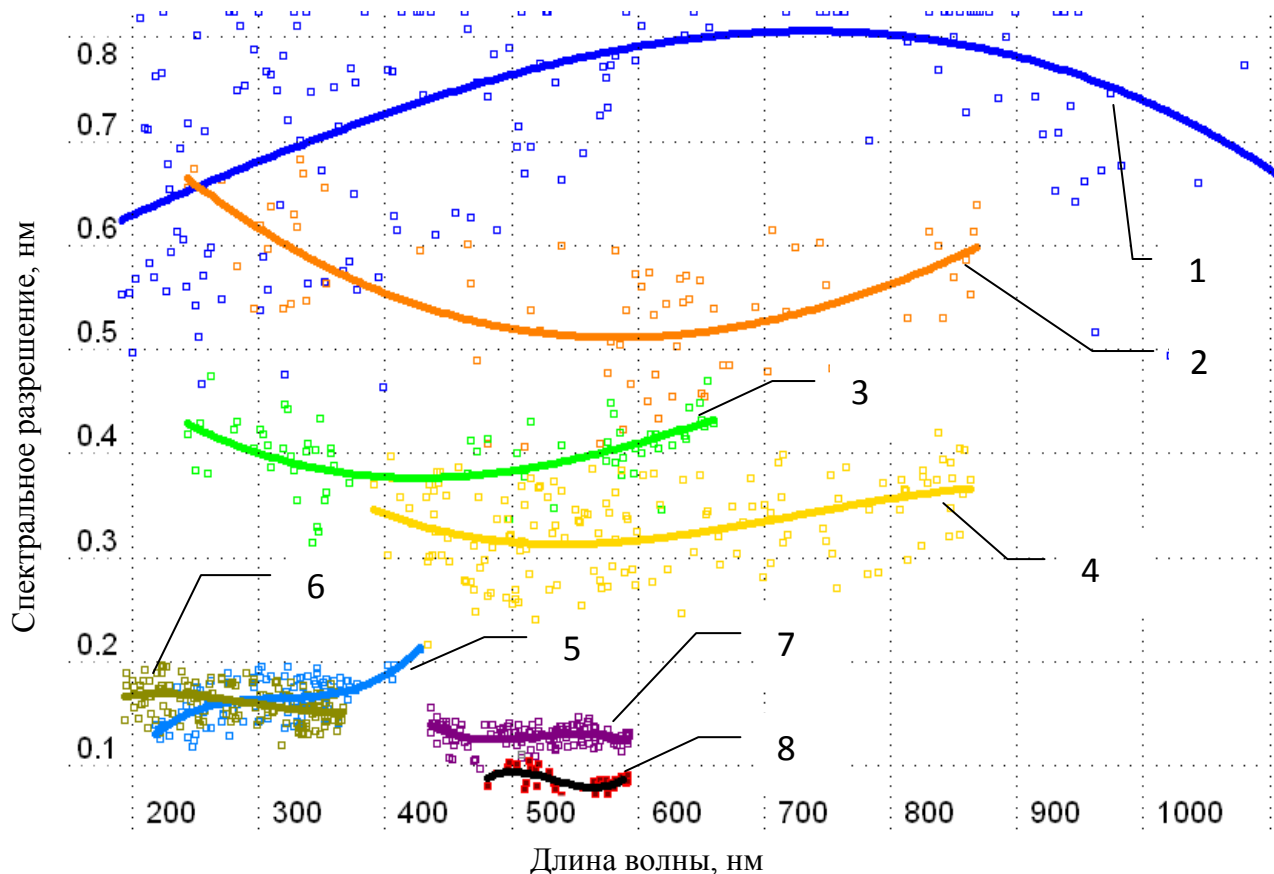


Рис. 1. Спектральное разрешение и спектральный диапазон собранных спектрометров «Колибри-2» (цифрами обозначены модификации в соответствии с табл. 1)

Система освещения входной щели основного спектрометра обычно выделяет в аналитическом промежутке определенную область, излучение которой используется для анализа. Важно чтобы та же область попадала и в дополнительный спектрометр, которым является «Колибри-2». Для этого световод, направляющий излучение в «Колибри-2», устанавливается вблизи входной щели основного спектрометра, таким образом, чтобы в оба спектрометра направлялось одно и то же излучение. Использование спектрометра «Колибри-2» в качестве дополнительного позволяет добавить к определяемым элементам натрий, барий и другие щелочные и щелочноземельные металлы. Например, на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов «Колибри-2» используется совместно со спектрометром Baird-NA12, для регистрации аналитических линий натрия и бария (см. рис. 2 а). Кроме увеличения числа определяемых элементов применение «Колибри-2» позволяет использовать дополнительные аналитические линии, тем самым расширяется диапазон определяемых концентраций. В частности, на Алмалыкском ГМК, где для анализа используется комплекс «Гранд-Поток», с помощью спектрометра «Колибри-2» расширен диапазон определения серебра за счёт регистрации линий разной чувствительности. Аналитическая линия 328 нм регистрируется спектрометром «Гранд», а менее чувствительная линия 546 нм – спектрометром «Колибри-2» (см. рис. 2 б).

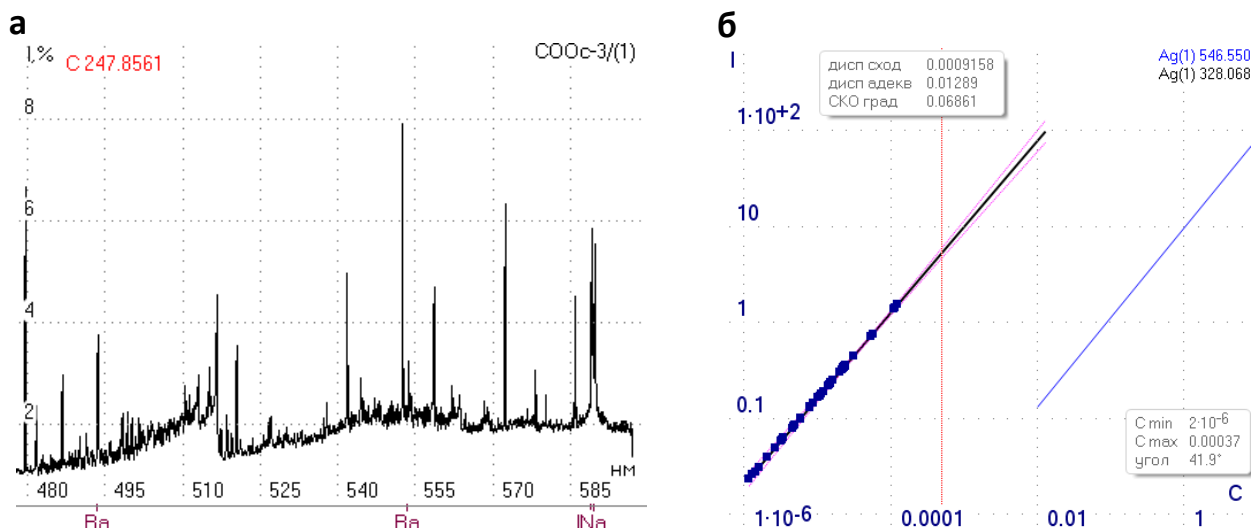


Рис. 2. Расширение диапазона с помощью спектрометра «Колибри-2»: а – расширение спектрального диапазона спектрометра «Baird-NA12»; б – расширение диапазона определяемых концентраций спектрального комплекса «Гранд-Поток»

Ещё одним применением спектрометра является пламенная фотометрия. Для решения задач в этой области с помощью «Колибри-2» может быть модернизирована система регистрации существующих фотометров, либо может быть использован пламенный фотометр «Павлин», включающий спектрометр «Колибри-2». Регистрация излучения спектрометром «Колибри-2» позволяет проводить одновременное (за одну съёмку) определение щелочных (Li, Na, K, Rb) и щелочноземельного (Ca) элементов [3, 4]. На Новосибирском заводе химконцентратов проводят несколько видов анализа и используют для этого как модернизированный с помощью «Колибри-2» пламенный фотометр «С-115», на котором осуществляют контроль содержания лития в технологических растворах, с диапазоном определения концентрации 6 порядков (рис. 3 а), так и спектрометр «Павлин» для одновременного определения содержание Na, K и Ca в литиевых растворах с пределом обнаружения указанных элементов на уровне  $0,001 \text{ мг/дм}^3$  (рис. 3 б).

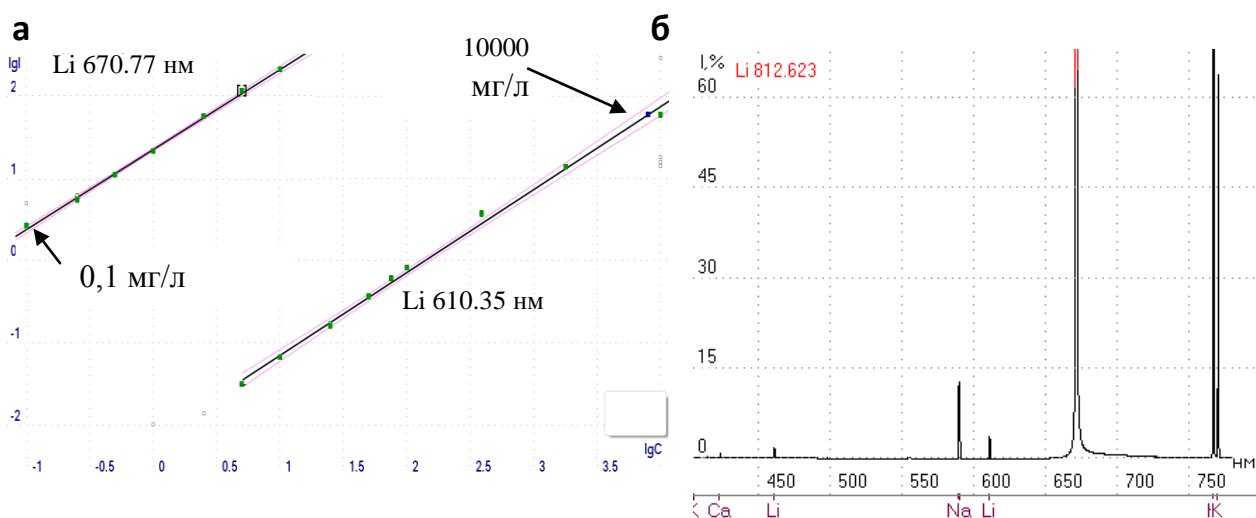


Рис. 3. Применение «Колибри-2» в пламенной фотометрии: а – градуировочные графики лития, охватывающие 6 порядков концентрации; б – одновременно регистрируемые элементы

Компактность прибора и возможность вводить излучение в спектрометр с помощью волоконно-оптического кабеля позволяет использовать его в стенде искрового



пробоотбора [5]. На стенде под действием искрового разряда в аргонной среде проба испаряется и поток аргона направляет аэрозоль из твердых частиц испаренного вещества в индуктивно-связанную плазму, возбуждающую атомно-эмиссионный спектр. Спектрометр «Колибри-2» регистрирует излучение в диапазоне 190 – 1100 нм, возбуждаемое искровым разрядом в аргоне. По данному излучению, контролируют стабильность аналитического сигнала.

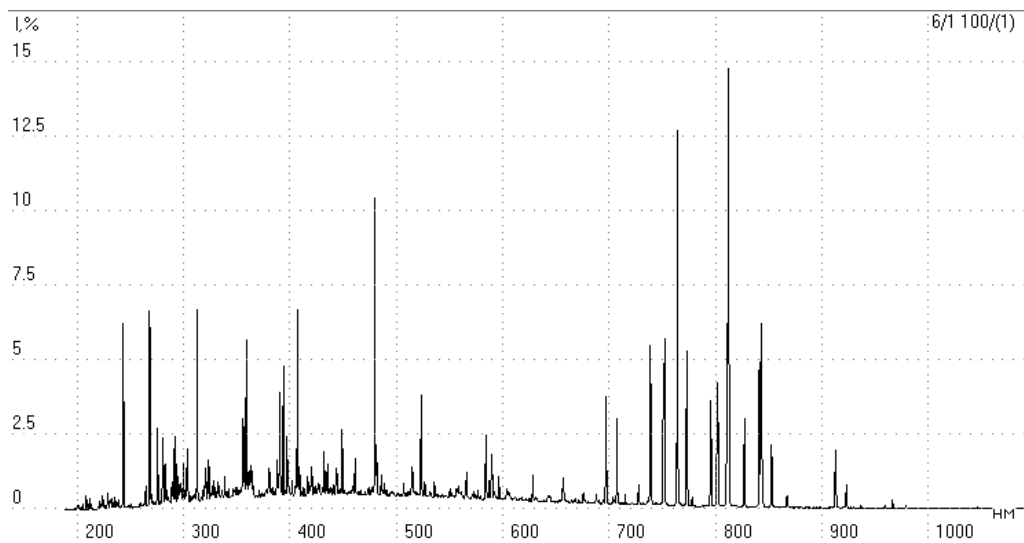


Рис. 4. Атомно-эмиссионный спектр образца золота, зарегистрированный на искровом стенде

Таким образом, спектрометр «Колибри-2», обладая широкими возможностями изменения своих оптических характеристик, в частности, спектрального разрешения от 0,1 до 0,9 нм и спектрального диапазона (в пределах 190 – 1100 нм), позволяет решать ряд новых задач спектрального анализа. С его помощью расширен диапазон определяемых концентраций в пламенной фотометрии до шести порядков с пределом обнаружения от 0,001 мг/дм<sup>3</sup>. У спектрометров, используемых в атомно-эмиссионном анализе, расширен рабочий диапазон длин волн, благодаря этому к определяемым элементам добавлены натрий, калий, барий, а в спектральном комплексе «Гранд-Поток» увеличен диапазон определяемой концентрации серебра за счёт регистрации спектрометром «Колибри-2» линии меньшей чувствительности. Кроме этого, вариант спектрометра с наиболее широким рабочим спектральным диапазоном (190 – 1100 нм) нашел применение в устройствах искрового пробоотбора.

### Литература

1. Лабусов В.А. Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». современное состояние // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 81, № 1-II. С. 12-21.
2. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Селюнин Д.О. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № S. С. 35-39
3. Матвеева А.Г., Ганеева С.И. Применение малогабаритного спектрометра "Колибри-2" для анализа литиевых соединений методом пламенной фотометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 90-94.
4. Шабанова Е.В., Зак А.А., Погудина Г.А., Хмелевская И.М., Меньшиков В.И. Использование спектрометра Колибри-2 для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 81, № 1-II. С. 98-104.
5. Медведев Н.С., Кукарин В.Ф., Сапрыкин А.И. Оптимизация условий электроразрядного отбора проб при анализе сталей и сплавов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Аналитика и контроль. 2011 Т. 15, № 1, С. 38-46.

## ОДНОЛИНЗОВАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ОСВЕЩЕНИЯ ВХОДНОЙ ЩЕЛИ ВАКУУМНОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

Д. Н. Бокк<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, И. А. Зарубин<sup>1,2,3</sup>, В. Г. Гаранин<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет

<sup>4</sup> Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

E-mail: bokk@vmk.iae.nsk.su

### **Аннотация**

В статье рассмотрены преимущества применения однолинзовой осветительной системы в вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт» над трёхлинзовой. Показано, что для выбора аналитического промежутка можно использовать диафрагму, расположенную в аргоновом штативе. Экспериментальным путём определен рабочий диапазон давления остаточных газов в вакуумном корпусе прибора. Сообщается о возможности расширения рабочего спектрального диапазона спектрометра «Гранд-Эксперт» в область вакуумного ультрафиолета до 130 нм.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ, анализ сталей и сплавов, анализатор МАЭС, спектрометр «Гранд-Эксперт».

### **Введение**

Оперативное определение состава металлов и сплавов в ходе их производства, а также входного и выходного контроля продукции является важным элементом системы контроля качества предприятия. Часто решение о соответствии сплава производственным требованиям должно быть принято в течение 3-5 минут, а задержки ведут к финансовым потерям.

Вакуумный спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет выполнять элементный анализ сплавов на основе железа (сталей и чугунов), алюминия и меди (бронзы и латуни) [1]; специальных сплавов на основе титана, алюминия и магния [2]; и сплавов на основе других металлов. Регистрация излучения в спектрометрах «Гранд-Эксперт» осуществляется многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС, выполненными на основе гибридных сборок линеек фотодиодов. Основу спектрометра составляют два полихроматора, построенные по схеме Пашена-Рунге: вакуумированный полихроматор высокого разрешения (0,4 нм/мм) с рабочим диапазоном длин волн 169-350 нм и воздушный полихроматор среднего разрешения (1,1 нм/мм) с диапазоном 350-700 нм [3]. Возбуждение атомно-эмиссионных спектров металлических проб проводится с помощью генератора «Шаровая Молния-250» в атмосфере аргона высокой чистоты в искровом штативе, установленном на входе вакуумного полихроматора.

Ранее для ввода излучения в вакуумный полихроматор применялась трёхлинзовая оптическая система без антивильетирующей линзы. Такая система обладала рядом недостатков. Во-первых, в силу хроматических аберраций эффективность ввода излучения в спектрометр существенно зависела от длины волны этого излучения. Так, в центре диапазона (270 нм) эффективность системы была максимальной, а по краям (169 и 350 нм) – минимальной. Причем не только уменьшались интенсивности спектральных линий на краях диапазона, но и увеличивался разброс интенсивностей линии от разряда к разряду, обусловленный смещением искрового разряда в плоскости, перпендикулярной оптической оси прибора. Во-вторых, светосила в коротковолновой области спектра была снижена из-за поглощения на трёх элементах системы: на защитном стекле, установленном в искровом штативе, на коллимирующем конденсоре и на фокусирующем конденсоре (элементы были

выполнены из кварцевого оптического стекла марки КУ-1). Наконец, за счёт полимеризации остаточных молекул органических веществ на поверхности линз в вакуумном корпусе под действием ультрафиолетового излучения образуется плёнка, которая поглощает коротковолновое излучение, из-за чего необходимо периодически чистить эти линзы. Благодаря применению в спектрометре «Гранд-Эксперт» безмасляного спирального насоса и другим конструктивным решениям, период между чистками линзы составляет 3 месяца интенсивной эксплуатации прибора на производстве (около 4000 измерений). Однако сама процедура очистки с трёхлинзовой системой была сложной и трудоёмкой, так как требовала вскрытия вакуумного корпуса спектрометра. На эту процедуру уходило пол дня работы квалифицированного специалиста. Из-за этих проблем было решено заменить осветительную систему спектрометра на однолинзовую.

Настоящая работа посвящена выбору и применению однолинзовой осветительной системы для освещения входной щели вакуумного полихроматора спектрометра «Гранд-Эксперт», с целью повышения светосилы в коротковолновой области спектра, снижения влияния хроматических aberrаций и пространственного перемещения источника излучения, упрощения технического обслуживания прибора.

### **Однолинзовая оптическая система для ввода излучения в вакуумный полихроматор**

Обычно в литературе, например, в [4], приводится два основных вида однолинзовой системы: с фокусировкой на входной щели и с фокусировкой перед входной щелью. Однако оба эти варианта не обеспечивают достаточной светосилы прибора. В случае фокусировки на входной щели излучение от разрядов, которые локализованы на оптической оси прибора передается с максимальной эффективностью, но излучение разрядов, отклонившихся от оптической оси, практически не попадает в спектрометр. За счёт этого снижаются интенсивности спектральных линий в интегральном спектре, и увеличивается разброс интенсивностей линии в спектрах отдельных искр. Хроматическая aberrация также негативно влияет на свойства системы. Второй вариант, с фокусировкой перед входной щелью, сглаживает различие в интенсивности линий при разных положениях искрового разряда, но тоже не обеспечивает достаточной светосилы прибора. Эффективность передачи излучения источника через входную щель оказывается сниженной из-за увеличения размера светового пятна в плоскости щели и распространения излучения под большими, чем в приведенных выше случаях, углами к оптической оси.

С помощью моделирования в программе «Zemax» была рассчитана однолинзовая система с фокусировкой в промежутке между дифракционной решёткой и входной щелью спектрометра. Такой конденсор обладает наилучшими характеристиками по сравнению с другими перечисленными системами. Благодаря увеличенному фокусному расстоянию конденсора и тому факту, что излучение в окрестности входной щели распространяется практически параллельно оптической оси прибора, значительно снижается влияние хроматической aberrации и смещения искрового разряда вдоль поверхности пробы на интенсивности регистрируемых спектральных линий. Конденсор был рассчитан и изготовлен из фторида магния, который пропускает излучение в диапазоне вакуумного ультрафиолета лучше других материалов. В результате, по сравнению с трёхлинзовой осветительной системой, интенсивности спектральных линий в длинноволновой области остались на прежнем уровне, а интенсивности спектральных линий в области вакуумного ультрафиолета возросли примерно в три раза.

Применение в системе освещения входной щели одной линзы позволило использовать её в качестве входного окна вакуумного спектрометра, которое разделяет аргон искрового штатива и вакуум спектрометра, а также стало возможным создание специального устройства оперативной чистки линзы для решения проблемы трудоёмкости её очистки. Такое устройство было создано. Оно позволяет извлечь линзу без разъюстировки системы освещения входной щели, не вскрывая вакуумный корпус и сохраняя рабочий уровень

давления внутри него. Благодаря этому процедура очистки линзы значительно упростилась: она занимает несколько минут и может быть выполнена лаборантом.

### **Выбор аналитического промежутка с однолинзовой осветительной системой**

Чаще всего в качестве аналитических спектральных линий для измерения концентраций элементов используются дуговые (атомарные) линии. В то же время, искровые (ионные) линии накладываются на аналитические дуговые линии, что негативно сказывается на пределах обнаружения и погрешностях определения концентраций. Особенно это заметно при определении малых концентраций примесных элементов.

Излучение в искровом источнике распределено в соответствии с рис. 1. Разогретая поверхность пробы даёт тепловое излучение с непрерывным спектром. Излучение искровых линий формируется в наиболее горячей области плазменного канала, ближе к поверхности пробы. При этом излучение дуговых линий распределено вдоль всего искрового промежутка. Поэтому, при использовании трёхлинзовой осветительной системы, излучение от части источника, расположенной рядом с пробой, обрезается диафрагмой, расположенной в плоскости второго конденсора [5], где формируется промежуточное изображение источника. В результате этого отношение интенсивностей дуговых линий к интенсивностям искровых линий существенно возрастает. Для того чтобы снизить интенсивность искровых линий с однолинзовой осветительной системой, было решено установить диафрагму в искровом штативе, согласно рис. 1, в непосредственной близости от источника излучения.

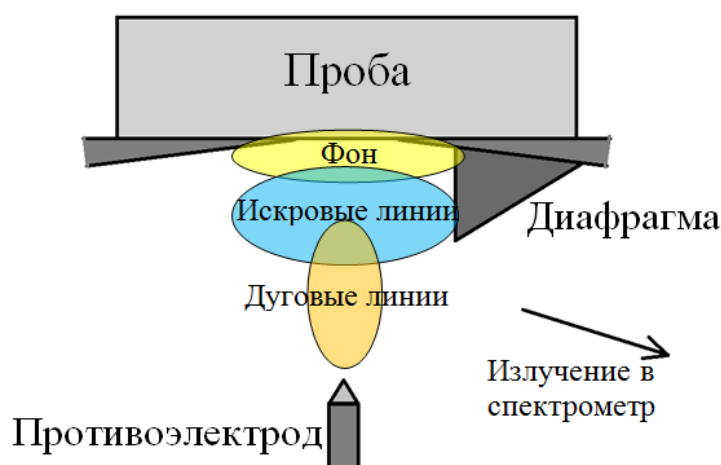


Рис. 1. Распределение излучения в искровом разряде

Было выдвинуто предположение, что для разных металлов и разных режимов работы искрового генератора распределение излучения ионных и атомарных линий в источнике может отличаться. Это значит, что оптимальная высота диафрагмы для анализа образцов с разными матрицами будет разной. Чтобы изучить распределение излучения искровых и дуговых линий в искровом источнике для проб с разными матрицами и определить оптимальную высоту диафрагмы для каждого из металлов, в аргоновый штатив была установлена латунная упругая пластинка, которая играла роль диафрагмы. Величина отклонения пластинки от крышки штатива, т. е. высота диафрагмы, плавно регулировалась с помощью винта. В ходе эксперимента плавно изменялась высота диафрагмы, установленной в искровом штативе, и на каждом шаге этого изменения регистрировались спектры образца.

На рис. 2, 3, 4 приведены типовые зависимости интенсивностей искровой и дуговой линий от высоты диафрагмы в спектрах сплавов на основе железа, алюминия и меди. Из приведенных графиков видно, что интенсивности искровых линий убывают с увеличением высоты диафрагмы быстрее, чем интенсивности дуговых линий. При этом характер соотношения интенсивностей линий меняется в зависимости от основы пробы. Так, интенсивности дуговых и искровых линий в медном образце убывают медленнее, чем в стальном. В случае алюминиевого образца, интенсивности искровых линий убывают

недостаточно быстро, что делает применение диафрагмы нецелесообразным при анализе сплавов на основе алюминия. Выбор рабочей высоты диафрагмы для определенной основы определяется компромиссом между наилучшим отношением интенсивностей дуговых линий к интенсивностям искровых и уровнем интенсивности дуговых линий. При чрезмерном увеличении высоты диафрагмы интенсивности дуговых линий могут существенно снизиться, что приведет к снижению пределов обнаружения элементов, хотя отношение интенсивностей дуговых/искровых линий может быть в этом случае выше.

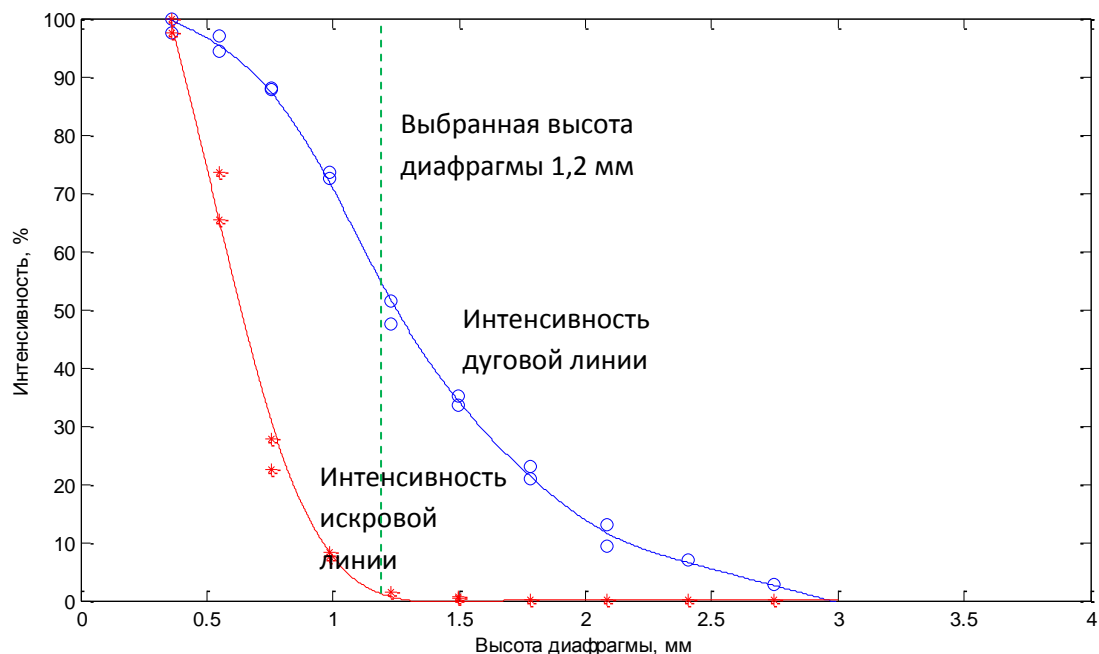


Рис. 2. Типовые зависимости интенсивностей искровой (Fe II 205,6 нм) и дуговой (Fe I 205,53 нм) линий железа в спектре образца стали марки 45 от высоты диафрагмы

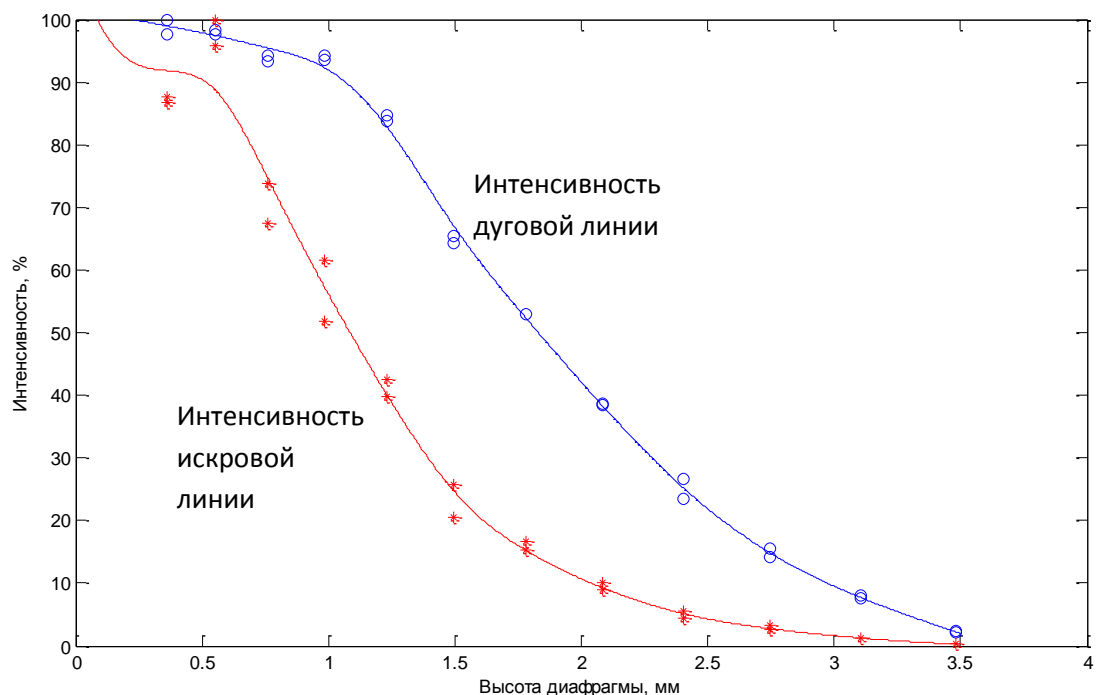


Рис. 3. Типовые зависимости интенсивностей искровой (Al II 181,78 нм) и дуговой (Al I 193,16 нм) линий алюминия в спектре образца чистого алюминия (99,9 %) от высоты диафрагмы

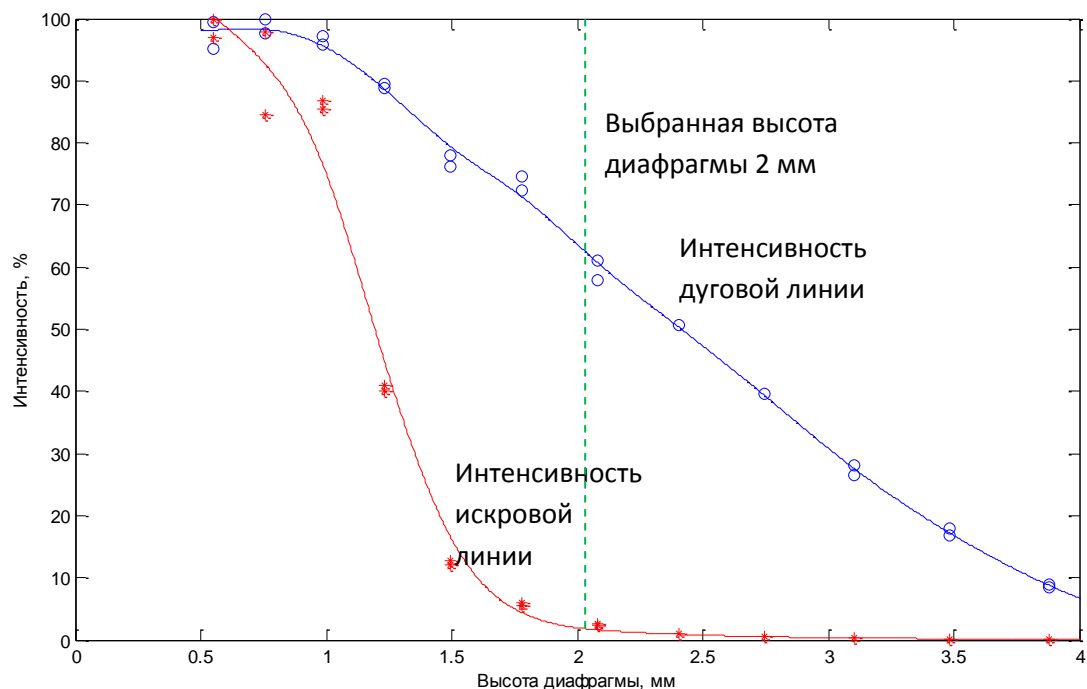


Рис. 4. Типовые зависимости интенсивностей искровой (Cu II 188,16 нм) и дуговой (Cu I 182,47 нм) линий меди в спектре образца чистой меди (99,9 %) от высоты диафрагмы

В ходе эксперимента было доказано предположение о том, что распределение излучения ионных и атомарных линий в источнике меняется в зависимости от основы пробы. Исследованные в ходе эксперимента основы можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся металлы, в спектрах которых интенсивности искровых линий убывают с увеличением высоты диафрагмы не на много быстрее, чем интенсивности дуговых линий (нет пользы от применения диафрагмы), такие как алюминий, олово, свинец и магний. Ко второй группе относятся металлы, в спектрах которых интенсивности искровых и дуговых линий быстро убывают с увеличением высоты диафрагмы (оптимальная высота диафрагмы 1 – 1,2 мм), такие как железо, никель, титан. Соответственно, к третьей группе относятся металлы, в спектрах которых интенсивности искровых и дуговых линий медленно убывают с увеличением высоты диафрагмы (оптимальная высота диафрагмы 1,8 – 2 мм), такие как медь и серебро.

Эксперимент показал, что диафрагма, устанавливаемая в непосредственной близости от источника излучения, по эффективности подавления искровых линий не уступает диафрагме, устанавливаемой в плоскости формирования промежуточного изображения источника в трёхлинзовой осветительной системе.

#### **Влияние давления остаточных газов в вакуумном корпусе на результаты анализа**

Количество остаточных газов в вакуумном корпусе прибора влияет на регистрируемые интенсивности спектральных линий в диапазоне вакуумного ультрафиолета, поэтому важно поддерживать определенный уровень давления в корпусе во время проведения анализа. Чтобы определить достаточный для достижения необходимых значений интенсивностей линий уровень давления и допустимый диапазон изменения этого уровня, было предложено измерить пропускание остаточных газов в диапазоне вакуумного ультрафиолета в зависимости от давления в корпусе прибора.

Эксперимент проводился следующим образом. Вместо искрового штатива была установлена дейтериевая лампа, промежуток между лампой и конденсором спектрометра, по которому проходит вакуумирование, продувался аргоном. В процессе откачки вакуумного

корпуса от атмосферного давления до 2 Па регистрировались спектры лампы, которые затем сравнивались с максимально ярким из полученных таким образом спектров.

Чем короче длина волна излучения, тем сильнее влияет давление остаточных газов на пропускание этого излучения. На рис. 5 приведена зависимость пропускания остаточных газов в корпусе спектрометра от давления на длине волны 170 нм, то есть на коротковолновом краю рабочего спектрального диапазона прибора. Из графика видно, что при давлении ниже 5 – 6 Па пропускание выходит на полку. Загиб при давлении 2 – 3 Па обусловлен изменением состава остаточной атмосферы в корпусе прибора. Стоит учитывать, что эксперимент проводился прямо во время откачки с атмосферного давления. Со временем состав остаточной атмосферы стабилизируется, и изменение давления на 1 – 2 Па не будет приводить к заметному изменению пропускания.

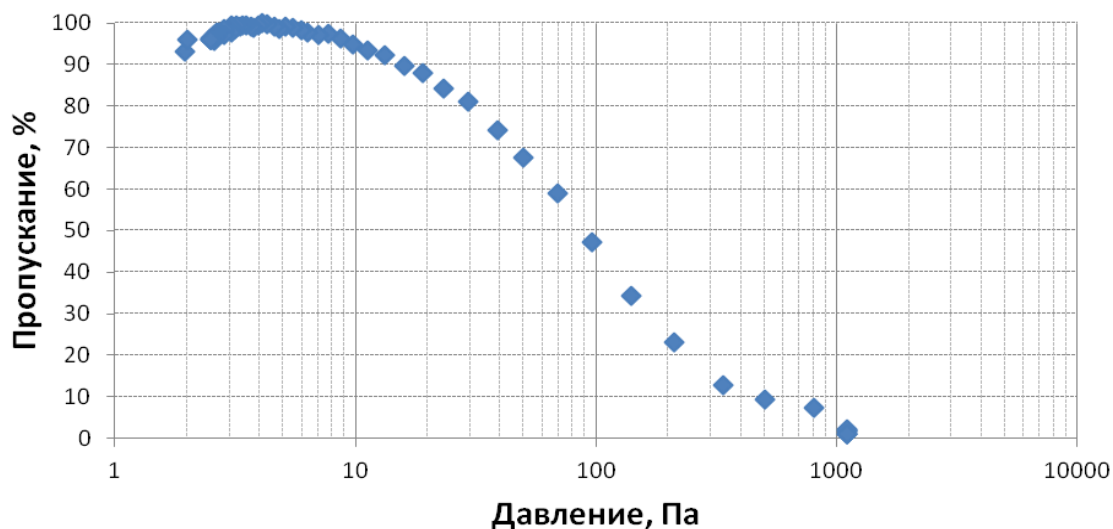


Рис. 5. Зависимость пропускания остаточных газов в корпусе спектрометра от давления в области 170 нм

Из приведенных данных можно сделать вывод, что для обеспечения стабильной и достаточной интенсивности спектральных линий в области вакуумного ультрафиолета необходимо поддерживать давление в корпусе на уровне не выше 5 Па. Изменение давления в диапазоне от 2 до 5 Па приемлемо во время проведения измерений.

### **Расширение рабочего спектрального диапазона прибора в область вакуумного ультрафиолета**

Оптические элементы, изготовленные из кварцевого оптического стекла марки КУ-1, не пропускают излучение на длинах волн ниже 170 нм. Снижение количества поглощающих элементов в конструкции прибора и применение фтористого магния для изготовления конденсора позволило существенно расширить рабочий спектральный диапазон прибора. После проведенных усовершенствований, были зарегистрированы спектральные линии в диапазоне от 130 нм (рис. 6 а). Продвижение в сторону вакуумного ультрафиолета позволяет регистрировать спектральные линии азота и кислорода (см. рис. 6 б, в). При наличии стандартных образцов и дополнительном контроле чистоты аргона в штативе, может быть организовано определение концентраций этих элементов.

### **Заключение**

Однолинзовая осветительная система с фокусировкой в промежутке между входной щелью и дифракционной решеткой позволяет увеличить в 3 раза интенсивности спектральных линий в области вакуумного ультрафиолета по сравнению с трёхлинзовой системой, снизить влияние хроматических aberrаций и перемещения искрового разряда в поперечном к оптической оси направлении. Применение однолинзовой системы позволило за счёт снижения количества оптических элементов упростить техническое обслуживание



прибора. Выбрать аналитический промежуток при использовании такой системы позволяет диафрагма, установленная в аргоновом штативе.

Экспериментально определено, что для стабильной работы прибора необходимо поддерживать давление остаточных газов в вакуумном корпусе в диапазоне от 2 до 5 Па.

Расширение рабочего спектрального диапазона прибора до 130 нм в область вакуумного ультрафиолета открывает новые возможности для применения спектрометра «Гранд-Эксперт».

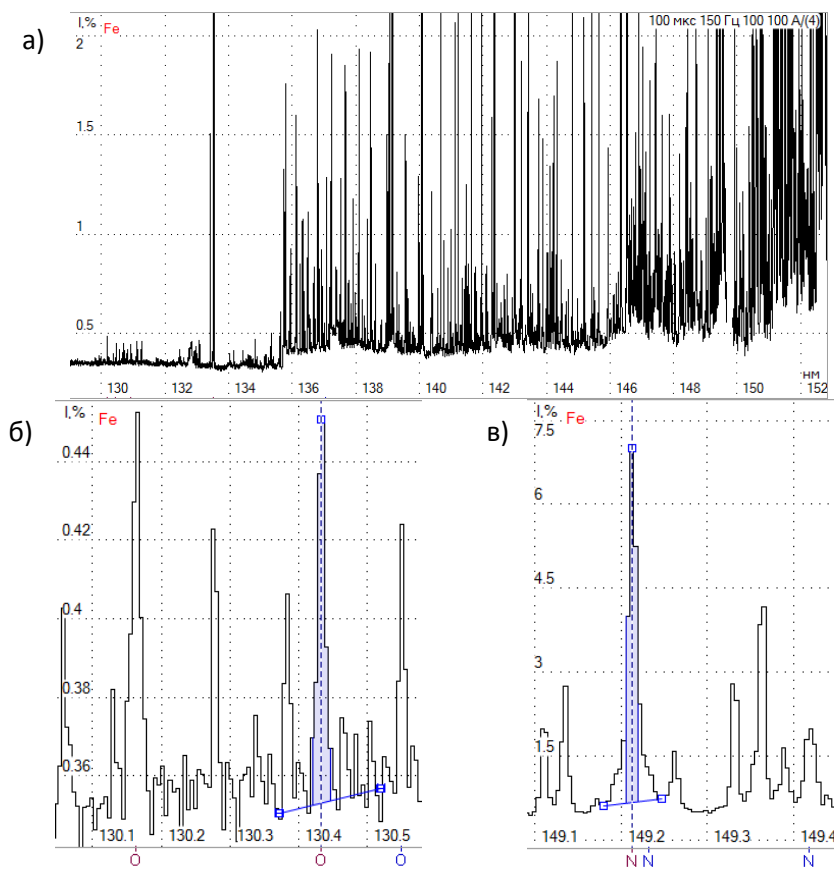


Рис. 6. Спектр стали 45 в области вакуумного ультрафиолета (а), спектральные линии кислорода (б), спектральные линии азота (в)

### Литература

1. Гаранин В.Г., Зарубин И.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Саушкин М.В. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 115-123.
2. Гаранин В.Г. Применение спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов на основе магния, титана и алюминия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 79-88.
3. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 7-13.
4. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. – 1972.
5. Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бокк Д.Н. Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 114-116.



## ГЕНЕРАТОРЫ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ». МОДЕРНИЗАЦИЯ И РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА ПРИБОРОВ

**В. В. Ращенко**

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»  
E-mail: info@vmk.ru

### **Аннотация**

В статье дан краткий обзор генераторов электрического дугового и искрового разряда для атомно-эмиссионного спектрального анализа, разработанных ООО «ВМК-Оптоэлектроника» в период с 2011 по 2016 гг., а также описан ряд схмотехнических изменений существующих генераторов, улучшающих их потребительские свойства.

### **Введение**

На протяжении последнего десятилетия генераторы серии «Шаровая молния» (ШМ) прочно закрепились на рынке спектроаналитического оборудования в составе установок для атомно-эмиссионного спектрального анализа, выпускаемых ООО «ВМК-Оптоэлектроника». В лаборатории разработки генераторов ведётся постоянная модернизация существующих приборов, а также расширение ассортимента приборов для разной специфики потребителя и задач спектрального анализа. Помимо известной серии генераторов ШМ-40 и ШМ-250 в настоящее время разработаны и выпускаются ограниченным тиражом дополнительные «облегчённые» модификации генераторов «Шаровая молния». Основными потребителями таких генераторов являются лаборатории учебных заведений.

### **Дуговой генератор «ШАРМ»**

Внешний вид генератора «ШАРМ» представлен на рис. 1. Электрическая схема и функциональность этого генератора аналогична генератору ШМ-40 [1]. Он обеспечивает те же режимы работы с максимальным током в дуге 20 А. Генератор снабжён панелью ручного управления и индикации режимов. Это делает возможным работу с генератором без использования персонального компьютера. В 2013 году несколько генераторов «ШАРМ» были установлены в физическую лабораторию при Томском Государственном Университете.



Рис. 1. Дуговой генератор «ШАРМ»

### Искровой генератор «СКАТ»

Внешний вид генератора «СКАТ» представлен на рис. 2. Генератор обеспечивает формирование искрового разряда положительной полярности с регулируемыми параметрами искры, аналогичными ШМ-250 [1] и максимальной средней выходной мощностью 300 Вт. Генератор также снабжен панелью ручного управления и индикации.



Рис. 2. Искровой генератор «СКАТ»

На рис. 3 приведена блок-схема генератора. Необходимое для работы искрового генератора напряжение 400 В формируется с помощью повышающего преобразователя (узел 2) с гальванической развязкой, и затем подается на формирователь искровых импульсов (узел 3).

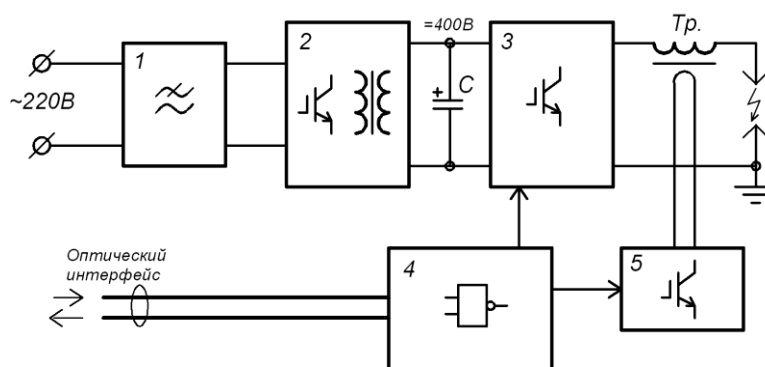


Рис. 3. Блок-схема генератора «СКАТ»: 1 – сетевой фильтр, 2 – повышающий преобразователь, 3 – формирователь искровых импульсов, 4 – контроллер, 5 – плата поджига

### Дуговой генератор «ШМ-20»

Целью данной разработки было создание малогабаритного генератора, способного работать в режиме переменного тока на частоте 25 кГц. Переменный ток даёт более устойчивую дугу, а при работе с угольными электродами обеспечивает их более равномерный расход. При высокой частоте переключения полярности нет необходимости повторного поджига аналитического промежутка на каждом полупериоде дугового разряда, так как при смене полярности дуга, в силу некоторой инерционности, не успевает гаснуть. Отсутствие повторного поджига позволило свести к минимуму звуковой шум от работающего генератора.

Генератор также имеет возможность работы в режиме постоянного тока как положительной, так и отрицательной полярности. На рис. 4 представлен внешний вид генератора «ШМ-20». Генератор имеет следующие параметры:

Максимальный ток дуги – 20А

Генератор обеспечивает следующие режимы работы:

- Режим дуги переменного тока частотой 25 кГц;
- Режим дуги постоянного тока положительной либо отрицательной полярности.



Рис. 4. Генератор «ШМ-20»

Для возможности работы в автономном режиме генератор также снабжён панелью ручного управления.

На рис. 5 приведена блок-схема генератора. Выпрямленное напряжение сети поступает на ШИМ-регулятор тока и инвертор, преобразующий постоянный ток в переменный частотой 25 кГц (узел 3). Переменный ток через разделительный трансформатор Тр., поступает на аналитический промежуток непосредственно, либо через выпрямительный мост, в зависимости от выбранного режима работы. В схеме поджига в данном генераторе реализовано параллельное включение катушки поджига с применением дополнительного разрядника Р.

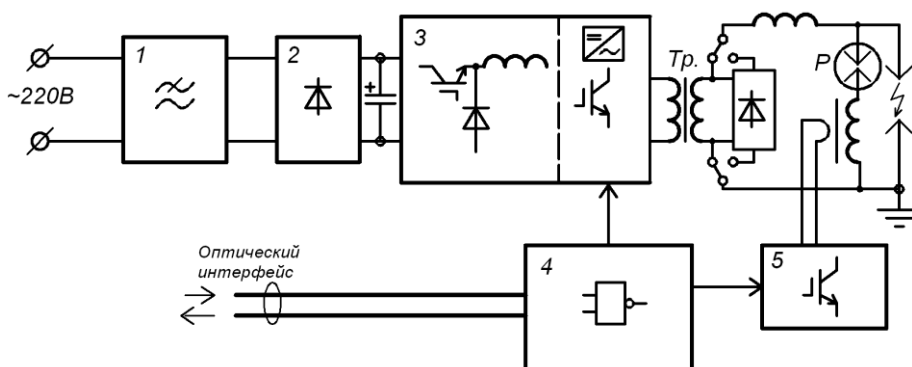


Рис. 5. Блок-схема генератора ШМ-20: 1 – сетевой фильтр, 2 – выпрямитель, 3 – ШИМ-регулятор тока и инвертор, 4 – контроллер, 5 – плата поджига

### Модернизация существующих генераторов

Использование современных микроконтроллеров в генераторах «Шаровая молния» позволило получить ряд дополнительных возможностей.

В генераторах ШМ-250 в сочетании с новой версией программного обеспечения появилась возможность выводить на экран монитора график измеренного среднего тока за

время экспозиции в дуговом режиме, а также осциллограмму импульса тока в искровом режиме.

Во всех генераторах «Шаровая молния» реализован режим дугового разряда с током синусоидальной формы с произвольной фазой отсечки. Есть возможность измерения среднего, либо действующего тока дуги.

Изменения коснулись также силовой части генератора ШМ-250. Модуль преконвертора и модуль инверторной развязки заменены одним модулем корректора коэффициента мощности с гальванической развязкой, аналогичным ШМ-40, но с выходным напряжением 400 В.

Благодаря применению быстрого процессора удалось повысить частоту стабилизации искрового импульса, что привело к значительному уменьшению уровня пульсаций. Для сравнения, на рис. 6 приведены осциллограммы искровых импульсов 250 А 200 мкс до и после модернизации.

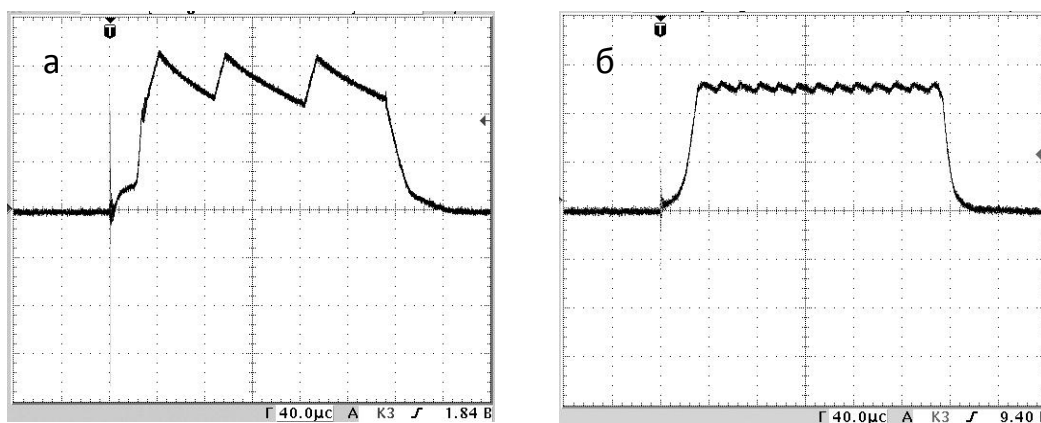


Рис. 6. Осциллограммы искрового импульса ШМ-250 до (а) и после (б) модернизации

### Литература

1. *Гаранин В.Г., Ращенко В.В.* Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 54-58

# ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НОВЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СПЕКТРОМЕТРОВ С АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС И НЕКОТОРЫХ ОГРАНИЧЕНИЯХ НА ПРАКТИКЕ

А. Н. Путьмаков

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: putmakov@vmk.ru

Многие закономерности возбуждения и поглощения спектров были установлены во времена, когда основным приёмником излучения была фотопластинка. Изучение закономерностей излучения спектров в различных источниках при их регистрации на фотопластинках или визуально на стилоскопах требовало от физиков много времени и изобретательности. Использовался для элементного анализа в основном видимый диапазон спектра и длинноволновая область ультрафиолета (250 – 350 нм), так как фотопластинки в коротковолновой области спектра имели низкую чувствительность, да и кварцевая оптика в этой области имела тогда низкую прозрачность. Скорость получения результата спектрального анализа ограничивалась временем обработки фотопластинки и оцифровкой почернений аналитических линий, что не обеспечивало растущие потребности промышленности, особенно металлургии.

Создание квантометров, регистрация интенсивности выбранных спектральных линий, в которых проводится с помощью фотоэлектронных умножителей, повлияло на скорость получения количественного результата, но мало способствовало развитию метода. Ухудшилось спектральное разрешение (выходные щели обычно имели ширину 50 – 100 мкм), линии регистрировались вместе с фоном, а большая часть спектральной информации исчезала бесследно после окончания экспозиции. Часть экспериментальных результатов многочисленных публикаций того времени не внушала доверия из-за низкого спектрального разрешения и значительного дрейфа квантометров. Во многих публикациях нелинейность градуировочных графиков объяснялась межэлементными влияниями или эффектом матрицы, как правило, это были спектральные интерференции. Некоторые особенности систем регистрации и источников возбуждения спектров эпохи спектрографов и квантометров наложили свой отпечаток на методики анализа. Так нелинейная зависимость системы регистрации (на фотопластинках и ФЭУ) учитывалась S-образной формой кривой градуировочной зависимости между зарегистрированной интенсивностью и концентрацией аналита. Нестабильность источников возбуждения спектра обычно компенсировалась подбором линий сравнения. Для уменьшения температурных дрейфов спектра относительно выходных щелей в конструкции квантометров использовались массивные конструкции из металлов с низким коэффициентом линейного расширения или термостатировали весь прибор (например, в квантометрах фирмы ARL). Даже незначительный сдвиг спектра (10 – 20 мкм) требовал юстировки квантометра.

Революционные изменения в возможностях АЭСА произошли с развитием полупроводниковой промышленности, за которым последовало создание компьютеров и массовое их производство. Новый импульс развития спектральные методы получили с активным использованием полупроводниковых многоэлементных фотоприёмников, в чём непосредственное участие принял и наш коллектив.

В ноябре 1988 года на выставке «Наука 1988» в Москве коллектив «ВМК-Оптоэлектроника», тогда ещё «Временный Межинститутский Коллектив», представил спектрометр с регистрацией спектра на фотодиодную линейку ЛФ-1024, производства Новосибирского НПО «Восток». Электроника регистрации спектра была разработана нами в кратчайшие сроки и обеспечивала передачу спектральной информации через последовательный скоростной интерфейс, нашей разработки, в управляющий компьютер «Электроника-60». Коллектив состоял тогда всего из 6 человек сотрудников институтов

СО АН СССР, трое из которых в будущем войдут в состав учредителей компании «ВМК-Оптоэлектроника». За прошедший период наш коллектив внёс значительный вклад по модернизации эмиссионных спектрометров на предприятиях России и ближнего зарубежья. Создан ряд новых законченных оригинальных приборов для элементного анализа веществ и материалов.

О новых возможностях современных АЭС комплексов существует масса публикаций, на наших симпозиумах было много сообщений, однако, эти возможности часто не входят в практику аналитических лабораторий из-за отсутствия документов вышестоящих организаций, либо по незнанию этих возможностей, либо просто из-за инерционности мышления самих специалистов. Некоторые стереотипы об ограничениях возможностей АЭСА формировались десятилетиями и не соответствуют сегодняшним реалиям. Многие недостатки спектральных приборов предыдущих поколений остались в сознании аналитиков и в литературных источниках, несмотря на то, что технический прогресс уже решил многие проблемы.

Цель сообщения – обратить внимание аналитиков на новые возможности АЭСА и способствовать более широкому распространению передового опыта в аналитических лабораториях страны.

Попытаюсь продемонстрировать наличие проблем на примерах, взятых из практики аналитических лабораторий, которые приходилось решать при установке, ремонте или проверке приборов компании «ВМК-Оптоэлектроника».

#### **О хранении и передаче результатов**

Практически во всех версиях программы «Атом» имеется возможность автоматической передачи результатов спектрального анализа в производственную систему предприятия или соседнее подразделение. Также в программе предусмотрена возможность создания бланка, привычного на предприятии, в который могут быть перенесены результаты анализа автоматически из программы «Атом» и распечатаны на бумажный носитель. Однако, на многих предприятиях «по старинке» заносят результаты анализа в ручную в специальный журнал или вносят в заводскую систему через специально выделенный компьютер. Хранение спектральной информации на электронных носителях позволяет повторное использование файлов для увеличения количества анализируемых элементов, повторной проверки результатов, использовать при поиске неисправностей в системе или при разработке новых методик анализа. В программу «Атом» встроены базы данных спектральных линий, сплавов, стандартных образцов и база данных результатов спектрального анализа лаборатории.

#### **О переградуировке градуировочных графиков**

Из века фотопластинок и ФЭУ сохранился устойчивый стереотип о необходимости регулярной коррекции зависимости интенсивности аналитических линий от концентрации элемента в образцах сравнения (ОС). Причиной изменений этой зависимости были в первую очередь дрейф системы регистрации и нестабильность источника возбуждения спектров (ИВС), которые в современных системах практически отсутствуют. Специалисты компании рекомендуют работать по постоянному графику, а контрольные образцы использовать для оперативного контроля (что рекомендует стандарт РМГ 76-2014). При получении неадекватных результатов следует искать их причину, а не спешить корректировать градуировочный график. Так современная система регистрации чувствительна к неправильной установке образца в штативе, к изменениям в системе вытяжной вентиляции, к наличию примесей в подставных электродах, к смещению линз осветительной схемы входной щели полихроматора и т.д.

#### **Миф о преимуществах аналитических приборов западного производства**

Этот миф сохранился в большей степени из-за того, что бытовая электроника в наших магазинах импортного производства, так как многие направления науки и техники были разрушены в постперестроечное время. Невзирая на это, многие производства выжили за



счёт энтузиастов на местах и продолжают конкурировать на рынке. Наметившиеся тенденции на возрождение нашего машиностроения вселяет некоторый оптимизм на лучшие времена для аналитиков страны. Тем не менее, некоторые учебные заведения и институты стремятся приобрести спектрометры западного производства. Существует масса примеров, когда для учебных целей приобретены спектрометры, на которых можно научить студентов только лишь «тупо» нажимать кнопки согласно инструкции. Такие приборы можно использовать, например, в литейном цехе для экспрессного анализа нескольких сплавов, а для обучения студентов они непригодны. Наши комплексы для анализа веществ и материалов максимально подходят для целей обучения, возможен анализ любых материалов независимо от матрицы анализируемого материала. Практически неограниченный доступ аналитиков к первичной спектральной информации и наглядное представление всех этапов получения результатов анализа позволяет разрабатывать новые методики, а обучение студентов превратить в творческий исследовательский процесс. Уровень наших разработок можно продемонстрировать на примере создания наших детекторов излучения, этапы производства которых представлены на рис. 1.

Как правило, фирмы, производящие спектральное оборудование, не решаются взять на себя разработку фотодетектора. Наша фирма проводит разработку топологии линейки фотодиодов, размещение заказов на производство кристаллов на одном из полупроводниковых заводов, тестирование работоспособности кристаллов на кремниевой шайбе, скрайбирование, разварку на шлейфы и изготовление многокристальной сборки. На выходе получаем законченные устройства – многокристальные газонаполненные термостатированные приёмники излучения в широком спектральном диапазоне (от вакуумного ультрафиолета до ближнего инфракрасного излучения), как для модернизации отечественного и импортного спектрального оборудования, так и для создания новых приборов.

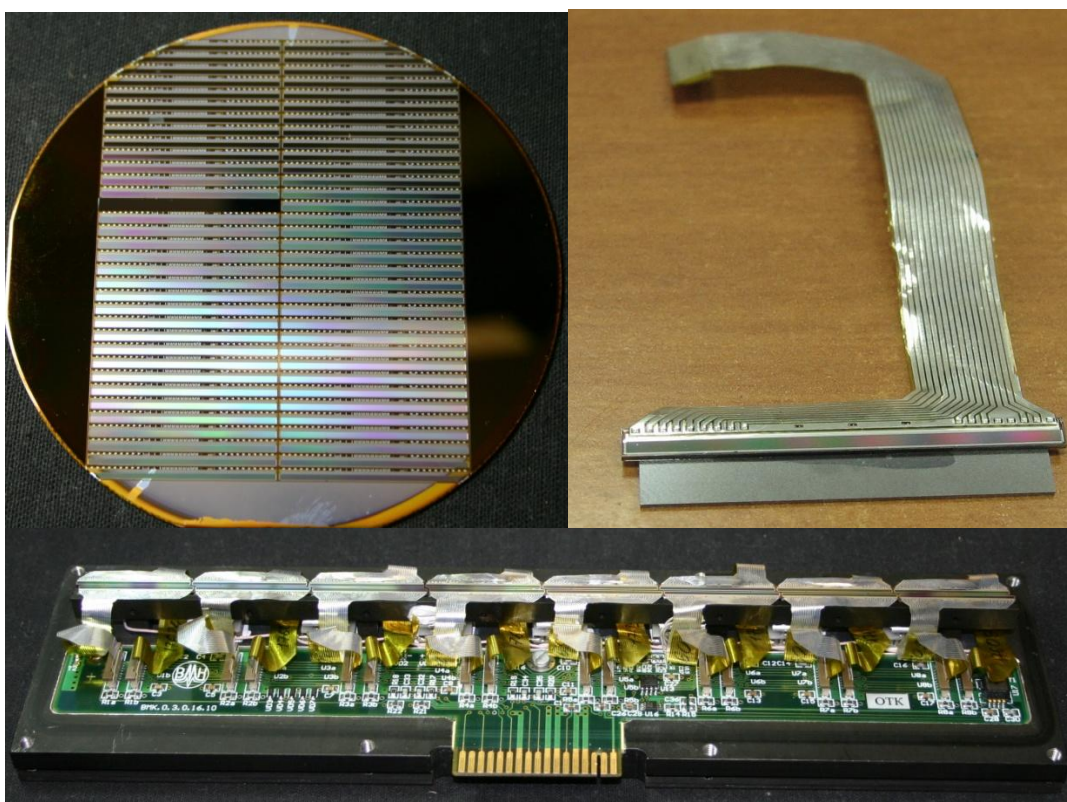


Рис. 1. Кристаллы фотоприёмников на кремниевой шайбе, кристалл на полиамидном шлейфе, кристаллы в сборке фотоэлектронной кассеты

### О нелинейности градуировочных графиков

В основе количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа лежит формула Ломакина-Шайбе, связывающая интенсивность спектральной линии ( $I$ ) с концентрацией аналита ( $C$ ) в пробе:

$$I = a \times C^b \quad (1)$$

В определенном интервале концентраций аналитов величины  $a$  и  $b$  – постоянные, зависящие от общего состава пробы и процессов самопоглощения в плазме конкретного источника возбуждения излучения, соответственно, и зависимость (1), построенная в координатах  $\lg(I) - \lg(C)$  линейна. При фотографической регистрации спектров аналитическим сигналом является почернение аналитической линии ( $S$ ), а градуировочный график (г.г.), построенный в координатах  $S - \lg(C)$ , имеет S-образный вид, отражающий свойства фотографической эмульсии. Для учёта свойств фотографической эмульсии, а также для учёта фона спектра, почернения пересчитывают в интенсивности по характеристической кривой фотопластинки. Эта операция, как и расчёт концентраций по нелинейному г.г., вносит существенную долю в погрешность результата анализа, особенно в области низких концентраций элементов (слабых почернений линий аналитов). Ситуация в корне изменилась с заменой фотопластинок многоэлементными полупроводниковыми приёмниками излучения, одним из которых является МАЭС, их высокая стабильность и стабильность электроники считывания сигнала определяют незначимость погрешностей измерения интенсивностей линий аналитов, в том числе слабых интенсивностей, по сравнению с погрешностями других операций спектрального анализа (пробоподготовка, поступление пробы в источник излучения, возбуждение излучения).

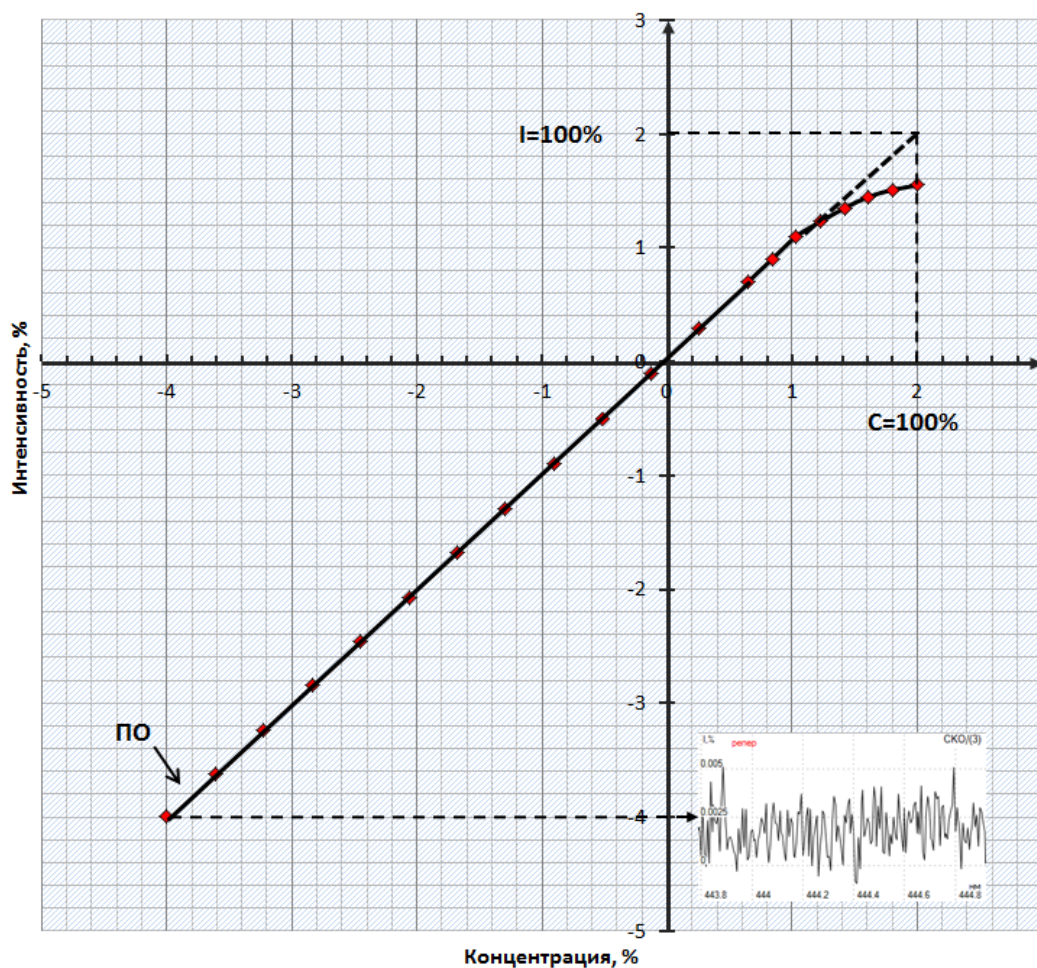


Рис. 2. «Идеальный» градуировочный график зависимости  $\lg(I) = F(\lg(C))$



Теоретически в области низких концентраций аналитов, где  $b = \text{const}$ , г.г., построенный в координатах  $\lg(I) - \lg(C)$ , прямолинеен, однако иногда в этой области мы наблюдаем загиб. Причинами загиба могут быть неправильный учёт фона, наложение на линию аналита линии другого элемента или молекулярной полосы, а также неизвестное и соизмеримое с младшими ОС содержание аналита в основе ОС. Для больших концентраций «искривление» г.г. вызывается самопоглощением спектральных линий в источнике возбуждения излучения. В области низких концентраций аналитов возможна экстраполяция прямолинейной части графика, вплоть до предела обнаружения, которая определяется уровнем шумов системы регистрации и спектральными шумами. «Идеальный» вариант графика представлен на рис. 2. Горизонтальная линия на графике, ограничивающая г.г. в области низких концентраций ограничивает уровень пределов обнаружения (п.о.) определяемого элемента и определяется уровнем шумов в зарегистрированном спектре. Понижение п.о. возможно за счёт увеличения общего времени регистрации излучения, что позволяет увеличить количество зарегистрированных спектров ( $N$ ) за одно измерение. При этом уровень шумов уменьшается пропорционально  $\sqrt{N}$ .

С установкой анализаторов МАЭС на спектрометры многократно возрос объем регистрируемой информации, и соответственно расширились возможности АЭСА. За счёт высокой чувствительности полупроводниковых фотоприёмников и высоких скоростей ввода информации в компьютер появилась новая возможность изучения динамики процессов в плазме электрических разрядов. В комплексе АЭА Гранд-Поток регистрируются отдельные вспышки анализируемых микрочастиц пробы, поступающих в плазму дугового разряда, что улучшает пределы обнаружения, во многих случаях, в сто раз.

Творческое, вдумчивое отношение аналитиков к процессу анализа является предпосылкой для появления новых методов спектрального анализа и новых совершенных приборов. Успешное решение перечисленных задач возможно только при тесном сотрудничестве разработчиков и пользователей спектрального оборудования. Главным результатом деятельности компании являются сотни наших приборов работающих на предприятиях России и странах ближнего зарубежья.

Для более активного использования современных возможностей спектральных приборов с анализаторами МАЭС наряду с организацией курсов повышения квалификации и школ передового опыта, необходимо изменить некоторые программы обучения в институтах и колледжах. Студенты технических специальностей ВУЗов должны на практике изучать строение атомов, веществ и материалов на анализаторах спектров, чтобы в будущем использовать возможности элементного анализа при работе на предприятиях или исследовательских лабораториях.

## СОВРЕМЕННОЕ ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ АЭС АНАЛИЗА. ПРОГРАММА «АТОМ»

В. Г. Гаранин<sup>1,2</sup>, О. А. Неклюдов<sup>1,2</sup>, Д. В. Петроченко<sup>1</sup>, З. В. Семёнов<sup>1,3</sup>,  
С. В. Панкратов<sup>1,3</sup>, П. В. Ващенко<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,

<sup>2</sup> Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

<sup>3</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН

E-mail: info@vmk.ru

Программное обеспечение (ПО) «Атом» (рис. 1), работающее под управлением операционной системы семейства Microsoft Windows («XP», «Vista», 7, 8, 10) – важная часть программно-аппаратных спектроаналитических комплексов производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

ПО «Атом» выполняет всю необходимую работу для получения результатов, позволяя с высокой эффективностью проводить как рутинные, так и нестандартные анализы. Программа предоставляет аналитику широкий набор универсальных и специализированных инструментов.

Основные задачи, решаемые ПО «Атом»:

- измерение спектра, управление всеми составляющими приборного комплекса;
- отслеживание и стабилизация важных показателей системы: калибровка по длинам волн, уровень темного сигнала, поток газа, уровень вакуума и т.д.;
- реализация различных методик анализа: количественный, качественный, полуколичественный;
- статистическая обработка результатов: вывод средних значений, среднеквадратичных отклонений, доверительных интервалов, размахов, медиан, контроль сходимости и воспроизводимости по заданным нормативным значениям;
- возможность изменения параметров вычислений, в том числе списка анализируемых линий, расчет скорректированных результатов анализа без необходимости проведения повторного измерения проб;
- измерение графиков интенсивностей линий за время экспозиции, снижение пределов обнаружения за счет учета фракционного поступления элементов в плазму разряда;
- вывод спектров, градуировочных графиков, результатов анализа на экран и на печать;
- ведение различных баз данных: спектральных линий, состава сплавов, содержаний стандартных образцов, нормативы;
- экспорт результатов анализа и отчетов в другие программы, передача в базы данных предприятия.

Программа постоянно развивается: выполняются пожелания инженеров и аналитиков, совершенствуется существующее и разрабатывается новое спектроаналитическое оборудование, модернизируются математические методы и алгоритмы обработки спектральной информации. «Атом» разрабатывается высококвалифицированными специалистами с применением передовых технологий. Современная модульная архитектура программы позволяет эффективно управлять сложностью проекта в целом, а также вести независимую разработку отдельных компонент.

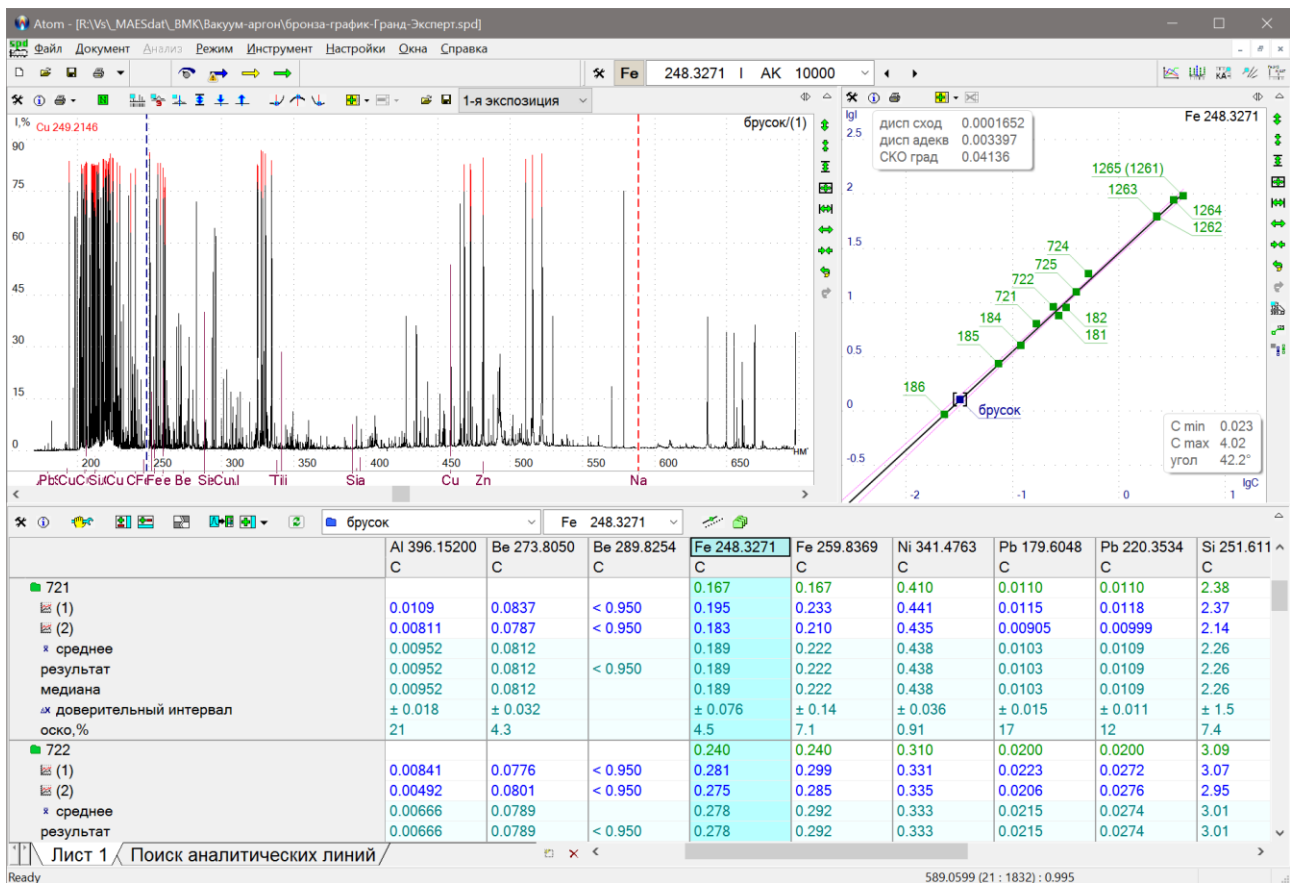


Рис. 1. Внешний вид основного ПО «Атом»

В докладе отмечаются основные направления разработки и наиболее заметные изменения в программе «Атом»:

- перевод программы на английский язык;
- восстановление из спектра контура аппаратной функции прибора, использование на практике;
- дополнительная информация, привязанная к спектру на основе XML;
- работы по темам «спектроскопия с разрешением по времени», «Абсорбция» и «Хроматография»;
- приборы с «глубоким» перекрытием участков спектра (12 + 1(БЛПП-2000) + 8 + «Колибри»);
- механизмы предупреждения оператора о перерасходе памяти.

## АЛГОРИТМ РАСЧЁТА ФОРМЫ ФОНА В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ ИЗЛУЧЕНИЯ

З. В. Семёнов<sup>1,2</sup>, П. В. Ващенко<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, О. А. Неклюдов<sup>2,4</sup>, С. С. Болдова<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет

<sup>4</sup> Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

E-mail: info@vmk.ru

### **Аннотация**

Представлен алгоритм математической обработки последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени, предназначенный для расчёта формы фона. Алгоритм основан на аппроксимации каждого спектра последовательности алгоритмом Савицкого-Голая после удаления из него линий поглощения. Алгоритм реализован в виде программной библиотеки для программного обеспечения «Атом».

**Ключевые слова:** абсорбция, спектроскопия с временным разрешением, алгоритм обработки спектров, атомно-абсорбционный спектральный анализ.

### **Введение**

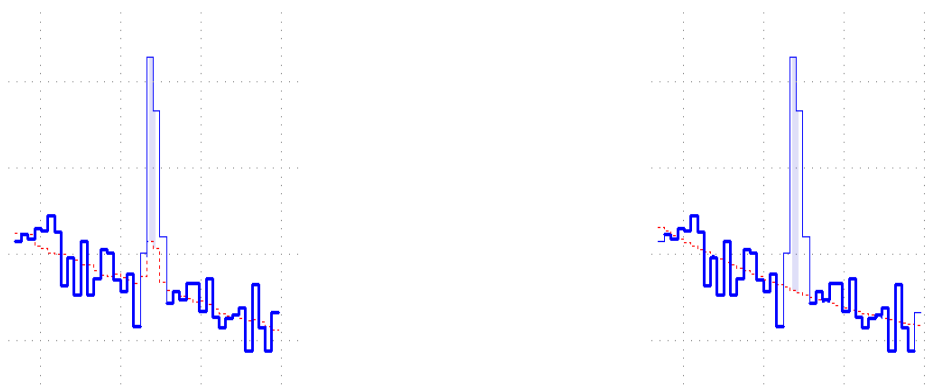
В настоящее время возрастает интерес к атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермическим атомизатором, непрерывным источником спектра и спектрометром с многоэлементным детектором, регистрирующим спектры в широкой спектральной области для одновременного определения концентрации элементов в пробе [1]. Процесс испарения элементов пробы в атомизаторе не стационарен, что требует регистрации последовательности спектров во времени, содержащей нескольких тысяч спектров, которые затем пересчитываются в единицы оптической плотности в соответствии с формулой:

$$D = \lg \left( \frac{I_{над}}{I_{прош}} \right), \text{ где } I_{над} \text{ и } I_{прош} \text{ – потоки падающего и прошедшего излучения.}$$


Рис. 1. Пример абсорбционного спектра в единицах оптической плотности от длины волны

Характерный вид спектра, приведённый в единицах оптической плотности, представлен на рис. 1. Видны линии поглощения элементов, расположенные на сильно изменяющемся фоне. В программном обеспечении (ПО) «Атом» [2] с помощью алгоритма

«Базовый» можно рассчитать оптическую плотность линий поглощения, однако он использует для расчёта всего несколько значений спектра в окрестности линии. По опыту обработки сцинтилляционных атомно-эмиссионных последовательностей спектров алгоритмами «Расширенный» и «Стабильный» [3], реализованных в программе «Атом», возможно существенное снижение погрешности измерения интенсивности линий путём расчёта фона с использованием всего спектра. Однако они не подходят для расчёта фона в атомно-абсорбционных последовательностях из-за его существенных наклонов в области анализируемых линий и изменения его характера во времени за счёт неселективного поглощения. Для примера на рис. 2 представлен результат расчёта абсорбционного спектра в единицах оптической плотности для существующего алгоритма «Расширенный» (а) и предлагаемого алгоритма (б) «Абсорбционный». Видно, что фоновый уровень имеет наклон. Константная модель фона алгоритма «Стабильный» при таком наклонном фоновом сигнале не корректна. При обработке такого сигнала алгоритмом «Расширенный» в некоторые моменты времени размер измеряемого пика сравнивается с этим «перекосом» фона, что приводит к искажению предполагаемой формы фона и появлению паразитного пика в форме фона (красный пунктир под пиком на рис. 2, а). Данная некорректность приводит к тому, что после вычитания фона интеграл линии поглощения занижен, и, соответственно, занижена итоговая концентрация химического элемента в пробе.



(а) Существующий алгоритм «Расширенный»      (б) Новый алгоритм «Абсорбционный»

Рис. 2. Пример расчёта пика в абсорбционном спектре в единицах оптической плотности алгоритмами (а) – «Расширенный» и (б) – «Абсорбционный». Сплошной синей линией изображён измеренный спектр, красным пунктиром – результат аппроксимации фона

В связи с этим было предложено использовать более универсальное маскирование пиков поглощения и использовать произвольный полином для аппроксимации фона, а для случая достаточно широких спектральных диапазонов добавить возможность применять алгоритм аппроксимации Савицкого-Голая с бегущим окном [4].

Цель данной работы – ознакомить специалистов с алгоритмом расчёта формы фона последовательностей атомно-абсорбционных, реализованным в ПО «Атом 3.3».

### Описание работы алгоритма

Входными данными для работы алгоритма являются:

1. Спектральные данные абсорбционного анализа. Спектральные данные – это зависимость оптической плотности от длины волны и времени. Такие данные могут быть представлены в виде матрицы спектра  $S_{k,t}$ , где  $k \in [0, K]$ ,  $t \in [0, T]$ ,  $K$  – количество значений (диодов) в спектре,  $T$  – количество измерений, отвечающих разному времени.

2. Настройки алгоритма. В алгоритме в настоящее время оставлено много изменяющихся параметров расчёта, которые позволяют специалисту указать:

- характерный уровень фона (в оптических плотностях) для данного спектрометра с

- анализатором МАЭС –  $\sigma_0$ ;
- степень полинома для аппроксимации;
- ширину бегущего окна для аппроксимации в случае использования алгоритма Савицкого-Голая;
- необходимость второй итерации маскирования фона.

Алгоритм в данной реализации позволяет все эти настройки изменять, но в дальнейшем в ходе совершенствования алгоритма, часть из этих настроек, скорее всего, будет определяться автоматически.

Работа алгоритма может быть разделена на три главных этапа:

1. Нахождение маски фона [5];
2. Аппроксимация незамаскированного фона;
3. Повторная итерация маскирования (опционально).

В алгоритме поиск маски происходит для каждого спектра (каждого момента времени) независимо. Рассмотрим выбранный момент времени  $t' \in [0, T]$ . Спектр в момент времени  $t'$  обозначим  $S_{k,t=t'}$ , для него требуется найти маску фона. Искомую маску фона данного спектра обозначим  $M_{k,t=t'}$ , где  $k \in [0, K]$  – номер диода в спектре (пространство длин волн). В спектре последовательно рассматриваются значения каждого фотодиода (переведённые в оптические плотности) и находятся точки перегиба. Пики между точками перегиба оцениваются по величине  $\max\left(\left(S_{k_{start},t'} - S_{k_{top},t'}\right), \left(S_{k_{end},t'} - S_{k_{top},t'}\right)\right)$ , где  $k_{start}$  – левая точка перегиба,  $k_{end}$  – правая,  $k_{top}$  – диод на котором достигается максимум анализируемого пика. Данная величина сравнивается с уровнем фона  $\sigma_0$  и, если она превышает этот уровень, то данная область в маске фона  $M_{k,t=t'}$  отмечается как сигнал. Точки перегибов при этом могут опционально быть отмеченными как сигнал в маске фона. Важно отметить, что пики удаляются из маски фона целиком до точек перегиба, благодаря этому «края» линий не внесут вклада в аппроксимацию фона, даже если они имеют небольшое значение, соизмеримое с характерным уровнем фона  $\sigma_0$ .

Кроме этого, такой подход позволяет находить пики на склоне существенно наклонённого фона, который является отличительной особенностью атомно-абсорбционного анализа в сравнении с атомно-эмиссионным.

Аппроксимация незамаскированного фона осуществляется алгоритмом Савицкого-Голая [4], который применяется для фильтрации различных зашумлённых сигналов и предполагает аппроксимацию точек фона полиномом заданной степени  $n$  в рамках бегущего окна заданной ширины  $w$ . Можно отметить, что при заведомо большой ширине окна  $w$  данный алгоритм даёт результат, схожий с аппроксимацией всей области одним полиномом степени  $n$ . Реализация предлагаемого алгоритма позволяет опционально использовать аппроксимацию всей области полиномом заданной степени без бегущего окна.

После нахождения аппроксимированного фона есть опциональная возможность произвести вычитание фона из сигнала и повторно произвести оценку отклонения этих значений от нуля для всех фотодиодов. На основании этого отклонения возможно дополнение маски сигнала и повторная аппроксимация. Данный подход позволяет убрать достаточно

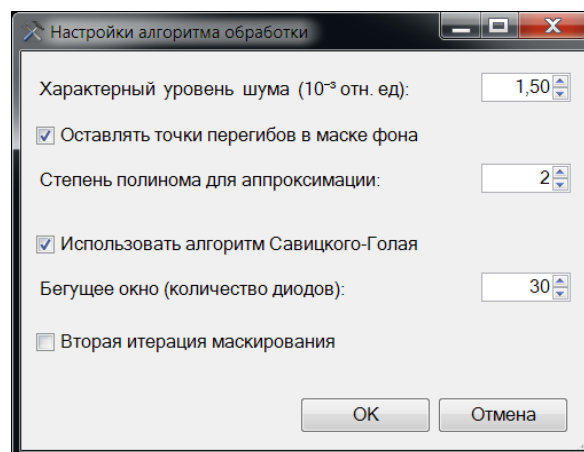


Рис. 3. Интерфейс настроек алгоритма обработки последовательностей спектров для атомно-абсорбционного спектрального анализа

малые одиночные пики-выбросы, которые не были замаскированы при первом проходе. Данная операция пока не доказала своей обязательности и требует дальнейшего изучения.

В соответствии с этим алгоритмом была разработана программная библиотека для ПО «Атом 3.3», которая позволяет производить приведённые расчёты и выводить диалог настроек алгоритма, который представлен на рис. 3. Все описанные ранее настройки вынесены в интерфейс в виде изменяемых полей. Реализацию данного алгоритма предстоит тщательно проверить и при необходимости усовершенствовать.

### **Заключение**

Предложен и реализован в ПО «Атом» алгоритм расчёта фона последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени для снижения погрешности измерения оптической плотности аналитических линий элементов, а значит и погрешности определения концентраций этих элементов. Алгоритм использует аппроксимацию фона фильтром Савицкого-Голая (аппроксимация полиномом с бегущим окном). В настоящее время алгоритм нуждается в тщательном тестировании на экспериментальных данных, анализе и возможном улучшении.

### **Литература**

1. Болдова С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О., Бейзель Н.Ф., Гуськова Е.А. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра высокой дисперсии и источника непрерывного спектра // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 148-153.
2. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 69-74.
3. Семёнов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Ващенко П.В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 135-142.
4. A. Savitzky and M. J. E. Golay, Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures, Anal. Chem., vol. 36, pp. 1627–1639, 1964.
5. Ващенко П.В., Болдова С.С., Лабусов В.А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 153-157.

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ АВТОМАТИЧЕСКОМ КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ КРОСС-КОРРЕЛЯЦИИ

С. В. Панкратов<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет

E-mail: Steve6305@gmail.com

### **Аннотация**

В статье приведены метод и инструментарий автоматической оценки содержания элементов по одному спектру пробы. Инструментарий требует настройки на конкретный спектральный комплекс по ранее полученным на нём результатам количественного спектрального анализа. Приведён пример работы инструмента по оценке содержания элементов основы геологических проб Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, Mn.

### **Введение**

Качественный элементный атомно-эмиссионный спектральный анализ обычно выполняют с помощью сопоставления спектральных линий, обнаруженных в зарегистрированном спектре (далее в тексте – в спектре) вещества, с заранее известными линиями элементов из таблиц спектральных линий [1] или баз данных, например, базы данных спектральных линий программы «Атом» [2]. Идентификация линий является трудоемкой задачей, и здесь важную помощь оказывают специальные программные инструменты. Например, в программе «Атом» есть инструмент автоматического качественного анализа, основанный на построении кросс-корреляционной функции для линий из спектра вещества и из базы данных [3]. Данный инструмент с высокой вероятностью определяет наличие элементов в пробе с количеством их линий в спектре более десяти, но не дает количественных результатов.

Практическое применение инструмента автоматического качественного анализа требует приблизительной оценки содержания найденных элементов. Такая оценка позволит определить основу пробы, определить семейство сплавов или геологических пород и выбрать набор градуировочных графиков для последующего количественного анализа.

Цель настоящей работы – разработка метода и соответствующего программного инструмента автоматической оценки содержания элементов, найденных с помощью кросс-корреляционного качественного анализа в геологических пробах, по одному зарегистрированному спектру.

### **Качественный кросс-корреляционный анализ**

В программе «Атом» есть инструмент для качественного анализа пробы по её атомно-эмиссионному спектру с помощью построения графика кросс-корреляционной функции преобразованных особым образом спектральных линий из спектра и из базы данных линий некоторого элемента. Знание основных принципов работы этого инструмента необходимо для дальнейшего понимания данной работы.

Рассмотрим упрощённый алгоритм работы инструмента:

1. В спектре распознаются пики интенсивности (рис. 1, а) и заменяются на одинаковые фигуры: меандры, имеющие аналогичную длину волны, но не имеющие информации о форме, фоне и интенсивности пика (рис. 1, в);



2. Считываются линии анализируемого элемента из базы данных программы «Атом» (рис. 1, б) и заменяются на меандры, аналогичные п.1 (рис. 1, г);
3. Вычисляется кросс-корреляционная функция для полученных данных (рис. 1, д);
4. В кросс-корреляционной функции выполняется поиск максимума и расчёт соотношения сигнал-шум (ОСШ, SNR) для него;
5. Если ОСШ превышает эмпирически подобранный порог, считается, что максимум корреляционной функции является статистически значимым и элемент присутствует в пробе (рис. 2, а);
6. Если ОСШ не превышает порог, инструмент не способен обнаружить данный элемент (рис. 2, б).

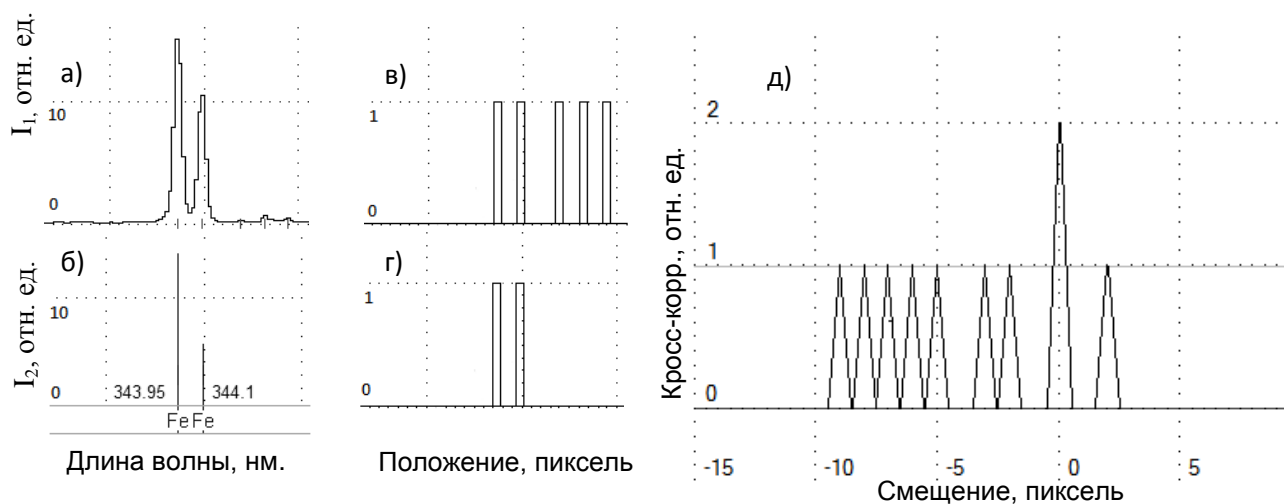


Рис. 1. Замена пиков зарегистрированного спектра (а) и спектральных линий из базы данных (б) на набор меандров (в, г) и функция кросс-корреляции для этих данных (д)

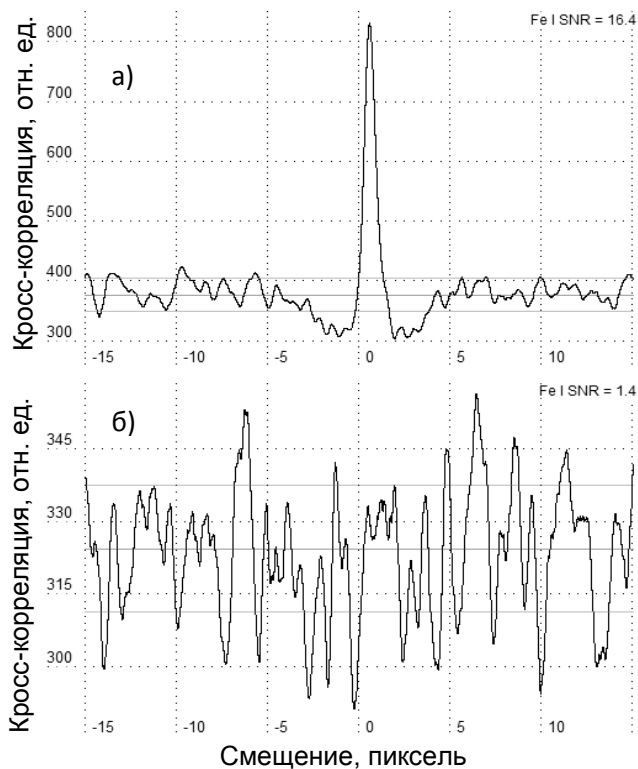


Рис. 2. Функции кросс-корреляции всех линий железа из базы данных спектральных линий со спектром чистого железа (а) и со спектром чистого свинца (б)

С целью повышения чувствительности в инструменте используется метод подбора оптимального количества используемых линий из базы данных. В массиве табличных спектральных линий, отсортированных в порядке убывания интенсивности, выполняется поиск границы между предположительно присутствующими и отсутствующими в спектре линиями с помощью максимизации соотношения сигнал-шум корреляционной функции. Граница подбирается таким образом, что при её смещении от оптимальной в сторону большей интенсивности соотношение сигнал-шум максимума корреляционной функции падает из-за уменьшения количества используемых реально присутствующих в спектре линий, влияющих на результат, а при смещении в сторону меньшей интенсивности соотношение сигнал-шум падает из-за увеличения числа используемых линий, реально не присутствующих в спектре. В качестве примера на рис. 3 показана зависимость кросс-корреляционной функции от порога интенсивности. При пороге в 0 % от максимума (используются все линии)  $SNR = 12,8$ , при повышении порога до 7 %  $SNR$  возрастает до значения 25,6, а при дальнейшем повышении порога значение  $SNR$  снижается, достигая 8,5 при пороге в 20 %. Экспериментальная проверка показывает, что линии с интенсивностью в базе данных до 7 % от максимума находятся на пределе обнаружения.

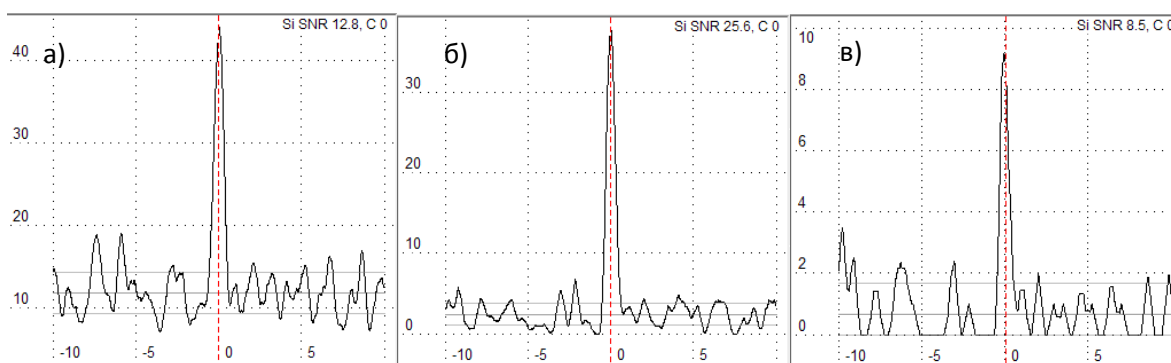


Рис. 3. Кросс-корреляционный график кремния для стандартного образца СГД-2 при пороге в 0 % (а), 7 % (б) и 20 % (в) от максимальной интенсивности

При настройках по умолчанию (порог ОСШ = 7,5) инструмент имеет малое число ложных определений элемента (в среднем 0,1 % от числа найденных элементов, присутствие которых подтверждено другими методами) и высокое быстродействие (менее 1 с на спектр). Инструмент показал свою практическую значимость и основным его недостатком является отсутствие оценки содержания найденных элементов.

### Метод появления и усиления линий

В настоящее время для ручного качественного анализа пробы по её атомно-эмиссионному спектру наиболее часто применяется метод появления и усиления линий. Суть данного метода состоит в визуальной идентификации заранее известных качественных спектральных линий, которые различимы в спектре при содержании элемента выше определенного значения. По идентификации более чувствительных линий и отсутствию менее чувствительных делается вывод о приблизительном содержании элемента. Такой метод требует воспроизведения условий возбуждения пробы и регистрации спектра, поэтому набор и свойства качественных линий различаются от одного спектрального комплекса к другому.

Разработка автоматического метода оценки содержания на основе метода появления и усиления линий имеет следующие **преимущества**:

- широкое применение и хорошая изученность;
- возможность быстрой реализации метода благодаря наличию в программе «Атом» информации о качественных линиях из таблиц Н.В. Арнаутова [1].

К **недостаткам** следует отнести:

- имеющиеся таблицы разработаны лишь для определенных приборов и условий съемки;
- высокая погрешность метода и вероятность прочих ошибок, связанных с малым количеством качественных линий. Ошибка в содержании может составлять порядок и более. Указанные недостатки можно преодолеть, модифицировав метод.

### Модифицированный метод появления и усиления линий

В базе данных спектральных линий программы «Атом» содержится информация об относительной интенсивности, длине волны, степени ионизации и прочих параметрах спектральных линий. База также содержит линии для проведения полуколичественного анализа методом появления и усиления линий из таблиц Н.В. Арнаутова, составленных для дифракционных спектральных приборов ДФС-13 и ДФС-8 [1]. На рис. 4 для примера приведены линии железа в программе «Атом», а в табл. 1 приведены данные для железа.

Fe	248.3271	I	AK	10
	259.9396	II	AKG	3
	259.9567	I	K	3
	302.0639	I	AKG	3
	248.3271	I	AK	10
	259.8369	II	KG	10
	301.8983	I	K	100
	291.2157	I	K	300
	301.6182	I	K	1000
	290.191	I	K	3000
	290.4086	I	KG	10000

Рис. 4. Качественные линии железа в интерфейсе ПО «Атом»

Табл. 1. Качественные линии железа для проведения полуколичественного анализа

Длина волны, Å	Чувствительность определения, %		Линии мешающих элементов, Å
	испарение из электрода	просыпка - дутье	
3020,640 I	0,0003	< 0,001	Cr 3020,87
2599,565 II	< 0,001	< 0,001	
2599,395 I	< 0,001	< 0,001	
2598,389 II	0,001	0,001	
3018,983 I	0,01	0,03	Cr 3018,82 Ni 3019,14 Ti 2912,082
2912,16	0,03	≤ 0,1	
3016,185 I	0,1	0,3	
2901,910	0,3	1,0	
2904,163	1,0	2,0	

В таблицах качественных линий [1] концентрации различаются минимум в 3 раза, что хорошо подходит для визуальной идентификации и экономит время специалиста, однако ограничивает точность метода при автоматической работе на цифровых данных. Градуировочный график большинства качественных линий вблизи порога обнаружения и в отсутствии мешающих линий имеет угол наклона около 45°, поэтому для задачи грубой оценки допустимо считать, что содержание элемента линейно зависит от интенсивности этой линии. Если  $C_{\text{threshold}}$  – содержание, при которой интенсивность  $I$  данной качественной линии достигает пороговой  $I_{\text{threshold}}$ , то

$$C = C_{\text{threshold}} * I/I_{\text{threshold}} \quad (1)$$

вблизи пороговой концентрации.

При использовании формулы (1) снижается зависимость оценки содержания от используемого порога интенсивности спектральных линий. Для каждого элемента рассчитывается несколько оценок содержания по нескольким линиям, что дает возможность уточнения (например, усреднения или выбора медианного значения).

Использование описанного в разделе «*Качественный кросс-корреляционный анализ*» метода подбора оптимального количества используемых линий из базы данных существенно сокращает вероятность ложной идентификации. При расчёте медианного значения содержания по нескольким оценкам, не чувствительного к резким выбросам, ожидается стабильная работа метода на разнообразных данных.

#### **Инструмент оценки содержания. Настройка и тестирование**

Для настройки таблицы качественных линий были использованы данные, полученные на комплексе, созданном на основе спектрографа «ДФС-458С» с анализатором «МАЭС» и электродуговой установки для анализа порошковых проб способом просыпки-вдувания «Поток». Спектры были зарегистрированы при следующих параметрах: базовая экспозиция – 0,25 с; число накоплений – 420; режим генератора – ступенчатый, 35 с 10 А, 35 с 12 А, 35 с 15 А. Использовались государственные стандартные образцы (ГСО) геологических порошковых проб: СГД-2, СГ-2, ГБПг-1, СИ-1, СИ-3, ЗУА-1, СГ-1А, СГХМ-3, СЗР-4, ГСО 8634-2004.

В ходе работы были исследованы качественные линии элементов, наиболее часто составляющих основу геологических проб и обнаружимых с помощью инструмента кросс-корреляционного анализа: Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, Mn. Те линии, градуировочный график которых имел угол наклона, существенно отличный от 45°, были исключены из набора. Для каждой линии вручную корректировалось содержание, при котором интенсивность линии достигала условного порога обнаружения (0,1 % от максимума). Настройка производилась на спектрах 60 проб стандартных образцов, зарегистрированных в 2012 году.

В инструмент качественного кросс-корреляционного анализа ПО «Атом» был добавлен столбец концентрации с отображением двух значащих знаков оценки. На рис. 5 показан внешний вид инструмента с результатами оценки содержаний в СГД-2. Содержания Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, Mn рассчитаны по уточненным качественным линиям, а содержания Ni, Cr, Zr, V – по ранее имеющимся в базе данных линиям из таблиц [1].

Элемент	Концентрация (оценка)
Si (Кремний)	20 %
<b>Fe (Железо)</b>	<b>7 %</b>
Ca (Кальций)	6.1 %
Al (Алюминий)	6 %
Mg (Магний)	3.8 %
Ti (Титан)	0.96 %
Mn (Марганец)	0.1 %
V (Ванадий)	0.016 %
Zr (Цирконий)	0.0062 %
Cr (Хром)	0.0017 %
Ni (Никель)	0.00051 %

<b>Fe (Железо)</b>
Отношение сигнал/шум 92.9

Рис. 5. Внешний вид инструмента качественного кросс-корреляционного анализа с оценкой содержания

Тестирование разработанного инструмента производилось на спектрах с приборного комплекса, использованного для настройки. Использовались спектры стандартных образцов, полученные в 2013 г. В табл. 2 приведены результаты оценки содержания с использованием качественных линий из базы данных «Атом», содержащих линии из таблиц Н.В. Арнаутова [1]. Для наглядности результаты отношения найденного содержания к аттестованному значению приведены на рис. 6. Видно, что погрешность оценки лежит в пределах от в 100 раз заниженной до 2,5 раза завышенной.

В табл. 3 приведены результаты оценки содержания по спектрам 2013 года с использованием тех же качественных линий и в графическом виде на рис 7. Видно, что погрешность оценки лежит в пределах от 4-хкратно заниженной до 1,9 раза завышенной, что показывает эффективность использования настройки базы данных на используемый спектральный комплекс.

Табл. 2. Отношение найденной концентрации к аттестованной, настройка базы данных не проделана

	СГД-2	СГ-2	ГБГг-1	СИ-1	СИ-3	ЗУА-1	СГ-1А /1	СГХМ-3	СЗР-4	ГСО 8634-2004	Среднее	Мин	Макс
<b>Si</b>	0,32	0,24	0,30	0,06	0,43	0,01	0,23	0,43	0,35	*	0,19	0,01	0,43
<b>Ti</b>	0,29	0,21	0,21	0,20	0,29	0,17	0,23	0,37	0,20	2,36	0,30	0,17	2,36
<b>Al</b>	0,63	0,94	1,07	0,22	1,36	0,63	1,09	1,13	0,79	0,84	0,79	0,22	1,36
<b>Mg</b>	0,15	0,24	0,26	0,04	0,10	0,34	0,33	0,10	0,23	0,29	0,18	0,04	0,34
<b>Fe</b>	0,25	0,31	0,47	0,12	0,36	0,26	0,38	0,40	0,28	0,44	0,31	0,12	0,47
<b>Ca</b>	0,12	*	0,25	0,09	0,26	0,20	*	0,24	0,13	*	0,17	0,09	0,26
<b>Mn</b>	0,23	0,43	0,37	0,25	0,27	0,22	0,26	0,27	0,15	0,18	0,25	0,15	0,43

\* – кросс-корреляционный анализ не нашёл элемента

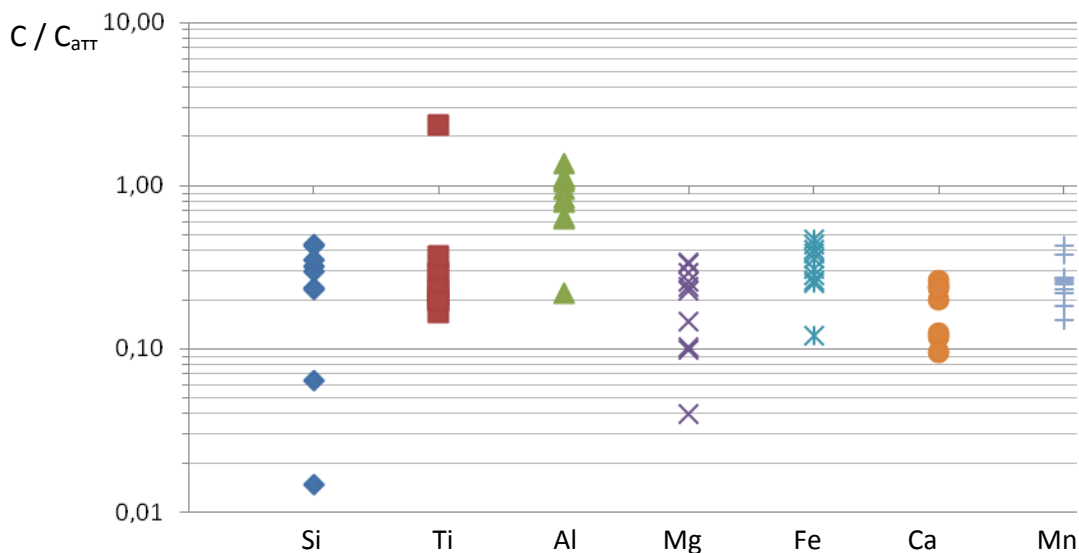


Рис. 6. График отношения найденной концентрации к аттестованной, настройка базы данных не проделана

Табл. 3. Отношение найденной концентрации к аттестованной, выполнена настройка базы данных, данные 2013 г

	СГД-2	СГ-2	ГБПг-1	СИ-1	СИ-3	ЗУА-1	СГ-1А /1	СГХМ -3	СЗР-4	ГСО 8634-2004	Сред-нее	Мин	Макс
<b>Si</b>	1,21	0,60	0,71	1,41	0,99	1,00	1,12	1,03	0,74	0,71	0,92	0,60	1,41
<b>Ti</b>	1,03	0,71	0,86	1,22	0,91	1,18	1,38	1,08	0,92	0,68	0,97	0,68	1,38
<b>Al</b>	1,01	0,36	0,32	1,85	0,82	0,97	*	0,75	0,59	0,49	0,69	0,32	1,85
<b>Mg</b>	0,93	0,35	0,25	1,05	1,28	1,00	1,28	0,43	0,80	0,72	0,71	0,25	1,28
<b>Fe</b>	0,98	0,57	0,55	1,29	0,82	0,98	1,04	1,24	1,26	0,56	0,88	0,55	1,29
<b>Ca</b>	0,90	*	*	1,65	1,03	1,00	1,08	0,63	0,75	*	0,97	0,63	1,65
<b>Mn</b>	0,73	0,47	0,56	1,53	0,99	0,81	1,22	0,71	0,64	0,48	0,76	0,47	1,53

\* – кросс-корреляционный анализ не нашёл элемента

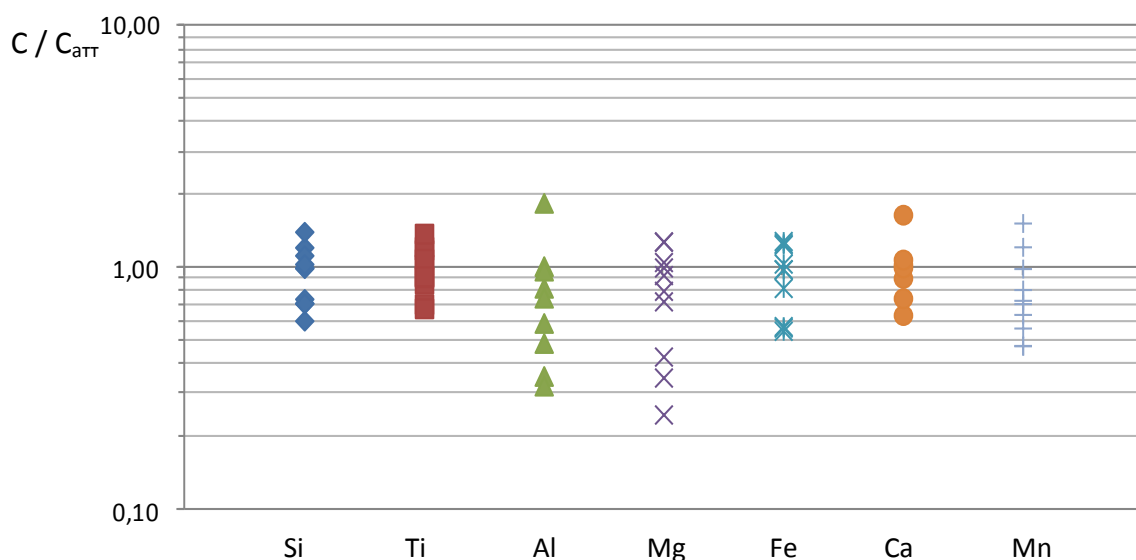


Рис. 7. График отношения найденной концентрации к аттестованной, выполнена настройка базы данных, данные 2013 г.

## **Заключение**

Разработан метод автоматической оценки содержания химических элементов в пробе по её одному атомно-эмиссионному спектру, основанный на модифицированном методе появления и усиления спектральных линий. Метод интегрирован в инструмент «Кросс-корреляционный качественный анализ» программы «Атом». Инструмент протестирован на спектрах 10 стандартных образцах геологических порошковых проб при настройке базы данных на конкретный комплекс для оценки содержания Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, Mn. Из полученных 176 оценок максимальная ошибка оказалась в 4 раза, средняя – в 1.3 раза. Результаты тестирования показали перспективность разработанного метода для решения практических задач.

## **Литература**

1. *Арнаутов Н.В., Глухова Н.М., Яковлева Н.А.* Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. Таблицы появления и усиления спектральных линий // Наука. Сиб. отд-ние, Новосибирск, 1987, 103 с.
2. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В.* Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 69-74
3. *Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А.* Качественный элементный анализ вещества с использованием функции кросс-корреляции // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 33-40

## НОВЫЕ МОДУЛИ «ЭКСПОРТ СПЕКТРОВ» И «ИНФОРМАЦИЯ ИЗ СПЕКТРА» ПРОГРАММЫ «АТОМ»

З. В. Семёнов<sup>1,3</sup>, О. А. Неклюдов<sup>2,3</sup>, В. Г. Гаранин<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматизации и электротехники СО РАН

<sup>2</sup> Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН

<sup>3</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

### *Аннотация*

Представлены новые программные модули программного обеспечения «Атом» – модуль экспорта спектральных данных в другие программы и модуль оперативного получения информации, прикреплённой к спектрам таблицы анализа.

### **Введение**

В программном обеспечении (ПО) «Атом 3.3» представлено множество инструментов для обработки интегральных и сцинтилляционных спектров, спектральных данных атомной эмиссии [1] и абсорбции, построения градуировочных графиков по образцам сравнения, ручного и автоматического профилирования [2], математических операций со спектрами и множество других алгоритмов и инструментов для обработки спектральных данных, полученных на спектральном комплексе, оснащённом МАЭС.

В ряде случаев возникает необходимость расчёта полученных на комплексах с МАЭС спектральных данных в другом ПО, например, в табличных редакторах Microsoft Excel, LibreOffice Calc или в ПО математической обработки Matlab/Octave/Mathematica. Для таких расчётов необходимо осуществить экспорт спектральных данных из ПО «Атом» в стандартные или специализированные форматы данных.

Кроме этого, при работе специалиста в ПО «Атом» с таблицей анализа зачастую становится важным оперативно просматривать различные данные, прикреплённые к измеренным спектрам. В качестве удобного и привычного решения данной задачи было предложено создать настраиваемый модуль-столбец для таблицы анализа, который бы позволил извлекать и выводить такие данные специалисту.

Цель работы – ознакомить специалистов с новыми программными модулями программы «Атом», позволяющим экспортировать спектральные данные, включая последовательности спектров во времени, в другое программное обеспечение, а также модуль для получения оперативной и удобной визуальной информации, прикреплённой к спектрам таблицы анализа в виде дополнительных столбцов.

### **Модуль экспорта спектров**

Возможность экспорта спектральных данных во внешние форматы предусмотрена в ПО «Атом» в меню сохранения текущего спектра, в том числе поддерживается текстовый табличный стандартный формат и расширенный формат с указанием разбиения спектра на кристаллы и отметками о «зашкалах» фотодиодов. Однако данная функциональность не является достаточной в ряде случаев поскольку:

1. отсутствует возможность автоматического сохранения всех спектров таблицы анализа или выбранной пробы, возможно лишь сохранение вручную каждого спектра отдельно;
2. отсутствует экспорт выгораний (последовательности спектров во времени), связанных с экспортируемыми интегральными спектрами;
3. поддерживаются только текстовый общий (неспециализированный) формат данных.



Эти ограничения не позволяют применить данный способ экспорта спектров для решения задачи экспорта больших объёмов данных и анализа алгоритмов, которые работают с выгораниями, например, сцинтилляционные и абсорбционные алгоритмы обработки сигнала.

Для решения данной задачи был разработан модуль «Экспорт спектров», интерфейс которого представлен на рис. 1. Данный модуль поддерживает экспорт текущего спектра, всех спектров текущей пробы или всех спектров таблицы анализа единовременно.

При экспорте необходимо выбрать формат файлов. На данный момент поддерживается два формата – универсальный табличный текстовый формат (совместимый с текстовыми редакторами Excel, Calc и другими) и специализированный формат DAT. Экспорт происходит в иерархическую структуру каталогов, которая зависит от выбранного формата. При этом экспорт, прогресс которого индицируется пользователю, происходит в дополнительном программном потоке, благодаря чему модуль не теряет отзывчивости и позволяет корректно прервать экспорт большого количества данных в случае необходимости.

В режиме экспорта в табличный текстовый формат сохраняются как интегральные спектры, так и выгорания в отдельные файлы, причём формат файлов интегральных спектров совпадает с форматом экспорта «расширенный» в ПО «Атом», что обеспечивает совместимость с ручным экспортом.

#### **Столбец «Информация из спектра»**

При измерении спектральных данных в ПО «Атом» и последующем занесении их в таблицу анализа, к спектрам приписывается различная информация:

- дата и время измерения, версия использованной программы;
- тип прибора и его спектральный диапазон;
- настройки, при которых произведено измерение, такие как длительность экспозиции, обжига, базовой экспозиции;
- характеристики профилирования прибора;
- состояние темного сигнала (накопления, время измерения);
- данные от генератора дуги и др.

Вся данная информация присутствует в сохраняемых SPD-файлах и привязана к измеренным спектрам в таблице анализа. Данная информация хранится в формате расширяемого языка разметки XML, который является стандартизированным открытым форматом и имеет чрезвычайно широкое распространение в современном ПО. Достоинством данного подхода является то, что различные компоненты ПО «Атом», в том числе работающие напрямую с устройствами, могут добавлять свою информацию к основному хранилищу спектра, которая также сохранится в SPD-файле для дальнейшего использования.

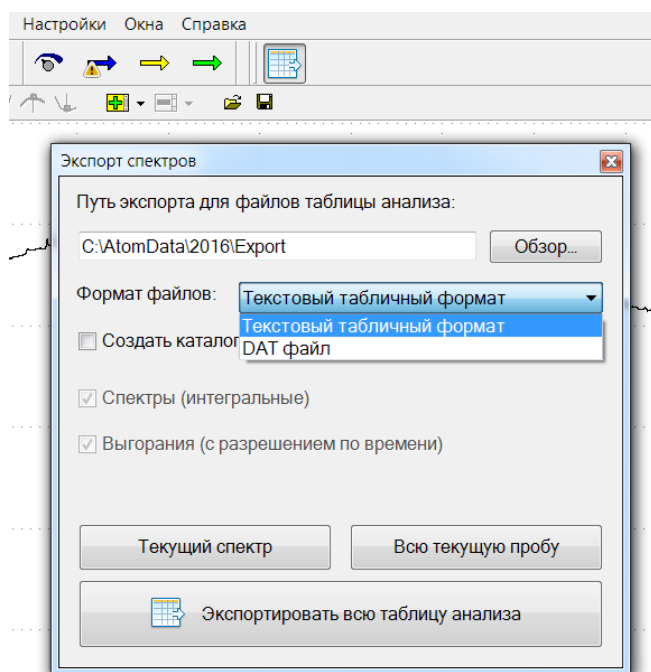


Рис. 4. Модуль пакетного экспорта спектров и выгораний в открытые форматы данных

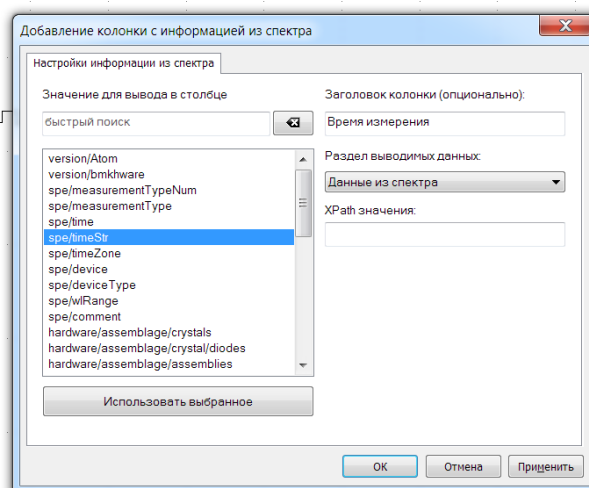


Рис. 2. Настройки модуля-столбца «Информация из спектра» для таблицы анализа

	Cu 324.7532		Cu 327.3954		Fe 302.1073		Mg 285.2127		Время измерения	Профилирование	Обжиг	Время темного сигнала
	I/ср	C	I/ср	C	I/ср	C	I/ср	C				
Cu 4		0.160		0.160								
(1)	3.19e-5	0.0945	1.04e-5	0.117	1.76e-7		2.46e-6	0.0435	23/06/15 12:15:00	1 x 2048	0.01	23/06/2015 10:06
(2)	3.53e-5	0.108	1.09e-5	0.124	3.27e-7		2.06e-5	2.95	23/06/15 12:17:55	1 x 2048	0.01	23/06/2015 10:06
(3)	3.60e-5	0.110	1.13e-5	0.129	3.71e-7		5.46e-6	0.212	23/06/15 12:21:15	1 x 2048	0.01	23/06/2015 10:06
оско,%	6.4	8.1	4.4	4.8	35		100	150				
Cu 3		0.800		0.800								
(1)	0.000128	0.554	5.52e-5	0.729	2.56e-7		2.18e-5	3.31	23/06/15 12:26:50	1 x 2048	0.01	23/06/2015 10:06
(2)	0.000150	0.682	7.67e-5	1.05	4.56e-6		1.16e-6	0.00993	23/06/15 13:36:45	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(3)	0.000150	0.682	7.72e-5	1.05	3.08e-6		2.89e-7	0.000...	23/06/15 13:41:07	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(4)	0.000152	0.693	7.79e-5	1.06	4.90e-6		5.18e-6	0.192	23/06/15 13:43:39	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
оско,%	8.0	10	0.79	0.86	66		140	180				
Cu 2		4.00		4.00								
(1)	0.000644	4.38	0.000316	4.92	5.78e-6		7.66e-5	39.8	23/06/15 13:45:20	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(2)	0.000646	4.40	0.000311	4.83	4.52e-6		1.40e-5	1.38	23/06/15 13:47:09	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(3)	0.000640	4.35	0.000302	4.68	4.04e-6		7.11e-5	34.4	23/06/15 13:48:43	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
оско,%	0.43	0.55	2.3	2.5	19		64	83				
Cu 1		20.0		20.0								
(1)	0.00258	25.8	0.00123	21.7	6.28e-6		5.62e-5	21.6	23/06/15 13:50:33	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(2)	0.00255	25.4	0.00123	21.8	5.99e-6		3.17e-5	6.93	23/06/15 13:52:49	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33

Рис. 3. Столбцы дополнительной информации из спектра в таблице анализа

В ПО «Атом» данная информация, прикреплённая к спектрам, доступна в окне свойств выбранного спектра в закладке «xml». Однако, при работе с таблицей анализа, зачастую с достаточно большим количеством спектров, данный способ просмотра не всегда удобен. Часто специалисту нужно контролировать во время измерений какой-то определённый параметр для многих или всех параллельных (спектров). Перебирать все спектры отдельно очень затруднительно и неэффективно. Для решения этой задачи был разработан модуль-столбец (СОМ-объект), который позволяет отобразить в таблице анализа столбец с необходимой информацией из спектра. Окно настроек данного модуля приведено на рис. 2. В рамках табличной парадигмы работы без дополнительных действий специалист видит одно или несколько необходимых полей из данных, прикреплённых к спектру в формате разметки XML. Для просмотра более одного поля информации можно добавить несколько столбцов такого типа (рис. 3) и указать каждому необходимую настройку – какое поле в данном столбце выводить.

## Выводы

Удобство и оперативность работы специалиста являются крайне важными характеристиками любого программного обеспечения, поэтому в ПО «Атом» постоянно добавляются различные инструменты и алгоритмы, а также совершенствуются существующие. В частности, создание модуля-инструмента «Экспорт спектров» позволило решить задачи экспорта в различные форматы спектральных данных, измеренных с применением МАЭС, а создание модуля-столбца «Информация из спектра» – оперативно

визуализировать специалисту информацию, прикрепленную к хранилищу спектров в ПО «Атом».

Результаты данной работы получили применение в атомно-эмиссионном и абсорбционном спектральных анализах, в частности для создания новых алгоритмов обработки спектральных данных с разрешением по времени [3].

### **Литература**

1. Семёнов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Ващенко П.В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 135-142.
2. Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Ващенко П.В. Автоматическая градуировка спектрометров с анализаторами МАЭС по длинам волн (профилирование) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 128-134.
3. Ващенко П.В., Болдова С.С., Лабусов В.А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 153-157.

Подписано в печать 01.08.2016. Формат (60x84) 1/8

Усл.-печ. л . 26  
Тираж 200 экз. Заказ № 199  
Отпечатано в Издательстве СО РАН

630090, Новосибирск, Морской просп., 2  
тел. (383) 330-80-50  
E-mail: [psb@sibran.ru](mailto:psb@sibran.ru)  
<http://www.sibran.ru>