



ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
Научный совет по аналитической химии РАН
Институт автоматизации и электрометрии СО РАН
Новосибирский государственный технический университет

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

Новосибирск, Академгородок, 14-16 августа 2018 г.



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

2018

УДК 543.423:543.08:543.421

ББК 24.4

М 34

Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, Академгородок, 14-16 августа 2018 г. / ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. – 226 с.

Материалы посвящены вопросам обеспечения качества химического анализа и его метрологическому обеспечению; разработке новых приборов и методик для атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа веществ и материалов; созданию стандартных образцов состава; применению спектральных комплексов с анализаторами МАЭС, в том числе новых – «Гранд-ААС», «Колибри-ААС» и «Гранд-СВЧ» для одновременного многоэлементного анализа растворов; «Гранд-Глобула», «Экспресс» для прямого атомно-эмиссионного анализа твёрдых металлических и порошковых проб; «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания; «Гранд-Эксперт» для экспресс-анализа металлов и сплавов; новым линейкам фотодетекторов и анализаторам МАЭС на их основе; новым математическим методам и программному обеспечению для обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров.

Представленные работы направлены на развитие приборного и методического обеспечения методов атомного спектрального анализа, в том числе нового способа одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа растворов, а также перспективного способа сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа природных порошковых проб.

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.

ISBN 978-5-7692-1611-4

© ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2018

© НСАХ РАН, 2018

© ИАиЭ СО РАН, 2018

© НГТУ, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Бехтерев А.В. Приветствие генерального директора ООО «ВМК-Оптоэлектроника».....	5
Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии.....	6
Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Боровиков В.М., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В., Кацков Д.А. Атомно-абсорбционные спектрометры с источником непрерывного спектра и анализатором МАЭС для одновременного многоэлементного анализа.....	7
Пупышев А.А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе.....	15
Мешков О.И., Казаков В.В., Казаков В.Г., Яценко А.С. Мультимедийные средства представления научных данных по атомной спектроскопии.....	36
Шевелев Г.А., Василенко Л.И., Каменская Э.Н., Турмагамбетов Т.С., Каменский Н.Г., Поярель А.А., Айбеков К.Ж. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана.....	38
Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Минералогический анализ черносланцевых пород методом сканционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии.....	48
Шевелев Г.А., Василенко Л.И., Пахорукова О.М., Кошелева О.Н., Турмагамбетов Т.С., Каменская Э.Н., Каменский Н.Г., Дзюба А.А. Определение фтора атомно-эмиссионным методом по способу просыпки-вдувания на комплексе «Гранд-Поток».....	53
Великанов М.В., Сабиров Х.С., Шемелев Д.П. Сканирующий анализ – перспективный метод прямого определения содержания золота в горных породах.....	62
Дзюба А.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Испытание анализаторов МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в спектральном комплексе «Гранд-Поток».....	70
Дроков В.Г., Дроков В.В., Иванов Н.А., Мурыщенко В.В., Скудаев Ю.Д. Измерение массовой доли металлической примеси в жидких пробах при сканционном способе анализа.....	76
Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Матричные влияния при одновременном определении Na, K, Li, Rb и Cs в геологических пробах методом пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии.....	83
Лисиенко М.Д., Климова Н.А. Опыт применения комплексов атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС в аккредитованной лаборатории.....	85
Падалкин П.А., Кравченко Л.А., Нащенко Д.С. Спектрометрические методы измерений в аналитическом обеспечении производства МОКС-топлива.....	87
Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Шафар О.Ю. Определение гафния в циркониевых материалах.....	90
Шевелев Г.А., Василенко Л.И., Каменская Э.Н., Турмагамбетов Т.С., Пахорукова О.М., Кошелева О.Н., Каменский Н.Г. О возможности анализа растворов и водных аэрозолей на комплексе «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС.....	92
Отмахов В.И., Обухова А.В., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В. Применение МАЭС в медицине и биологии.....	99
Савинов С.С., Анисимов А.А., Зверьков Н.А., Разживин А.В., Дробышев А.И. Определение элементов в слюне человека методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием МАЭС.....	104
Бабенков Д.Е., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Повесьма Ю.А., Салосина Ю.Е. Методология выбора алгоритмов оптимизации условий проведения дугового спектрального анализа.....	109
Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н. Анализ моторных масел с использованием спектрометра «Экспресс» и источника микроволновой плазмы.....	111
Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Сапрыкин А.И. Сравнение аналитических возможностей комбинированных методов ИСП и ДПТ-АЭС с различными системами регистрации спектров на примере анализа высокочистого диоксида германия...	116

Степановских В.В. Стандартные образцы чугуна и стали для спектрального анализа, разработанные ЗАО «Институт стандартных образцов».....	118
Сергиенко Д.А. Разработка и изготовление набора государственных стандартных образцов состава титана.....	124
Студенок В.В., Кремлева О.Н. Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения количественного анализа.....	129
Куропятник И.Н. Временная стабильность измерений элементного состава сталей при использовании вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт».....	132
Ощепкова Е.В., Фомина Н.В., Трофимова Е.Г., Колида Ю.Я., Максимова Ю.Ю., Тиунова А.В. Разработка методики определения химического состава оловянно-свинцовых припоев методом атомно-эмиссионной спектроскопии.....	136
Болдова С.С., Лабусов В.А., Бокк Д.Н. Оценка аналитических возможностей атомно-абсорбционных спектрометров высокого и низкого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра.....	140
Бокк Д.Н., Лабусов В.А., Болдова С.С. Оценка возможности определения концентраций редкоземельных элементов на атомно-абсорбционном спектрометре с источником непрерывного спектра «Гранд-ААС».....	150
Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Боровиков В.М., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Комплекс «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа растворов.....	155
Пелипасов О.В., Лохтин Р.А., Лабусов В.А., Пелевина Н.Г. Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы.....	161
Дроков В.Г., Дроков В.В., Иванов Н.А., Казмиров А.Д., Мурыщенко В.В., Скудаев Ю.Д. Течение газа и движение частиц в циклонном СВЧ-плазматроне с тангенциальной стабилизацией разряда.....	165
Полякова Е.В., Номероцкая Ю.Н., Сапрыкин А.И. Матричные влияния в атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой.....	172
Заксас Н. П., Веряскин А.Ф. Двухструйная дуговая плазма: матричные влияния и способы их устранения.....	175
Купцов А.В., Заякина С.Б., Сапрыкин А.И. Определение низких содержаний благородных металлов методом САЭС с использованием спектрального комплекса «Гранд» и двухструйного дугового плазматрона.....	178
Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000.....	179
Ващенко П.В., Болдова С.С., Лабусов В.А. Высокоскоростной спектральный пирометр на основе спектрометра «Колибри-2».....	186
Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Характеристики малогабаритных спектрометров с разными типами дифракционных решёток.....	190
Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом».....	196
Семёнов З.В., Болдова С.С., Лабусов В.А., Селюнин Д.О. Программные модули для управления атомно-абсорбционным спектрометром и автоматическим дозатором.....	205
Ващенко П.В., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Борисов А.В. Расчёт интенсивности атомно-эмиссионных спектральных линий с самопоглощением.....	211
Путьмаков А.Н. Методы улучшения качества результатов атомно-эмиссионного спектрального анализа.....	215
Черевко А.С., Морозова А.А. К вопросу о нарушении локального термодинамического равновесия в плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазматрона.....	220
Заякина С.Б., Жмодик С.М. Памяти Г.Н. Аношина.....	224

Приветствие генерального директора

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Уважаемые участники XVI международного симпозиума!

От имени оргкомитета, всех сотрудников компании «ВМК-Оптоэлектроника» сердечно приветствуем Вас!

За два года, прошедших с прошлого симпозиума, проведена достаточно большая работа по новым разработкам и совершенствованию продукции «ВМК-Оптоэлектроника».

На симпозиуме наши специалисты, и ряд наших Заказчиков, получивших самое новое оборудование, сообщат Вам о результатах, полученных на последних новинках «ВМК-Оптоэлектроника», таких как:

- атомно-абсорбционный спектрометр с одновременной регистрацией спектра в высоком разрешении с уникальными системами атомизации проб и специальными источниками света;

- атомно-эмиссионный спектрометр высокого разрешения с источником возбуждения спектра, основанном на СВЧ плазме;

- атомно-эмиссионный спектрометр высокого разрешения на новейших высокочувствительных линейках фотодетекторов ПЗС с обратной засветкой, которые могут работать с ИВС различных типов, в частности в режиме сцинтилляции;

- атомно-эмиссионный спектрометр сверхвысокого разрешения на новейших линейках КМОП фотодетекторов (шаг 7 мкм)

и о других приборах, а также о новых возможностях программы «Атом».

Мы надеемся, что во время работы симпозиума специалисты научно-технического и производственного сектора нашей компании получат полезные замечания и предложения о повышении функциональных возможностей и качества выпускаемой продукции.

Наша незыблемая стратегия, направленная на максимально возможное удовлетворение аналитических потребностей наших Заказчиков, на обеспечение быстрого и качественного гарантийного и пост-гарантийного обслуживания, ремонта и модернизации (с минимизацией простоев) оборудования у Заказчика.

Выражаю твердую уверенность, что совместная и плодотворная работа на XVI симпозиуме поможет специалистам аналитических лабораторий и научных учреждений в решении насущных задач.

С уважением,
Бехтерев А. В.



ПРОБЛЕМЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В МЕТАЛЛУРГИИ

Ю. А. Карпов, В. Б. Барановская

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Качество химического анализа неразрывно связано с такими понятиями как методика анализа, унификация, аттестация и стандартизация. По-существу, современная методика анализа является видом программного обеспечения, которое позволяет проводить контроль качества конкретных видов веществ и материалов по химическому составу. Методика является формализованным нормативным документом и реализуется на разных уровнях – в виде аттестованной методики, в виде стандарта предприятия, в виде унифицированной отраслевой методики, в виде национального (государственного) и международного стандарта. Именно с помощью методик анализа потребители, производители продукции, учёные получают важнейшую информацию о составе огромного многообразия веществ и материалов, достоверность которой обеспечивает возможность их конкретного применения, определяет стоимость продукции. Поэтому разработка и применение методик нуждаются в правовом регулировании как национального, так и международного уровня.

В докладе рассматриваются исторические аспекты отечественной стандартизации, характеризуются особенности стандартизации аналитических методов на примере контроля качества металлургической продукции.

Основные показатели качества металлургических материалов – это состав, структура (строение) и свойства. Причём, химический состав, за определение которого ответственен аналитический контроль, является первичным, поэтому стандартизации подлежат, прежде всего, методы химического анализа.

В Советский период подавляющая часть методов анализа была стандартизована. После распада СССР в 1993 году был принят закон «О стандартизации», продолживший эту традицию. Но в 2002 году в связи с принятием Федерального закона «О техническом регулировании» закон «О стандартизации» был отменен, а деятельность по стандартизации переведена в добровольную сферу, т.е. практически прекратилась. Только в 2015 году это положение было частично исправлено с появлением нового Федерального закона № 162-ФЗ от 29 июня 2015 г. «О стандартизации в Российской Федерации». Созданы предпосылки для улучшения ситуации, но урон, нанесенный отечественной стандартизации, был слишком велик, и для улучшения дел в этой сфере потребуются усилия и время.

В докладе проведен анализ состояния стандартизации аналитических методов в металлургии. Показано наличие подавляющего количества устаревших стандартов, что снижает конкурентоспособность отечественной металлургической продукции.

Высказаны предложения о необходимости совершенствования работ в этой области.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР С ИСТОЧНИКОМ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА И АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

В. А. Лабусов^{1,2,3}, С. С. Болдова^{1,2}, Д. О. Селюнин^{1,2}, Д. Н. Скоробогатов²,
В. М. Боровиков^{1,2}, М. С. Саушкин^{1,2}, И. А. Зарубин^{1,2,3}, Д. Н. Бокк^{1,2},
З. В. Семёнов^{1,2}, О. А. Неклюдов², П. В. Ващенко^{1,2}, Д. А. Кацков⁴

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

4 – Технологический Университет, Претория, ЮАР

E-mail: info@vmk.ru

Аннотация

Впервые создан прототип атомно-абсорбционного спектрометра высокого спектрального и временного разрешения с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором для одновременного многоэлементного анализа растворов с рабочим спектральным диапазоном 190-780 нм и разрешением в области 190-350 нм – 10 пм, а в области 350-780 нм – 30 пм. Спектрометр в процессе атомизации пробы регистрирует последовательность спектров поглощения во времени со скоростью до 500 спектров/с, причём регистрация каждого спектра осуществляется во всём рабочем спектральном диапазоне одновременно. Это позволяет для всех регистрируемых аналитических линий элементов одновременно получить сигналы атомной абсорбции и определить концентрации элементов в анализируемом растворе. Приведены схема спектрометра, примеры спектров абсорбции, её зависимостей от времени и градуировочный график.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный анализ, одновременный многоэлементный анализ, спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра, плазменный источник излучения, линейки фотодетекторов, электротермическая атомизация.

Введение

В настоящее время наблюдается снижение интереса аналитиков к методу атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией из-за его низкой производительности в сравнении с атомно-эмиссионной спектрометрией (АЭС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП). Низкая производительность связана с последовательным определением концентраций элементов из-за необходимости смены регистрируемой аналитической линии и многократного повторения длительной температурно-временной программы (ТВП) при определении каждого элемента. Однако такие преимущества этого метода, как высокая чувствительность, меньшие химические и спектральные влияния, малое потребление проб и аргона в сравнении с АЭС ИСП побуждают искать возможности превращения его в одновременный многоэлементный метод анализа. Для этого необходима одновременная регистрация линий поглощения элементов в широком спектральном диапазоне 190-850 нм [1].

Обнадёживающие результаты были получены с использованием малогабаритного спектрометра с одной линейкой ПЗС с диапазоном 190-400 нм [2]. Высокая светосила таких спектрометров 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. Пределы обнаружения близкие АЭС

ИСП удалось достичь в макете атомно-абсорбционного спектрометра (ААС) при использовании малогабаритного спектрометра «Колибри-2», работающего в диапазоне 190-360 нм с разрешением 0,1 нм [3]. Такой подход имеет хорошие перспективы создания недорогого ААС. Опыт его использования показывает, что большинство аналитических спектральных линий наиболее востребованных определяемых элементов лежит в приведённом спектральном диапазоне. К сожалению, некоторые из них подвержены спектральному наложению мешающих линий, что требует дополнительных исследований.

Для получения пределов обнаружения лучше, чем у АЭС ИСП и близких современным одноэлементным ААС необходимо регистрировать спектры абсорбции не только в широком спектральном диапазоне, но и с высоким разрешением. Известны попытки создания такого ААС, которые не увенчались производством приборов [4]. Причинами неудачи, на наш взгляд, были низкое быстродействие матричного фотодетектора в применяемых эшелле-спектрометрах, большой уровень фонового излучения в этих спектрометрах, низкая интенсивность дуговой ксеноновой лампы в коротковолновой области спектра и её пространственная нестабильность, нелинейность градуировочного графика и др. В последнее время стали доступны новые источники излучения на основе лазерной дуги в ксеноне, обладающие высокой пространственной стабильностью области излучения и видимым прогрессом в увеличении яркости источника в коротковолновой УФ области [5-7]. Второй предпосылкой является освоение производства предприятием «ВМК-Оптоэлектроника» анализаторов МАЭС с гибридными сборками высокочувствительных линеек фотодетекторов БЛПП-2000 с параметрами: 2048 фотоячеек, высотой 1 мм, шириной 14 мкм [8] и создание на их основе высокочувствительных модификаций спектрометров «Гранд» [9].

Цель работы – разработка атомно-абсорбционного спектрометра высокого спектрального и временного разрешения для одновременного многоэлементного анализа с аналитическими характеристиками близкими современным одноэлементным спектрометрам. С аналитическими возможностями разработанного спектрометра можно ознакомиться в [10,11]. Разработанный ААС состоит из источника непрерывного спектра, электротермического атомизатора (ЭТА) и спектрометра.

Источник непрерывного спектра

Минимальные регистрируемые сигналы абсорбции определяются отношением сигнал/шум (отношением выходного сигнала линейки фотодетекторов и его шума, основной вклад в который вносит дробовой (фотонный) шум), которое приблизительно равно корню квадратному из количества накопленных фотоэлектронов в фотоячейке линейки. Поэтому пределы обнаружения абсорбции на линиях определяемых элементов обратно пропорциональны корню квадратному из спектральной яркости источника излучения.

В качестве источника непрерывного спектра в созданном ААС использовался широкополосный плазменный источник излучения XWS-65 [5]. Этот источник основан на ксеноновой газоразрядной лампе высокого давления, но плазма поддерживается не за счет дугового разряда между электродами под действием электрического тока, а путем фокусировки в электродный промежуток мощного лазерного излучения ИК лазера. Поэтому его спектральная яркость на два порядка выше яркости дейтериевой лампы в коротковолновой области спектра, что можно увидеть на рис. 1, где приведены данные на аналогичный плазменный источник EQ-99 [7] в сравнении с дейтериевой лампой X2D2 Hamamatsu. Такая величина спектральной яркости позволяет получить выходной сигнал со спектрометра «Гранд-2» близкий к максимальному при времени базовой экспозиции 2 мс. Необходимо также отметить, что источники, выполненные на основе лазерной дуги в ксеноне, обладают высокой пространственной и временной стабильностью, а также долговечностью.

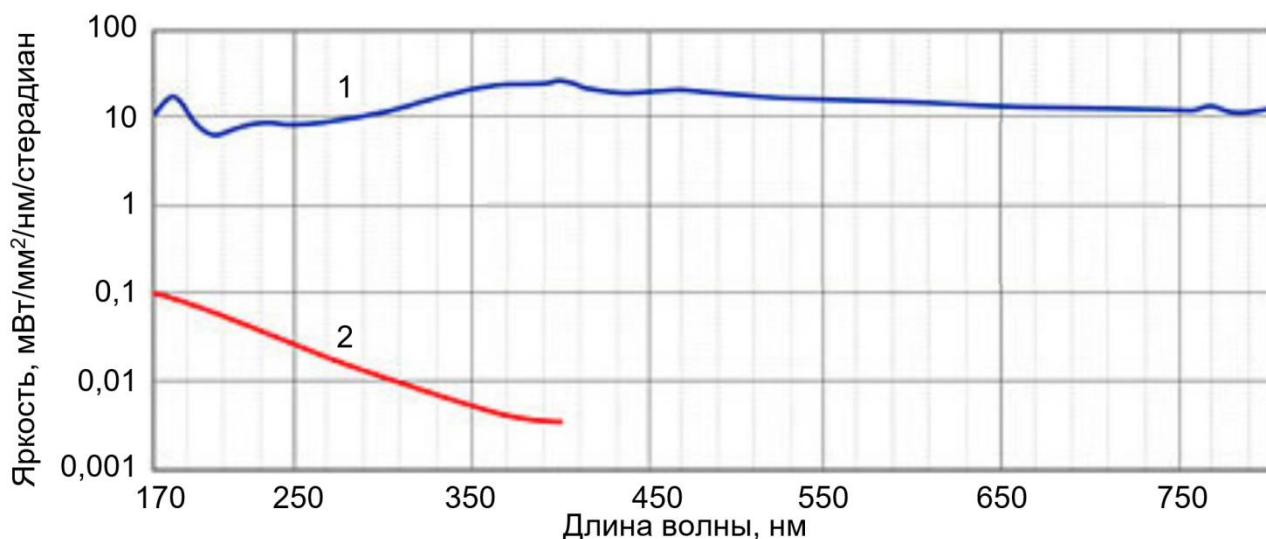


Рис. 1. Спектральная яркость источников непрерывного спектра: 1 – широкополосный плазменный источник излучения EQ-99, 2 – дейтериевая лампа X2D2

Электротермический атомизатор

ТВП ЭТА характеризуется крайне неравномерной по времени температурой графитовой печи: длительные периоды с низкой температурой в режимах сушки и пиролиза и короткие с высокой температурой в режимах атомизации и чистки печи. Это позволило разработать ЭТА, который при потребляемой мощности 2 кВт от однофазной сети 220 В способен выдавать электрическую мощность для нагрева графитовой печи 30 кВт, а также он обладает необходимой гибкостью управления от компьютера с возможностью регулировки скорости нарастания температуры печи до 10 тыс. °С/с. Для стабилизации температуры печи от 400 до 2800 °С в ЭТА используется оригинальный яркостной пирометр на основе фотодиода InGaAs с производительностью 1000 измерений/с. Стабилизация заданной температуры ступени ТВП осуществляется с помощью пропорционально-интегрального регулятора, реализованного в микропроцессоре блока управления ЭТА с подбором коэффициентов для исключения перерегулирования. В отличие от режимов пиролиза и атомизации режим сушки, из-за температуры меньшей 400 °С, реализовать с помощью пирометра не удалось. Поэтому для сушки устанавливается значение электрической мощности, подводимой к печи, согласно предварительно измеренного с помощью термопары соответствия мощности и температуры печи. Это один из самых длительных режимов, в течение которого температура плавно повышается для исключения закипания пробы, что снижает требования к точности задания температуры.

Для автоматизации дозировки аликвоты жидкой пробы (5-50 мкл) в графитовую печь ЭТА оснащён автоматическим дозатором с 34 слотами под пробы и стаканом для промывки наконечника.

Спектрометр

Как было сказано выше, для получения наименьших пределов обнаружения сигналов атомной абсорбции в ААС необходимо стремиться к увеличению количества накопленных фотоэлектронов в фотоячейках линеек фотодетекторов, регистрирующих спектры. Это требует применения высокочувствительных спектрометров с высокой светосилой, обладающих при этом необходимым спектральным разрешением. Таким требованиям удовлетворяют спектрометры «Гранд» [12], созданные на основе неклассической вогнутой дифракционной решётки с компенсацией астигматизма и обладающие высокой светосилой и разрешающей способностью. Они успешно применяются в составе спектральных комплексов для прямого атомно-эмиссионного анализа твёрдых металлических и порошковых проб различной природы. Однако рабочий спектральный диапазон спектрометров «Гранд» – 190-

470 нм, не достаточен для регистрации всех необходимых пользователю аналитических линий абсорбции. Для расширения спектрального диапазона в длинноволновую область создан спектрометр «Гранд-2» на основе 2-х параллельно работающих полихроматоров, построенных по схеме Пашена-Рунге на основе неклассических вогнутых дифракционных решеток 2400 и 900 штр/мм со скомпенсированным астигматизмом. Регистрация спектра осуществляется одновременно двумя гибридными сборками анализаторов МАЭС по 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 в каждой, установленными на выходе полихроматоров. Рабочий спектральный диапазон спектрометра «Гранд-2» составил 190-780 нм с разрешением в области 190-350 нм – 10 пм (1-ый полихроматор), а в области 350-780 нм – 30 пм (2-ой полихроматор). Спектрометр позволяет получать последовательности спектров, зарегистрированных во всём рабочем спектральном диапазоне с временем базовой экспозиции от 2 мс и выше.

Атомно-абсорбционный спектрометр (ААС)

На основе представленных выше широкополосного плазменного источника излучения XWS-65, ЭТА и спектрометра «Гранд-2» создан прототип атомно-абсорбционного спектрометра высокого спектрального и временного разрешения «Гранд-ААС». Спектрометр оснащен системой жидкостного охлаждения замкнутого цикла. Управление спектрометром, регистрация спектров и расчёт аналитических сигналов осуществляется в программном обеспечении «Атом» [13] с использованием встроенного в него программного модуля «Абсорбционный спектрометр» [14].

Схема спектрометра показана на рис. 2. Излучение непрерывного спектра от источника XWS-65 с помощью линзы фокусируется в центре внутренней полости графитовой печи. С помощью ручного или автоматического дозатора на внутреннюю стенку графитовой печи дозируется аликвота (5 – 50 мкл) жидкой анализируемой пробы. Графитовая печь нагревается электрическим током по заданной ТВИ, включающей стадии сушки, пиролиза сухого остатка, его атомизации и очистки печи.

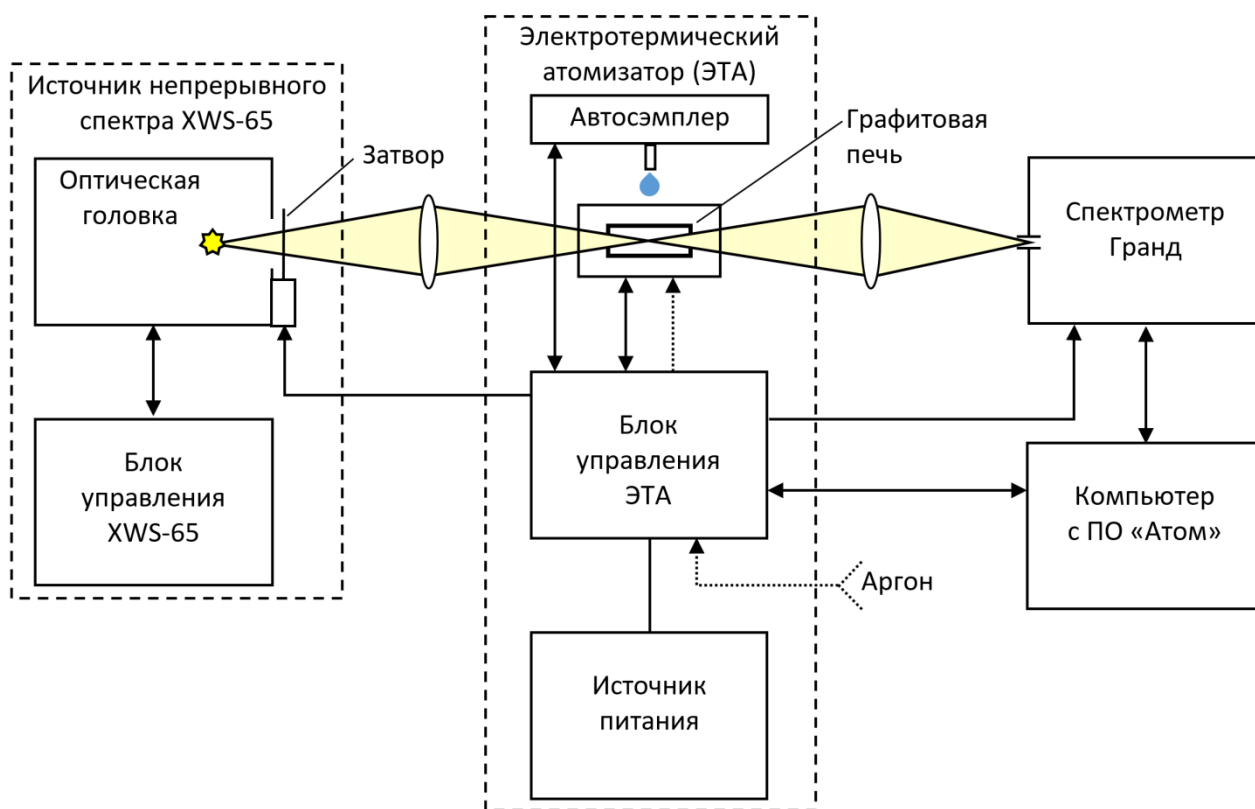


Рис. 2. Схема атомно-абсорбционного спектрометра «Гранд-ААС»

На стадии атомизации в графитовой печи образуется пар пробы, включающий свободные атомы, который находится в печи от десятков до сотен миллисекунд. При прохождении излучения через внутреннюю полость графитовой печи происходит его резонансное поглощение свободными атомами определяемых элементов. При резонансном поглощении атом переходит с основного энергетического уровня на ближайший возбужденный. Для каждого элемента существует аналитическая линия, обеспечивающая максимальное поглощение излучения, а также другие спектральные линии, обладающие меньшим поглощением. При испарении пробы в графитовой печи, кроме атомов определяемого элемента, присутствуют молекулы и частицы, которые могут поглощать или рассеивать падающий свет, формируя фоновое поглощение. Прошедшее через графитовую печь излучение с помощью линзы фокусируется на входной щели спектрометра «Гранд-2», который проводит регистрацию последовательности спектров пропускания атомарного пара во времени на стадии атомизации пробы и вводит её в компьютер. Это позволяет для всех регистрируемых аналитических линий элементов одновременно получить сигналы атомной абсорбции, которые определяются концентрациями элементов в анализируемом растворе, с достаточным разрешением по времени. Неизвестные концентрации элементов определяются по калибровочным зависимостям. Внешний вид одного из исполнений спектрометра с расположением электротермического атомизатора и автодозатора в защитном химическом боксе представлен на рис. 3.



Рис. 3 Внешний вид атомно-абсорбционного спектрометра «Гранд-ААС» в исполнении с защитным химическим боксом

Приведём примеры спектральных данных, полученных на спектрометре «Гранд-ААС». На рис. 4,а показан спектр излучения широкополосного плазменного источника XWS-65, зарегистрированный при базовой экспозиции 2 мс. Стыки между линейками показаны вертикальными линиями. Видны достаточно высокие значения интенсивности излучения во всём рабочем спектральном диапазоне прибора. На рис. 4,б представлен спектр поглощения многоэлементного раствора с концентрацией 312,5 ppb. При высоких концентрациях элементов были получены значения абсорбции до 1,5 единиц.

На рис. 5 показан градуировочный график марганца на линии поглощения Mn 279,4817 нм, построенный по растворам с концентрациями от 0,076 ppb до 312,5 ppb. График линеен в 4 порядках концентрации. На рис. 6,а,в приведён участок спектра абсорбции в окрестности этой линии при её максимальной и минимальной концентрациях, а на рис. 6,б,г – зависимость абсорбции от времени соответственно. Видно достаточно большое соотношение сигнал/шум при малой концентрации, что говорит о рабочем диапазоне измерения концентраций по марганцу около 5 порядков.

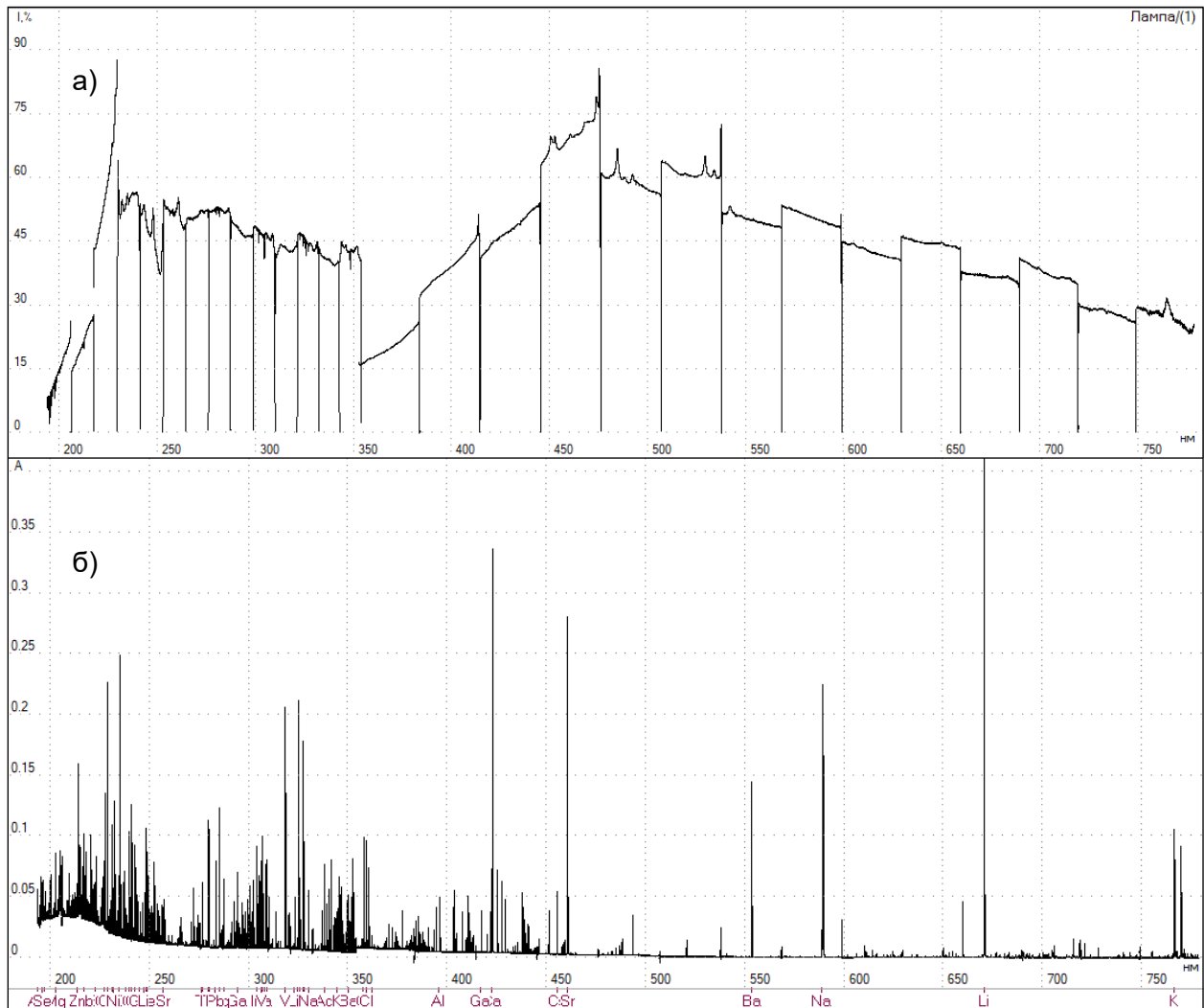


Рис. 4. Зарегистрированные на спектрометре «Гранд-ААС» спектры:
 а) – излучения широкополосного плазменного источника XWS-65,
 б) – абсорбции многоэлементного раствора с концентрацией 312,5 ppb

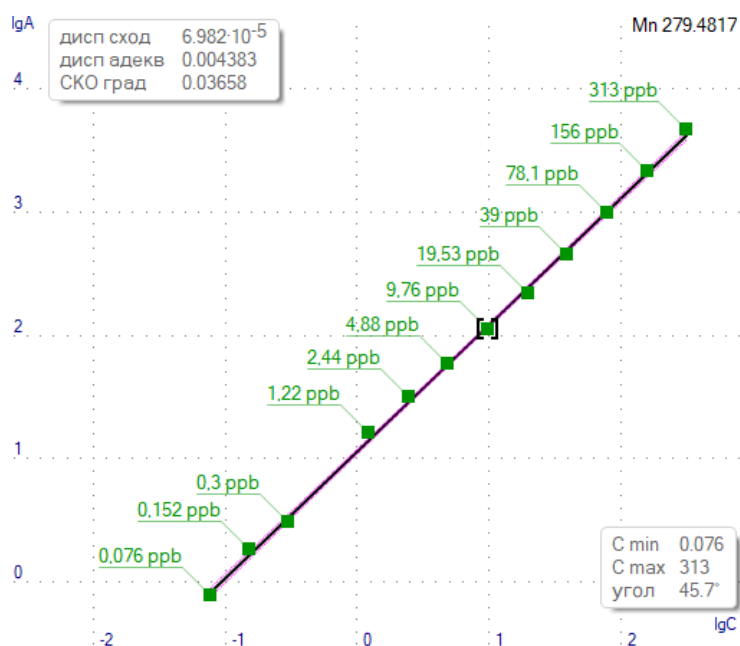


Рис. 5. Градуировочный график марганца

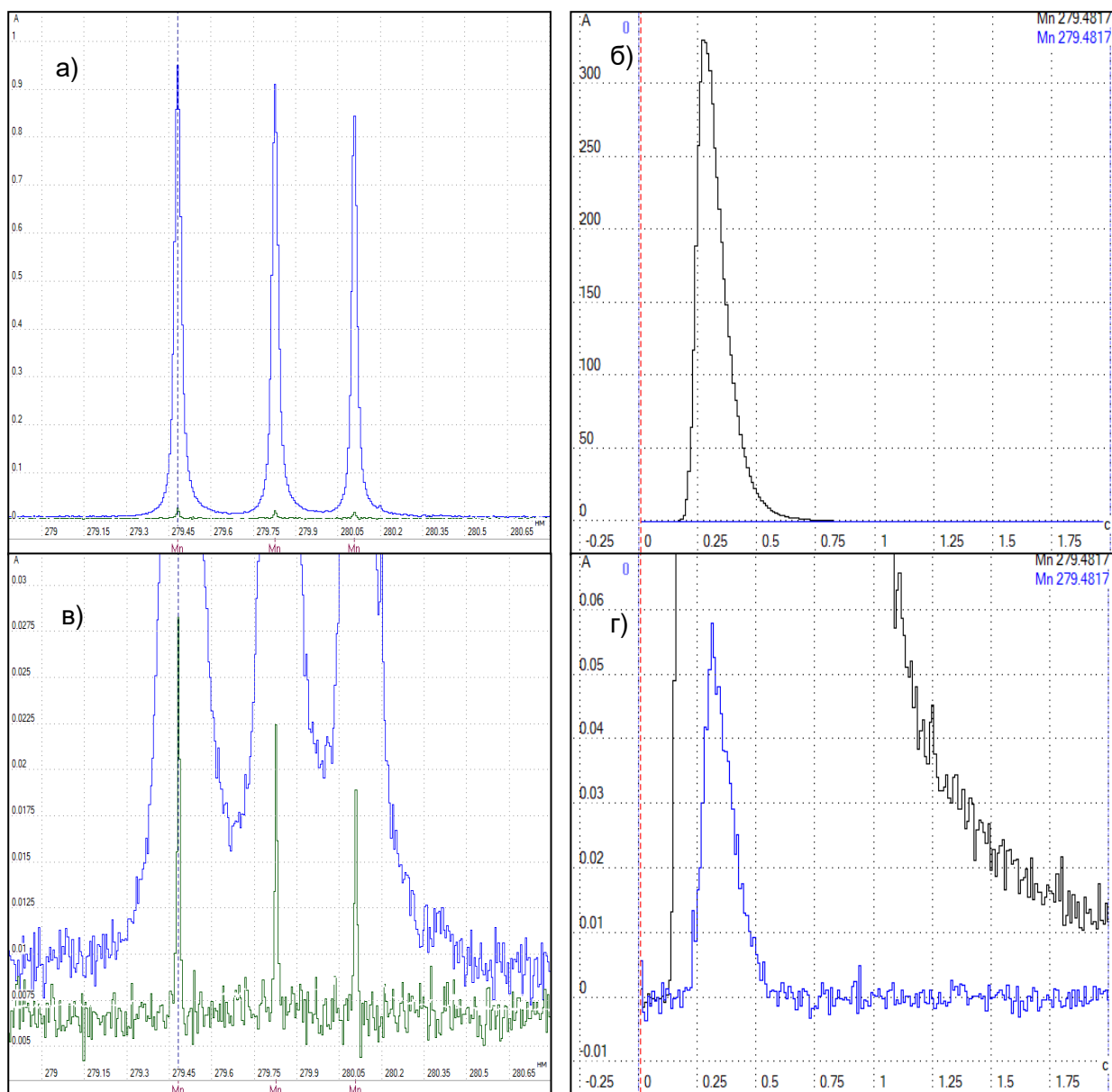


Рис. 6. Участок спектра вблизи линии абсорбции Mn 279,4817 нм (а – 0,076 ppb, в – 312,5 ppb) и её зависимость от времени (б,г) при тех же концентрациях

В заключение отметим, что впервые создан атомно-абсорбционный спектрометр высокого спектрального и временного разрешения с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором для одновременного многоэлементного анализа растворов с рабочим спектральным диапазоном 190-780 нм и разрешением в области 190-350 нм – 10 пм, а в области 350-780 нм – 30 пм. Спектрометр в процессе атомизации пробы регистрирует последовательность спектров поглощения во времени со скоростью до 500 спектров/с, причём регистрация каждого спектра осуществляется во всём рабочем спектральном диапазоне одновременно. Это позволяет для всех регистрируемых аналитических линий элементов одновременно получить сигналы атомной абсорбции и определить концентрации элементов в анализируемом растворе. Планируются его всесторонние испытания в решении задач атомно-абсорбционного анализа жидкостей и, при получении положительных результатов, проведение работ по включению в Госреестр средств измерения РФ, как средства измерения концентраций определяемых элементов в жидкостях.

Литература

1. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3 - 4. С. 64 - 91.
2. Katskov D.A. Low-resolution continuum source simultaneous multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry: Steps into practice // Spectrochim. Acta Part B. 2015. V. 105 p. 25-37.
3. Болдова С.С., Лабусов В.А., Кацков Д.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О., Халфин А.С. Атомно-абсорбционный спектрометр с непрерывным источником спектра для одновременного многоэлементного анализа // Материалы XV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 166-170.
4. James M. Harnly Multielement Atomic Absorption with a Continuum Source // Anal. Chem. 1986. V. 58. №. 8. P. 933A - 943A.
5. [Электронный ресурс]: http://trdc.com/?page_id=469 / сайт ООО «Троицкий инженерный центр» (дата обращения: 01.08.2018).
6. Зимаков В.П., Кузнецов В.А., Лаврентьев С.Ю., Соловьев Н.Г., Шемякин А.Н., Шилов А.О., Якимов М.Ю. Новые возможности применения оптических разрядов в аэрофизическом эксперименте // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17. № 2. с. 7-22.
7. [Электронный ресурс]: <https://www.energetiq.com/ldls-laser-driven-light-source-duv-broadband.php> / сайт фирмы Energetiq Technology (дата обращения: 01.08.2018).
8. Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 179-185 (Этот сборник).
9. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Испытание анализаторов МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в спектральном комплексе «Гранд-Поток» // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 70-75 (Этот сборник).
10. Болдова С.С., Лабусов В.А., Бокк Д.Н. Оценка аналитических возможностей атомно-абсорбционных спектрометров высокого и низкого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 140-149 (Этот сборник).
11. Бокк Д.Н., Лабусов В.А., Болдова С.С. Оценка возможности определения концентраций редкоземельных элементов на атомно-абсорбционном спектрометре с источником непрерывного спектра «Гранд-ААС» // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 150-154 (Этот сборник).
12. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 101-105.
13. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 196-204 (Этот сборник).
14. Семёнов З.В., Болдова С.С., Лабусов В.А., Селюнин Д.О. Программные модули для управления атомно-абсорбционным спектрометром и автоматическим дозатором // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 205-210 (Этот сборник).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ И ИХ КОРРЕКЦИЯ В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

А. А. Пупышев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
E-mail: pupyshev@gmail.com

Аннотация

Рассмотрены основные источники широкодиапазонных (континуум, тепловое излучение, рассеянный свет, крылья спектральных линий, молекулярные полосы) и узкодиапазонных (наложение спектральных линий, наложение спектров разных порядков) спектральных помех, проявляемых в атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА). Приведены особенности проявления этих помех в различных источниках возбуждения спектров. Показаны способы устранения и учёта данных спектральных помех с использованием современных приборов АЭСА и их программного обеспечения.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, континуум, непрерывный и дискретный фон, молекулярные полосы, рассеянный свет, тепловое излучение, контур и крылья спектральных линий, коррекция спектральных помех.

Введение

В атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА) наблюдаются следующие основные спектральные помехи, различающиеся видом проявления в спектре и способами их устранения и учёта:

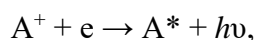
– широкодиапазонные (тормозной и рекомбинационный континуум; излучение горячих конденсированных частиц и концов электродов; рассеянный свет в спектрометре; перекрывание аналитической линии крыльями соседних сильных спектральных линий мешающих элементов; наложение компонент молекулярных полос с очень близкими линиями);

– узкодиапазонные (частичное или полное перекрывание аналитической линии атомными или ионными линиями элементов пробы, электродов и атмосферы разряда; наложение спектров от высших порядков отражения в обычных дифракционных спектрометрах и от соседних порядков в двумерных эшелле-спектрометрах).

1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПОМЕХИ

1.1. Тормозной и рекомбинационный континуум

Свободные электроны (e), присутствующие в нагретом газе, пролетая мимо ионов, изменяют скорость своего движения, что приводит в результате их ускорения или торможения (свободно-свободные переходы) к излучению световой энергии в широком спектральном диапазоне. Они также могут быть захвачены положительно заряженными ионами (A^+) и связаны (свободно-связанные переходы) с образованием нейтральных атомов в основном (A) или возбужденном (A^*) состояниях. В результате данного процесса (рекомбинация ионов и свободных электронов) излучается электромагнитная энергия в виде кванта света



где h – постоянная Планка, ν – частота излучения. Данная энергия, равная сумме кинетической энергии свободного электрона и его энергии связи, может принимать всевозможные значения, так как в этом случае отсутствуют дискретные квантовые уровни, характерные для атомной системы и определяющие линейчатый характер её спектров. До температуры около $4 \cdot 10^5$ К излучение рекомбинации превышает по интенсивности

тормозное излучение электронов [1]. Поэтому в традиционных источниках возбуждения спектров (ИВС), имеющих существенно более низкий уровень температур, во всех спектральных диапазонах их использования проявляется непрерывный эмиссионный спектр – континуум (бесструктурный фон), обязанный своим происхождением в первую очередь процессам рекомбинации [2].

Интенсивность фонового сигнала тормозного и рекомбинационного излучения сильно растёт с увеличением концентрации электронов и ионов и намного слабее зависит от температуры плазмы, уменьшаясь с её увеличением [3]. Поэтому интенсивность непрерывного фона возрастает с повышением силы тока и плотности тока ИВС, а также с ростом давления газа, в атмосфере которого происходит разряд. Матричные элементы с низким первым потенциалом ионизации атомов, вводимые в ИВС в высоких концентрациях, за счёт рекомбинации вызывают значимое повышение уровня непрерывного фона. Отсутствие учёта этого вида фона в спектре может привести к значительным погрешностям количественного анализа в пробах подобного состава.

1.2. Рассеянный свет в спектрометре

Свет, отраженный от поверхности оптических элементов вне и внутри спектрометра (входная щель, линзы, призмы, зеркала, дифракционная решётка, приёмник излучения и др.), а также рассеянный на неоднородностях от частичек пыли, попадает на внутренние стенки кожуха спектрального прибора и, отражаясь от них, может дойти до входного окна приёмника излучения, создавая спектрально неразложенный фон. Следовательно, данное излучение, проявляемое внутри спектрометра, существенно отличается по длине волны от спектральной линии аналита, но может быть зарегистрировано на том же канале, что и аналитическая линия [4]. Рассеянный свет в спектрометре возникает, в основном, из-за несовершенств его оптической конструкции. Интенсивность этого фона определяется полным потоком излучения, вошедшим через входную щель в коллиматор спектрометра. Поэтому она может быть достаточно большой и даже соизмеримой с интенсивностью слабых спектральных линий.

Величина эффекта также зависит от образца, вводимого в ИВС, и особенно заметна, например, когда в индуктивно связанной плазме (ИСП) анализируются растворы, содержащие высокие концентрации кальция и магния, т.е. элементов, дающих очень интенсивные эмиссионные линии [4, 5]. Отмечено, например, что, рассеянный свет от сильных спектральных линий Ca II 393,366 и 396,847 нм ограничивает определение в богатых кальцием растворах содержания алюминия, имеющего близкие по длинам волн аналитические линии. Когда сильная спектральная линия элемента вблизи линии аналита даёт вклад интенсивности в аналитический сигнал, то это принято называть ближним рассеянным светом (near stray light), в то время как далекий рассеянный свет (far stray light) обычно происходит из дифракционной решётки [4].

1.3. Молекулярные полосы

Молекулярный спектр возникает в результате изменения вращательной, колебательной и электронной энергий молекул. С повышением температуры газа последовательно ступенчато происходит возбуждение этих энергетических уровней, а затем диссоциация молекул. Из возбужденных состояний молекула может переходить в энергетически более низкие и самопроизвольно испускать кванты света, соответствующие переходам между соответствующими энергетическими уровнями [6]. Обычно разница между электронными уровнями молекулы составляет от 1 до 10 эВ, колебательными состояниями одного и того же электронного уровня – ~0,25 эВ, а между вращательными – только ~0,005 эВ. Поэтому возникающий спектр молекулярной эмиссии состоит из множества компонент колебательных и вращательных переходов, расположенных в ограниченном диапазоне спектра, который принято называть полосатым молекулярным спектром (молекулярная полоса в отличие от линейчатого атомного спектра). В ряде случаев вращательная структура

хорошо разрешена (линейчато-полосатый спектр), и тогда полоса представляет собой отчетливую последовательность отдельных линий [2]. Но часто эта структура спектрометром не разрешается и молекулярная полоса выглядит в виде участка непрерывного спектра.

Например, радикалы ОН образуются как в сухой плазме ИВС (из попадающих в разряд водорода и кислорода), так и в мокрой плазме (из диссоциированных молекул воды), излучая сильные вращательные спектры в диапазонах 281,0-294,5 и 306,0-324,5 нм. Сильные полосы углеродсодержащих молекул идентифицированы для образцов с высокими концентрациями углерода (органические растворители) [7]. Так молекулярные полосы C_2 (полосы Свана) расположены в областях 593-620, 527-547 и 467-474 нм. Система C_2 наблюдается и при 232,5 нм (полоса Малликена). Очень сильные полосы циана (CN) преобладают в дуге постоянного тока, где азот захватывается из воздуха в столб горения угольной дуги. В АЭСА также часто наблюдаются интенсивные полосы радикалов NH 302,2-380,4 нм (336,0 – наиболее интенсивна) и NO 302,2-380,4 нм (336 нм – наиболее интенсивна).

Молекулярные полосы неорганического и органического происхождения создают на больших участках спектра сильные спектральные помехи (иногда называемые структурными спектральными помехами) атомным и ионным линиям определяемых элементов. Ситуация осложняется тем, что молекулярные полосы имеют множество компонент, распределённых в большом спектральном интервале. Например, при исследовании спектра полосы ОН в ИСП с помощью спектрометра высокого разрешения в области 250-450 нм было выявлено 418 её компонент [8].

1.4. Крылья контуров спектральных линий

В случае, когда изменяется наклон фона в ограниченном спектральном диапазоне (дрейф наклона фона), причиной эффекта чаще всего является наличие расположенной рядом с аналитической линией сильной и широкой спектральной линии другого элемента, находящейся в пробе в высоких концентрациях, или возбуждаемой в ИВС компоненты молекулярной полосы [5]. Широкий контур спектральных линий в ИВС, работающих при атмосферном давлении, обусловлен тем, что линии испытывают уширение своего контура за счёт эффекта Доплера, эффекта Лорентца (ударное уширение) или резонансных эффектов.

Допплеровское уширение обусловлено случайным движением атомов. Атомы в ИВС двигаются в разных направлениях относительно приёмника света и при несколько разных скоростях, поэтому излучение спектральных линий отдельных атомов регистрируется на несколько разных частотах (длинах волн) в зависимости от того, двигаются ли они в сторону или прочь от детектора. Допплеровское уширение может быть порядка 0,001-0,01 нм, в зависимости от элемента, и обуславливает гауссовскую форму контура спектральной линии. Интенсивность крыльев такого контура линий при этом быстро уменьшается, поэтому нет заметного вклада в фон (более, чем 0,01 нм) от уширенной спектральной линии [5]. С увеличением частоты излучения роль доплеровского фактора в уширении спектральных линий возрастает.

Ударное уширение от присутствия при атмосферном давлении окружающего газа обусловлено столкновениями между различными частицами и включает в себя связанное явление, называемое штарковским уширением, вызванным столкновениями между возбужденными атомами и заряженными частицами, т.е. электронами и ионами. Такие столкновения вызывают изменение положения энергетических уровней в атомах (деформация и смещение электронных орбиталей), и, следовательно, энергия, необходимая для возбуждения атомов, также несколько изменяется и, в конечном итоге меняется форма и ширина контура спектральной линии. В отличие от гауссовской формы интенсивность крыльев контуров линий при ударном уширении спадает гораздо медленней и, в конечном итоге, ширина контура спектральной линии увеличивается. При температурах в ИВС 5000-6000 К влияние уширения от присутствующего газа даже меньше, чем доплеровское уширение, и обычно его можно игнорировать [5]. К наибольшему уширению спектральных

линий приводит взаимодействие с заряженными частицами в плазме ИВС, т.е. штарковское уширение.

Значительное уширение наблюдается у резонансных линий атомов в однородном газе. Резонансными линиями называют спектральные линии эмиссии, соответствующие электронным переходам возбужденных атомов на основной энергетический уровень. При столкновении излучающего атома с атомами того же сорта происходит резонансная передача энергии от излучающего к возмущающему атому, что вызывает сокращение времени жизни резонансного уровня и, следовательно, его уширение. Резонансный эффект оказывает значительный вклад в интенсивность крыльев спектральных линий, поскольку он приводит к уширению крыльев и подавлению эмиссии в центре контура спектральной линии. Этот эффект, называемый в АЭСА самообращением спектральных линий, возникает потому, что при более высоких парциальных давлениях частиц, когда атомы находятся ближе друг к другу, фотоны, излучаемые на пике частоты контура спектральной линии, наиболее вероятно будут поглощены окружающими атомами этого же сорта, в то время как у крыльев линии менее вероятно быть испускаемыми и захваченными окружающими атомами. Например, резонансное уширение линий Ca II 393,36 нм и Ca II 396,85 нм приводит к спектральным помехам с атомными линиями алюминия 394,40 и 396,15 нм, так что пределы обнаружения для алюминия деградируют в присутствии высоких концентраций кальция.

Спектры от эшелле-спектрометров двумерны. В этом случае спектральные помехи могут быть обусловлены крыльями линий и линиями других элементов, расположенных в спектре одного порядка дифракции близко от линии аналита, или наложением на аналитическую линию крыльев сильных спектральных линий элементов из ближайших порядков дифракции, расположенных выше или ниже аналитической линии в двумерном спектре. Для снижения этого вклада высота ячейки пикселя в детекторе должна быть уменьшена.

1.5. Дискретные помехи от спектральных линий других элементов

В АЭСА может наблюдаться частичное или даже полное (прямое) наложение атомных и ионных линий (линейчатые спектры) или разрешенных компонентов молекулярных полос (квазилинейчатые спектры) на аналитическую спектральную линию. Когда спектральная линия элемента-аналита очень близко расположена к линии другого элемента или к компоненте молекулярной полосы, то измеренная интенсивность аналитической линии, из-за наличия спектральной помехи, представляет собой комбинацию интенсивности двух эмиссионных линий и уже не соответствует истинному содержанию аналита в пробе. Это может очень сильно повлиять на точность определения следовых и малых содержаний элементов. Следовательно, измерения интенсивности аналитических линий должны учитывать возможность проявления узкодиапазонных спектральных помех, а в случае проявления таких помех их нужно устранять или учитывать, чтобы получить истинную интенсивность линии аналита.

Спектральные помехи от дискретных линий наблюдаются, если различие длин волн с мешающими компонентами меньше спектрального разрешения прибора. Такие спектральные помехи в общем случае могут возникать от:

- других элементов, присутствующих в пробах (компоненты матрицы, элементы с большим числом интенсивных линий в спектре);
- примесей вносимых реагентов и растворителя;
- загрязнений системы ввода пробы;
- памяти к предыдущим пробам;
- атмосферы разряда;
- материалов электродов.

Уровень проявления данных спектральных помех зависит от химического состава образца, конструкции пробоподающего устройства, вида газа, используемого в приборе, и разрешения спектрометра. Помехи от атмосферы, растворителя и материала электродов

обычно постоянны, но они ухудшают пределы обнаружения элементов, дают достаточно высокий фоновый сигнал и шум. Остальные спектральные помехи усиливаются с повышением концентрации мешающих элементов в образце. Действие всех помех возрастает при уменьшении разрешения спектрального прибора.

Когда воздух и азот являются газом, поддерживающим атмосферу ИВС, эффект дискретных спектральных наложений от линий кислорода и азота минимален. Но аргон, являющийся плазмообразующим газом в методе ИСП-АЭС, и не проявляющий спектральных помех в ультрафиолетовом диапазоне, даёт достаточно много спектральных линий в области 300-780 нм и далее. Например, около 200 линий аргона наблюдается в диапазоне от 350 до 450 нм. В ближнем инфракрасном диапазоне возбуждаются очень интенсивные и широкие аргоновые линии, что ограничивает применимость этой техники при определении галогенидов и других неметаллов [9]. В случае использования гелия в качестве плазмообразующего газа такие сложности отпадают [10]. Для дуговой плазмы в атмосфере инертных газов наблюдаются такие же закономерности.

При частичном наложении мешающей дискретной линии на аналитическую происходит изменение формы контура аналитической линии (одностороннее) и её измеряемой интенсивности. При прямом наложении мешающей дискретной линии на аналитическую изменение формы контура последней фактически мало заметно, но интенсивность линии увеличивается. Помехи от наложения спектральных линий могут быть устранены только путём выбора альтернативных линий или применения специальных приёмов коррекции помех.

1.6. Спектральные помехи в различных источниках возбуждения спектров

В пламенах спектральные помехи создают молекулярные полосы, принадлежащие продуктам сгорания газовой смеси (CO, CH, CO₂, NO, OH и др.), а также спектры молекул солей (галогениды) и оксидов металлов (CaO, SrO и др.), входящих в состав анализируемой пробы и не полностью продиссоциированных в пламени. Максимум интенсивности систем полос в углеводородных пламенах находится около 500 нм, т.е. в области, где расположены аналитические линии многих элементов, определяемых методом пламенной фотометрии.

Дуга постоянного тока реализует электрический нагрев для испарения образца в электроде низковольтного разряда с эффективной температурой возбуждения 4500-8000 К. Дуговой разряд сам по себе имеет низкий рекомбинационный фон (слабее, чем в искровых разрядах) [11]. Но присутствие в дуговом разряде значительных количеств переходных элементов с плотной системой энергетических уровней (Fe, Cr, V, Ti, Mo, Ni, Co) способствует возникновению интенсивного непрерывного фона в ультрафиолетовой области спектра [3]. Заметное усиление непрерывного фона происходит при введении в плазму дуги значительных количеств легкоионизируемых элементов. Дополнительным сильным источником непрерывного фонового излучения являются сильно разогретые концы графитовых электродов, действующие подобно излучателям черного тела, а также раскаленные частички электродов и неиспарившихся конденсированных частиц пробы, попавших в зону возбуждения. Этот фон особенно интенсивен в видимой и инфракрасной частях спектра. Поэтому непрерывный спектр интегрально даёт наибольшую часть излучения дуги. С увеличением температуры в дуговом разряде интенсивность непрерывного фона, как правило, быстро растёт, опережая увеличение интенсивности спектральных линий.

Интенсивность молекулярного фона в дуге постоянного тока с графитовыми электродами является очень сильной [12], и обеспечивается в первую очередь циановыми полосами CN с головами полос 421,6, 388,3 и 359,0 нм, ослабевающими в область ультрафиолета, полосами NO, CO, C₂, N₂, O₂, CH, NH и OH, оксидными полосами элементов, входящих в состав пробы (SiO, BO, TiO, LaO и др.). Молекулярный фон, особенно в области кантов полос, часто является наибольшей помехой для обнаружения слабых аналитических линий. Во многих случаях отдельные участки молекулярного фона, вследствие

недостаточного разрешения их структуры, не могут быть отличимы от непрерывного фона [3].

В высоковольтном импульсном разряде *искры* образец испаряется электронно-ионной бомбардировкой, возбуждение атомов и ионов происходит при температуре до 10000 К и рекомбинационный фон выше, чем в дуговом разряде. Световая эмиссия в первые 5-10 мкс единичного разряда, т.е. на стадии пробоя, состоит обычно из непрерывного фона, спектра газообразных полос (N_2 , CO, CO_2) и атомных линий элементов, составляющих атмосферу разряда. Эмиссионные линии металлических электродов появляются в конце стадии пробоя и продолжаются более 40-50 мкс от момента искрового пробоя [11].

Для *дуговых плазменных разрядов* известно два основных типа ИВС: разряд, горящий в камере (дуга, стабилизированная стенками) и дуга с открытыми электродами. В настоящее время наиболее широко используются открытые системы. Непрерывная фоновая эмиссия от столба дугового разряда, обусловленная высокой плотностью электронов и ионов, высока и это является недостатком плазматронов. Поэтому аналитические наблюдения обычно делают вне этой области на хвосте плазмы или близко к зоне, где образец инжектируется в плазму и где плотность атомных паров наиболее высока [11]. Молекулярные эмиссионные помехи от попадающего воздуха в трехэлектродном аргоновом плазменном дуговом разряде [13] незначимы, но наблюдаются помехи от углерода в случае органических растворов. Резонансные линии кальция дают помехи рассеянного излучения.

Фоновая эмиссия ИСП связана обычно с континуумом и наложением атомных линий и молекулярных полос. Например, наибольшие проблемы при работе с ИСП континуум доставляет в области ~ 200 нм. Свет, излучаемый легкоионизируемым матричным компонентом алюминием в диапазоне 190-220 нм, является рекомбинационным и его проявление в спектрах ИСП мешает определению многих элементов в этой спектральной области. Фоновый дискретный спектр ИСП в ближней инфракрасной области содержит большое число интенсивных широких линий аргона, которые ограничивают эту область для определения следовых количеств галогенов и других неметаллов. Замена аргона на гелий очищает спектр в красной и инфракрасной областях, что снижает остроту этой проблемы. Присутствие раствора пробы в ИСП влияет на свойства разряда и, следовательно, на эмиссию сигнала и фона. Органические растворители в области 400-800 нм производят более высокий фон, чем вода, из-за присутствия углеродсодержащих веществ [11].

Микроволновая плазма имеет сравнительно низкую температуру, по сравнению с ИСП, и поэтому в её спектре очень сильно проявляются молекулярные полосы. В молекулярном спектре появляются сильные по интенсивности головы полос, которые снижаются по интенсивности в коротковолновую или длинноволновую стороны в зависимости от природы колебаний в молекулах [14]. Две сильные ОН полосы при 281 и 306 нм, а также полоса NH при 336 нм создают наибольшие проблемы в микроволновой плазме. Основной вклад фоновой эмиссии в ультрафиолетовом диапазоне обеспечивают молекулярные полосы NO, ОН и NH и абсорбционная полоса O_2 ниже 200 нм. Могут наблюдаться спектры других бинарных молекул (N_2 , N_2^+ , C_2 , CH, CO, CO^+ , CS, SO), включая ионизированных, которые образуются в разряде в результате различных возможных химических реакций с участием рабочего газа, органических веществ, воды и углекислого газа ОН. В области 190-250 нм наблюдается рост в интенсивности непрерывного фона с увеличением длины волны [14].

Электрические разряды низкого давления являются холодными (низкая температура тяжелых частиц) и спектральные линии испытывают только минимальное доплеровское и лорентцовское уширение [11]. Поэтому линии имеют малую ширину контура, незначительное самопоглощение и самообращение. Спектральные помехи не создают больших проблем в АЭСА с тлеющим разрядом [15].

В *лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии* при воздействии единичного лазерного импульса на поверхность пробы возникает лазерная плазма, которая затем распадается в течении нескольких микросекунд [16]. Сразу после возникновения плазмы

наблюдается непрерывный спектр тормозного и рекомбинационного континуума, а затем спектр ионов. По мере распада плазмы происходит затухание непрерывного фона, интенсивность которого спадает быстрее, чем спектральных линий, и наблюдаются спектры нейтральных атомов и, в конечном счёте, простых молекул, образующихся при соединении атомов (C_2 , CN , OH , NH , AlO , YO и др.). Чувствительные резонансные линии в спектре испытывают уширение и самопоглощение.

2. УСТРАНЕНИЕ И УЧЁТ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ

При проведении различных измерений требуется отправная точка сравнения: нуль или базовая линия. В количественном АЭСА широкодиапазонные спектральные помехи могут возникать на всех длинах волн, что требует обязательного определения стартовой точки измерения истинной интенсивности аналитических спектральных линий. В простейших случаях концентрацию аналита находят по его чистому сигналу, полученному вычитанием фонового сигнала из полного сигнала. Признание существования фона в спектре и эффективность его коррекции имеют очень важное значение для обеспечения правильности и точности анализа [11].

Как уже сказано выше, различные физические и приборные факторы влияют на появление суммарного широкодиапазонного фонового сигнала на аналитической длине волны и в ближайшем её окружении. Некоторые из этих факторов являются постоянными, в то время как другие могут вызывать изменению фона от образца к образцу [7]. Совместное действие различных факторов может привести к тому, что непрерывный фон в окрестности аналитической линии может наблюдаться в виде гладкого линейного фона (постоянная интенсивность фона), линейного наклонного фона, монотонного нелинейного фона, сложного структурированного фона, который может включать в себя узкодиапазонные дискретные помехи от элементов, богатых спектральными линиями. В ряде случаев причину появления широкодиапазонного фона удастся установить и найти способ его конкретного устранения или учета.

Фоновая коррекция является практически обязательной при проведении количественного АЭСА с помощью различных ИВС. В методе ИСП-АЭС принято оценивать количественную меру уровня фона как «Эквивалентную концентрацию фона» (ВЕС – Background Equivalent Concentration), которая определяется как концентрация данного элемента, показывающая ту же интенсивность аналитической линии, что и фон, измеренный при данной длине волны [17]. ВЕС не является пределом обнаружения элемента, но она успешно используется в качестве индикатора величины сигнала от элемента по отношению к фону: чем меньше значение ВЕС, тем ниже предел обнаружения элемента.

По аналогии с ВЕС в АЭСА для оценок уровня спектральных помех можно использовать «Эквивалентную концентрацию помехи» (Interference Equivalent Concentration – ИЕС), которая может быть определена, как концентрация аналита, обеспечивающая такую же интенсивность сигнала, как и помеха [13]. ИЕС показывает степень проявления спектральных помех и может наглядно использоваться как индекс улучшений, полученных с помощью системы подавления или учёта помех, примененных в данном конкретном случае анализа.

2.1. Рассеянный свет в спектрометре

Для уменьшения интенсивности данного вида фона внутренние стенки кожуха спектрального прибора обычно покрывают черной матовой краской, а в ряде приборов внутри кожуха (а также внутри труб входного коллиматора и камеры) устанавливают специальные диафрагмы и экраны, которые препятствуют попаданию на фотоприёмник отраженного и рассеянного света. В кассетной части спектрографов непосредственно перед фотопластинкой устанавливали щелевые диафрагмы, которые оставляли открытой только экспонируемую часть фотопластинки (спектрограф СТЭ-1). Для снижения уровня рассеянного света внутри спектрометров рекомендуется периодически очищать поверхности

их оптических элементов от пыли. Рассеянный свет от дифракционной решётки резко снижается и даже исчезает, если в спектрометре используются голографические решётки [4]. Рассеянное излучение от сильных эмиссионных линий компонентов пробы может быть существенно снижено разбавлением пробы.

Вклад рассеянного света в суммарный фоновый сигнал снижается по мере совершенствования и усложнения спектрометров АЭСА. Учёт вклада рассеянного света в аналитический сигнал проводится при наблюдении спектральной окрестности аналитической линии (сканирование спектра или регистрация линейными (матричными) твердотельными полупроводниковыми детекторами) одновременно с другими проявлениями широкодиапазонных спектральных помех. Опробованные ранее аппаратурные способы учёта рассеянного света (например, интерференционная модуляция) практического развития не получили [5].

2.2. Спектрометры высокого разрешения

Помехи от близко расположенных к аналитической спектральных линий других элементов могут быть сведены к минимуму при уменьшении ширины спектральной щели или использовании более высоких спектральных порядков дифракционной решётки, если это предусмотрено в спектрометре. Необходимость разделения близко расположенных спектральных линий привела к созданию и промышленному выпуску спектрометров высокого разрешения, обладающих определенным преимуществом при анализе спектрально-сложных материалов за счёт большей возможности выбора аналитических линий, свободных от спектральных помех, и понижения интенсивности широкодиапазонного фона. Поэтому сейчас ряд фирм производят спектрометры высокого разрешения сканирующего и одновременного действия, оснащенные полупроводниковыми твердотельными одно- и двумерными детекторами. Оптические схемы таких спектрометров создаются на основе двойных монохроматоров или эшелле-спектрометров со скрещенной оптикой. Одним из способов получения высокого разрешения является использование спектрометров с длинным фокусным расстоянием (более 1 м). Из-за больших размеров такие спектрометры являются дорогостоящими и обычно наиболее сильно страдают от дрейфа сигнала [18]. Это является, например, ключевой причиной того, что коммерчески доступные оптические системы приборов ИСП-АЭС обычно работают при среднем разрешении.

Лучшие спектральные линии, которые не могут быть использованы при среднем разрешении спектрометра, могут успешно применяться при высоком разрешении. В результате это может привести к улучшению пределов обнаружения элементов. Отмечено что приборы высокого разрешения могут улучшить предел обнаружения элемента для индивидуальной линии до трех раз по сравнению с приборами среднего разрешения [19]. Прямое спектральное наложение может быть скорректировано, когда большее разрешение спектрального прибора может снизить спектральную помеху.

Однако существует практический предел спектрального разрешения, который невозможно превзойти. Это определяется естественной шириной спектральных линий и степенью их уширения. Кроме того, даже с использованием монохроматоров высокого разрешения, не всегда можно найти чувствительные аналитические линии свободные от спектральных помех, которые могут использоваться для определения микроэлементов в конкретных сложных по химическому составу веществах и материалах.

2.3. Операционные условия анализа

Непрерывный и дискретный фон в спектре можно уменьшить или даже устранить, регулируя операционные условия работы ИВС.

В *дуговом разряде* управлять интенсивностью спектральных линий и фона в некоторых пределах можно регулированием балластного сопротивления, расстоянием между электродами, формой и полярностью электродов, изменением атмосферы разряда и вводом в пробу добавок, влияющих на температуру разряда. Так, например, для устранения сильно

мешающих полос CN (циан), в случае горения дугового разряда с графитовыми электродами на воздухе, применяют аргоновую, гелиевую, кислородную, углекислотную или аргон-кислородную атмосферу разряда. Особенно этот способ эффективен для определения редкоземельных элементов, имеющих сильные спектральные линии в области циановых полос. При использовании инертной атмосферы дугового разряда вместе с понижением молекулярного фона уменьшается и интенсивность всех спектральных линий, поскольку инертные газы обладают большим первым потенциалом ионизации атомов, но во многих случаях отношение сигнал/фон увеличивается. Непрерывный фон от нагретых до высоких температур концов электродов просто устраняется их экранированием. При возникновении сильного непрерывного фона от переходных элементов рекомендуется разбавление пробы, если оно значимо не ухудшает пределы обнаружения примесных элементов [3].

Введение в плазму угольной дуги, горящей на воздухе, заметных количеств легкоионизируемых элементов (в том числе и носителей), сопровождается обычно ослаблением молекулярного фона за счёт снижения температуры плазмы и уменьшением концентрации возбужденных молекул [3]. Эффект увеличивается с понижением первого потенциала ионизации атомов элемента-добавки и зависит от химической формы соединения добавки. Количество вводимого легкоионизируемого элемента должно быть оптимизировано, чтобы не вызывать одновременное увеличение непрерывного рекомбинационного фона.

Спектроскопические буферы и носители, используемые в дуговых разрядах для модификации летучести аналитов и их матриц, приводят к временному разделению эмиссии аналита и фона и, следовательно, к возможности улучшения соотношения сигнал/фон [11]. С другой стороны эти химические вещества могут генерировать и увеличивать спектральный фон и быть загрязнителем аналитов и поэтому требуют тщательного подбора.

Временное разрешение индивидуальных разрядов может быть использовано для дискриминации части непрерывного фона в *искровых разрядах* [11].

Лучшим способом улучшения соотношения сигнал/фон в *дуговых плазматронах* является использование различных вариантов многофакторной оптимизации с варьированием горизонтальной и вертикальной позиции наблюдения, скорости потоков газа, концентрации пробы и буфера. Наиболее критичной является скорость подачи газа [11].

Величина фонового сигнала, наблюдаемого на определенной длине волны, как и интенсивность аналитических линий, зависит от основных параметров ИСП, включая плазменную конфигурацию, вкладываемую высокочастотную мощность, скорости потоков газа, скорость подачи раствора пробы, способ наблюдения плазмы. Поскольку соотношение интенсивностей аналитической линии и окружающего фона непосредственно влияет на предел обнаружения аналита, то всегда важно оптимизировать операционные параметры плазмы. Причём один и тот же элемент может иметь различные оптимальные условия плазмы в зависимости от выбранной длины волны. Например, оптимальные по пределу обнаружения операционные условия плазмы для линии ионного излучения алюминия 167 нм будут отличаться от условий, требуемых для его атомной линии эмиссии 396 нм. Считается, что как только оптимальные параметры плазмы установлены, в дальнейших измерениях фон аргоновой плазмы будет довольно постоянным, а коррекция фона обычно не вызывает трудностей [7].

Молекулярные полосы от органических растворителей могут быть ослаблены путём добавления кислорода к аргону в ИСП. Но это приводит к появлению сильного спектра оксида углерода ниже 240 нм, т.е. данный приём не является универсальным при удалении спектральных помех от органических матриц. Снижения помех при наложении компонент молекулярных полос можно добиться также изменением операционных параметров. Например, в работе [20] отмечено, что спектральная помеха на линии Fe 238,204 нм от компоненты молекулярной полосы NO может быть уменьшена снижением высоты зоны наблюдения плазмы или увеличением скорости пробоподающего потока аргона. Как

правило, спектральные помехи от молекулярных полос существенно снижаются с повышением «жесткости» плазмы.

Использование криогенной десольватации аэрозоля позволило полностью удалить спектральные помехи полос ОН в ИСП-АЭС [21]. При этом показатель ИЕС был снижен для аналитических линий Bi, Al и V в 5-12 раз, а линейный динамический диапазон по этим линиям был увеличен в 5-10 раз в сторону низких концентраций элементов. Этот способ удаления помех, по мнению авторов, может быть использован для удаления молекулярных помех NH или NO, помех от других растворителей, особенно органических.

Влияние молекулярных помех от растворителя в ИСП можно устранить также электротермическим испарением пробы [11], хотя испарение матрицы образца может создать новую фоновую эмиссию.

В методе ИСП-АЭС достаточно давно применяли следующие приёмы борьбы со спектральными помехами без выяснения их природы [4]:

1. Использование способа добавок для градуировки и количественного анализа, когда постоянную известную концентрацию аналита вносят в градуировочный раствор и пробу. Способ даёт надежные результаты, но требует больших затрат труда и времени, что снижает преимущества ИСП-АЭС, являющегося скоростным методом анализа;

2. Использование способа градуировочного графика с матричным согласованием для градуировочных образцов и проб. Но это трудный и затратный путь для проведения анализа, поскольку необходимо для всех градуировочных образцов обеспечить полное соответствие по матричному составу с пробами;

3. Использование способа вспомогательного градуировочного графика или поправочного коэффициента, когда для коррекции спектральных помех предварительно получают дополнительный график спектральных поправок в координатах «Концентрация мешающего элемента – Кажущаяся концентрация аналита» [22] и с его помощью вводят поправки.

В *микроволновой плазме* для снижения фоновых молекулярных полос ОН часто используют десольватацию аэрозоля пробы [14].

В методе *лазерной искры* временное разрешение излучения плазмы позволяет выделить промежуток времени («окно»), в котором преобладают изучаемые аналитические сигналы над непрерывным тормозным и рекомбинационным фоном [16]. При этом задают время задержки от начала лазерного импульса до открытия «окна» определенной длительности, в течение которого будет регистрироваться сигнал. Для улучшения соотношения сигнал/фон используют двухимпульсный способ возбуждения лазерного спектра.

Коррекция широкодиапазонных спектральных помех

Одним из самых важных и сложных этапов в коррекции фона при разработке новой методики анализа является точная идентификация вида фонового сигнала и измерение его величины. Когда используются приборы со встроенной автоматической коррекцией фона, этот этап может быть, по иронии судьбы, более сложным, чем с простой «ручной» коррекцией фона, и может даже привести к ошибочным выводам, если процедура автоматической коррекции фона не полностью понятна её пользователю. Если фон низкий и воспроизводимый, а сигнал аналита относительно большой, коррекция фона может быть осуществлена просто путём вычитания ранее измеренной холостой пробы или «обнуления» прибора с прямым использованием такой пробы. Когда фон большой и неустойчивый по отношению к аналитическому сигналу, т.е. вблизи предела обнаружения элемента, тогда необходима сложная обработка сигнала или даже может потребоваться химическое отделение аналита от его матрицы [11].

Во всех случаях для получения истинной интенсивности аналитических спектральных линий, когда интенсивность фона вносит существенный вклад в их суммарную

интенсивность, необходимо измерять фон в области длины волны линии определяемого элемента или непосредственно вблизи нее.

2.4. Внепиковая (of-peak) коррекция фона

Внепиковая коррекция широкодиапазонных спектральных помех является самой старой формой коррекции фона, используемой до настоящего времени в различных ИВС, в том числе и ИСП-АЭС. В простейшем случае, когда непрерывный фон, смежный с пиком аналита, является постоянным по длине волны в окрестности аналитической линии, то измерение интенсивности фона в одной точке с помощью сканирующего спектрометра или спектрометров с линейными (матричными) полупроводниковыми детекторами и автоматического вычитания её из интенсивности в максимуме сигнала достаточно для вычисления чистой интенсивности полезного сигнала и получения концентрации аналита. Необходимо подчеркнуть, что измерение фона производится здесь именно вне аналитической линии (of-peak). Вариации уровня фона от образца к образцу при такой односточечной коррекции фона и аналитического пика также легко учитываются. Природа фона и подходящая точка фоновой коррекции может быть быстро определена путём сканирования в области аналитической линии репрезентативного образца, стандартного образца во время разработки методики анализа [7, 23].

Но проявления широкодиапазонного фона редко бывают такие же простые, как в предыдущем случае. В ситуациях, когда линия излучения аналита близка к крыльям уширенной линии мешающего элемента, это приводит к линейному, но наклонному фону, интенсивность которого снижается или увеличивается с изменением длины волны. В этом случае использование только одной точки измерения фона приведёт к ошибочному результату и для точного определения фона необходимы две точки, расположенные с двух сторон аналитической линии на примерно равных расстояниях от центра контура аналитической линии с каждой стороны пика аналита [7, 23] для вычисления фона под аналитической линией. Поскольку измеряется один сигнал на линии аналита и два сигнала измеряются на близких длинах волн для определения фона, то такой способ иногда называют трехточечной коррекцией фона. Среднее значение этих измерений или их средневзвешенное значение, если для точек измерения фона используются неравные расстояния от пика, вычитается из пиковой интенсивности аналитической линии.

В случае наблюдения эмиссионного континуума, сильно зависящего от концентрации матричного элемента, можно перейти к другой области спектра, где есть чувствительная линия определяемого элемента, но эффект дрейфа фона проявляется в значительно меньшей степени или вообще не обнаруживается.

Для изогнутой формы фона трехточечная коррекция будет производить лишь приблизительную коррекцию [23]. Тем не менее, проведение нескольких измерений в спектральном окне, центрированном на длине волны аналита, позволяет использовать для учета фона методы корреляции или цифровой фильтрации. Можно также математически преобразовать координаты графика (интенсивности или длины волны), чтобы линеаризовать фон.

При более сложных формах фона, смежных с пиком аналита, и при структурированном фоне такие способы коррекции фона не подходят из-за большей неточности [23]. Изменение содержания матричных элементов от образца к образцу также затрудняет поиск подходящих точек измерения фона, которые могут удовлетворять всем изменениям фона, наблюдаемых во время анализа [7]. Этот тип помех можно преодолеть только с помощью спектрометра высокого разрешения, с использованием математической аппроксимации формы фона или методов многомерной статистики.

Ограничением внепиковой коррекции фона является то, что:

- точки коррекции фона должны быть установлены вручную;
- коррекция весьма чувствительна к спектральным помехам при вариации состава проб;

– точная и наиболее желательная коррекция фона может быть достигнута только при действительно одновременных измерениях на разных длинах волн, соответствующих контуру спектральной линии и фону, т.е. обычно центру и крыльям спектральной линии [24].

В случае гладкого линейного фона одновременные измерения можно легко выполнить с помощью двухканального спектрального прибора. В случае одноканального (сканирующего) прибора фон корректируют по разнице между измерениями центра и крыльев спектральной линии, выполненными с небольшим интервалом времени. При непрерывном вводе проб с постоянным расходом (распыление раствора пробы) в этом случае временная разница моментов измерений в нескольких секунд не приводит к большим погрешностям учёта фона. Однако, при получении спектра эмиссии от конденсированной пробы в случае дугового, искрового, тлеющего разрядов и лазерной искры, когда проба расходует, а участки воздействия разрядов на пробу непрерывно меняются, такая неодновременность измерений может привести к значительным погрешностям количественных измерений. В этом случае, а также и при наличии фона сложной формы, лучшим способом его коррекции является одновременная регистрация некоторого спектрального диапазона, включающего центр и крылья аналитической спектральной линии, с помощью твердотельных полупроводниковых приёмников излучения.

Упомянутые выше приёмы коррекции спектральных помех от непрерывного фона и крыльев спектральных линий или компонент молекулярных полос отличаются исключительной простотой. Но наблюдается увеличение погрешности измерения в случае наклонного и изогнутого фона, анализа проб со сложной матрицей, при последовательном измерении интенсивности фона и аналитической линии [5].

Квазисовременные измерения максимума спектральной линии и фона с помощью одноканального прибора можно проводить с использованием техники модуляции по длине волны, выполняемой с частотой от единиц до сотен герц [23, 24, 25]. В этом случае периодически очень быстро перемещают спектр относительно выходной щели монохроматора туда и обратно с помощью колеблющейся выходной щели, зеркала на выходе или, чаще всего, кварцевой пластинки перед входной [25] или выходной [24] щелью с синхронным детектированием сигнала в пределах небольшого спектрального интервала. Когда луч света перпендикулярен к кварцевой пластине, пучок света проходит через нее без каких-либо отклонений и спектрометр измеряет центральную длину волны спектральной линии. Когда кварцевая пластина поворачивается на небольшой угол, луч света сдвигается вбок, и уже другая длина волны достигает выходной щели. Изменение длины волны ($\Delta\lambda$) связано со смещением светового пучка.

Полезная информация с использованием техники модуляции длины волны заключена в разнице спектральных интенсивностей на двух различных длинах волн. Поэтому при дифференцировании сигнала, когда регистрируется изменение спектральной интенсивности по длине волны (первая производная), узкие спектральные линии, имеющие большее изменение сигнала с длиной волны дают большие значения производной по сравнению с более широкими спектральными полосами и фоном. При этом значение точной формы фона гораздо менее существенно, если только фон значительно уже, чем спектральная линия. Форма фона может меняться от пробы к пробе, но это не оказывает почти никакого влияния [23]. Приборы с техникой модуляции по длине волны позволяют получить более высокое отношение сигнал/шум при измерении шумящих (флуктуирующих) сигналов [23].

2.5. Коррекция фона под спектральным пиком (under-peak)

Поскольку химический состав матрицы анализируемого материала от образца к образцу может меняться, то фоновый широкодиапазонный сигнал может варьировать как по интенсивности, так и по структуре. Эта задача создала потребность в разработке сложных, но быстрых и точных средств коррекции такого фона, независимо от матрицы выборки [7].

Программное обеспечение ряда современных спектрометров ИСП и микроволновой плазмы для коррекции фона сложной формы уже использует специальный математический

алгоритм, создающий во время экспериментальной градуировки модель фонового сигнала под пиком (under-peak) аналита [7]. Одновременная регистрация широкого спектрального диапазона с помощью полупроводниковых твердотельных детекторов позволяет производить последующую полиномиальную интерполяцию фонового сигнала, создавая его математическую модель, учитывающую неструктурированный фон континуума, наложение крыльев сильных спектральных линий, пик аналитической линии и пики потенциально мешающих спектральных линий слева и справа от аналитической (в модели рассматриваются гауссовские пиковые компоненты). Как только математическая модель оптимизирована методом итераций, компонент пика аналита удаляется из математического уравнения, оставляя только модель для учета фона. При анализе для каждого анализируемого образца автоматически рассчитывается вклад спектральных помех в аналитический сигнал. По сведениям разработчиков модель обеспечивает быструю и точную коррекцию фона в реальном масштабе времени [7].

В других вариантах программного обеспечения приборов ИСП-АЭС, также при одновременной регистрации широкого спектрального диапазона в районе аналитической линии, создается предварительно математическая модель этого участка спектра, включающая отдельно экспериментальные индивидуальные спектры чистого определяемого элемента, холостого раствора и индивидуальных мешающих элементов матрицы. Затем при проведении анализа реальных проб с помощью этой модели осуществляют корректировку спектральных помех – вычитание из экспериментально полученного спектра пробы ранее измеренных спектров холостой пробы и матричных элементов. Это позволяет определять индивидуальную эмиссию определяемого элемента в сложных матрицах [5]. Данный способ, по мнению авторов работ, практически не зависит от концентрации мешающих элементов и условий возбуждения спектров. Обязательным условием применения этого способа является использование тех же самых параметров спектрального прибора (разрешение, градуирование по длинам волн), которые применяли предварительно при сборе спектральной информации.

2.6. Выбор спектральных линий

Степень спектральной помехи и химический состав образцов связывают между собой показателем критическое отношение концентраций (Critical Concentration Ratio – CCR), который определяется как отношение концентрации мешающего элемента i к концентрации аналита a , при котором отношение соответствующих интенсивностей спектральных линий (I_i / I_a) равно единице. Если измеренное отношение концентраций превышает CCR, интенсивность мешающей линии будет выше, чем линии аналита, и это будет ухудшать точность анализа.

Для аналитических измерений всегда желательно подбирать и использовать линии, свободные от спектрального наложения. В разных спектральных источниках возбуждается различный набор спектральных линий. Сложность спектров определяется разрешением спектрометров и матричным составом пробы. Например, элементы с d - и f -электронами имеют в своих спектрах множество линий. Разнообразный химический состав проб экологического, металлургического и геологического происхождения также затрудняет выбор аналитических линий.

При разработке методик анализа конкретных продуктов необходимо предварительно тщательно изучать возможные спектральные помехи, пользуясь таблицами и атласами спектральных линий, собственными экспериментальными данными и описанными литературными рекомендациями для конкретных аналитических случаев.

В классическом АЭСА существует множество таблиц и атласов спектральных линий, которые публиковались уже с самого начала прошлого века, в том числе и в нашей стране [26]. К настоящему времени среди самых известных используемых подобных справочных материалов необходимо отметить:

– таблицы длин волн Массачусетского технологического института (Massachusetts Institute of Technology – MIT, США) [27], содержащие ~110 000 спектральных линий, наблюдаемых в дуговых и искровых ИВС;

– российские таблицы спектральных линий [28], изданные неоднократно в нашей стране и за рубежом, содержащие около 52 000 линий в диапазоне 200-800 нм, возбуждаемых в дуге, искре и различных гааоразрядных трубках;

– таблицы Национального бюро стандартов США (NBS) [29, 30, 31], содержащие 39000 линий в диапазоне 200-900 нм также для дуговых и искровых ИВС.

В этом же списке необходимо указать очень полезную книгу по совпадению спектральных линий [32], позволяющую быстро отследить возможные дискретные спектральные помехи также в условиях дуговых и искровых разрядов.

На современном этапе наибольшее значение приобретают электронные базы спектральных линий. Здесь в первую очередь необходимо отметить:

– базу данных атомных спектров Национального института стандартов и технология (National Institute of Standards and Technology – NIST, США) [33], содержащую наиболее важные и часто используемые атомно-спектроскопические данные ~12 000 спектральных линии для нейтральных и однократно ионизованных атомов всех элементов от водорода до эйнштейния ($Z = 1-99$). Данная база отдельно включает в себя спектральные линии, наблюдаемые в спектре лазерной искры (LIBS – Laser Induced Breakdown Spectroscopy) [34]. Метод LIBS является сейчас бурно развивающимся и число ежегодных публикаций по этому методу АЭСА в настоящее время существенно больше, чем для метода ИСП-АЭС;

– Информационную систему «Электронная структура атомов» [35, 36] в Новосибирском государственном университете (г. Новосибирск, Россия).

Появление и внедрение в аналитическую практику новых ИВС, существенно отличающихся своим спектром от спектров традиционных ИВС, потребовала создания новых отдельных таблиц и атласов спектральных линий, как, например, уже указано выше для метода LIBS [34].

Спектр излучения ИСП отличается значительно большим количеством возбуждаемых атомных и ионных спектральных линий, чем наблюдается в дуговых и искровых ИВС. Уже в самом начале развития метода ИСП-АЭС агентством EPA (Environmental protection Agency, США), активно работающим и в области аналитической химии, были изданы таблицы спектральных линий 70 элементов [37]. В 1980 г. были опубликованы в двух томах таблицы для метода ИСП-АЭС [38] и атлас спектральных помех для ИСП спектроскопии [39]. Расширенные таблицы [40], изданные в 1985 г., поставлялись вместе с первыми коммерческими приборами ИСП-АЭС и пользуются популярностью до сих пор. Появились отдельные атласы для некоторых радиоактивных элементов, активно используемых в атомной промышленности: нептуния [41], плутония [42], технеция [43]. В 2000 г. был издан атлас спектров высокого разрешения для редкоземельных элементов [44].

Программное обеспечение современных приборов содержит электронные базы данных спектральных линий, в которых представлены и выявленные потенциальные спектральные помехи линий элементов (указаны длина волны и интенсивность) и молекулярных компонент. Это позволяет выбрать требуемые по чувствительности определений линии, практически свободные от спектральных помех. Этому способствует предварительная информация о составе анализируемых проб, хотя это не всегда известно. В ряде случаев информация о спектральных линиях в программном обеспечении продублирована удобными книгами [45].

Авторы таблиц [46] много занимались развитием АЭСА с использованием тлеющего разряда (Glow Discharge – **GD**) и поэтому данные таблицы, выпущенные в виде книги и CD-ROM, являются, по-видимому, наиболее полными для GD. Микроволновая плазма из-за низкой температуры разряда имеет достаточно бедный спектр атомной и ионной эмиссии. Наиболее часто употребляемые аналитические линии приведены в [14].

Для идентификации помех от компонент молекулярных полос широко используются популярные таблицы [47, 48].

Легче всего подобрать спектральные линии, свободные от спектральных наложений при использовании приборов с хорошим спектральным разрешением. Например, в работе [49] было показано, что использование эшелле-спектрометра с разрешением 0,005-0,02 нм, вместо традиционного спектрометра с оптической схемой Пашена-Рунге (0,03 нм), позволяет устранить 75-100 % спектральных помех элементов в металлургических матрицах. Применение высоких порядков эшелле-спектрометров позволяет существенно улучшить разрешение приборов и снизить вероятность спектральных помех.

Выпуск приборов с эшелле-оптикой и разделением порядков поперечной дисперсией, малогабаритных матричных твердотельных полупроводниковых детекторов и использование персональных компьютеров в управлении прибором серьезно изменили процедуру получения аналитических сигналов и их обработку. Подобные приборы, использующие множество различных порядков дисперсии, резко увеличили количество спектральных линий, которые можно использовать в рутинном анализе, позволили одновременно измерять большое число сигналов от многих аналитических линий различных элементов и окрестного фона [5].

Однако, в некоторых практических случаях, для устранения спектральных помех требуется очень высокое разрешение спектрометра, не реализуемое на промышленных приборах [50].

В последние годы для АЭСА достаточно широко начали использовать область вакуумного ультрафиолета, где наблюдается меньше наложений спектральных линий, а увеличение непрерывного фона, вызванное высоким содержанием матричного элемента, легко учитывается [5]. Использование далекого ультрафиолетового спектрального диапазона также полезно при определении высоких концентраций элементов в пробах с помощью малоинтенсивных спектральных линий. Например, когда концентрация определяемого элемента не попадает в линейный диапазон градуировочного графика обычно используемых высокочувствительных аналитических спектральных линий [51].

Основные трудности при использовании спектрального диапазона с длиной волны менее 190 нм связаны с резким ослаблением и полным поглощением спектральных линий определяемых элементов компонентами воздуха (кислород, водяные пары). Для устранения этого влияния спектрометр заполняют или инертным газом (азот, гелий, аргон) или вакуумируют [51].

Для выбора спектральных линий в области вакуумного ультрафиолета можно использовать таблицы спектральных линий [51, 52] и программное обеспечение приборов данного спектрального диапазона.

2.7. Использование коэффициентов межэлементной коррекции

Межэлементная коррекция (МЭК) является преимущественной техникой в случае прямого спектрального наложения атомных и ионных линий других элементов на аналитическую [5] и используется достаточно давно для различных ИВС [53]. Способ МЭК определяет соотношение между концентрацией мешающего элемента и откликом этого элемента на длине волны аналита. Величину этого отклика находят косвенным способом, путём измерения интенсивности так называемой контрольной линии. Эта линия должна быть свободна от спектральных помех, принадлежать к тому же виду спектра, что и аналитическая линия (атомная или ионная). Идеальным считается случай, когда линии относятся к одним и тем же мультиплетным сериям [53].

В приложении к методу ИСП-АЭС реализация способа МЭК выглядит следующим образом [5]. Вклад мешающих элементов можно найти путём использования коэффициентов, учитывающих степень помех спектральных линий. Для этого готовят градуировочные растворы, в которых в одном и том же растворе отсутствуют элементы взаимных спектральных помех. Эти растворы затем используют для градуировки системы. Кажущиеся

концентрации наблюдают при анализе сверхчистых одноэлементных растворов (или твердых веществ). Коэффициенты помех рассчитывают путём деления кажущейся концентрации на концентрацию мешающего элемента. В методе ИСП-АЭС поправки обычно линейны и, следовательно, одноэлементный раствор достаточно для определения корректирующего фактора. В искровой и дуговой эмиссионной спектрометрии для этого требуется несколько образцов. На практике определение элемента может зависеть от нескольких других примесей образца и конечная скорректированная концентрация может быть получена суммированием всех помех. Для сложных основ образцов можно использовать процедуру итераций для устранения взаимных помех.

Описанный способ коррекции спектральных помех можно использовать при прямом анализе твердых проб с использованием искровой абляции для ввода в ИСП. Для компенсации спектральных помех определяли коэффициенты межэлементной коррекции, исходя из анализа водных растворов различных элементов [5].

Применение способа межэлементной коррекции в процессе анализа реальных проб требует неизменных условий возбуждения спектров и параметров спектрального прибора (разрешение, градуировка прибора по длинам волн, точки измерения фона), как и в случае определения коэффициентов межэлементной коррекции [5]. Это связано с тем, что соотношение интенсивностей спектральных линий зависит от условий возбуждения спектров, а измерение коэффициентов и внесение межэлементных поправок происходит в совершенно разные, порой весьма отдаленные друг от друга (дни, недели или месяцы) промежутки времени. Кроме того, при использовании способа МЭК необходимо помнить, что в некоторых случаях коэффициенты межэлементной коррекции нелинейно связаны с концентрацией мешающих элементов, а точки учета фона вне аналитической линии требуют тщательного выбора. Несоблюдение последнего условия также может привести к большим погрешностям измерения, вплоть до получения отрицательных результатов определения содержания элементов. Следует подчеркнуть, что корректирующие коэффициенты коррекции могут меняться в зависимости от операционных условий ИВС. Для ИСП была разработана специальная спектроскопическая диагностика по интенсивностям линии меди и марганца для поддержания оптимальных операционных условий работы ИВС [5].

К недостаткам способа МЭК необходимо также отнести:

- достаточно большие трудовые и временные затраты для получения коэффициентов МЭК;
- возможна более чем одна помеха на линию, что усложняет факторы;
- если параметры возбуждения спектров и/или регистрации интенсивности спектральных линий в методике анализа меняются, то корректирующие факторы должны быть перепроверены;
- когда используется коррекция результатов с применением внутреннего стандарта, то она должна быть проведена перед МЭК.

В случае, когда дискретные спектральные наложения на аналитическую линию сочетаются с непрерывными и структурными фоновыми наложениями, то необходимо для коррекции применять технику учёта помех под спектральным пиком (*under-peak*).

Для устранения спектральных помех при прямом наложении спектральных линий иногда используют разнообразные более сложные способы коррекции интенсивности аналитической линии [5, 18, 54]: преобразование координат, дифференцирование, Фурье-преобразование, использование различных корреляций, экспертных систем и нейронных сетей, многомерных статистических методов, включая фильтр Кальмана, множественную линейную регрессию (MLR), проекцию на латентные структуры (PLS), обобщенный метод стандартных добавок (GSAM) и др. Эти методы дают уверенное выделение аналитической линии от линии помехи отстоящих между собой на 1-2 пм, даже при использовании спектрометра среднего разрешения. Методы работоспособны при отношении интенсивностей спектральных линий аналит / помеха менее 1:10 и при интенсивности линии аналита близкой к пределу обнаружения [55]. Однако указанные методы коррекции требуют

больших затрат труда и времени на их подготовку и реализацию. Кроме того, они не входят в стандартное программное обеспечение приборов АЭСА и поэтому практически не применимы при массовом анализе. Таким образом, наиболее эффективными и часто применяемыми приёмами учёта дискретных спектральных помех в настоящее время являются способы межэлементной коррекции и математического описания формы фона.

2.8. Учёт спектральных помех при разработке методики анализа

Современные спектрометры оснащены компьютерами с достаточно сложным программным обеспечением, которое удобно применять для учёта и коррекции спектральных помех. Алгоритм действия программного обеспечения основан на допущении, что соотношение между интенсивностями спектральной помехи и аналитической линии пропорционально их концентрациям. Процесс разработки способа коррекции спектральных помех, изложенный здесь для метода ИСП-АЭС, но в основных пунктах применимый и для других ИВС, включает в себя следующие основные этапы [4, 7, 56, 57].

1. Для всех определяемых элементов с помощью таблиц спектральных линий и вероятных спектральных наложений выбирают доступные линии, которые возможно будут измерять в данной методике анализа. Линии должны обеспечивать требуемые пределы обнаружения элементов, необходимый рабочий диапазон концентраций, иметь низкие спектральные помехи. Для каждого элемента предварительно нужно выбрать несколько таких спектральных линий эмиссии, что обеспечит аналитику гибкость при разработке методики анализа.

2. Готовят одноэлементные стандарты, перекрывающие требуемый рабочий диапазон концентраций каждого элемента.

3. Подготавливают характерные образцы, которые будут регулярно анализировать по данной методике. Это необходимо для того, чтобы настроить методику именно с помощью таких образцов, поскольку они будут иметь все типичные взаимодействия при обычной реализации методики анализа.

4. Вводят характерные образцы и холостые пробы в прибор. Для всех выбранных спектральных линий с окружающим фоном регистрируют и сохраняют спектры, которые можно затем извлекать из памяти прибора и исследовать с помощью компьютера.

5. Сохраненные спектры тщательно изучают и выбирают для использования только те аналитические линии, которые не имеют спектральных помех. Спектральные помехи могут быть обнаружены различными путями. Обычно в результирующем спектре образца линию аналита можно наблюдать на дисплее. Центр контура линии должен совпадать с её табличной длиной волны и иметь гауссову форму. Если пик сигнала вне центра линии показывает искажение («бугорок» на контуре линии), то можно считать, что имеет место спектральная помеха. Резкое расхождение результатов количественного анализа по двум спектральным линиям элемента прямо указывает на наличие спектральной помехи.

6. Также тщательным изучением спектра образца можно сделать вывод об отсутствии спектральных помех в предполагаемых точках измерения фона около аналитических линий. Если такая помеха наблюдается, то у неё может быть два основных источника: другой элемент с переменной концентрацией в образце или матрица раствора (например, кислота или органический растворитель). Для определения типа помехи в этом случае нужно рассмотреть спектры всех анализируемых растворов, включая градуировочные. Если фоновая помеха не отличается для всех спектров, то она соответствует матрице раствора и данная точка коррекции фона может быть использована в методике анализа. Однако если фоновый мешающий сигнал меняется, то нужно выбирать другое положение коррекции фона.

Наиболее желательно найти в окрестности аналитической линии две точки измерения фона. В случае, если не удалось найти подходящей точки коррекции фона в непосредственной близости от аналитической линии, то можно попробовать их найти с

помощью дисплея в более широком спектральном интервале или принять только одну точку коррекции фона (одноточечная коррекция).

7. Даже использование спектрометров с высокой разрешающей способностью и расширенным спектральным диапазоном далеко не всегда позволяет устранить спектральные наложения линий матричных и сопутствующих компонентов на наиболее чувствительные в ИВС линии определяемых элементов. Когда выбор аналитической линии, свободной от дискретных спектральных наложений, затруднен или практически невозможен, то в измерениях используют линии, испытывающие спектральные помехи. В этом случае предварительно исследуют некоторый участок спектра в окрестности аналитической линии, чтобы оценить тип помехи и возможный способ её коррекции.

При дискретных спектральных наложениях возможно два основных случая [18]:

– крылья линий перекрываются и в этом участке сигнал спектральной помехи накладывается на аналитический сигнал, но оба пика визуально разрешаются;

– прямое наложение линии мешающего элемента на аналитическую линию, что визуально наблюдается искажением гауссового контура аналитической линии (появление «бугорка» на контуре линии).

Когда спектральная помеха возникает из-за наложения крыльев спектральных линий, то площадку интегрирования сигнала нужно сместить к другому крылу аналитического сигнала. В случае прямого спектрального наложения линий нужно применять межэлементную коррекцию, предварительно установив мешающий элемент. Это можно определить проверкой по таблицам спектральных линий, или, в некоторых современных приборах, с использованием программного обеспечения, позволяющего визуализировать мешающую длину волны в таблице помех при нажатии курсором на мешающий пик. Когда мешающий элемент идентифицирован, его длина волны будет добавлена к методике анализа и в этом случае необходим одноэлементный раствор как точка отсчёта, позволяющая интенсивность спектральной линии помехи пересчитать в кажущуюся концентрацию аналита. В программном обеспечении это выполняется автоматически и фактор межэлементной коррекции входит во все результаты.

Метод межэлементной коррекции широко используются и хорошо работает при условии, что в спектрометре доступна альтернативная спектральная линия мешающего элемента, свободная от спектральных помех и что коэффициент коррекции помех составляет, например, менее 10 % (а лучше – 5 %) от аналитического сигнала. Если интенсивность мешающей линии составляет более 10 % интенсивности аналитического сигнала, то погрешности могут стать значительными. Кроме того, использование МЭК требует, чтобы, по крайней мере, одна линия эмиссии была измерена для каждого мешающего элемента, предположительно находящегося в пробе. Поэтому для сложных по химическому составу образцов МЭК может быть времязатратной.

Если нет линии мешающего элемента, свободной от спектральных помех и пригодной для реализации метода МЭК, то нужно прибегать к математической коррекции формы вана.

Одним из самых радикальных способов устранения спектральных наложений является разделение компонентов пробы различными химическими или физическими аналитическими методами. Но они занимают много времени и связаны с риском заражения пробы применяемыми химическими реагентами.

Литература

1. *Арцимович Л.А.* Элементарная физика плазмы / 3-е изд. М.: Атомиздат, 1969. 189 с.
2. *Зайдель А.Н.* Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. 324 с.
3. Спектральный анализ чистых веществ / Под. ред. Х.И. Зильберштейна. Л.: Химия, 1971. 416 с.

4. [Электронный ресурс]: <https://www.saimm.co.za/Conferences/AnalyticalChallenges/06-Baloyi.pdf> / *Baloyi J.N.* Spectral interferences in ICP-OES. Analytical Challenges in Metallurgy Randburg, South Africa, 23-24 November 2006 (дата обращения 13.06.2018).
5. *Пунышев А.А., Данилова Д.А.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: Изд. УГТУ-УПИ, 2002. 202 с.
6. *Пунышев А.А., Суриков В.Т.* Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
7. Fitted Background Correction (FBC) – fast, accurate and fully-automated background correction. Technical Overview. 5110 ICP-OES. Publication number: 5991-4836EN Agilent Technologies, Inc. 2016. 4 p.
8. *Qui D., Zhong W., Cheng W.* High resolution ICP spectra of iron and OH // ICP Inf. Newslett. 1993. V. 19, № 7. P. 447.
9. *Твуман Р.М.* Interferences and Background Correction // Encyclopedia of Analytical Science. 2nd edition. Elsevier Ltd., 2005. P. 198-203.
10. *Тюрин Д.А., Силькис Э.Г., Савинова Е.Н.* Определение серы в геологических образцах и почвах с помощью высокотемпературного дугового плазматрона // Ж. аналит. химии. 2018. Т. 73, № 5. С. 371-376.
11. *Dawson J.B., Snook R.D., Price W.J.* Background and Background Correction in Analytical Atomic Spectrometry. Part 1. Emission Spectrometry. A Tutorial Review // J. of Analytical Atomic Spectrometry. 1993. V. 8. P. 517-537.
12. *Lagalante A.F.* Atomic Emission Spectroscopy: A Tutorial Review // Applied Spectroscopy Reviews. 2004. V. 34, № 3. P. 191-207.
13. *Jonson G.W, Taylor H.E., Skogerboe R.K.* Evaluation of Spectral Interferences Associated with a Direct Current Plasma-Multielement Atomic Emission Spectrometer (DCP-MAES) System // Applied Spectroscopy. 1979. V. 33, № 5. P. 451-456.
14. *Jankowski K.J., Reszke E.* Microwave Induced Plasma Analytical Spectrometry. RSC, 2011. 261 p.
15. *Nelis T., Payling R.* Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. A Practical Guide. RSC, 2003. 227 p.
16. *Креммерс Д., Радziemски Л.* Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 360 с.
17. [Электронный ресурс]: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/WHP_Atomic_Spectroscopy-Effects_on_Accuracy_and_Detection_Limits_013559_01.pdf / Sensitivity, Background, Noise, and Calibration in Atomic Spectroscopy: Effects on Accuracy and Detection Limits (дата обращения 15.06.2018).
18. *Li Z., Karanassios V.* Development of artificial neural networks for spectral interference correction in optical emission spectrometry // Independent Component Analyses, Wavelets, Neural Networks, Biosystems, and Nanoengineering IX. Proc. of SPIE. V. 8058, 80580J. [Электронный ресурс]: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/8058/80580J/Development-of-artificial-neural-networks-for-spectral-interference-correction-in/10.1117/12.884341.full> (дата обращения 15.06.2018).
19. *Boumans P.W.J.M., Vrakking J.J.A.M.* Spectral interferences in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-I. A theoretical and experimental study of the effect of spectral bandwidth on selectivity, limits of determination, limits of detection and detection power // Spectrochimica Acta. Part B. 1985. V. 40. P. 1085-1105.
20. *Liberatore P.A.* Determination of majors in geological samples by ICP-AES // ICP-AES INST, ICP-12. Mulgrave: Varian Australia Pty Ltd., 1993, 4 p.
21. *Youngmin Cho and Yong Nam Pak.* Removal of OH Spectral Interferences from Aqueous Solvents in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) with Ar Cryogenic Desolvation // Bull. Korean Chem. Soc. 2005, V. 26, № 9. P. 1415-1420.

22. *Zun Ung Bae, Sang Hak Lee, Sung Ho Lee.* Line selection and interference correction for the analysis of tungsten alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Talanta.* 1997. V. 44, № 1. P. 47-51.
23. Спектроскопические методы определения следов элементов / Ред. Дж. Вайнфорднер. Перевод с англ. М.: Мир, 1979. 494 с.
24. *Isoyama Hirofumi, Uchida Tetsuo, Iida Chuzo, Nakagawa Genkichi, Matano Yoichi, Ooe Toshihiko, Yamada Setsuo, Iwata Hiroshi and Goto Keisuke.* Time-Sharing Background Correction System Inductively Coupled Plasma Atomic Emission with Discrete Nebulization Technique for Single Channel Spectrometry // *Analytical Science.* 1989. V. 5, № 2. P. 49-53.
25. *Lepine L., Provencher M., Thammavong K., Tran C. and Hubert J.* Dynamic Background Correction by Wavelength Modulation in ICP Atomic Emission Spectrometry (AES) and its Application to Flow-Injection-ICP-AES // *Applied Spectroscopy/* 1992. V. 46, № 5. P. 864-872.
26. *Пунышев А.А.* Атомная спектроскопия и атомный спектральный анализ. Библиографический указатель русскоязычных книг по теории, аппаратуре и практике применения методов // *Аналитика и контроль.* 2016. Т. 20, № 1. С. 67-102.
27. *Harrison G.R.* Wavelengths Tables with intensities in arc, spark, or discharge tube of more than 100 000 spectrum lines. John Wiley & sons, INC., 1939, 474 p.
28. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 784 с.; 1977, 800 с.; *Zaidel A.N., Prokofiev V.K., Raiskii S.M., Slavnyi V.A., and Shreider E.Y.* Tables of Spectrum Lines. New York: Plenum Press, 1970. 597 p.
29. *Meggers W.F., Corliss C.H., and Scribner B.F.* Tables of Spectral_Line Intensities. Part I. Arranged by Elements. NBS, 1975. 409 p.
30. *Meggers W.F., Corliss C.H., and Scribner B.F.* Tables of Spectral_Line Intensities. Part II. Arranged by Wavelengths. NBS, 1975. 233 p.
31. *Reader J., Corliss C.H., Wiese W.L., Martin G.A.* Wavelengths and transition probabilities for atoms and atomic ions. Part I. Wavelengths. Part II. Transition Probabilities. NSRDS-NBS 68. NBS, 1980. 420 p.
32. *Куба Й., Кучера Л., Плзак Ф., Дворжак М., Мраз Я.* Таблицы совпадений по атомной спектроскопии. Прага: Изд-во Чехословацкой Академии Наук, 1964. 1136 с.
33. [Электронный ресурс]: [https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database /_Atomic Spectra Database](https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database/_Atomic_Spectra_Database). Version 5 (дата обращения 29.06.2018).
34. [Электронный ресурс]: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/lib-form.html> / NIST LOBS Database (дата обращения 29.06.2018).
35. [Электронный ресурс]: <http://grotrian.nsu.ru> / Информационная система «Электронная структура атомов» (версия. 1.03) / Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия (дата обращения: 01.08.2018).
36. *Казаков В.Г., Яценко А.С., Казаков В.В.* Информационная система «Электронная структура атомов»: основные возможности и особенности. Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2011. Т. 6. № 3. С. 64-70.
37. *Winge R.K., Peterson V.J, Fassel V.A.* Inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy: Prominent Lines. Athens (Georgia): J.S. Environmental protection Agency, 1979. 71 p.
38. *Boumans P.W.J.M.* Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. V. I and II. New York: Pergamon Press, 1980. 896 p.
39. *Parsons M.L., Forster A., Anderson D.* An atlas of spectral interferences in ICP spectroscopy. New York: Plenum Press, 1980. 644 p.
40. *Winge R.K., Fassel V.A., Peterson V.J., Floyd M.A.* Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: an atlas of spectral information. Amsterdam: Elsevier, 1985. 584 p.
41. *DeKalb E.L., Edelson M.C.* Atlas of Atomic Spectral Lines of Neptunium emitted by an Inductively Coupled Plasma. Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1987. 141 p.

42. *Edelson M.C., DeKalb E.L., Winge R.K., and Fassel V.A.* Atlas of Atomic Spectral Lines of Plutonium emitted by an Inductively Coupled Plasma. Ames: Ames Laboratory Iowa State University, 1986. 139 p.
43. *Watanabe K., Fukushima H.* Measurement of Technetium Emission Lines by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. 1995. 55 p.
44. *Benli Huang, Xiaoru Wang, Pengyuan Yang, Hai Ying, Sheng Gu, Zhigang Zhang, Zhixia Zhuang, Zhenhua Sun, Bing Li.* An atlas of high resolution spectra of rare earth elements for ICP-AES. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. 250 p.
45. Optima Simultaneous Spectrometers Wavelength Tables. Perkin Elmer, 2004. 268 p.; Winlab32™. Optima 3100-3300™ Wavelength Tables. Perkin Elmer, 1999. 297 p.
46. *Payling R., Larkins P.L.* Optical emission lines of the elements. Chichester: John Wiley and Sons, 2000. 688 p.
47. *Пурс Р., Гейдон А.* Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд. Иностранной литературы, 1949. 248 с.; *Pearse R.W.B., Gaydon A.G.* The identification of Molecular Spectra. London: Chapman & Hall LTD, 1950. 280 p.;
48. *Rosen B.* Spectroscopic Data relative to diatomic molecules. Pergamon Press, 1970. 528 p.
49. *Botto R.I.* A dual spectrometer system for reducing spectral interferences in multielement ICPES // *Spectrochim. acta. Part B.* 1983. V. 38, № 1/2. P. 129-149.
50. *Lu H., Liu X., Wang J.* Spectral interference to sulphur from 12 elements in ICP-AES // *ICP Inf. Newslett.* 1991. V. 16, № 9. P. 514-515.
51. *Schulz O., Heitland P.* Application of prominent spectral lines in the 125-180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 371. P. 1070-1075.
52. *Kelly R.L., Palumbo L.J.* Atomic and Ionic Emission lines below 2000 Angstroms – Hydrogen through Krypton. NRL Report 7599. Washington: Naval Research Laboratory, 1973. 1001 p.
53. *Терек Т., Мука Й., Гегуш Э.* Эмиссионный спектральный анализ. В 2-х частях. Ч. 2. М.: Мир, 1982. С. 121.
54. *Veen E.H. van. de Loos-Vollebregt M.T.C.* Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma – optical emission spectrometry // *Spectrochim. acta. Part B.* 1998. V. 53. P. 639-669.
55. “Multicomponent Spectral Fitting”, Technical Note, PerkinElmer Inc., 2016. 5 p.
56. [Электронный ресурс]: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/SN-43351-ICP-OES-Interference-iCAP-7000-SN43351-EN.pdf> / Interference Removal on ICP-OES. iCAP 7000 Plus Series ICP-OES. What is meant by the term interference. SN43351-EN 0617. Thermo Fisher Scientific Inc. 2017. 5 p. (дата обращения 13.06.2018).
57. [Электронный ресурс]: https://www.inorganicventures.com/sites/default/files/IOV_ICP_OperationsGuide.pdf / *Gaines P.R.* ICP Operations Guide. A Guide for using ICP-OES and ICP-MS. Inorganic Ventures, Inc., 2011. 44 p. (дата обращения 13.06.2018)

МУЛЬТИМЕДИЙНЫЕ СРЕДСТВА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ДАННЫХ ПО АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

О. И. Мешков^{1,3}, В. В. Казаков^{1,2}, В. Г. Казаков^{2,1}, А. С. Яценко^{1,4}

1 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

2 – Новосибирский государственный университет экономики и управления,

3 – Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,

4 – Институт автоматизации и электротехники СО РАН,

E-mail: grotrian@nsu.ru

Аннотация

В докладе представлены графические средства отображения спектральных данных, развитые в информационной системе «Электронная структура атомов» для поддержки научных исследований и подготовки специалистов. Рассматриваются такие средства визуализации научных данных, как инструменты построения спектрограмм и диаграмм Гротриана. Описана уникальная для открытых Интернет ресурсов по атомной спектроскопии возможность сравнительного анализа экспериментально полученных спектров с эталонными спектрами атомных систем, сформированными по базе данных ресурса. Представлены подходы и алгоритмы реализации таких инструментов.

Ключевые слова: информационные системы, базы данных, спектроскопия, научная визуализация, диаграммы Гротриана, сравнительный анализ спектров, мультимедиа.

Обеспечение доступа ученых и разработчиков к информации по спектрам атомных систем является одной из наиболее сложных и актуальных задач поддержки исследований в целом ряде научных и технических направлений фундаментальной физики и прикладных областях от астрофизики и физики газовых лазеров до элементного анализа и археологии. Информационные ресурсы по атомной спектроскопии прошли длительный путь от справочных табличных до компьютерных систем и представлены сегодня, прежде всего, Интернет ресурсами, организованными как информационно-поисковые системы с Веб интерфейсом [1].

В настоящее время существует целый ряд таких систем (около 20), развиваемых и поддерживаемых ведущими научными организациями мира. Например, в США национальным институтом стандартов и технологий (NIST) поддерживается система ASD [2]. Аналогичны ей системы NIFS (Япония) [3], AMODS (Корея) [4], VALD (Австрия) [5], VAMDC (международный проект) [6]. Каждая из систем имеет обширную базу данных по спектрам атомов и/или ионов.

В России одним из известных информационных ресурсов является банк данных по спектроскопическим свойствам атомов и ионов SPECTR-W3, созданный и развивающийся в Российском Федеральном Ядерном центре (г. Снежинск) [7]. Кроме того, в России с 2005 года опубликована в Интернет и активно развивается информационная система по атомной спектроскопии «Электронная структура атомов» (ИС ЭСА), сопоставимая по основным параметрам с ведущими мировыми аналогами [8, 9].

Информационные системы по атомной спектроскопии, как правило, имеют много общего, что связано с общей задачей предоставления пользователю максимально точных и достоверных данных о спектрах атомных систем. Все такие ресурсы имеют возможность предоставлять по запросам пользователя данные в табличном виде, включая фильтрацию и сортировку, что является существенным шагом вперед по сравнению с печатными источниками табличных данных.

Дальнейшее развитие технических средств представления информации о спектрах атомных систем позволило предоставить для исследователей и обучающихся более мощные

инструменты анализа и обработки массивов научных данных, такие как когнитивная визуализация и интерактивные средства анализа данных.

В ИС ЭСА реализован широкий спектр инструментов работы со спектрограммами: выбора диапазона спектра, увеличение разрешения, фильтрация отображаемых переходов по определенным параметрам, выделение серий переходов, усиление слабых линий. Существенные возможности по поддержке научных исследований предоставляет также сервис сравнения экспериментально полученных спектров с эталонными спектрами атомных систем, эффективный при решении многих задач сравнительного анализа спектров.

Визуализация атомных спектров в виде автоматически генерируемых по базе данных диаграмм Гротриана, реализованное в ИС ЭСА, является удобным инструментом для теоретического анализа спектров и подготовки специалистов в области атомной физики и спектроскопии. Алгоритмы построения, реализованные в ИС ЭСА, близко соответствуют методике построения диаграмм специалистами «вручную» и генерируют хорошо-читаемые диаграммы, которые подходят как для целей анализа электронной структура атомной системы, так и для обучения.

ИС ЭСА используется в учебном процессе на физическом факультете НГУ при обработке спектров, полученных на спектрометре PGS-2, оснащённом детектором МАЭС [10]. В серии лабораторных работ, функционирующих в практикуме по атомной физике ФФ НГУ, на спектрометре исследуется молекулярный спектр водорода и азота, спектр поглощения йода и спектр излучения натрия. Характеристики прибора позволяют получать спектры с высоким спектральным разрешением в широком диапазоне интенсивностей. Расшифровка экспериментального материала происходит как с использованием программного обеспечения «Атом» [10], так и с привлечением данных ИС ЭСА. В частности, диаграммы Гротриана позволяют наглядно представить сериальные закономерности в спектре щелочных металлов.

Работа выполняется при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №16-37-60094, проект №16-07-00910).

Литература

1. *Казаков В.Г., Яценко А.С.* Структура, хранение и представление данных о спектрах атомных систем // Новосибирск, НГУ, учебное пособие, 2011.
2. [Электронный ресурс]: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm> / Информационная система по атомной спектроскопии NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.0) (дата обращения: 01.08.2018).
3. [Электронный ресурс]: <http://dbshino.nifs.ac.jp> / Информационная система по спектрам атомов и молекул NIFS Database (дата обращения: 01.08.2018).
4. [Электронный ресурс]: <http://amods.kaeri.re.kr> / Информационная система по спектрам атомов и молекул AMODS (дата обращения: 01.08.2018).
5. [Электронный ресурс]: <http://vald.astro.uu.se> / Информационная система по спектрам атомов и молекул VALD (дата обращения: 01.08.2018).
6. [Электронный ресурс]: <http://portal.vamdc.org> / Портал европейского консорциума VAMDC (дата обращения: 01.08.2018).
7. [Электронный ресурс]: <http://spectr-w3.snz.ru/index.phtml> / База данных по спектральным свойствам атомов и ионов SPECTR-W3 (дата обращения: 01.08.2018).
8. [Электронный ресурс]: <http://grotrian.nsu.ru> / О проекте – Информационная система «Электронная структура атомов» (дата обращения: 01.08.2018).
9. Патент на полезную модель «Эмулированный анализатор оптического спектра» № 117178. *Казаков В.Г., Казаков В.В., Яценко А.С.* Зарегистрирован в Госреестре полезных моделей РФ 20 июня 2012 г.
10. *Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О.* Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 110-115.

БЛАГОРОДНЫЕ И РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ В НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УГЛЯ КАЗАХСТАНА

**Г. А. Шевелев¹, Л. И. Василенко¹, Э. Н. Каменская¹, Т. С. Турмагамбетов¹,
Н. Г. Каменский², А. А. Поярель², К. Ж. Айбеков²**

1 – ТОО « Центр Консалтинг», Республика Казахстан, 050036, г. Алматы, ул. Тлендиева 258В,
E-mail: german@2k.kz

2 – ТОО «Два Кей», Республика Казахстан, 050036, г. Алматы, ул. Тлендиева 258В,
E-mail: nik.kamensiy@2k.kz

Аннотация

Комплексной переработке угольных месторождений в настоящее время уделяется значительное внимание не только с точки зрения энергетики, но и с позиции попутного извлечения редких и драгоценных металлов.

Вопросу изучения состава примесей в бурых углях и технологии их извлечения посвящено много работ, в которых показано значимое содержание таких благородных и редких металлов как: Au, Pt, Pd, Ag, а также Ge, Zr, Nb, W, Ta, Ti и других элементов. Однако до сих пор не разработана экономически приемлемая технология их извлечения. В нашей работе изучался состав бурых углей месторождений Казахстана «Кулан», «Шоптыколь», «Ой Карогай», «Сарыкум».

Ключевые слова

Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ, атомно – эмиссионный анализ с прямым вводом порошковых проб в дуговой разряд, метод сцинтилляций, комптоновское рассеяние, USB – микроскоп, атомно – эмиссионные спектры, рентгеновские спектры, временное разрешение.

Введение

Вопросам комплексной переработки минерального сырья, в том числе угля, уделяется большое внимание в плане извлечения полезных компонентов, как из самого угля, так и в процессе переработки золы от его сжигания. Проблемы, связанные с комплексным использованием углей описаны во многих работах [1-9]. В указанных работах приводятся результаты по элементному и минеральному составу углей и зол от их сжигания в основном различных регионов Российской Федерации. Дается информация по ценным элементам – примесям и токсичным элементам – примесям в бурых углях и золах от их сжигания, перспективах их извлечения. Однако аналогичной информации по месторождениям бурых углей Казахстана недостаточно. По этой причине исследование состава и элементов – примесей бурых углей Казахстана и перспектив их комплексной переработки является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

В работе изучался состав элементов – примесей в бурых углях следующих месторождений Казахстана: «Шоптыколь», «Кулан», «Ой-карогай» и «Сарыкум». В процессе исследований использовались рентгенорадиометрический спектрометр РЛП 21 производства ТОО «Аспап Гео» с CDD детектором (Казахстан) и атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (Российская Федерация). Данное оборудование внесено в область аккредитации аналитической лаборатории ТОО «Центр Консалтинг», которая аккредитована по стандарту ГОСТ ИСО 17025 – 2009. Состав поверхностных включений исследовался также на рентгеновском микроанализаторе М4 «Торнадо» фирмы «BRUKER» с локальностью 0,3 мм. Фотографии поверхности углей были сделаны USB - микроскопом с увеличением до 200 и разрешением 5 мп. Пробы для

исследований отбирали как точечные (штупные), так и керновые (точечные, бороздовые, секционные). Пробы перед измерениями истирались до 200 меш. Истертые пробы засыпали в специальные кюветы и измеряли на рентгеновском спектрометре РЛП 21 без прессования. Одновременно измеряли до 9 проб и определяли до 44 элементов в диапазоне концентраций от 0,0001 до 90 %. На комплексе «Гранд-Поток» с быстродействующим анализатором МАЭС определяли золото, платиновые металлы, а также такие легкие элементы как: В, Ве, Li, F. При определении золота и платиновых металлов на комплексе «Гранд-Поток» с быстродействующим анализатором МАЭС использовался метод сцинтилляций – сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия (САЭС) [10]. Метод основан на том, что порошкообразная проба массой до 150 мг просыпается в электрическую дугу в течение 15 с. При этом каждые 3 мс измеряются интенсивности вспышек частиц золота на линии 267,595 нм при их сгорании в дуговом разряде. В результате регистрируется распределение интенсивности сигнала золота на линии 267,595 нм в течение времени поступления пробы в дуговой разряд (13 с) с дискретностью (временным разрешением) 3 мс. Регистрируется общее количество частиц и их общая интенсивность в стандартных образцах. На основании измеренных интенсивностей Au в стандартных образцах строится зависимость интенсивности сигнала на линии 267,595 нм от концентрации. На основании этих зависимостей определяется содержание Au в исследуемых образцах. Метод позволяет определять Au в пробах угля с пределами обнаружения до 0,007 г/т., Ag до 0,03 г/т.

Результаты и их обсуждение

Валовые анализы основных элементов в бурых углях

Истертые пробы бурых углей, стандартных образцов углей и золы измерялись на рентгенорадиометрическом спектрометре РЛП 21 в диапазоне от Al до U. Результаты даны в табл. 1. Для анализа отбирались точечные пробы из средней части пласта, содержащего наибольшее количество углерода и наименьшее количество примесей по визуальным оценкам и в соответствии с методикой, разработанной в компании ТОО «Центр Консалтинг», которая основана на анализе комптоновского рассеяния от образца и позволяет определять содержание углерода и зольность углей. В табл. 1 даны усреднённые данные от разных пластов и разных глубин. Видно, что суммарное содержание примесей в разных месторождениях колеблется от 7 до 30 %. Увеличенное содержание железа и серы в углях месторождения «Ой Карогай» (25,14 и 9,5 % соответственно) свидетельствует о наличии пирита. Однако по данным табл. 2 в углях месторождения «Ой Карогай», пирит не содержит золото и серебро более 0,03 г/т. Угли месторождений «Кулан» и «Сарыкум» также не содержат золото и серебро более 0,03 г/т.

Табл. 1. Элементы примеси в некоторых месторождениях угля Казахстана по данным рентгеновского анализа (РЛП 21)

Элемент	Уголь месторождения «Кулан», %	Уголь месторождения «Шоптыколь», %	Уголь месторождения «Сарыкум», %	Уголь месторождения «Ой Карогай», %
Al	2,9	0,79	1,7	< 0,2
Si	4,35	< 0,06	2,0	< 0,04
P	0,035	0,15	0,065	< 0,01
S	1,7	1,29	5,86	9,5
K	< 0,02	2,18	0,54	< 0,02
Ca	0,73	1,62	1,9	0,83

Ti	0,76	< 0,003	0,1	< 0,005
V	0,017	0,024	< 0,001	< 0,002
Cr	< 0,0007	< 0,0008	< 0,0007	< 0,001
Mn	< 0,0007	0,0031	0,015	< 0,001
Fe	0,47	0,667	1,4	25,14
Co	0,006	0,0032	0,003	< 0,0001
Ni	0,0018	< 0,0003	< 0,0003	0,0055
Cu	0,0072	0,0009	0,0016	0,0028
Zn	0,002	< 0,0002	< 0,0002	0,020
Ga	0,73	0,0006	0,0007	0,0008
Ge	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0005
As	< 0,0001	< 0,0001	0,0006	< 0,0001
Se	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Sc	0,02	0,031	0,008	0,025
Br	0,0014	0,0026	0,0023	0,031
Rb	< 0,00007	0,00042	0,0003	< 0,0001
Sr	0,0025	0,11	0,0056	0,024
Y	0,0013	0,00055	0,0007	< 0,0001
Zr	0,0076	< 0,0001	0,0022	0,0002
Nb	0,0003	< 0,00001	0,00009	< 0,0001
Mo	0,00054	0,00009	0,00017	0,0024
Pd	< 0,00005	< 0,00005	< 0,00005	< 0,0001
Ag	< 0,00005	< 0,00006	< 0,00005	< 0,0001
Cd	< 0,00008	< 0,00009	0,00022	< 0,0001
Sn	< 0,002	< 0,002	0,043	0,025
Sb	< 0,0009	< 0,001	< 0,001	< 0,003
Ba	0,013	0,017	0,022	< 0,01
Ta	0,018	0,0086	0,004	0,0064
W	< 0,001	0,004	0,002	< 0,001
Re	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

Hg	< 0,0001	< 0,0004	< 0,0004	< 0,0009
Pb	0,0019	< 0,0003	< 0,0003	< 0,001
Bi	< 0,0002	< 0,0003	< 0,0002	< 0,001
Ce	0,018	0,010	< 0,003	< 0,007
Nd	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Th	< 0,0001	< 0,0004	< 0,0001	< 0,0001
U	0,00209	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

Табл. 2. Содержание драгоценных металлов в бурых углях некоторых месторождений Казахстана по результатам измерений на комплексе «Гранд-Поток»

Элемент	Уголь месторождения «Кулан», г/т	Уголь месторождения «Шоптыколь», г/т	Уголь месторождения «Сарыкум», г/т	Уголь месторождения «Ой Карогай», %
Au	< 0,01	0,003 - 3	< 0,03	< 0,03
Ag	< 0,03	0,03 – 0,1	< 0,03	< 0,03
Pt	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Pd	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Ir	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Os	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Ru	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

В бурых углях месторождения «Шоптыколь», в разных его частях содержится золото и серебро от 0,003 до 3 г/т и более. Содержание серебра составляет от 0,03 до 0,1 г/т. Основная масса золота и серебра содержится во включениях на поверхности трещин в угле, о чем свидетельствуют фотографии в USB-микроскоп при увеличении $\times (100 - 200)$. Рентгеновский спектрометр РЛП 21 позволяет измерять золото, платину, иридий и осмий с (10 – 20) г/т, что является пределом обнаружения для данного прибора. По этой причине мы не даём результаты по указанным выше элементам в табл. 1. Исследование поверхности и состава углей. При исследовании поверхности углей использовались USB-микроскопы с разным увеличением $\times (100 - 200)$. При этом обнаружилось, что на поверхности обломков проб месторождения «Шоптыколь» видны включения круглой формы, разного размера и разной плотности (от отдельных частиц до 1 мм в диаметре и сплошных сростков частиц площадью в несколько квадратных сантиметров, включающих частицы круглой формы до 10 мкм и менее). Фотографии поверхностей угля месторождения «Шоптыколь» даны на рис. 1 и 2. Видно, что включения имеют круглую форму, причём эти образования не однородны по толщине, по центру толщина меньше, чем по краям.

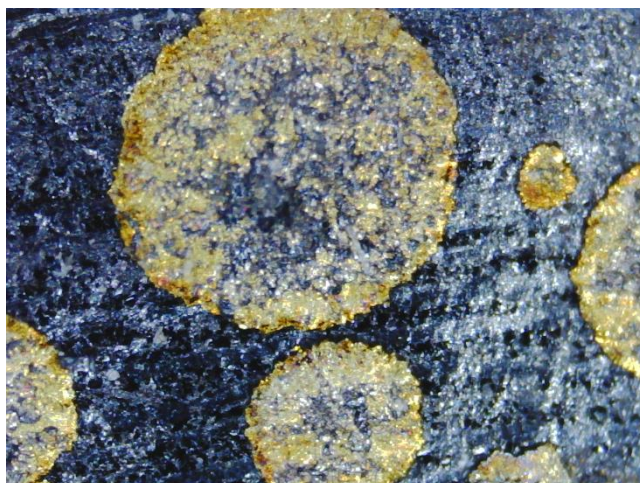


Рис. 1. Отдельные включения на поверхности угля месторождения «Шоптыколь» (от 1 мм и менее)



Рис. 2. Включения на поверхности угля месторождения «Шоптыколь» (сростки отдельных включений)

На рис. 3 дана фотография включения кристалла пирита на поверхности угля месторождения «Кулан».



Рис. 3. Отдельный кристалл пирита на поверхности угля месторождения «Кулан»

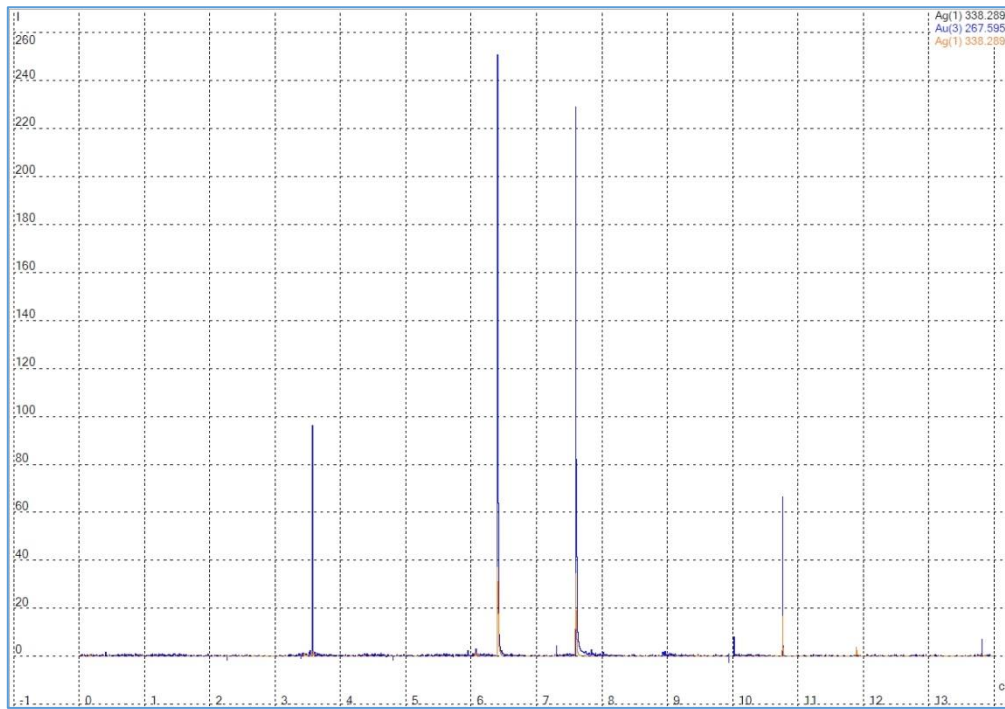
Включения на поверхности угля месторождения «Ой Карогай» также представляют собой кристаллы пирита по результатам рентгеновского анализа. Для исследования состава включений на поверхности угля месторождения «Шоптыколь», они были соскоблены с поверхности углей и измерены на рентгеновском спектрометре. Обогащенный таким

образом материал (соскоб) показал 68 г/т золота и 17 г/т серебра. При изучении материала соскоба под микроскопом оказалось, что включения сохраняли изначально круглую форму. Чтобы убедиться, что включения в углях месторождения «Шоптыколь» содержат золото и серебро, были проведены исследования их на поверхности угля с помощью рентгеновского микроанализатора с локальностью 300 мкм, которые подтвердили наше предположение. Локальный анализ включений также подтвердил золото и серебро в углях месторождения «Шоптыколь». Соскобленный материал также был прогрет при температуре 1000 °С в течение часа с целью восстановления золота до металла. После прокаливания соскоба, в микроскоп не было видно круглых включений, в том числе и на частицах угля.

Однако появились желтые частицы не правильной формы, которые были отобраны под микроскопом и измерены на рентгеновском спектрометре. Измерения показали, что это золото и серебро (сплав). Образцы углей всех месторождений были проанализированы на атомно-эмиссионном комплексе «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС с целью определения в них золота и платиновых металлов. Уникальные возможности этого комплекса по анализу драгоценных металлов в различных объектах описаны в работе [10]. Преимущество метода (САЭС) перед другими методами атомно-эмиссионного анализа состоит в том, что анализу подвергается порошковая проба с размерами частиц от 100 мкм и менее, которая вводится непосредственно в дуговой разряд в течение 10 – 15 секунд с помощью транспортёрной ленты. Результат анализа получают по истечении этого времени. То есть это методика прямого ввода образца, который не растворяется, не прессуется и не видоизменяется. От засыпки образца до получения результата проходит порядка 20 секунд. Представительность пробы может быть до грамма, если проанализировать (просыпать) 5 – 6 параллелей.

Таким образом, метод при своей экспрессности обеспечивает пределы обнаружения по золоту практически во всех матрицах 0,01 г/т и менее при минимальной пробоподготовке. Результаты по платиновым металлам примерно такого же порядка. Эти величины часто зависят от матрицы, как и в любой методике, использующей метод атомной - эмиссии. В работах [1,2,9,10] отмечались затруднения в анализах драгоценных металлов в углях, связанные с методами растворения и пробирной плавкой, поскольку углерод является сорбентом для золота. Это вызывает большой разброс результатов по золоту, как в углях, так и в черносланцевых рудах, содержащих драгметаллы. Метод (САЭС), используемый в комплексе «Гранд-Поток» с применением ввода порошковых проб методом просыпки-вдувания, свободен от указанных недостатков и, в связи с этим, является предпочтительным при поисковых и разведочных работах, и, как указано в [10], метод обеспечивает хорошую повторяемость результатов на стандартных образцах. Поэтому применение данного метода при анализе драгметаллов в углях является перспективной задачей. На рисунках 4, 5, показаны спектры сцинтилляций, полученных при прокаливании соскобленных с поверхностей угля включений месторождения «Шоптыколь» в муфельной печи при температуре 1000° С. При этом, как показывают фотографии прокаленного материала, включения на частицах угля круглой формы исчезли и появились отдельные частицы неправильной формы (предположительно золотины), что и подтверждают результаты регистрации сцинтилляций. На спектрах видно, что частицы очень крупные (интенсивность сигналов очень высокая) и выгорают они в течение более 10 мс. Размер частиц золота по данным фотографирования составляют десятки мкм. Как видно из рисунков, спектры сцинтилляций золота и серебра совпадают по времени их выгорания в дуговом разряде с точностью (3 – 5) мс, что свидетельствует о генетической связи золота и серебра в этих частицах (частицы являются сплавом золота и серебра).

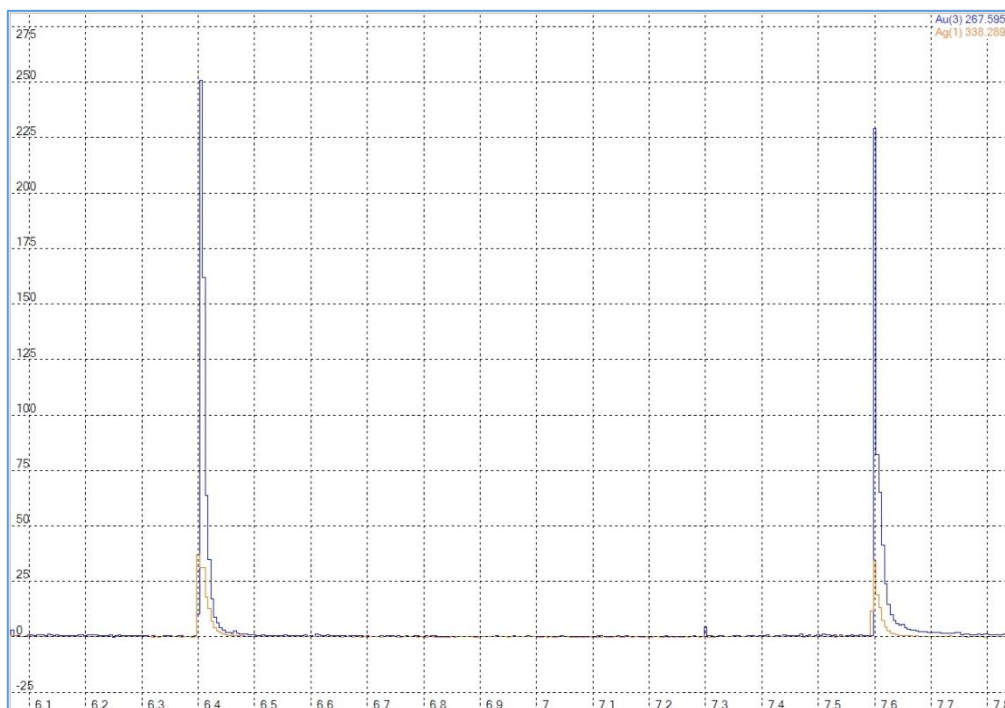
Интенсивность пика, отн. ед.



Время выгорания, с

Рис. 4. Спектр сцинтилляций частиц золота, полученный после прокаливания включений при температуре 1000 °С и просыпке их в дуговой разряд атомно – эмиссионного комплекса «Гранд-Поток»

Интенсивность пика, отн. ед.



Время выгорания, с

Рис. 5. Спектр сцинтилляций частиц, содержащих золото и серебро в угле месторождения «Шоптыколь», полученный после соскабливания включений с поверхности угля, прокаливания при 1000 °С и просыпке их в дуговой разряд атомно – эмиссионного комплекса «Гранд-Поток»

На рисунке 6 показан общий спектр сцинтилляций на линии золота и серебра рядового порошка угля месторождения «Шоптыколь», который был истёрт до 75 мкм. Видно, что имеется значительное количество всплесков золота и серебра в пробах угля. По результатам 10 параллельных измерений содержание золота составляет 0,007 г/т (СКО – 60 %), содержание серебра составляет 0,01 г/т (СКО – 37 %).

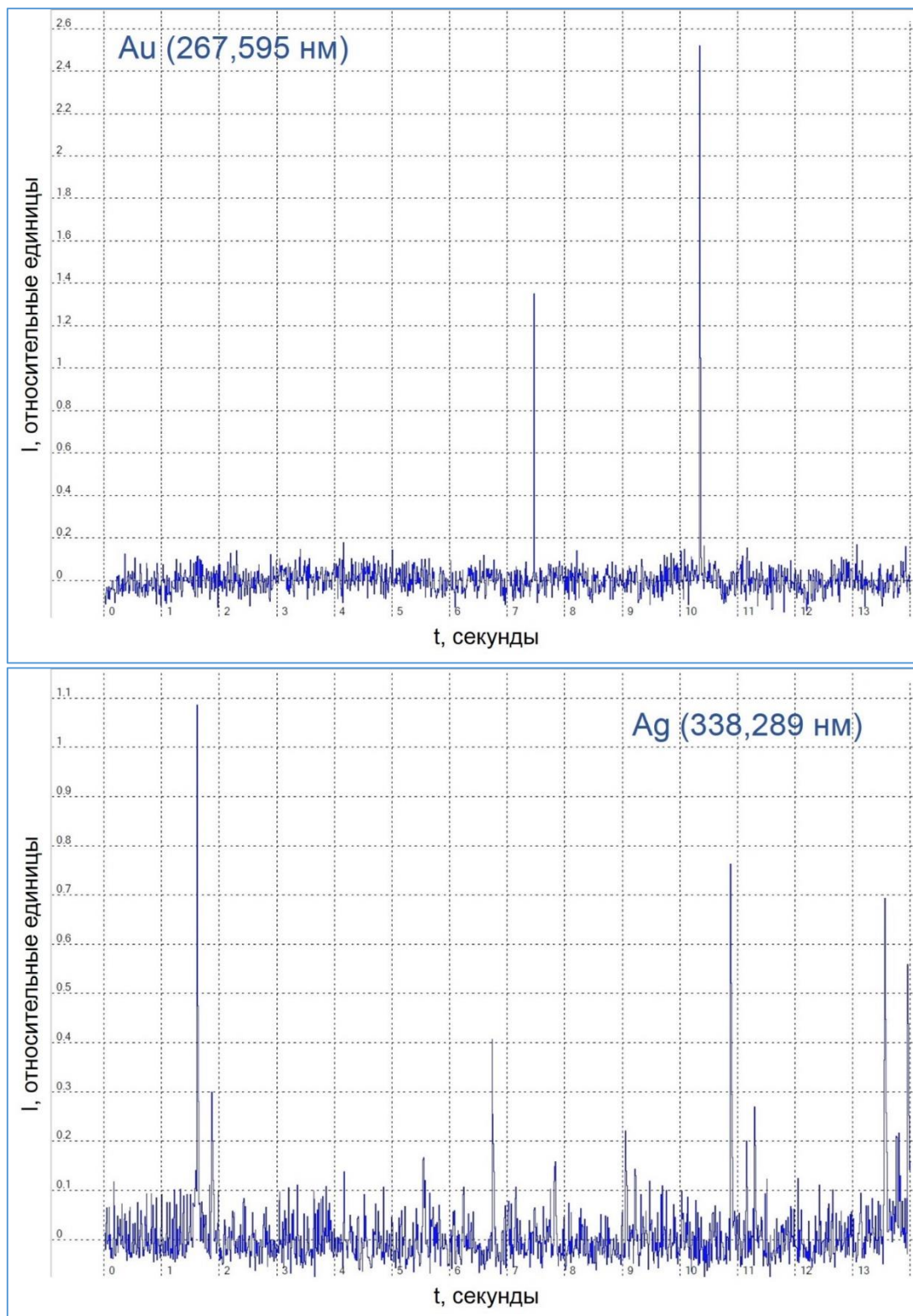


Рис. 6. Спектр сцинтилляций золота и серебра обобщенной пробы угля месторождения «Шоптыколь», просыпанной в дуговой разряд комплекса «Гранд-Поток» и измеренных с временным разрешением 3 мс

На рисунке 7 показаны сцинтилляции (вспышки) золота и серебра зарегистрированные в общих пробах угля месторождения «Шоптыколь». Видно, что вспышки золота и серебра не совпадают по времени. Это может означать, что включения золота и серебра не совмещаются и существуют на поверхности угля раздельно. При прокаливании угля включения сплавляются, образуя сплав, что и подтверждают рисунки 4 и 5.

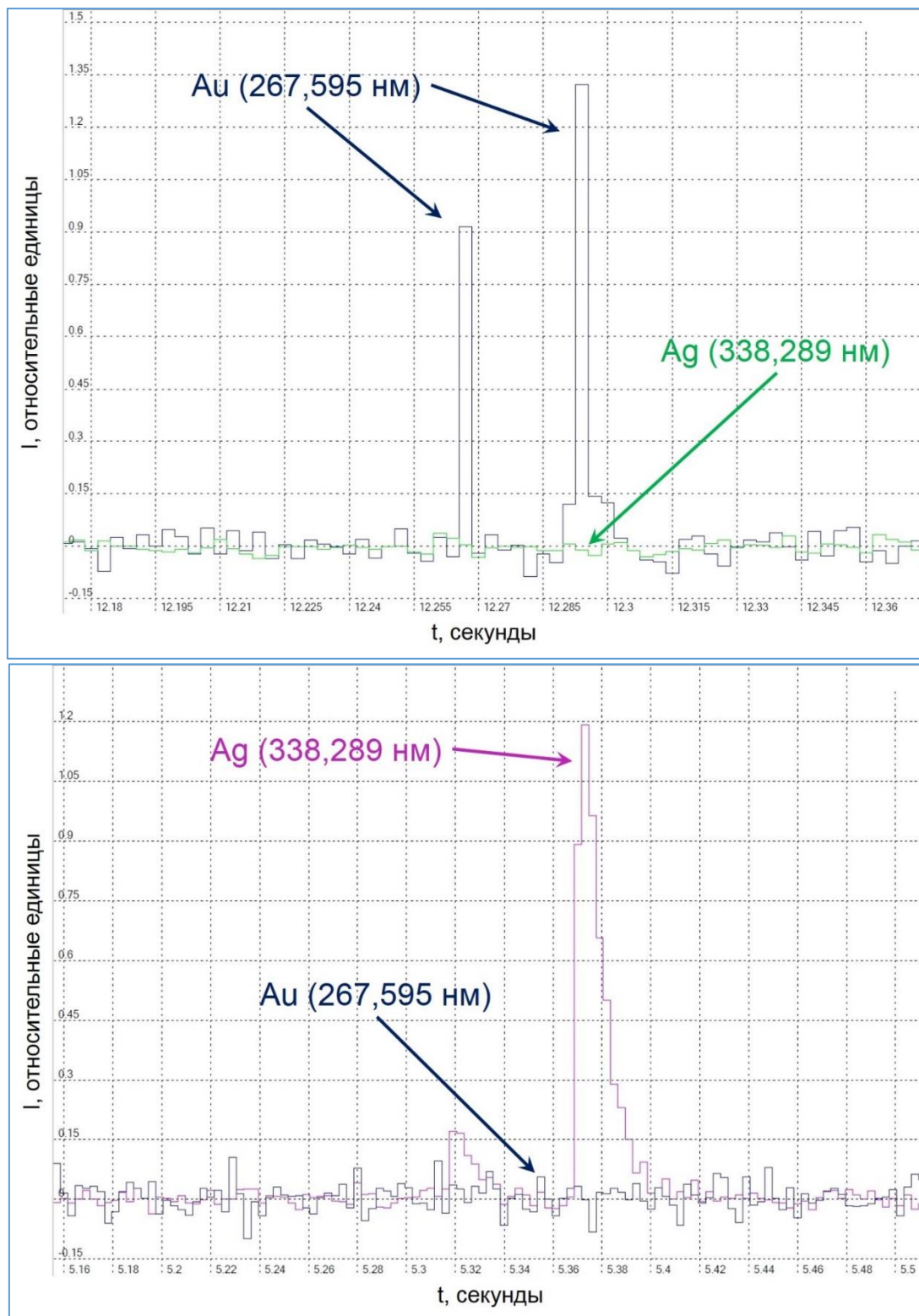


Рис. 7. Спектр последовательности отдельных вспышек золота и серебра в пробе угля месторождения «Шоптыколь». Вспышки золота и серебра не совпадают во времени и фиксируются как отдельные частицы

Выводы

1. Определён состав элементов-примесей в бурых углях месторождений Казахстана: «Кулан», «Шоптыколь», «Сарыкум», «Ой Карогай»;
2. Показано, что такие элементы-примеси как золото, серебро, сульфиды, содержатся в угле в виде включений как кристаллических, так и в других формах;
3. Включения в угле месторождения «Шоптыколь» имеют круглую форму размером от 1 мм до 10 мкм и менее. В состав включений входит золото и серебро, при этом кристаллическая структура не видна. Включения не однородны по толщине и могут составлять сотни нанометров;
4. При прокаливании частиц угля образуется металлическое золото в виде отдельных частиц не правильной формы. Механизм и природа образования включений круглой формы нам не известен;
5. Включения в углях месторождений «Кулан» и «Ой Карогай» имеют кристаллическую структуру, по составу и форме микрокристаллов относятся к пиритам, не содержат драгметаллов;
6. Зола от сжигания углей может содержать драгметаллы на уровне менее 0,1 г/т, она также не содержит заметное количество редких и рассеянных элементов;
7. Применение комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС при использовании метода (САЭС) и просыпки-вдувания порошковых проб в дуговой разряд оказался более эффективным, чем методы, предусматривающие растворение и другую, более сложную пробоподготовку при минимальных (кларковых) пределах обнаружения драгметаллов в углях.

Литература

1. *Маслов С.Г., Трофимов С.И., Арбузов С.И.* Исследование распределения минеральных примесей в окисленных бурых углях Итатского месторождения. Известия Томского политехнического университета, 2010. Т. 316. №3. с. 49-53.
2. *Ильенок С.С.* Самородные элементы в углях и золах Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна. Известия Томского политехнического университета. 2013.Т.323. №1. С. 65-71.
3. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Развозжаева Э.А.* благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно – эмиссионного анализа. Геохимия. 2012. №9. с. 860-866.
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. С. 24-33.
5. *Юрович Я.Э., Кетрис М.П.* Ценные элементы – примеси в углях. Екатеринбург. УрО РАН. 2006. 539 с.
6. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Токсичные элементы – примеси в ископаемых углях. Екатеринбург. УрО РАН. 2005. 654 с.
7. *Шубин Ю.П.* Полезные элементы – примеси в углях Донбасса разных марок. Научные труды Укр НДМИ НАН Украины. 2008. №2.
8. *Гамов М.И., Грановская Н.В., Левченко С.В.* Металлы в углях. Министерство образования и науки РФ, Южный федеральный Университет. Ростов на Дону. 2013.45с.
9. *Рождествина В.И., Сорокина А.П., Кузминых В.М.* VIII Всероссийская конференция с международным участием Горение твердого топлива. Институт теплофизики имени Кутателадзе СО РАН. 2012. с. 85.1 – 85.8
10. *Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Аналитические возможности спектрального комплекса Гранд-Поток при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах. Аналитика и Контроль. 2016. Т. 20. №4. 003.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ПОРОД МЕТОДОМ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Россия, Иркутск, Фаворского, 1А
E-mail: shev@igc.irk.ru

В последние десятилетия рудоносность черносланцевых формаций различного генезиса не вызывает сомнений. К ним приурочены месторождения полиметаллов, золота, платиноидов, урана, ванадия, молибдена и других полезных ископаемых. Месторождения благородных металлов (БМ) в черносланцевых формациях найдены и отрабатываются в различных регионах мира, в том числе, в Восточной Европе, Африке, Америке и Австралии, Средней и Юго-Восточной Азии, Восточной Сибири, на Северо-Востоке России и в Приморье. Для изучения и экономической оценки месторождений существенное значение имеет знание вещественного состава (минеральных форм) того или иного элемента в породах и рудах. Такие знания необходимы для теоретических и чисто практических вопросов минералогии и металлургии.

При минералогическом анализе количество минерала или соединения определяется по числу его зёрен в некотором объёме пробы. Распределение БМ в породах при кларковых и рудных содержаниях крайне неравномерно. Кроме того, наличие в черных сланцах органического углеродсодержащего вещества нередко приводит к значительным трудностям определения даже валовых содержаний БМ, не говоря о слабой изученности распределения БМ между присутствующими в пробе минеральными фазами. Поэтому нужны такие приёмы подготовки и анализа проб черных сланцев, которые позволяют в соответствии с особенностями анализируемого объекта одновременно или последовательно выделить и идентифицировать разнообразные минералы-носители БМ, оценить количество и размеры частиц каждой фазы в пробе, их распределение по крупности. Кроме того, важно знать в пробе валовое содержание как полезных БМ (золота, серебра и элементов платиновой группы), так и вредных сопутствующих элементов (серы, мышьяка, сурьмы, углерода и др.) на фоне породообразующих и сопутствующих минералов.

Для идентификации и количественного определения породообразующих и сопутствующих минералов в пробе широко используется рентгеновская дифрактометрия [1], а также технологии, сочетающие сканирующую электронную спектроскопию и рентгеноспектральный микроанализ (СЭМ-РСМА) [2, 3]. Однако поиск и идентификация редких неравномерно распределённых в порошке пробы минералов-носителей БМ по-прежнему остается нетривиальной задачей. Известно, что БМ в природе находятся как в наноразмерных кластерах, так и в виде достаточно крупных самородков. Тем не менее, обогащение руд, обычно предшествующее извлечению БМ, ориентировано на минеральные фазы размером более 1-10 мкм. В последние десятилетия в связи с бурным развитием нанотехнологий появились способы и методики идентификации и измерения размеров отдельных наночастиц методами МС-ИСП, АЭС-ИСП, ААС-ЭТА и др. [3]. Большинство из них требуют получения устойчивых суспензий и настроены на определение состава и измерение размеров индивидуальных фаз менее 1 мкм. Наиболее распространённые технологии обогащения БМ сырья ориентированы на извлечение более крупных частиц.

Возможность постановки проблемы определения молекулярного состава соединений для решения вопроса о формах вхождения некоторых БМ элементов в минералы порошковой пробы в рамках метода элементного анализа (атомно-эмиссионной спектроскопии) была подсказана тем, что наблюдаемая интенсивность линии элемента значительно зависит от минеральной формы элемента, которой он был представлен в пробе [4, 5]. Причины этого

заканчиваются в различной степени испарения и диссоциации соединений аэрозолей в дуговой плазме. Качественные и количественные задачи минералогического анализа при поиске редких минеральных фаз БМ успешно решает также сцинтилляционная дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия. Метод САЭС позволяет определять в порошках валовые содержания благородных металлов в объёме пробы без предварительного разделения рудных и сопутствующих минералов; элементный состав частиц-носителей БМ; выполнять оценку размера этих частиц и их распределения по крупности [6 - 8].

Метод основан на регистрации и обработке последовательности атомно-эмиссионных спектров, получаемых за короткий промежуток времени от частиц минералов, из которых состоит порошковая проба. При непрерывном введении дисперсной пробы в атомизатор (плазму дугового электрического разряда, горящего на воздухе) на постоянно флукутирующем спектральном фоне наблюдаются последовательные во времени дискретные вспышки (сцинтилляции), которые регистрируются с помощью многоэлементных линеек фотодетекторов. Каждая вспышка обусловлена тем, что при пролёте через плазму частица любого минерала нагревается, испаряется (частично или полностью); атомы элементов, из которых она состоит, испускают фотоны на характеристических длинах волн. Расчётная модель метода САЭС основана на предположении, что каждая частица в плазме разряда приобретает сферическую форму и даёт одну вспышку; вспышки, регистрируемые в спектре как импульсы, не зависят друг от друга; и вероятность одновременного появления нескольких вспышек пренебрежимо мала, что позволяет использовать для дальнейших расчётов распределение Пуассона. Для определения валового содержания элемента экспериментально устанавливают зависимость суммарной по времени горения пробы в дуге интенсивности всех вспышек на аналитической линии этого БМ от его валового содержания в градуировочных СО. Интенсивность вспышек зависит от минерального состава пробы (влияния матричных и спектральных помех основы пробы), скорости испарения частицы, её массы и состава, диффузии паров в плазме, сплошного спектрального фона источника возбуждения атомов, шумов регистрирующего устройства. Теория САЭС достаточно подробно представлена в работах Я.Д. Райхбаума, М.А. Лужновой, В.Д. Малых, А.Г. Крестьянинова, В.Н. Морозова, Л.К. Попялковской В.Г. Дрокова и др.

С развитием микроэлектроники и компьютерных технологий связано совершенствование оборудования для САЭС, появились высокостабильные спектроаналитические генераторы и устройства для введения порошковых проб в плазму дугового разряда. По заказу ИГХ СО РАН фирма «ВМК-Оптоэлектроника» совместно с Институтом автоматики и электрометрии СО РАН (ИАиЭ СО РАН) начали разработку быстродействующих многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) с высоким временным разрешением [9, 10]. Для компьютерной обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров, записанных в сцинтилляционном режиме, получило развитие алгоритмическое и программное обеспечение «Атом». Методические исследования аналитических возможностей САЭС на новом аппаратно-программном комплексе, который используется в ИГХ СО РАН с 2009 года, потребовали введения в программу «Атом» специфических модулей для выделения слабых аналитических сигналов, снижения пределов обнаружения определяемых элементов, установления элементного состава редких минеральных фаз – носителей БМ, а в дальнейшем их идентификации с известными минералами из баз данных [11].

Минералогический анализ черносланцевых проб на благородные металлы был выполнен методом САЭС по методикам, разработанным в ИГХ СО РАН, на аппаратно-программных комплексах с несколькими типами быстродействующих МАЭС. Спектральное разрешение и объём записываемой в сцинтилляционном режиме спектральной информации менялся существенно в зависимости от используемой аппаратуры. Аппаратные особенности и операционные условия анализа черных сланцев приведены в табл. 1. Комплекс 1 регулярно используется в ИГХ СО РАН для анализа геологических и технологических проб. С 2009 года проанализировано более 7 тыс. проб. Комплексы 2-1 и 2-2 представляют собой

действующие макеты спектральной установки, собираемой на короткий промежуток времени в ИАиЭ СО РАН для проведения экспериментов по получению спектров и совершенствованию программного обеспечения «Атом» для их обработки.

Объектами настоящего исследования явились черносланцевые породы и руды золоторудных месторождений России: Наталка, Павлик, Дегдекан, Сухой Лог, Красное, Ожерелье. В пробах были определены валовые содержания БМ и ряда других элементов; количество, размеры и составы частиц, содержащих золото, серебро и ЭПГ; распределения по размерам Au- и Ag-содержащих частиц. Выполнено сравнение данных САЭС, полученных с использованием различных спектральных комплексов. Сопоставлены результаты САЭС и других аналитических методов.

Табл. 1. Операционные условия анализа для разных комплексов реализующих метод САЭС

Условия получения, регистрации и обработки спектров	Комплекс 1	Комплекс 2-1	Комплекс 2-2
Введение порошковых проб в дуговой разряд	установка "Поток", способ вдувания-просыпки		
Спектроаналитический генератор	"Шаровая молния"		
Переменный ток, А	20-22		
Навеска, мг	150		
Скорость подачи порошка, мг/с	8-9		
Полная экспозиция, с	17		
Спектрометр	СТЭ-1	Гранд-1500	
Система освещения щели спектрометра	трехлинзовая	двухлинзовая	
Фотодиодные линейки	БЛПП-369М4	БЛПП-2000	БЛПП-2000+Колибри-2
Количество линеек	4	4	18+1
Базовая экспозиция, мс	4	3	3
Разрешающая способность, пм	9-15	6-7	6-7+180
Регистрируемые спектральные диапазоны	242÷254; 265÷277; 313÷344	191÷196; 237÷243; 264÷269; 338÷342	191÷196; 202÷207; 238÷350; 393÷817
Элементы, атомно-эмиссионные спектры которых регистрируются в сцинтилляционном режиме	4 элемента: Au, Ag, Pt, Pd	15 элементов: Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Fe, S, As, Sb, Se, Te, W	29 Элементов: Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Fe, S, As, Sb, Se, Te, W, Cu, Zn, Pb, Sn, Hg, Bi, Cd, Mo, Ni, Cr, Ta, Nb, Al, Ti
Программы обработки спектров	программа «Атом» с модулем «Корреляционный анализ»; MS Excel		

В пробах перечисленных месторождений найдены частицы-носители БМ, содержащие золото, серебро, платину, палладий, иридий, осмий, родий и рутений в различных элементных ассоциациях (самородные металлы, интерметаллиды и твердые растворы, арсениды, сульфоарсениды, теллуриды, селениды и т.д.). Каждое месторождение характеризуется индивидуальным набором списком элементных ассоциаций (минеральных фаз), который, вероятно, зависит от особенностей процессов рудообразования. Число частиц, зарегистрированных методом САЭС, отражает соотношение средних содержаний БМ в земной коре. Расчётные размеры найденных методом САЭС частиц хорошо согласуются с оценками методом СЭМ-РСМА. Общее количество частиц и разнообразие минеральных фаз, содержащих золото, серебро и платиноиды, увеличивается от породы к руде. Причём, число и разнообразие элементных составов (форм нахождения) частиц БМ, зарегистрированных методом САЭС, существенно превышает список минералов, ранее установленных комплексом методов, включая СЭМ-РСМА, в пробах всех месторождений, вследствие различной природы оптических и рентгеновских спектров. Размеры частиц БМ, рассчитанные методом САЭС и измеренные методом СЭМ-РСМА, близки. Данные САЭС о валовых содержаниях БМ удовлетворительно согласуются с результатами определения

методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектрометрии.

Информация об одном и том же золотосодержащем образце, полученная с использованием методов РСМА и САЭС, существенно отличается. Основные причины в том, что: 1) природа оптических и рентгеновских спектров различна, поэтому пределы обнаружения методов анализа отличаются существенно; 2) методы исследуют разные объекты: СЭАС – порошок исходной пробы, а СЭМ-РСМА – концентраты минеральных фаз, выделенные из порошка исходной пробы по определенным схемам.

Для получения надежных результатов методом сцинтилляционный атомно-эмиссионный спектрометр должен иметь спектральное (не более 7 пм) и временное (3-4 мс) разрешение для записи в сцинтилляционном режиме аналитических сигналов на спектральных линиях не менее 25-30 элементов таблицы Д.И. Менделеева. Специализированное программное обеспечение САЭС для выполнения минералогического анализа должно включать опции корреляционного анализа данных для идентификации найденных минеральных фаз; алгоритмы способов учёта матричных влияний и спектральных наложений для расчёта валовых содержаний БМ и элементного состава индивидуальных частиц минералов-носителей БМ; расчёта размеров частиц, в том числе сложного состава, по измеренным амплитудам вспышек; построения градуировочных зависимостей по образцам разнообразного состава; графического представления аналитических результатов в виде таблиц и диаграмм. Кроме этого необходимо включение в программу «Атом» базы данных по минералам – носителям БМ для идентификации найденных минеральных фаз.

Хотя метод САЭС является информативным, экспрессным, бюджетным для выполнения минералогического анализа по поиску редких фаз (оценка числа и состава частиц, содержащих БМ; их размера и распределения по крупности) и одновременного определения в порошковых пробах валового содержания БМ, его широкое распространение требует дальнейшего совершенствования спектрального оборудования и программного обеспечения, а также создание многопараметрических стандартных образцов природного состава для градуирования и контроля правильности результатов САЭС и других инструментальных методов. Использование существующих государственных стандартных образцов состава чёрных сланцев СЧС-1 и СЛГ-1 в качестве многопараметрических стандартных образцов требует дополнительного изучения форм присутствия БМ, числа и размеров их частиц в веществе.

Литературы

1. *Пуцаровский Д.Ю.* Рентгенография минералов. М.: Геоинформмарк, 2000. 292 с.
2. *Рид С. Дж. Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техосфера, 2008. 232 с.
3. *Lopez-Serrano A., Minoz Olivas R., Sanz Landaluze J., Camara C.* Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact // *Anal. Methods*. 2014. V. 6. P. 38-56.
4. *Недлер В.В.* Спектральный анализ мельчайших золотых частиц // *Журн. технич. физики*. 1936. Т. 6. № 7. С. 1138-1143.
5. *Недлер В.В.* Определение молекулярного состава спектральным путем // *Заводская лаборатория*. 1938. Т. 7. С. 795-799.
6. *Райхбаум Я.Д., Стахеев Ю.И.* Сцинтилляционный спектральный метод минералогического анализа // *Журн. аналит. химии*. 1965. Т. 20. № 3. С. 299-304.
7. *Прокончук С.И.* Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск, Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с.
8. *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.

9. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697-707.
10. *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. 108-114.
11. [Электронный ресурс]: http://www.vmk.ru/news/obnovlenie_po_atom.html / Новости. Обновление ПО АТОМ 3.3 (дата обращения 01.08.2018).
12. [Электронный ресурс]: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> / American Mineralogist Crystal Structure Database (дата обращения 01.08.2018).
13. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А.* Определение благородных металлов в геологических пробах четырех золоторудных месторождений Северо-Востока России // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 433-445.
14. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А.* Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Геология и геофизика. 2018. Т. 59. № 8. С. 1238-1253.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ ПО СПОСОБУ ПРОСЫПКИ-ВДУВАНИЯ НА КОМПЛЕКСЕ «ГРАНД-ПОТОК»

Г. А. Шевелев¹, Л. И. Василенко¹, О. М. Пахорукова¹, О. Н. Кошелева¹,
Т. С. Турмагамбетов¹, Э. Н. Каменская¹, Н. Г. Каменский², А. А. Дзюба³

1 – ТОО «Центр Консалтинг», Республика Казахстан, 050036, г. Алматы, ул. Тлендиева 258В,
E-mail: german@2k.kz

2 – ТОО «Два Кей», Республика Казахстан, 050036, г. Алматы, ул. Тлендиева 258В,
E-mail: nik.kamensiy@2k.kz

3 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 1,
E-mail: labusov@vmk.ru

Для экспрессного определения массовых долей фтора в пробах флюорита атомно-эмиссионным методом нами опробована дополнительная линейка, установленная на комплекс «Гранд-Поток». Ввод фторсодержащих проб осуществлялся по способу просыпки-вдувания, с одновременным введением оксида кальция марки ОСЧ по второй транспортёрной ленте установки «Поток», входящей в состав комплекса. Использование новой линейки, с рабочим диапазоном 528 – 536 нм, позволило получить развёрнутый спектр молекулярных линий CaF с достаточной интенсивностью. Кроме того, интеграция новой линейки позволила увеличить верхний предел определения массовых долей фтора до его максимальных концентраций в чистом флюорите. Наблюдаемый эффект упрощает и ускоряет проведение анализов, так как не требуется дополнительного разбавления пробы, что в свою очередь уменьшает погрешность измерений. Показано, что не требуется вводить дополнительных буферных смесей (кроме CaO) и линий сравнения, для определения концентрации фтора, что также упрощает проведение измерений.

Введение

Методика определения фтора атомно-эмиссионным методом по способу просыпки-вдувания была разработана в 70-х годах Огневым В. Р. и Петровым Л. Л. в институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН [1]. В методике определены длины волн линий, по которым при атомной эмиссии и определяется фтор. Для получения максимально-интенсивной молекулярной полосы CaF, необходимо анализируемую пробу смешивать с модификатором. Состав модификатора определён как: 50 % графитового порошка, 43 % оксида кальция и 7 % хлорида натрия. В методике использовалась фотографическая регистрация спектра и, как наиболее надёжный, для определения фтора, был выбран первый кант полосы CaF с длиной волны 529,100 нм.

В настоящее время для регистрации спектров используют фотодиодные линейки и специальное программное обеспечение для обработки спектров. В связи с этим, существующая ранее методика была усовершенствована и доработана рядом авторов [2, 3]. В вышеуказанных работах приведены результаты исследований для двух различных способов подачи пробы в плазму дугового разряда, для способа просыпки-вдувания и для испарения из канала электрода. Сотрудниками ИГХ СО РАН разработана методика [4] количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу просыпки-вдувания – ФР.1.31.2015.20474. Методика измерений предназначена для определения массовых долей фтора в диапазоне от 0,0050 до 3,5 % мас. В [3] измерялись интенсивности четырёх кантов молекулярной полосы CaF с длинами волн 529,11; 529,29; 529,86 и 531,48 нм.

В аналитической лаборатории ТОО «Центр консалтинг» была решена задача определения фтора в пробах флюорита, в которых концентрация фтора, в большинстве случаев, значительно выше, чем в [2, 3, 4].

Описание прибора

Для проведения анализов использовался атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток», состоящий из спектрометра «Гранд», анализатора МАЭС и электродуговой установки «Поток» (рис. 1), предназначенной для возбуждения в электрической дуге атомно-эмиссионных спектров порошковых проб методом просыпки-вдувания [5, 6]. Рабочий спектральный диапазон спектрометра 190 – 350 нм, 385 – 475 – 943, нм (рис. 2). Для увеличения спектрального диапазона измерений, кроме стандартной комплектации линеек фотодетекторов БЛПП-369 в спектрометр установлены: линейка БЛПП-2000 (258 – 269 нм для сцинтилляционного анализа золота) [7] и спектрометр «Колибри-2» [8] в диапазоне длин волн 475 – 943 нм. Кроме того, по просьбе ТОО «Центр Консалтинг» специалистами ООО «ВМК-Оптоэлектроника» была установлена дополнительная линейка с рабочим спектральным диапазоном 528 – 536 нм. (рис. 2) для определения массовых долей фтора. Все измерения и работа со спектрами выполнялись с помощью программного обеспечения «Атом 3.3» [9].

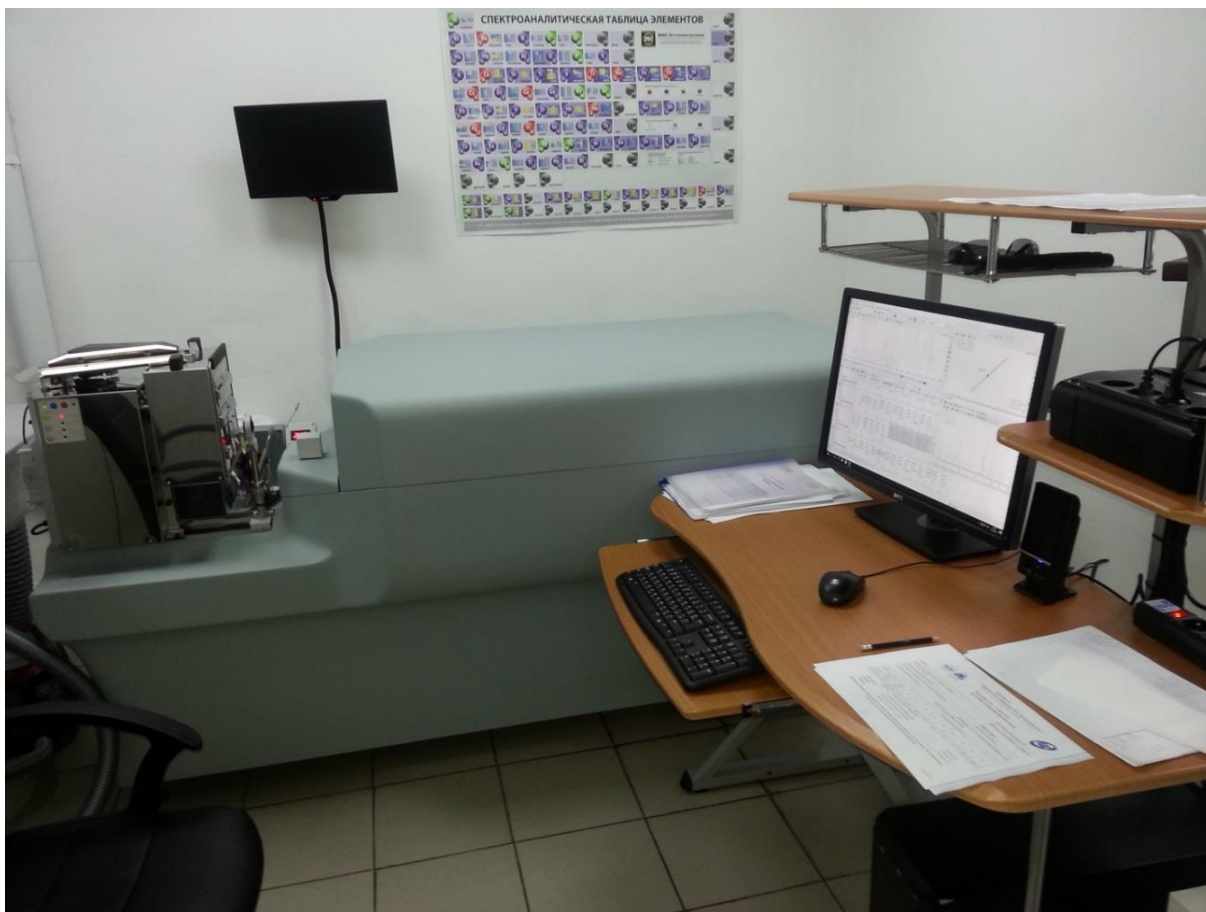


Рис. 1. Атомно-эмиссионный комплекс «Гранд – Поток» с анализатором МАЭС

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для градуировки по фтору использовались стандартные образцы (СО) с различным содержанием фтора от 0,12 до 47,63 %. А именно:

- СО состава сланца черного (СЧС-1) ГСО 8549-2004, F = 0,12 %;

- СО состава хвостов флюоритовых (ХФ-32) ГСО 5133-89, F = 2,03 % (в пересчёте с $\text{CaF}_2 = 4,17$);
- СО состава руды карбонатноплавиковошпатовой (Яр-1) ГСО 2665-83, F = 18,49 % (в пересчёте с $\text{CaF}_2 = 38,00$);
- СО состава концентрата плавиковошпатового химического обогащения (ФХС-98) ГСО 6346-92, F = 47,63 % (пересчёт с $\text{CaF}_2 = 97,87$).

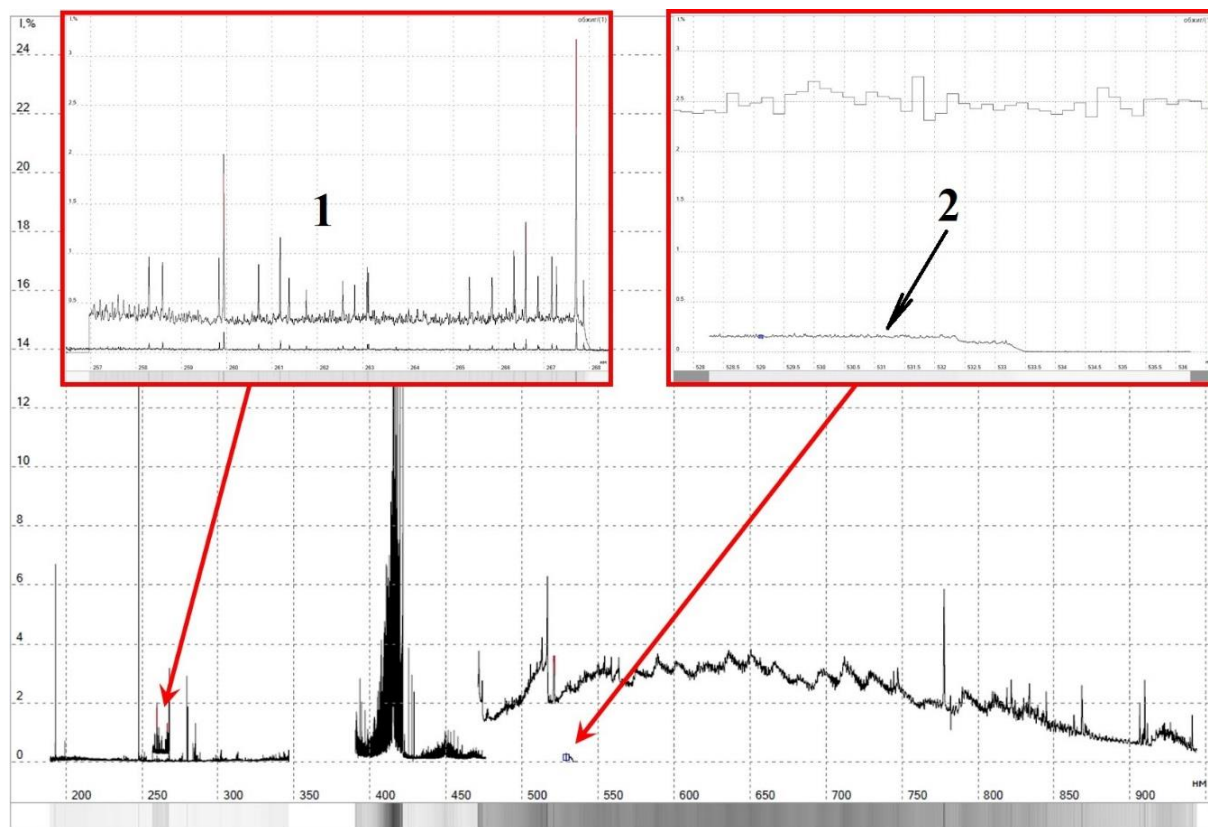


Рис. 2. Пример спектра по всему рабочему диапазону с отдельными линейками для сцинтилляционного анализа золота (1) и для анализа фтора (2)

Установка дополнительной линейки в диапазоне 528 – 535 нм, позволила проводить измерения высокой концентрации по фтору без разбавления пробы. На рис. 3, 4, 5 показаны примеры спектра ГСО 6346-92 (с высоким содержанием фтора) в разных масштабах. Из рис. 3 видно, что на спектрометре «Колибри-2» уже при первых процентах концентрации фтора идёт зашкаливание всех линий молекулярной полосы CaF , что делает невозможным определение интенсивности фтора по канту полосы 529,11 нм без дополнительного разбавления пробы. В то же время, на спектре, полученном с использованием новой линейки, идёт четкое разделение молекулярных пиков (рис. 4, 5). Кроме того, интенсивность пиков значительно ниже, что позволяет измерить существующую пробу без дополнительного разбавления. Градуировка проводилась по интенсивности пика первой молекулярной полосы CaF с длиной волны 529,11 нм.

При обработке спектров проверялась возможность использования других пиков (529,29; 529,69 и 529,86 нм) молекулярной полосы CaF для расчёта концентраций фтора. Первый пик молекулярной полосы CaF с длиной волны 529,11 нм был выбран как оптимальный для построения градуировки и проведения измерений. Кроме того, было опробовано применение линии Са в качестве внутреннего стандарта. Результаты показали неэффективность его применения в качестве внутреннего стандарта, что подтверждается литературными данными [1,3,10]. При проведении работ было использовано минимальное время экспозиции 5 мс.

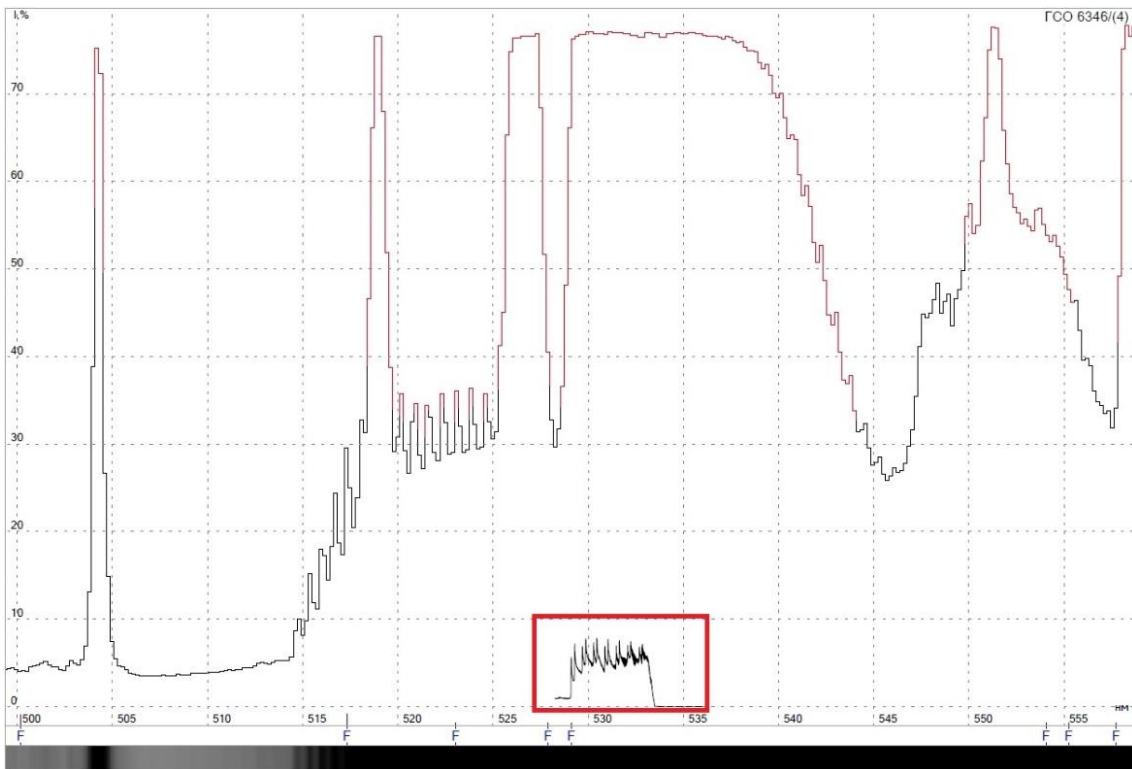


Рис. 3. Участок спектра СО ГСО 6346-92, измеренный на спектрометре «Колибри-2» и на линейке БЛПП-369 (концентрация фтора 47,63 %, прямоугольником выделен спектр, зарегистрированный на новой линейке)

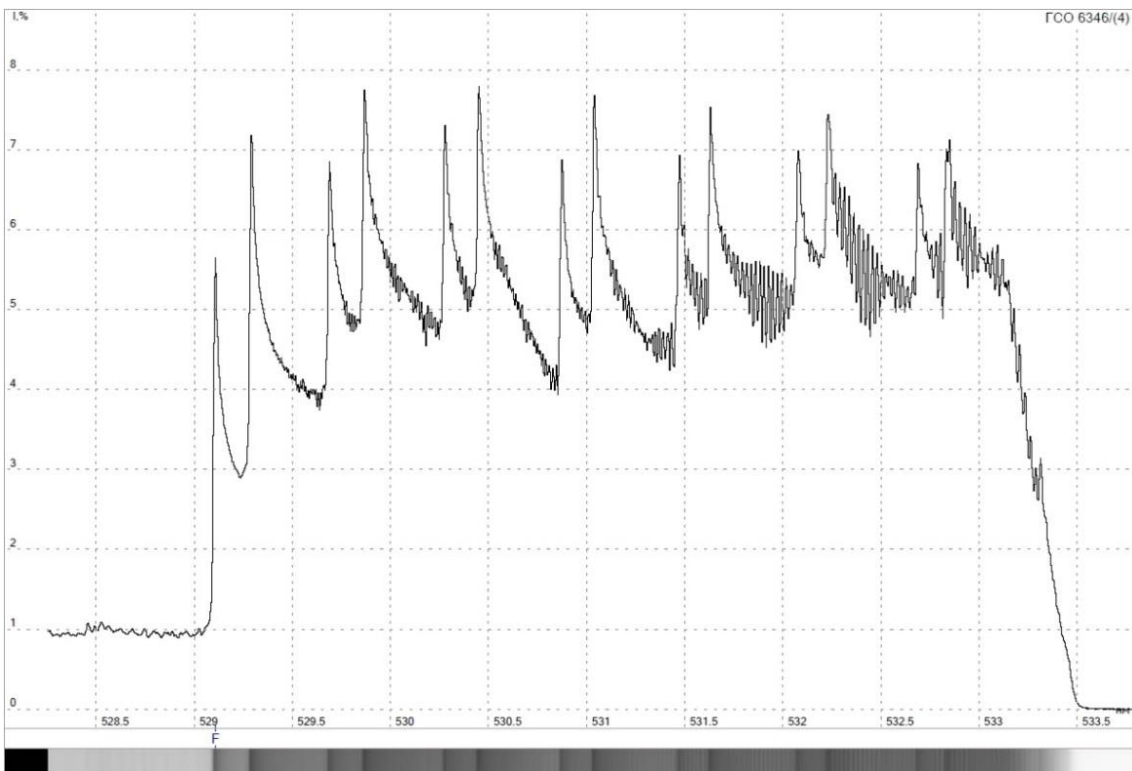


Рис. 4. Спектр СО ГСО 6346-92 полученный на новой линейке, аттестованное значение фтора 47,63 %

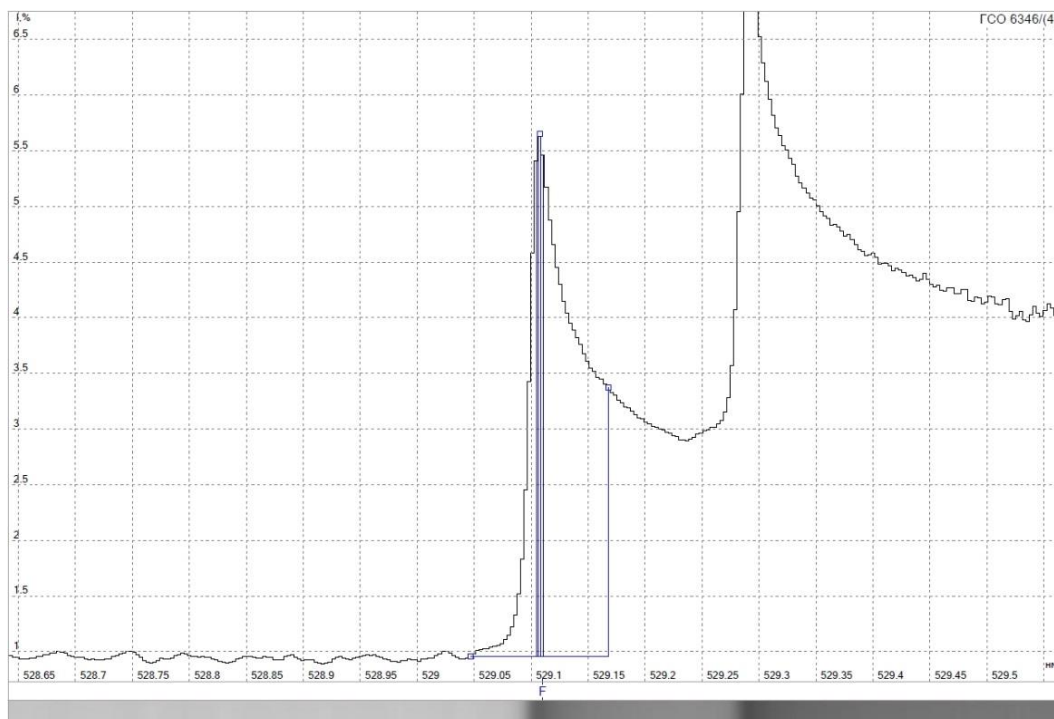


Рис. 5. Первый молекулярный пик (529,11 нм) участка спектра СО ГСО 6346-92, полученный на новой линейке (аттестованное значение фтора 47,63 %)

Применение дополнительной линейки позволило сделать градуировку (рис. 6) прибора без введения модификатора, описанного в [2 и 3], и без использования линий сравнения. Градуировочный график имеет угол наклона $41,5^\circ$, СКО градуировки 0,022.

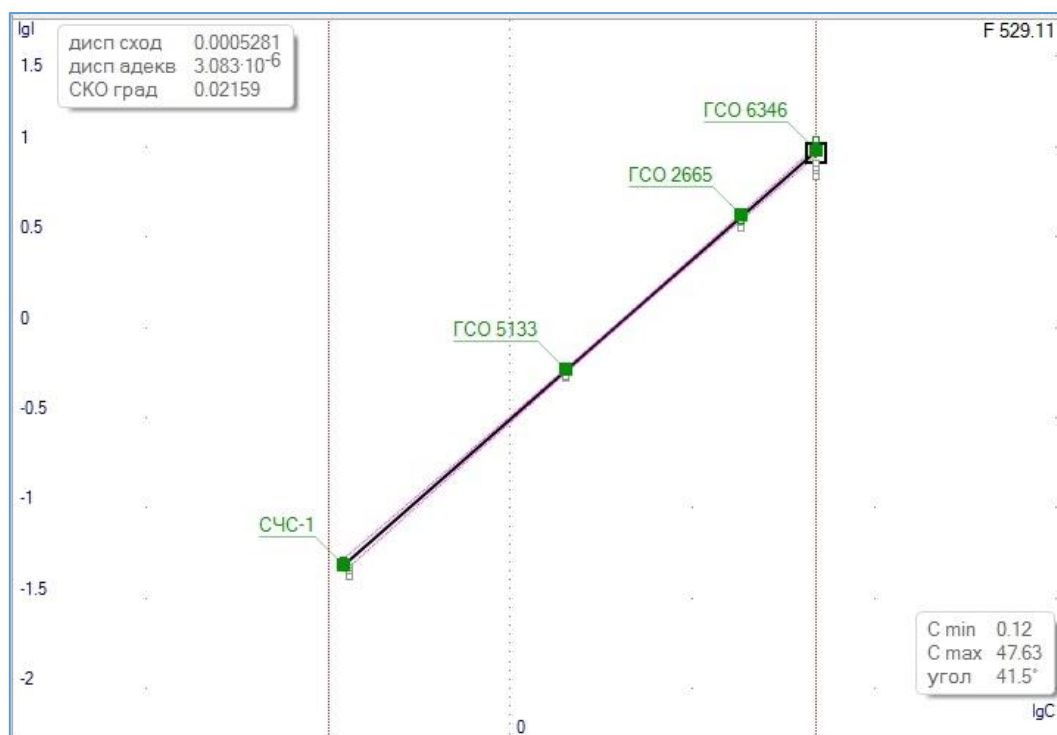


Рис. 6. Градуировочный график построенный по 4 СО

На рис. 7 показаны интенсивности пиков четырех СО используемых для градуировки. Из рис. 7 и 8 видно, что при выбранных режимах работы прибора нижний предел

обнаружения по фтору достаточно высокий, порядка 0,1 %. С другой стороны, имеется значительный запас по максимально определяемой концентрации фтора. Так как задачей был анализ проб флюорита, которые, как правило содержат высокие концентрации фтора, для нас более важна возможность проведения измерений в диапазоне высоких концентраций, без использования дополнительных методов разбавления.

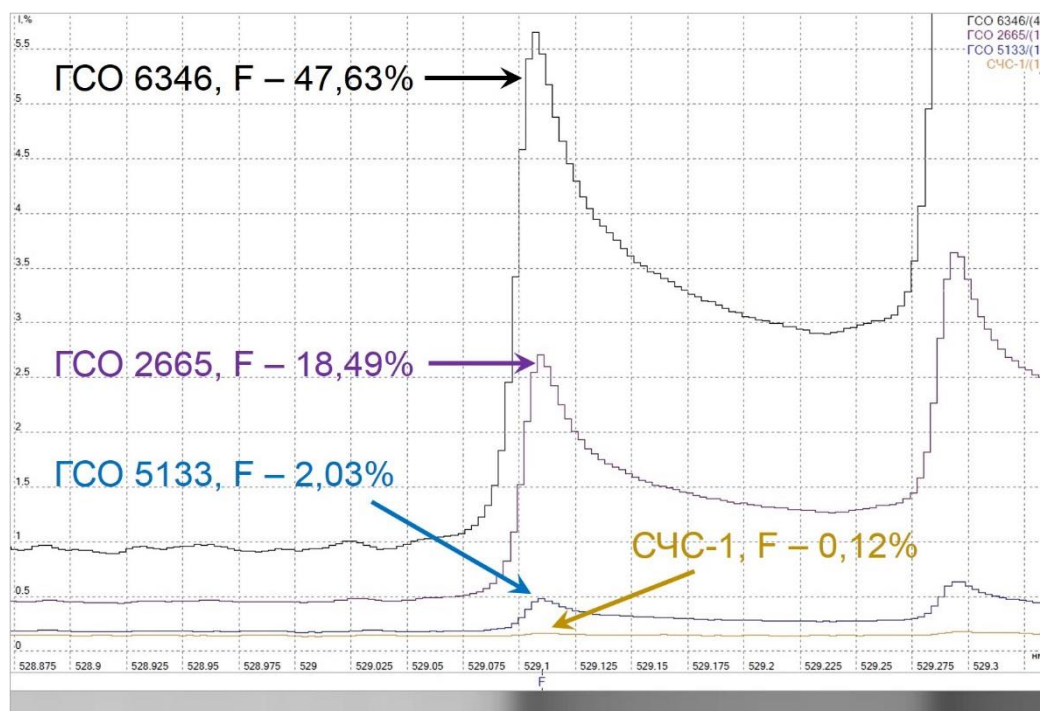


Рис. 7. Сравнение интенсивности пиков (529,11 нм) для четырёх используемых СО

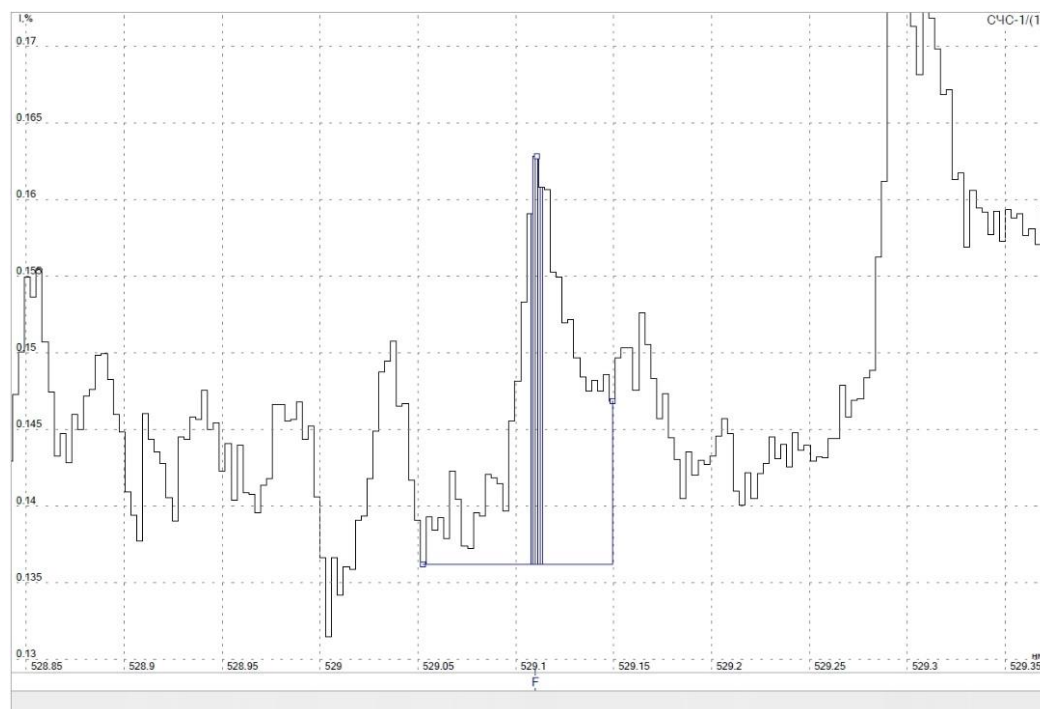


Рис. 8. Первый молекулярный пик (529,11 нм) участка спектра СО (СЧС-1) ГСО 8549-2004, концентрация фтора 0,12 %

Целью работы было определение концентрации фтора в пробах флюорита (CaF_2) месторождения «Кулановское». После построения градуировочного графика было проанализировано 202 пробы флюорита, пробы были представлены в виде порошка с размером зерен менее 100 мкм. Интервал измеренных концентраций фтора в образцах флюорита составил от 0,2 до 40 %. Таким образом построенного градуировочного графика достаточно для получения достоверных результатов концентрации фтора. При необходимости измерений проб с более низкими концентрациями фтора, можно понизить предел обнаружения изменением режимов работы, например, увеличением времени минимальной экспозиции.

Для уменьшения нижнего предела обнаружения фтора нами был проведен эксперимент по изменению режимов регистрации спектра. Были проведены измерения СО СЧС-1 с различным временем экспозиции. На рис. 9 показаны участки спектров СЧС-1 зарегистрированные с временем экспозиции 5, 50 и 100 мс. При увеличении времени экспозиции с 5 мс наблюдалось значительное увеличение интенсивности сигнала с вычетом фона, для 50 мс в 5,3 раза и для 100 мс в 11,7 раз. Таким образом, можно понизить на порядок предел обнаружения по фтору на длине волны 529,11 нм, изменяя только время экспозиции.

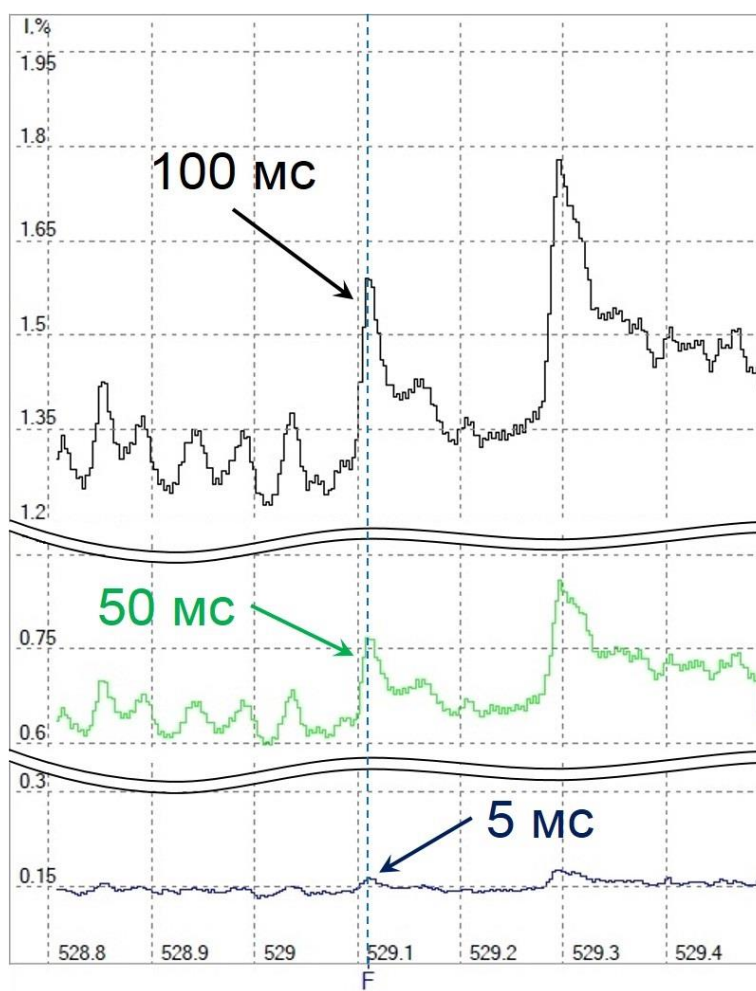


Рис. 9. Сравнение интенсивности молекулярных пиков (529,11 нм) участка спектра СЧС-1 (концентрация фтора 0,12 %) при различном времени экспозиции

Для того чтобы связать весь фтор в соединение CaF , просыпка проб осуществлялась одновременно с просыпкой CaO (марки ОСЧ) с двух транспортёрных лент. Оксид кальция добавлялся в соотношении 1:1 к массе навески пробы для того чтобы перевести как можно

больше фтора в соединение CaF. На рис. 10 показано изменение интенсивностей пиков CaF при просыпке пробы с добавлением и без добавления CaO. По результатам измерений видно, что при недостатке кальция часть фтора не имеет возможности образовать соединение CaF и, следовательно, интенсивность молекулярного пика ниже. Исходя из полученных результатов, мы предполагаем, что лучше иметь избыток кальция.

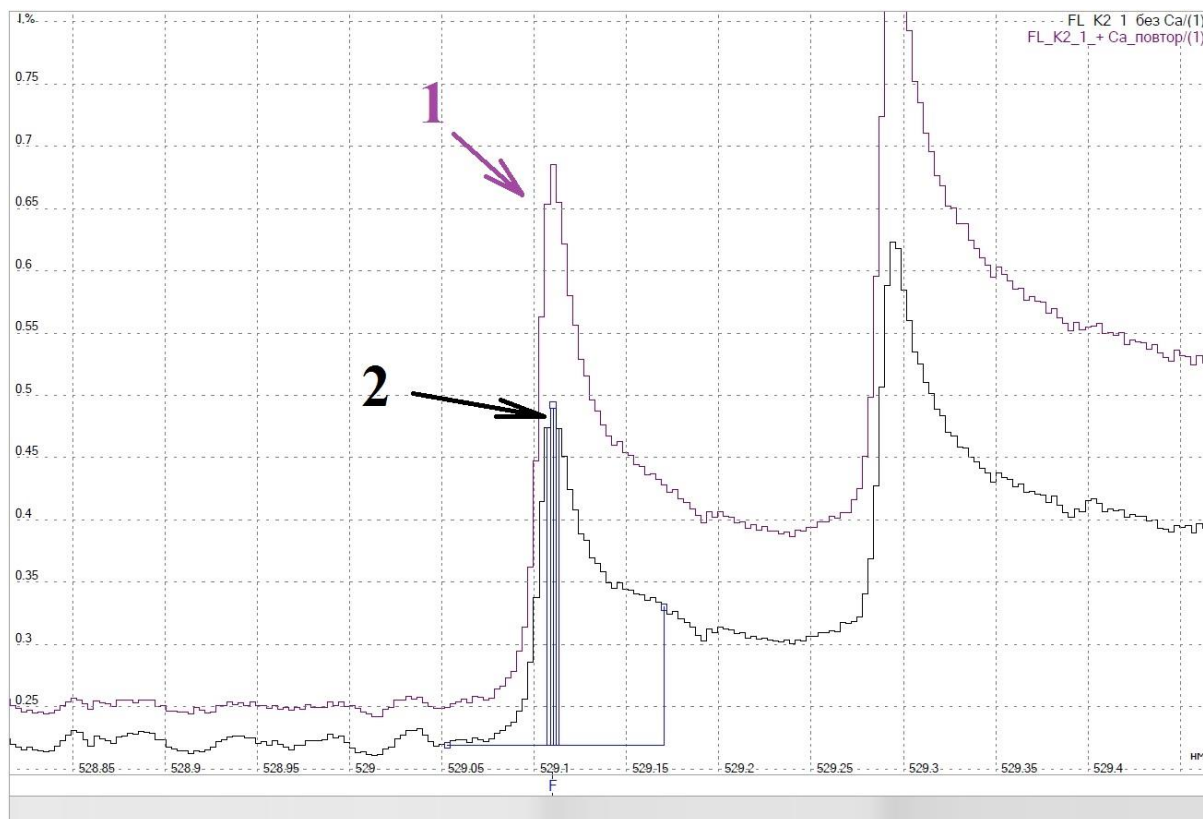


Рис. 10. Сравнение молекулярных пиков участков спектров одной и той же пробы флюорита полученных с добавлением (1) и без добавления (2) оксида кальция

Заключение

По результатам проведенных работ показано, что использование новой линейки, с рабочим спектральным диапазоном 528 – 536 нм, на спектрометре «Гранд-Поток» позволяет получить спектры с достаточной интенсивностью для определения массовых долей фтора по молекулярному пику 529,11 нм.

Интеграция новой линейки также позволила увеличить максимум определения массовых долей фтора по сравнению с существующими методиками без использования метода разбавления. Экспериментально подтверждено, что можно понизить пределы обнаружения по фтору путём увеличения времени экспозиции.

При проведении измерений необходимо добавление только оксида кальция, достаточного, для полного связывания фтора и нет необходимости добавок буферных смесей. Полученные результаты показывают, что использование дополнительной линейки упрощает и ускоряет проведение анализов проб с содержанием фтора.

Литература

1. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / под ред. Я.Д. Райхбаума. Новосибирск: Наука, 1976
2. Чумакова Н.Л., Зарубина О.В., Халбаев В.Л. Определение фтора в почвах г. Иркутска методом атомно-эмиссионного анализа. Вестник ИрГТУ №1 (72) 2013
3. Шабанова Е.В. Многомерная обработка спектральной информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе природных и техногенных образцов. Диссертация д.ф.-м.н. ИГХ СО РАН. Иркутск 2013.
4. [Электронный ресурс]: http://www.fundmetrology.ru/06_metod/2view_file.aspx?id=20474 (дата обращения 01.08.2018)
5. Лабусов В.А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т.81, № 1, Ч. II, с. 12-21.
6. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т.83, № 1, Ч. II, с. 15-19.
7. 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 в геологических пробах. Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 1, с. 6-15.
8. 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.
9. [Электронный ресурс]: <http://www.vmk.ru> (дата обращения 01.08.2018).
10. Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Васильев И.Л., Шабанова Е.В. Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров. Журнал аналитической химии, 1997. Т. 52, № 12. С. 1238-1248.

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

М. В. Великанов, Х. С. Сабиров, Д. П. Щемелев

Государственное предприятие «Центральная лаборатория», Республика Узбекистан, 100000,
г. Ташкент, ул. Олимлар, 64а.
E-mail: hsabirov@yandex.ru

Аннотация

В статье приводятся результаты исследований и практического применения сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа (СЭС-анализа) для решения задач поиска и разведки золоторудных месторождений. Рассмотрены возможности двух вариантов СЭС-анализа: на базе приборов с зарядовой связью (ПЗС) и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). При всей перспективности варианта с регистрацией на базе ПЗС, на данном этапе отдаётся предпочтение ФЭУ.

Ключевые слова: сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ, золото, геологические порошковые пробы.

Введение

В последние годы значительно повысился интерес к сцинтилляционному эмиссионному спектральному анализу (СЭС-анализ) в связи с появлением ПЗС, которые имеют различные разрешения, чувствительность и быстродействие. Однако на сегодняшний момент на приборах СЭС-анализа с применением доступных ПЗС нужный предел обнаружения элементов не достигнут. Наиболее продвинутый прибор «Гранд-поток», производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» по паспортным данным даёт предел обнаружения золота в геологических образцах (1×10^{-5} %), в то время как для целей геологического производства требуется (1×10^{-7} %) (1 ppb).

Поэтому остаётся актуальным использование фотоэлектронных умножителей в качестве детекторов излучения от золотых частиц, как наиболее чувствительных и быстродействующих [8].

В основе сцинтилляционного анализа лежит регистрация излучения, создаваемого каждой золотинкой. На основании ряда экспериментов доказано, что отдельные золотинки при сгорании в электрической дуге создают вспышки длительностью менее десяти миллисекунд, причём большинство этих вспышек не превышает доли миллисекунды [1,2,3].

Необходимо иметь инструмент, позволяющий непрерывно анализировать сигнал и фон в достаточно короткие промежутки времени, чтобы вычислить "чистую" площадь вспышки за вычетом фона. Площадь вспышки находится суммой амплитуд по времени (интегралу амплитуды за время вспышки) и пропорциональна массе золотинки [2].

Основные задачи исследования

Наши исследования направлены на то, чтобы получить надёжную, метрологически обоснованную методику выполнения измерений содержания золота в геологических пробах методом СЭС-анализа с применением ФЭУ в качестве детектора. Не затрагивая особенностей применения СЭС-анализа в других областях знания необходимо подчеркнуть, что применение в геологии этого метода является весьма актуальным, так как при проведении поисковых работ на больших площадях необходимо выполнение огромного количества аналитических исследований.

Наличие такого метода, который обладает высокой экспрессностью (время от поступления пробы до выдачи первого результата не более 5 минут) и производительностью (более 100 проб в смену) позволит значительно, по сравнению с другими методами, сократить время на проведение лабораторных исследований и, в случае необходимости, оперативно корректировать направление геологоразведочных работ.

Количество искомого элемента в частице (это может быть самородная частица или вкрапление самородного элемента в частицу основы) должно быть таким, чтобы оно могло быть зарегистрировано используемыми приборами. Особенностью СЭС-анализа на нашей опытной установке является то, что при испарении порошковой пробы в дуге постоянного тока по принципу просыпки-вдувания, фон из общего сигнала вычитается непрерывно до оцифровывания (АЦП) в достаточно короткие промежутки времени ($\sim 0,1$ мс).

Главное преимущество сцинтилляционного способа перед интегральным заключается в существенном улучшении предела обнаружения химических элементов пропорционально $\sqrt{T_{\Sigma}/T_k}$, где T_k равен длительности кадра непрерывной регистрации вспышек за время экспозиции T_{Σ} [1].

Реализовано главное преимущество метода – большое отношение сигнал/фон, из-за чего предел обнаружения улучшен более чем на 3 порядка по сравнению с традиционными интегральными методами регистрации.

Недостаток же отдельной регистрации в том, что метод не чувствителен к субдисперсным вкраплениям определяемого элемента, так как сигнал становится неразличим от фона дугового разряда.

Другим недостатком метода является малая навеска (200 - 300 мг). Из-за использования в инструментальных методах малой навески проба может оказаться непредставительной: при преимущественно малых размерах частиц искомого элемента (первые микроны), тщательным перемешиванием можно достичь равномерного распределения частиц и эта навеска может представлять геохимическую пробу весом 300 г и больше. Но когда частицы имеют больший размер, навеска становится непредставительной и необходимо принять меры для получения достоверного результата. Если элемент сконцентрирован в большие частицы более 50 мкм, попадание частицы в навеску весьма проблематично. Это означает, что метод имеет ограничения по крупности частиц исследуемого элемента, причём следует учесть, что СЭСА даёт положительную информацию только в тех случаях, когда исследуемые элементы представляют собой интерметаллические частицы или находятся в породах и рудах в виде собственных минералов.

Эти обстоятельства являются решающими при разработке методик выполнения измерений.

Методика выполнения измерений

Первоначально СЭС-анализ начал развиваться для анализа золота в горных породах, при этом работы велись в двух направлениях.

Эмиссионный сцинтилляционный спектральный анализ разрабатывался в Институте геохимии СО АН СССР [1,2] и атомно-абсорбционный сцинтилляционный анализ в Иркутском государственном институте [4]. Второй вариант, бесспорно, обладал рядом преимуществ, особенно по метрологическим параметрам. Однако его внедрение в практику геологоразведочных организаций весьма проблематично из-за дорогого и сложного атомизатора.

Эмиссионный вариант с дугой постоянного тока в качестве источника возбуждения спектров доступен любой производственной лаборатории. В Центральной лаборатории Мингео РУз эмиссионный вариант метода был разработан в конце 80-х годов в двух вариантах: с двух- и четырех- электродными источниками дуги постоянного тока.

Эмиссионный вариант также разрабатывался и частично внедрялся в ряде городов СНГ (Бишкек, Красноярск, Днепропетровск, Москва), однако широкого распространения не

получил из-за развала Советского Союза, неудовлетворительных метрологических характеристик и достаточной громоздкости.

Новый импульс развития метод получил в начале 2000 годов [6 - 8] с появлением нового инструмента регистрации излучений: приборов с зарядовой связью (ПЗС). Наиболее известные системы регистрации с ПЗС применительно к спектральному анализу разработаны: ООО «МОРС» (Многоканальные оптические регистрирующие системы) при Институте спектроскопии РАН г. Троицк, г. Москва и ООО «ВМК - Оптоэлектроника» г. Новосибирск – МАЭС (Многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров).

В 2015 году ГП «Центральная лаборатория» вновь приступила к разработке СЭС-анализа.

При этом опробованы два варианта СЭС-анализа: с использованием ПЗС и с использованием ФЭУ.

В варианте с использованием фотоэлектрических кассет с ПЗС получить предел обнаружения ниже 0,1 г/т не удалось. Главная причина – это время регистрации одного кадра. В нашем случае время кадра составляло не меньше 8 мс. Это сдерживало увеличение отношения сигнал/фон и, соответственно, ухудшало предел обнаружения.

Тем не менее использование ПЗС является более перспективным благодаря многоканальности, простоты настройки и надёжности. При реализации более быстродействующих ПЗС можно будет достигнуть лучших метрологических характеристик.

Применение ФЭУ оказалось значительно целесообразнее. Это показывают и результаты измерения калиброванных золотинок, и результаты метрологической аттестации и результаты применения метода при непосредственном проведении геологоразведочных работ с проведением межметодического сличительного контроля.

Процесс сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа методом просыпки-дудвания заключается в следующем (рис. 1).

Исходный твёрдый материал (кern, шлам, горная порода и т.п.) проходит стандартную процедуру дробления и истирания до крупности 200 меш (74 мкм). Для выполнения анализа проба выбирается из пакета ковшиком определенного объёма (масса навески 250..300 мг) и насыпается ровным слоем на ленточный транспортёр через жёлоб с прорезью шириной в 1 мм. Образец с помощью механизма автоматической пробоподачи просыпается в зону дугового разряда со скоростью примерно 10 мг/с. Дуговой разряд образуется с помощью генератора постоянного тока, сила тока дуги 20..25 А. Стабилизация тока дуги не хуже 1 %.

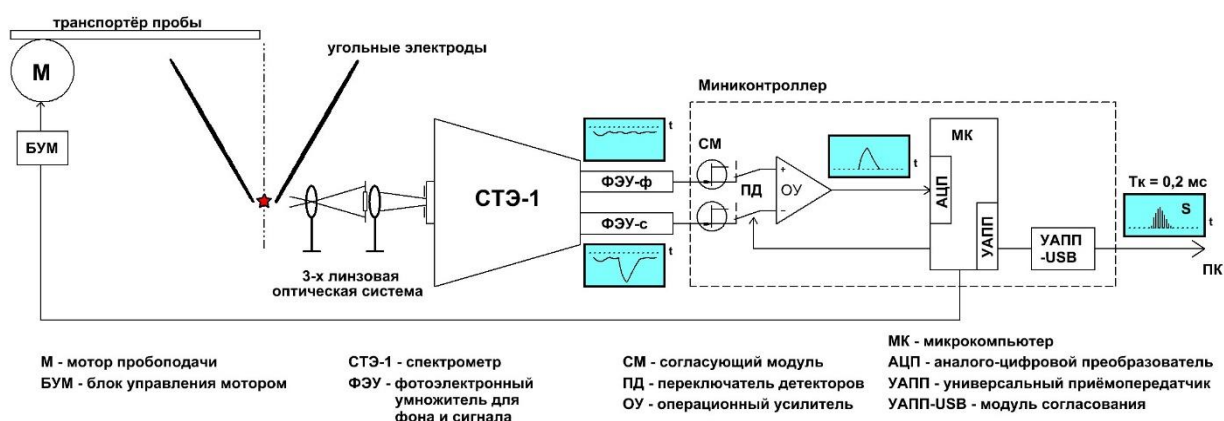


Рис. 1. Функциональная схема установки с ФЭУ

Излучение от сгорающей частицы породы разлагается в спектр дифракционной решёткой спектрографа СТЭ-1 с 3-х линзовой оптической системой, в выходной фокальной плоскости которого расположены два фотоэлектронных умножителя (ФЭУ, рис.1), один из которых настроен на линию золота, а второй на фон. "Чистый" сигнал в течение экспозиции непрерывно оцифровывается аналого-цифровым преобразователем (АЦП) каждые 104 мкс и

передаётся в персональный компьютер (ПК), на мониторе которого в режиме реального времени отображаются фиксируемые вспышки. Компьютер по заданной программе вычисляет содержание золота и условный грансостав зарегистрированных частиц. Регистратор имеет пренебрежимо малые "мёртвое" время и ёмкость, что позволило осуществить высокое быстродействие и необходимую чувствительность при регистрации непредсказуемых во времени поступающих импульсов.

В результате создана полуколичественная разбраковочная методика (V категория точности) определения содержания золота в горных породах с использованием двух фотоэлектронных умножителей. Достигнут нижний предел обнаружения золота 0,003 г/т и верхний – более 30 г/т (ppm).

Для разработки оптимальных способов регистрации излучения является важным знать процесс прохождения частицы золота через дугу. В частности, нами представлялось интересным проверить следующие утверждения.

1. Русанов [5] указывает, что при просыпке количество порошка, прошедшего через разряд составляет 30 - 60 %. Им же высказано предположение, что порошок стремится обогнуть дуговой разряд, т.к. увлекающий частицы порошка поток воздуха при соприкосновении с раскаленным токопроводящим участком дуги сильно расширяется и отклоняется в сторону от разряда.

2. Морозов и др. [4] утверждают, что «для использования интегральных измерений и площади импульсов в качестве аналитического параметра, пропорционального массе золота нет основания, так как в условиях большой температурной неоднородности и неопределенности траектории полета частиц в ней, величина эмиссионного импульса неоднозначно зависит от массы частицы золота».

3. По Райхбауму [1] частицы золота попадая в дуговой разряд взрываются и образуют большое число частиц, которые возбуждаясь, излучают электромагнитные волны, что в своё время рассматривалось как эффект «множественности» частиц.

Для выяснения этих вопросов и вообще, чтобы лучше представлять дугу нами была проведена скоростная киносъемка дуги.

Для проверки поведения частиц золота в дуге постоянного тока мы решили заснять на цветную киноплёнку испарение медных частиц известной крупности. Из схожести теплофизических свойств меди и золота можно сделать выводы о поведении золота.

Частицы меди были отобраны методом дисперсионного анализа медного порошка с последующей проверкой под микроскопом. Были отобраны частицы диаметром 5 - 30 мкм. Киносъемка производилась на плёнку ЦО-6, скорость съёмки 2200 кадр/с, диафрагма 5,6, время съёмки 1,5 с.

Просмотр проявленной киноплёнки с помощью кинопроектора показал следующее:

1. Частицы меди попадая в плазму дуги в мгновение, время меньше десятых долей миллисекунды, заполняют зеленым цветом все вертикальное сечение плазмы. Это зеленое облако затем медленно рассасывается. Время рассасывания различно в зависимости от крупности сгорающей частицы.

По данным Прокопчука [2] время полёта частицы 1 - 2 мс (время нарастания импульса), а время рассасывания может достигать десятков миллисекунд.

Можно полагать, что частица, попадая в плазму, взрывается, по крайней мере, мелкие части её разлетаются во все стороны, часть может попасть на электроды и медленно догорать. Кроме того не исключено влияние разделительных конденсаторов в ранее применённых детекторах.

Отсутствие на осциллограммах импульсов большой длительности (более 10 мс) говорит о том, что частицы из межэлектродного промежутка достаточно хорошо отсасываются вытяжной вентиляцией.

2. Траектория движения частиц – практически вертикальная линия. Нами по молекулярно-кинетической теории газов рассчитана сила «бокового ветра», предсказанного

Русановым на частицу диаметром 1 мкм: она оказалась значительно меньше силы тяжести такой частицы (см. рис. 2).

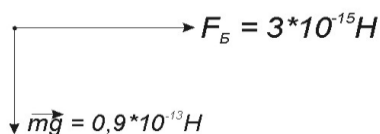


Рис. 2. Силы, действующие на исследуемую частицу

Это подтверждается данными кино съемки: практически все частицы летят без изменения прямолинейной траектории.

3. По данным кино съемки трудно определенно говорить о взрывном характере испарения частицы. По видимому поведение частицы есть функция многих параметров и проявляется по разному: и как описывает Морозов [4], и как Райхбаум [8], и могут быть промежуточные случаи.

Априори предполагаем, что площадь, создаваемого золотиной импульса прямо пропорциональна массе сгорающей золотины.

Чтобы проверить на практике эту зависимость нами были приготовлены эталонные золотины определенной крупности: от 10 до 70 микрон и выполнена калибровка прибора. При этом размер золотины – величина весьма условная, так как крупинки золота имеют самые разнообразные формы (см. рис. 3). Основные гранулометрические характеристики россыпного золота и их расчёт приводит Кавчик [9].

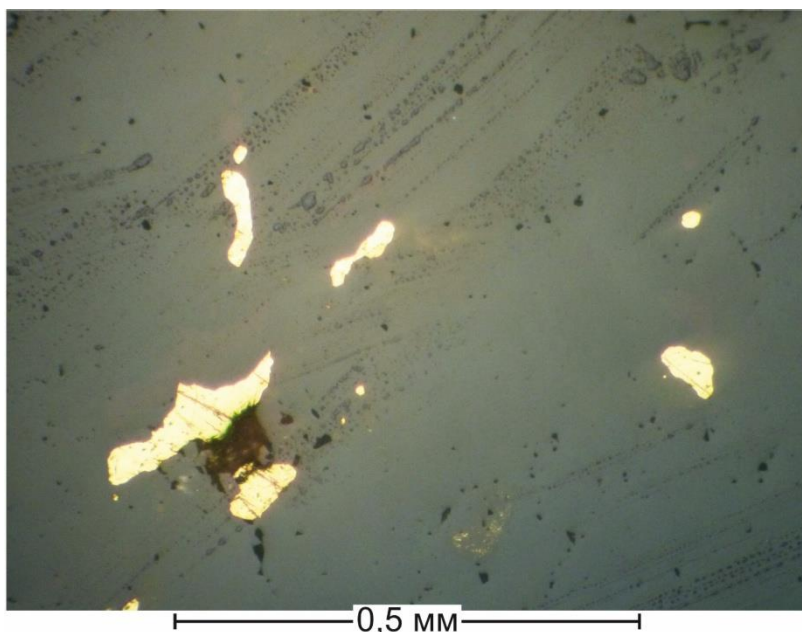


Рис. 3. Микрофотография золотинок на поверхности аншлифа

Графическая зависимость между массой золотинок и площадью импульса, показала, что до 50 мкм импульсы золота идут без ограничений по площади и до этих пределов сохраняется линейная зависимость между массой золотинок и площадью соответствующих им импульсов. Таким образом, полностью подтвердилось предположение о возможности полного испарения золотинок размером до 50 мкм в выбранных оптимальных условиях.

При дальнейшем увеличении размера золотинок, линейная зависимость между массой золотинок и площадью не выдерживается и график выполаживается. То есть полного испарения золотинок размером более 50 мкм в условиях применения стабилизированного дуги постоянного тока на данной установке не происходит.

Установленная зависимость между массой золотинок и соответствующих им площадей импульсов позволила нам откалибровать установку. Изученная и установленная зависимость сохраняется только для данных оптимальных условий и нарушается с изменением степени истирания анализируемого материала, скорости введения материала в зону разряда, скорости воздушного отсоса, изменений электрических параметров разряда, изменение коэффициента усиления предусилителей, изменение физико-химических свойств плазмы и химической формы нахождения самого определяемого элемента.

Нами начато изучение влияние основных элементов основы на результаты анализа.

Влияние валового состава на результаты анализа

Сущность влияния основных элементов основы сводится к понижению температуры плазмы за счёт изменения её физико-химических свойств, при попадании в зону разряда элементов с низкими потенциалами ионизации. Снижение температуры плазмы приводит к замедлению скорости парообразования из капли расплава вещества и уменьшению степени возбужденных атомов. Влияние суммы этих факторов, в конечном счёте, приводит к уменьшению амплитуды импульсов и понижению предела обнаружения золота по крупности золотинок и по минимальной определяемой концентрации.

С целью проверки этих предположений нами были приготовлены три серии эталонов на разной химической основе: кварц, стекло и галенит.

В качестве головного эталона была использована руда золотосеребряная типа РЗС-1 с аттестованным содержанием золота 52 г/т. Интервал концентраций приготовленных эталонов от 3,3 до 0,01 г/т с двукратным интервалом разбавления. Сжигание трёх серий эталонов в выбранных оптимальных условиях показало:

1. На кварцевой основе предел обнаружения золота и минимальная амплитуда импульсов полностью соответствовали установленной ранее зависимости между амплитудой и массой золотинок.

2. На основе стекла (Na_2O – 13 %; CaO – 12 %) – предел обнаружения золота ухудшился в 10 раз (по минимальной определяемой концентрации) и в два-три раза по амплитуде.

3. На основе галенита – предел обнаружения золота ухудшился в 20 раз и по амплитуде и по концентрации. Для выяснения степени влияния щелочных элементов в зависимости от их процентного содержания в пробах, были использованы природные образцы с содержанием CaCO_3 до 50 % и более 50 % с известным содержанием золота по результатам пробирного анализа.

Выполненный по этим пробам СЭС-анализ на золото показал, что при содержании CaCO_3 до 50 % – результаты СЭС-анализов получаются систематически занижены, но укладываются в допуски расхождений по V категории точности. При содержании выше 50 % – степень занижения результатов недопустима.

4. При содержаниях в пробе магния больше 50 % обнаруживаются ложные вспышки из-за особенностей спектрометра СТЭ-1.

Величина минимальной представительной навески

До последнего времени, при выборе величины минимальной представительной навески, базировались на общеизвестной формуле Чечетта-Ричардса: $Q = Kd^2$, где

Q – масса пробы после сокращения;

d – диаметр максимальных частиц в пробе в мм;

K – коэффициент неравномерности оруденения (для золота $K = 0,3$).

Исходя из максимальной крупности частиц 0,074 мм (74 мкм) при степени истирания навески до 200 меш получаем $Q = 1,64$ г. В данной формуле расчёт величины минимальной представительной навески выполняется исходя из максимальной крупности частиц материала, истираемого до 200 меш, предполагая при этом, что крупность золотинок или

крупность частиц истираемого материала не может быть более 0,074 мм независимо от гранулометрического состава золота.

С целью выяснения возможностей использования для сцинтилляционного спектрального определения золота минимальных представительных навесок, нами была выполнена следующая работа.

Был приготовлен и изучен аншлиф с одного из золоторудных месторождений. Площадь аншлифа – 144 мм².

Распределение золотинок по поверхности аншлифа – 580 знаков. Золотинки крайне неравномерно распределены по площади и образуют сгустки, скопления в определенных частях аншлифа. Размеры золотинок от 1 до 30 микрон. Толщина аншлифа 2 мм. Для ориентировочного расчёта предполагаемого числа золотинок во всём объеме аншлифа, мысленно повторим срезы по вертикали через каждые 10 микрон (максимальный размер золотинок). Очевидно, что в каждом аншлифе таких срезов получится 200.

С учётом коэффициента неравномерности оруденения для золота можно предполагать, что в 200 срезах мы получим картину аналогичную той, которую наблюдаем на поверхности аншлифа. Значит, во всем объёме аншлифа предполагаем количество золотинок равное 116000 знаков. Вес аншлифа – 1 г.

Далее истертый до 200 меш материал аншлифов подвергся сцинтилляционному анализу с целью изучения фактического количества золотинок по данным СЭС-анализа. Расчётное число импульсов золота в аналитической навеске 0,01 г из аншлифа 120. Фактическое количество импульсов по данным сцинтилляционного анализа 500 - 600. Площади под импульсами соответствуют 1 - 70 микронным золотинкам. Многократное повторение СЭС-анализов из аналитической навески 0,01 г показало хорошую воспроизводимость анализов по числу импульсов. Относительное среднеквадратическое отклонение числа импульсов от среднего арифметического не превышало 15 %. Причём фактическое количество импульсов золота всегда было выше расчётного, что подтверждает ранее полученные данные.

Выводы

На основании изложенного мы можем сделать следующие выводы:

1. В процессе истирания анализируемого материала часть крупных золотинок освобождается от вмещающей породы и измельчается в присутствии более твердой вмещающей породы.

2. Часть мелких золотинок остаётся в виде вкраплённостей в частичках вмещающей породы и в этом случае сформированный импульс золота представляет собой суммарную энергию излучения от всех золотинок находящихся в такой крупинке вмещающей породы.

3. Все освобождённые и связанные с вмещающей породой золотинки равномерно распределены по всему объекту, что даёт основание использования навесок величиной 0,2 - 0,3 г как представительных (для данной крупности золота).

Дальнейшие работы выполненные в лаборатории по метрологической аттестации метода полностью подтвердили появление крупных импульсов, вероятно вызванных слипанием мелких золотин и налипанием на электроды. Это предположение до сих пор является весьма спорным и требует дальнейших серьёзных исследований. Выводы, сделанные о возможности применения аналитических навесок величиной 0,2 - 0,3 г, относятся только к месторождениям пылевидного золота. Для месторождений с более крупным золотом, величина минимальной представительной навески будет намного больше. О предполагаемых размерах золотин из очередной партии проб и величине представительной навески для них можно сделать вывод на основании измерения амплитуд импульсов золота и соответствующих им золотинкам.

На практике количество навесок (измерений) одной пробы может достигать до шести (до 1,5 г в автоматическом режиме) и неограничено при вмешательстве оператора.

Литература

1. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М. «Наука», 1980 г.
2. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии, Иркутск, 1994 г.
3. Зданович Ю.С., Небольсин Д.Н., Сабиров Х.С. Экспресс-анализ геологических образцов на золото. «Руды и металлы», 1996г., №3, стр. 69-72.
4. Морозов В.Н. и др. Отчет НИИПФ Иркутского госуниверситета, Инв. № 6951306, Иркутск, 1986 г.
5. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М. «Наука», 1978 г.
6. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Забанов Ю.А. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред. Материалы XIV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, Академгородок, 19-21 августа 2014 г.
7. 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.
8. Мусин Ш.Р. Системы регистрации эмиссионных спектрометров, ФЭУ или ПЗС. http://sp-an.com/main_ru.htm
9. Кавчик Б.К. Расчёт гранулометрических характеристик россыпного золота. // Золотодобыча, № 202, сентябрь 2015 г. <https://zolotodb.ru/articles/technical/10796>

ИСПЫТАНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС С ЛИНЕЙКАМИ ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛПП-2000 И БЛПП-4000 В СПЕКТРАЛЬНОМ КОМПЛЕКСЕ «ГРАНД-ПОТОК»

А. А. Дзюба^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, С. А. Бабин^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

Аннотация

Проведено экспериментальное сравнение отношения сигнал/шум и спектрального разрешения комплекса «Гранд-Поток» с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Исследование показало, что применение новых анализаторов МАЭС на основе линеек БЛПП-4000 позволит увеличить разрешающую способность прибора в 2 раза, ОСШ прибора при этом снизится в 4-6 раз. Это позволит использовать его вместо более высокоразрешающего спектрометра «Гранд-1500», светосила которого в 5-20 раз ниже спектрометра «Гранд».

Ключевые слова: спектральный комплекс «Гранд-Поток», быстродействующий анализатор МАЭС, спектральное разрешение, геологические порошковые пробы, сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия.

Введение

При использовании спектрального комплекса «Гранд-Поток», который включает светосильный спектрометр «Гранд» и быстродействующий анализатора МАЭС, представленный комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 и одной более чувствительной линейки БЛПП-2000 [1] была проведена работа [2] в которой показана хорошая повторяемость полученных результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения валового содержания золота и серебра в минеральном сырье, но выявлена необходимость дополнительных исследований по увеличению спектрального разрешения в диапазоне длин волн 258-269 нм. Поэтому для дальнейшего развития комплекса «Гранд-Поток» и экспрессного высокочувствительного метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) компанией «ВМК-Оптоэлектроника» была разработана новая линейка фотодетекторов БЛПП-4000, размер фотоячейки которой составляет 7×200 мкм, в то время как у линеек БЛПП-2000 – 14×1000 мкм. Уменьшение размера фотоячейки позволит увеличить разрешение спектрометра «Гранд» во всём диапазоне длин волн, но возможно снижение чувствительности спектрометра.

Целью данной работы является экспериментальное сравнения разрешения и отношения сигнал/шум (ОСШ) спектрального комплекса «Гранд-Поток» с применением линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000, а также сопоставление полученных результатов с характеристиками более высокоразрешающего спектрометра «Град-1500».

Экспериментальная установка

Использование для эксперимента одного и того же спектрального комплекса, в котором производилась замена только анализатора МАЭС, дает возможность корректного сравнения ОСШ различных линеек фотодетекторов. Для прямого сравнения характеристик линеек

БЛПП-2000 и БЛПП-4000, использовался комплекс «Гранд-Поток», схема которого представлена на рис. 1.

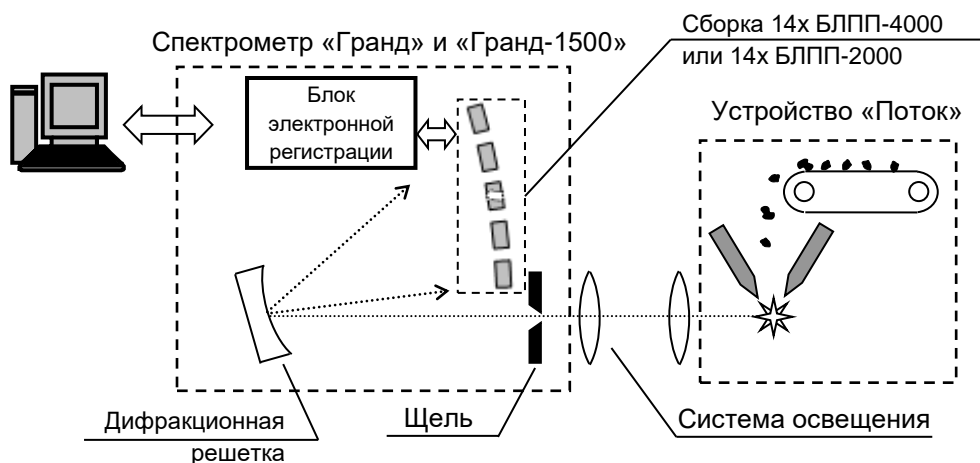


Рис. 1. Схема установки

В качестве источника излучения применялась электродуговая установка для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток» в условиях, оптимизированных для САЭС [3]. Режим работы установки: дуга переменного непрерывного тока ± 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 3 мс. Ширина и высота щели спектрометра «Гранд» ровнялись 15 мкм и 5 мм соответственно. 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.

Сравнение спектрального разрешения спектрометра «Гранд» с применением различных линеек фотодетекторов производилось при идентичных условиях. Кроме того, в сравнение был добавлен спектрометр «Гранд-1500» в качестве эталона, т.к. его разрешение превосходит разрешение спектрометра «Гранд» в 1,5-2 раза [4].

Сравнение отношения сигнал/шум

Интенсивность спектральных линий определялась по 2-м фотоячейкам в окрестности максимума линий зарегистрированных интегральных спектров. Шум измерялся по среднеквадратическому отклонению (СКО) выходного сигнала, полученного с каждой фотоячейки в отсутствии света. В расчётах использовалось его среднее значение по всей гибридной сборке из 14 линеек фотодетекторов, для БЛПП-2000 – 0,0125 %, БЛПП-4000 – 0,02 %.

На рис. 2 представлена полученная в ходе эксперимента средняя зависимость отношения ОСШ линейки БЛПП-2000 к ОСШ линейки БЛПП-4000 от длины волны. Преимущество БЛПП-2000 над БЛПП-4000 в ОСШ составляет в 4-6 раз, что согласуется с теоретической оценкой [5].

Для наглядного представления того, как ОСШ различных детекторов сказывается на сцинтилляционных измерениях золота в геологических образцах, был выбран и проанализирован стандартных образец руды сульфидно-полиметаллической РСП-1 с большим количеством золотых частиц, представленных в навеске 150 мг. Были сняты зависимости интенсивности линии золота от времени.

Запись вспышек частиц-носителей золота в 150 мг спектре образца руды сульфидно-полиметаллической РСП-1 при регистрации линейками БЛПП-2000 за время полной экспозиции графически представлена на рис. 3. Запись вспышек для линеек БЛПП-4000 с таким же образцом практически не отличается. В спектре выделено в среднем

554 сцинтилляции (эмиссионных вспышек от частиц-носителей золота) при регистрации линейкой фотодетекторов БЛПП-2000 и 376 сцинтилляций при использовании БЛПП-4000.

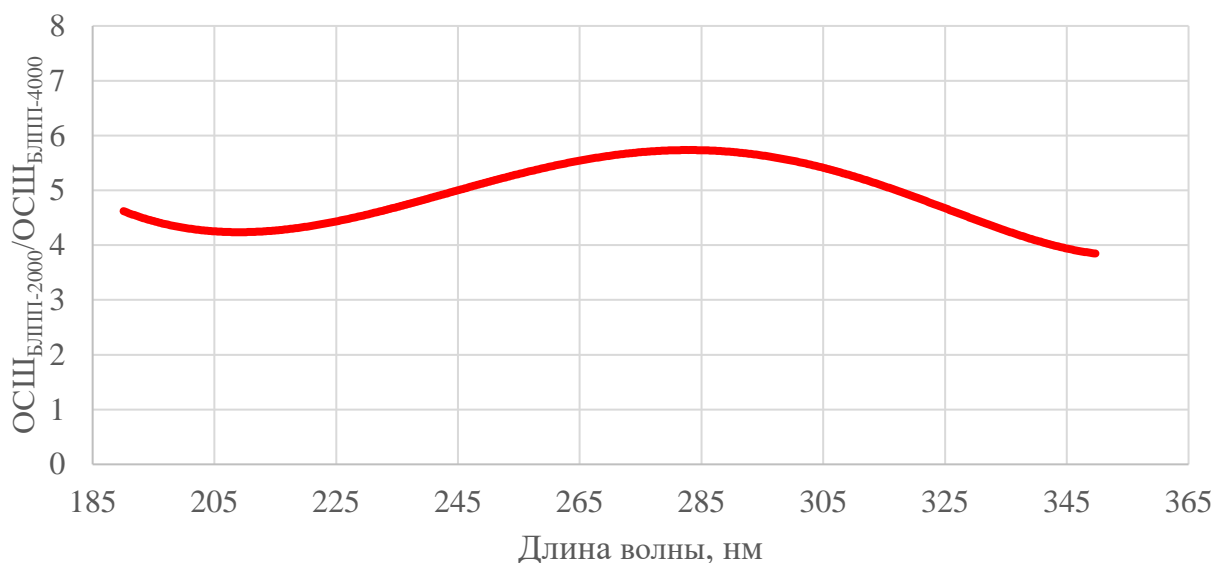


Рис. 2. Зависимость отношения ОСШ линейки БЛПП-2000 к ОСШ БЛПП-4000 от длины волны

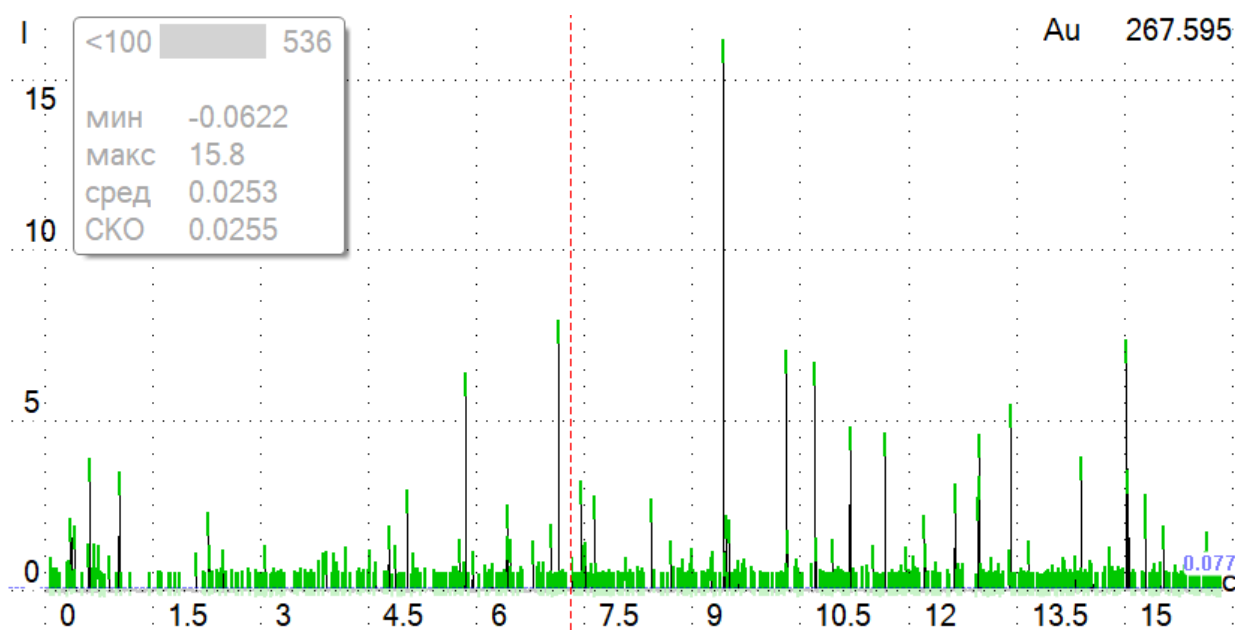


Рис. 3. Сцинтилляции частиц-носителей золота на линии Au 267,595 нм в спектре образца руды сульфидно-полиметаллической РСП-1 при регистрации линейками БЛПП-2000

Как и следовало ожидать, снижение ОСШ линейки фотодетектора приводит к увеличению пределов обнаружения и, как следствие, уменьшению количества зарегистрированных вспышек, т.к. сцинтилляции мелких золотых частиц не различимы на фоне шума регистрируемого спектра.

Сравнение разрешения

Разрешение спектрометров оценивалось шириной спектральных линий на полувысоте. Подробно способ вычисления описан в работе [6]. На рис. 4 приведены зависимости ширины спектральной линии от длины волны спектрометров «Гранд» и «Гранд-1500». Из зависимостей видно, что разрешение спектрометра «Гранд» улучшается примерно в 2 раза с

применением линеек фотодетекторов БЛПП-4000 вместо БЛПП-2000. При этом разрешения спектрометров «Гранд» и «Гранд-1500» становятся практически одинаковыми.

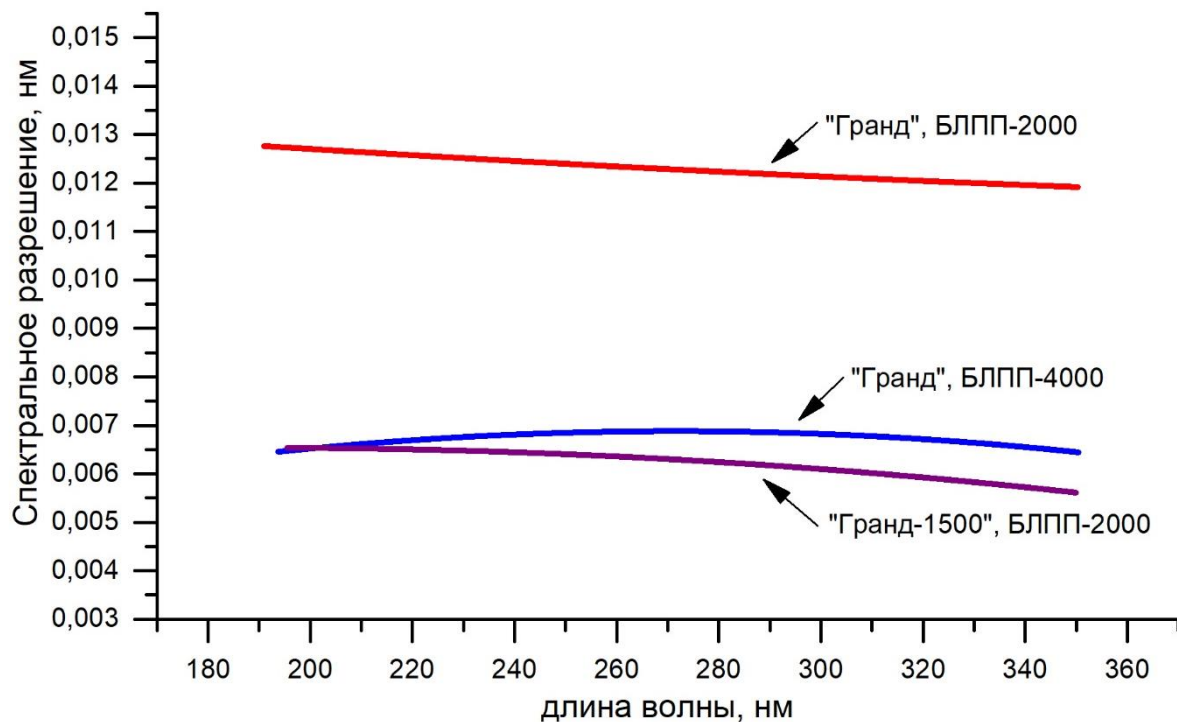


Рис. 4. Зависимость спектрального разрешения спектрометров «Гранд» и «Гранд-1500» с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000

Для наглядного представления изменения в спектральном разрешении на рис. 5 показан фрагмент спектра государственного стандартного образца флотоконцентрата золотосодержащей руды СЗК-3 содержащий плохо разрешённый триплет железа, а также на рис. 6 фрагмент спектра алюмосиликатных рыхлых отложений СГХМ-4 с аналитической линией золота и мешающей линией вольфрама. Интенсивности спектра, зарегистрированного линейкой БЛПП-4000, были умножены на коэффициент для согласования масштаба.

На рис. 5 видно, что линии железа, которые сливаются между собой на линейке БЛПП-2000, хорошо разрешаются с применением линейки БЛПП-4000. На рис. 6а видно спектральное наложение линии W I 267,5867 нм на линию Au I 267,595 нм из-за недостаточного разрешения спектрометра «Гранд» с линейками БЛПП-2000. В спектре, полученном с использованием линеек БЛПП-4000, спектрального наложения линии W на линию Au не наблюдается, так же как в спектрах спектрометра «Гранд-1500» (рис. 6 б).

Заключение

Сравнение новых линеек фотодетекторов БЛПП-4000 с используемыми ранее БЛПП-2000 показало, что применение их в спектральном комплексе «Гранд-Поток» позволит увеличить разрешающую способность прибора в 2 раза, ОСШ прибора при этом снизится в 4-6 раз. Это позволит использовать его вместо более высокоразрешающего спектрометра «Гранд-1500», светосила которого в 5-20 раз ниже спектрометра «Гранд» [4], без ухудшения пределов обнаружения элементов.

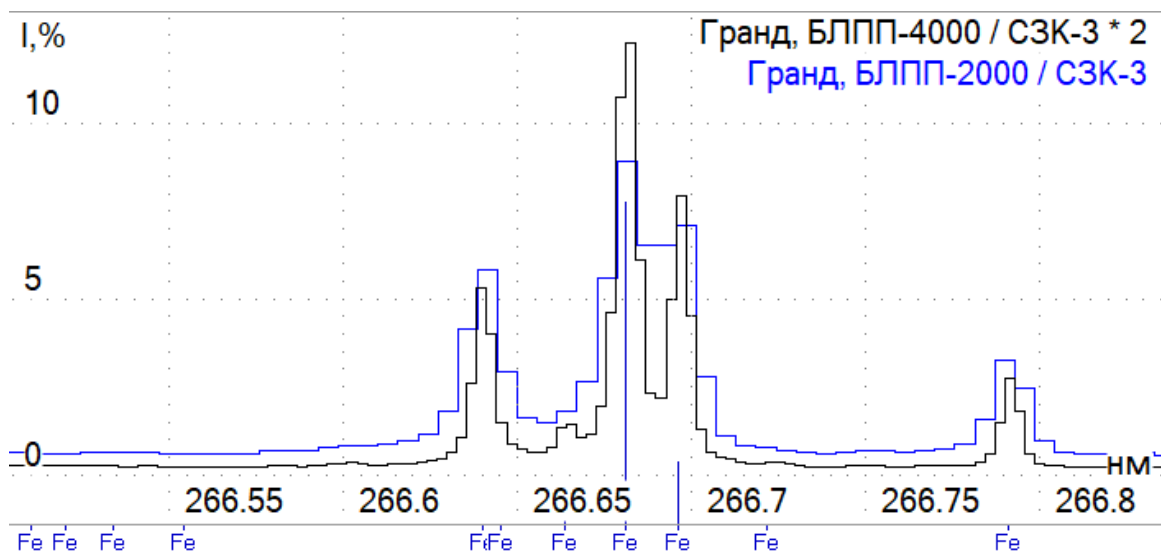


Рис. 5. Фрагмент спектра образца флотоконцентрата золотосодержащей руды СЗК-3, зарегистрированного линейками БЛПП-2000 и БЛПП-4000 на спектрометре «Гранд»

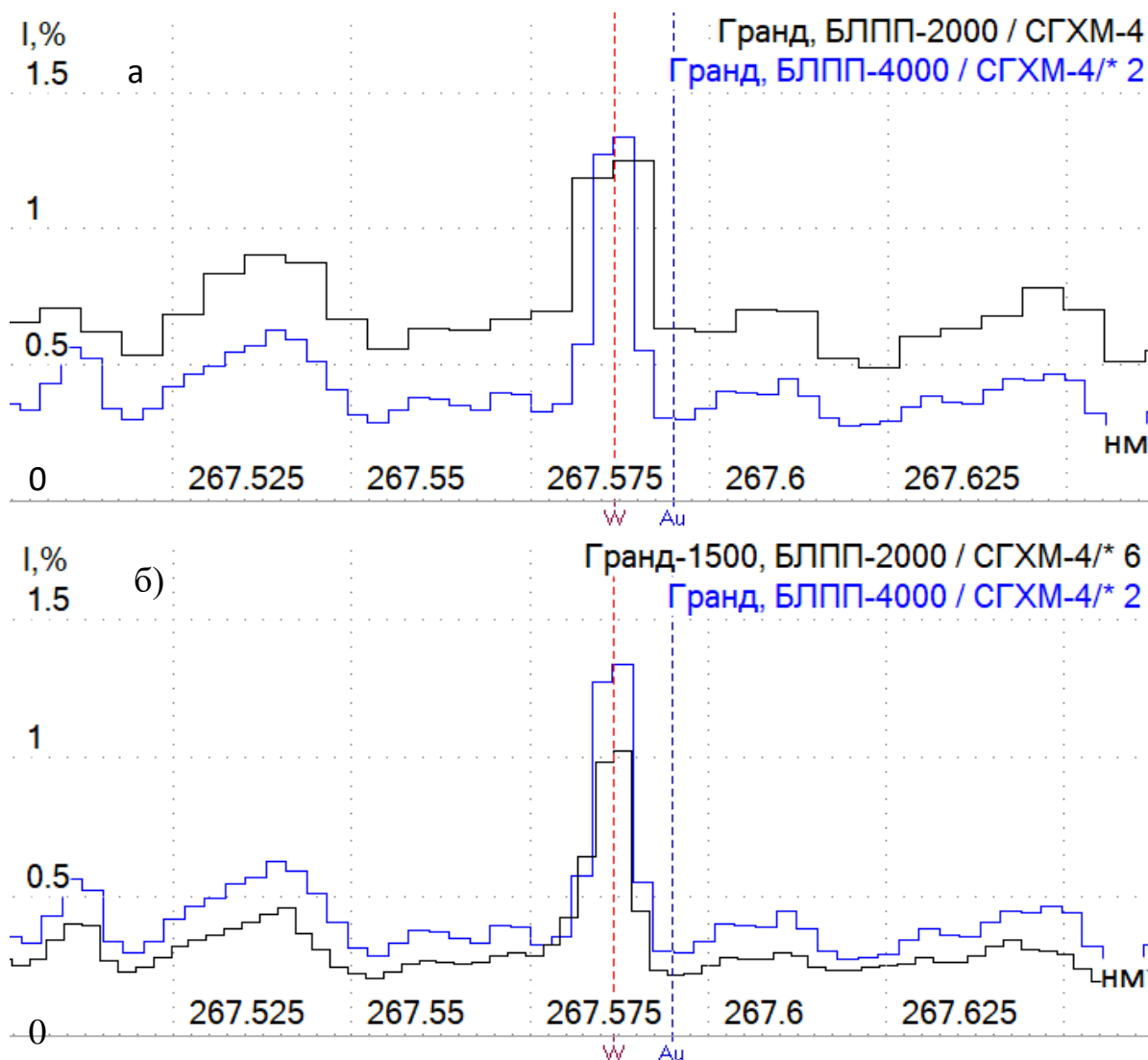


Рис. 6. Фрагмент спектра образца алюмосиликатных рыхлы отложений СГХМ-4, зарегистрированного: а) – линейками БЛПП-2000 и БЛПП-4000 на спектрометре «Гранд» б) – линейками БЛПП-4000 на спектрометре «Гранд» и БЛПП-2000 на «Гранд-1500»

Литература

1. *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. 108-113.
2. *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 в геологических пробах // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6-15.
3. *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.
4. *Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II, С. 101-105.
5. *Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А.* Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 179-185 (Этот сборник).
6. *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.

ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРИМЕСИ В ЖИДКИХ ПРОБАХ ПРИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОМ СПОСОБЕ АНАЛИЗА

В. Г. Дроков¹, В. В. Дроков¹, Н. А. Иванов², В. В. Мурыщенко¹, Ю. Д. Скудаев¹

1 – Иркутский государственный университет

2 – Иркутский национальный исследовательский технический университет

E-mail: spectrosib@gmail.com

Аннотация

В статье рассмотрены проблемы измерения полного содержания элементов в пробе при сцинтилляционном способе регистрации аналитического сигнала. Рассмотрено применение динамической дискриминации для разделения равновесного и импульсного сигналов несущих количественную информацию о содержании элементов, находящихся в пробе одновременно в виде равномерно распределённых элементов (раствор, субмикронные частицы) и виде дискретно распределённых частицы размером более 2 мкм. Описан способ градуирования сцинтилляционного анализатора САМ-ДТ-01-2 и приведены примеры определения массовой доли элементов в авиационных маслах.

С момента первых публикаций по аналитическим возможностям атомно-эмиссионного сцинтилляционного способа прошло более 40 лет и, тем не менее, способ не получил широкого распространения. Существует, как минимум, две нерешенные проблемы, ограничивающие его применение:

– отсутствие эффективных источников возбуждения спектров, обеспечивающих связь между аналитическим сигналом и размером металлических частиц во всём возможном диапазоне их изменения в анализируемых пробах;

– отсутствие теоретических и практических основ процессов формирования и выделения сигнала при анализе дискретно распределённой металлической примеси.

Разработанный в работе [1] СВЧ плазматрон циклонного типа для анализа металлической примеси в жидких пробах обеспечивает пропорциональную связь между сигналом и размером частиц в диапазоне от единиц микрометров до 60-80 мкм. Это улучшило метрологические показатели способа только для части поступающих на анализ проб. Встречались пробы, в которых расхождения между измеренным значением массовой доли и контрольным достигало нескольких сот процентов.

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

В реальных пробах наиболее типичным является случай, когда сигналы от субмикронных частиц (размер частиц менее 2 мкм) [2] налагаются друг на друга (в источник возбуждения спектров одновременно поступает несколько мелких частиц). Это приведет к поднятию равновесного аналитического сигнала, а крупные частицы на этом фоне будут давать заметные импульсы аналитического сигнала. Это относится, как к сцинтилляционному анализу порошковых проб на благородные металлы, так и к анализу жидких проб (например, смазочных масел), где металлическая примесь может находиться одновременно в трех видах – в виде металлоорганической примеси, субмикронных частиц, размером менее 2 мкм, и отдельных крупных частиц, размером более 2 мкм.

Цель настоящей работы – демонстрация способа динамической регистрации импульсного сигнала на реальных пробах масел, слитых с авиационных двигателей, при которой результаты анализа не зависят от формы нахождения металлической примеси.

Сцинтилляционный сигнал в общем виде представляет сумму двух случайных сигналов:

– равновесного сигнала, который характеризуется малыми шумовыми амплитудами, медленным и плавным изменением среднего значения со временем, и который может нести информацию о растворённом металле или (и) о металле, находящимся в субмикронных частицах;

– импульсного сигнала – отдельные не перекрывающиеся импульсы с большой амплитудой (больше амплитуды равновесного сигнала), несущие информацию о крупных частицах изнашивания.

В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены сцинтилляционные импульсы, налагающиеся на равновесный, медленно меняющийся сигнал (а). В результате разделения на два составляющих сигнала, должна получиться картина, представленная на рис. 1 (б, в).

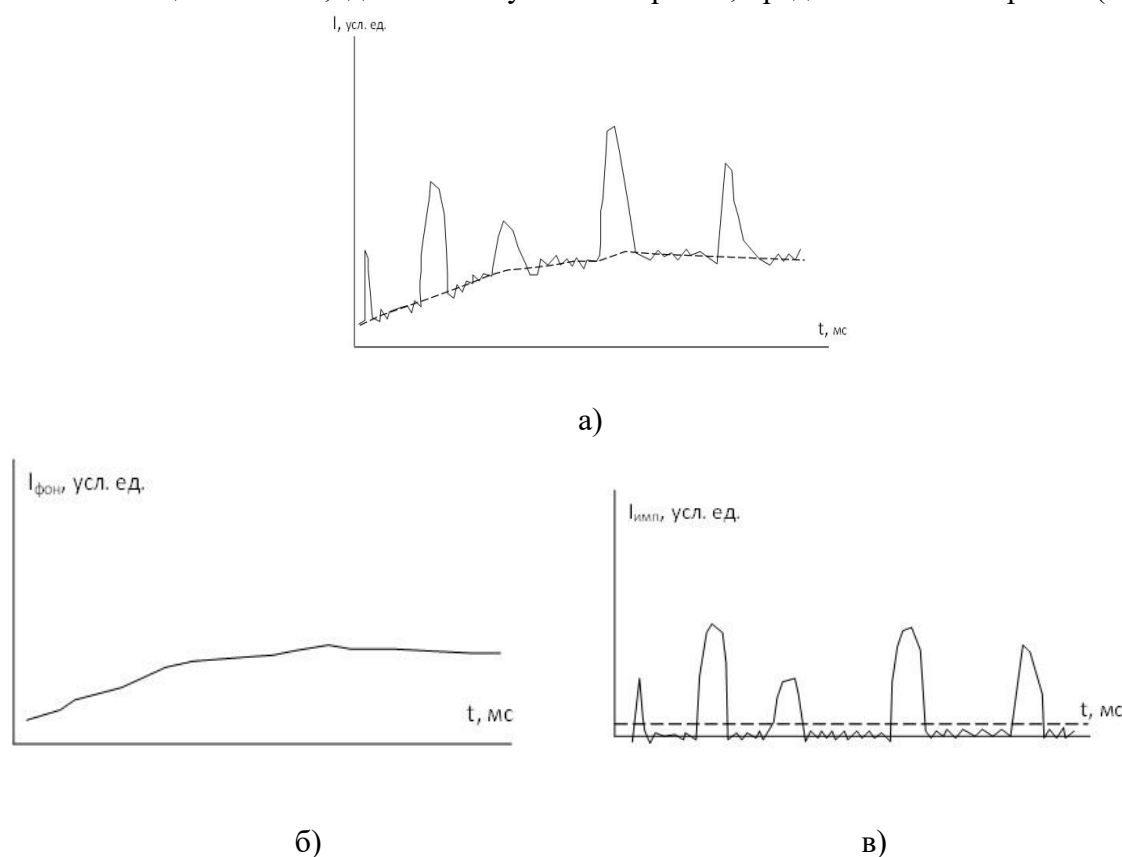


Рис. 1. Иллюстрация исходного (а) и выделенных равновесного (б) и импульсного (в) сигналов

Наиболее простым способом практической реализации является программный принцип динамической дискриминации сигналов.

Алгоритм динамической дискриминации (разделение сигналов) работает следующим образом. Задается некоторый начальный уровень дискриминации и время установления фонового значения сигнала. Если при равновесном сигнале будет присутствовать импульс, то его амплитуда будет превышать текущий уровень дискриминации, и дискриминатор обрежет амплитуду до уровня дискриминации. Затем определяется новое текущее значение равновесного сигнала, и уровень дискриминации корректируется соответствующим образом.

В процессе дискриминации импульсного сигнала значение равновесного сигнала запоминаются.

После окончания импульса определяется уровень равновесного сигнала. При таком подходе имеется возможность задавать максимальную длительность дискриминируемого импульса. Если дискриминация продолжается достаточно долго, то это может означать, что в данном случае регистрируется не импульсный сигнал, а повышенное значение равновесного сигнала из-за неравномерной работы распылителя или иных причин. Иными словами, в таком случае возможна дискриминация импульсного сигнала не только по амплитуде, но и по длительности. Дело упрощается тем обстоятельством, что реальные сцинтилляционные импульсы имеют достаточно узкий интервал длительностей (1-10 мс), что связано со спецификой формирования аналитического сигнала в плазменном источнике.

Использование этой информации позволяет более точно выбрать величину уровня динамической дискриминации и производить фактически селективную дискриминацию импульсов.

Использование динамической дискриминации для регистрации импульсного сигнала позволяет проводить анализ проб, в которых форма нахождения металлической примеси не влияет на определяемую величину массовой доли.

Разделение исходного сигнала на равновесную и импульсную составляющие дает два аналитических параметра. Первый параметр – это средняя амплитуда за экспозицию равновесного сигнала, которая содержит информацию о содержании равномерно растворенной примеси и (или) содержании субмикронных частиц. Вторым параметром является величина пропорциональная содержанию примеси, находящейся в дискретном состоянии, т.е. в виде частиц, сигнал от которых превышает равновесный сигнал.

Функциональная схема одновременной регистрации равновесного и импульсного сигналов приведена на рис. 2.

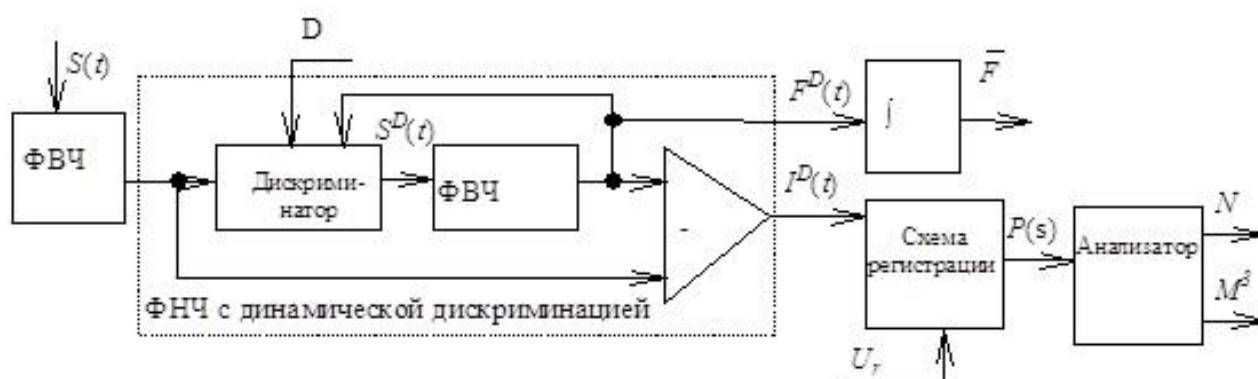


Рис. 2. Функциональная схема одновременной регистрации равновесного и импульсного сигналов с использованием динамической дискриминационной фильтрации

В данную схему дополнительно введён фильтр высоких частот для подавления шумовой составляющей сцинтилляционного сигнала. Это сделано для более устойчивой работы схемы динамической дискриминации и выделения одиночных импульсов из импульсного сигнала.

Уровень дискриминации D и уровень регистрации U_r настраиваются таким образом, чтобы от пробы, не содержащей дискретной примеси, не регистрировалось ни одного импульса.

Разделение выходного сигнала на две составляющие приводит к необходимости градуирование сцинтилляционного анализатора, по двум типам стандартных образцов (СО): СО, в которых примесь находится только в растворенной форме, и СО, содержащий примесь в виде дискретных субмикронных частиц и частиц микронных размеров более 2 мкм, сигнал от которых превышает равновесное значение.

Для этого была разработана и запатентована специальная методика градуирования [3].

В общем виде систему градуировочных уравнений можно записать следующим образом:

$$\bar{F} = a_1 + a_2 C_L + a_3 C_p \quad (1)$$

$$S = b_1 + b_2 C_p + b_3 C_L.$$

Исходя из характеристик равновесного сигнала и способа разделения сигналов, данную систему можно упростить:

$$\bar{F} = a_1 + a_2 C_L + a_3 C_p \quad (2)$$

$$S = b_2 C_{p2}$$

$$C_p = C_{p1} + C_{p2},$$

где \bar{F} – непрерывный равновесный сигнал, вызванный элементом, находящимся в растворенной форме и форме субмикронных частиц, S – импульсный сигнал от частиц изнашивания, C_L – содержание примеси в форме раствора, C_{p1} – содержание примеси, находящейся в субмикронных частицах, а C_{p2} – содержание в крупных частицах.

В такой записи градуировочных зависимостей отражаются следующие предположения:

– растворенная металлическая примесь при регистрации не вызывает сцинтилляционных импульсов (настройка уровней дискриминации и регистрации);

– субмикронные частицы, для которых нарушается принцип сцинтилляции, вызывают такое же поднятие фона, как и равномерно растворенная примесь ($a_2 \approx a_3$);

– поскольку крупные импульсы дискриминируются, то они не вносят вклад в равновесную составляющую сигнала и, наоборот, мелкие импульсы (которые не выделяются регистрацией) не дают вклад в параметр S . Поэтому содержание элементов можно разделить на две составляющие: C_{p1} и C_{p2} , сумма которых даёт общее содержание примеси, находящейся в виде частиц.

В итоге для построения градуировочной зависимости необходимо определить всего три коэффициента: a_1 , a_2 и b_2 .

В этом случае градуирование проводится в два этапа.

Первый этап. Для нахождения коэффициентов a_1 и a_2 используются образцы сравнения, *имеющие только равномерно растворенную примесь*. В этом случае $C_{p1} = 0$, и градуирование заключается в нахождении регрессии

$$\bar{F} = a_1 + a_2 C_L \quad (3)$$

Второй этап. Используются образцы, в которых присутствует равномерно распределенная и дискретная примесь. Предварительно с помощью соотношения (3) определяется содержание, приходящееся на долю субмикронных частиц (равномерно распределенная примесь)

$$C_{p1} = \frac{\bar{F} - \bar{a}_1}{a_2}, \quad (4)$$

и содержание примеси, находящейся в крупных частицах:

$$C_{p2} = C_p - C_{p1} = C_p - \frac{\bar{F} - \bar{a}_1}{a_2}. \quad (5)$$

После нахождения C_{p1} и C_{p2} строится регрессионная зависимость для второго аналитического параметра S для нахождения коэффициента b_2

$$S = b_2 C_p^2 = b_2 \left(C_p - \frac{\bar{F} - a_1}{a_2} \right). \quad (6)$$

Таким образом, для градуирования сцинтилляционного анализатора масла необходимо иметь **два типа образцов сравнения**:

- образцы сравнения, в которых определяемый металл в виде металлоорганической маслорастворимой примеси распределён равномерно. В дальнейшем, в качестве такого градуировочного образца использовался стандартный образец фирмы Conostan;

- образцы сравнения, в которых металлическая примесь одновременно распределена равномерно и дискретно, в виде отдельных частиц.

Выбор образца сравнения с дискретно распределённой примесью для сцинтилляционного анализатора представляет определенные проблемы. Поэтому ниже предпринята попытка рассмотрения этого вопроса.

Для градуирования аппаратуры, используемой согласно нормативным документам, при измерении содержания металлической дискретной примеси в авиационных смазочных маслах используются образцы сравнения на основе частиц окислов металлов и стандартный образец типа Conostan, где металл находится в виде маслорастворимой металлоорганической примеси, а также разработанные в последние годы Государственные стандартные образцы (одноэлементные и многоэлементные) на основе водного раствора ионов металлов, осажденных на фильтр.

Анализ характеристик, разработанных и используемых СО, показал, что применительно к анализу масел остались следующие основные нерешённые проблемами:

- несоответствие состава и размеров частиц металлической примеси СО анализируемым пробам, что приводит, к значительным погрешностям при измерении содержания;

- отсутствие обоснованных рекомендаций по изготовлению многоэлементных СО.

Например, в разработанном ГСО для градуирования рентгеноспектральных анализаторов многокомпонентный СО содержит в себе несколько элементов в равных долях, в то время в реальных пробах масел соотношение содержаний элементов может различаться на порядки.

Отсюда видно, что технологии создания СО, даже для традиционной аппаратуры устраняющей либо снижающей остроту перечисленных проблем, является большой самостоятельной задачей. В отдельном ряду стоит разработка технологии изготовления СО для градуирования сцинтилляционного спектрометра. Это связано с тем, что СО для сцинтилляционного анализатора должен содержать не только большое количество элементов с заданными содержаниями, но эти элементы одновременно должны являться и имитаторами сплавов частиц износа. Изготовить такой искусственный образец не представляется возможным. Единственным выходом из создавшегося положения по разработке СО для сцинтилляционного спектрометра, отвечающего необходимым требованиям, является разработка эталонных образцов, приготовленных на основе натуральных частиц износа. Натуральные частицы износа могут быть получены выделением из большого объема отработанного масла либо путём смыва их с основного маслофильтра авиационных двигателей.

В качестве исходного материала для изготовления СО брались смывы осадка с основного маслофильтра исправных авиационных ГТД, типа Д-30КП/КУ/КУ154, находящихся в эксплуатации. Смыв представлял собой мелкодисперсный порошок, состоящий из твердых продуктов износа деталей двигателя.

Полученный порошок подвергался исследованиям по программе создания СО со всеми вытекающими из этого параметрами, полученный стандартный образец прошёл государственные испытания и был зарегистрирован как ГСО СОЧПИ (Стандартный Образец на основе Частиц Продуктов Износа). Для получения масляных образцов для градуирования анализатора порошок разбавлялся «чистым» неработавшим маслом до заданной массовой

доли определяемых элементов. Поскольку в порошке содержания элементов значительно различалось, при разбавлении учитывалось только содержание меди в порошке. Содержание других элементов рассчитывалось согласно содержанию этих элементов в порошке.

Практически градуировка проводилась следующим образом.

1. Проводят экспозицию образцов, содержащих элементы в растворенной форме, и рассчитывают градуировочную функцию.

2. Проводят экспозицию масляных образцов СОЧПИ и по полученной ранее градуировочной функции, определяют в них содержание растворенных элементов. Это содержание вычитают из общего содержания элементов в СОЧПИ, тем самым оценивают содержание элементов в СОЧПИ, приходящееся только на частицы изнашивания размером более 2 мкм, уверенно дающие сцинтилляционные импульсы.

3. «Импульсная» градуировочная зависимость по параметрам импульсного сигнала рассчитывается с учётом массовой доли элементов растворённых в масле.

На практике такой подход успешно использовался при анализе автомобильных и авиационных проб масел для оценки технического состояния узлов трения, омываемых смазочным маслом. Это позволило получать отдельную информацию о количестве металлической примеси, находящейся в виде присадки, либо субмикронных частиц и количестве металлической примеси, характеризующими повышенный износ агрегатов.

В качестве иллюстрации в табл. 1 приведены данные сцинтилляционных измерений количества частиц (N) и массовой доли элементов в растворённом виде (C_p) и в виде частиц ($C_ч$) в пробах масел с дефектных и исправных авиационных двигателей.

Табл. 1. Результаты сцинтилляционных измерений количества частиц и массовой доли элементов в пробах авиационных масел

	№ пробы	Mg			Fe			Cu		
		N	C_p	$C_ч$	N	C_p	$C_ч$	N	C_p	$C_ч$
1	4793ПКП	24	0,04	0,25	96	3,42	2,36	394	0,47	0,9
2	48823КП	366	0,1	0,07	46	0,04	0,58	303	0,22	0,11
3	5016ПКП	75	0,08	0	235	0,87	0,18	363	0,21	0,1
4	50173КП	40	0,09	0	180	0,85	0,08	269	0,23	0,05
5	51313КП	20	0	0,02	145	0,36	0,25	1880	0,1	1,17
6	5536ПКП	18	0,09	0,01	44	1,18	0,2	107	0,15	0,08
7	55373КП	18	0,1	0	46	1,34	0,23	115	0,16	0,02
8	5911ПКП	16	0,04	0	1266	14,3	1,4	148	0,57	0,04
9	59313КП	381	0,23	0,11	74	2,26	0,13	35	0,09	0
10	60653КП	40	0	0	45	0	0,18	265	0,1	0,03
11	61293КП	39	0,25	0,06	175	1,63	0,15	340	0,44	0,1
12	6265ПКП	151	0	0,13	496	0	2,19	2857	0	0,68
13	6269ПКП	187	0	0,15	421	0	2,1	1953	0	0,84
14	62703КП	278	0	0,44	570	0	4,88	3665	0	1,22
15	6459ПКП	51	0	0	209	0,03	0,57	281	0,07	0,13
16	66713КП	132	0,82	0,04	108	0,82	0,52	780	0,68	0,19

Табл. 1 наглядно показывает, что отсутствие учёта равновесной составляющей может приводить к значительным погрешностям при измерении массовой доли элементов. Так, в пробе № 5911 ПКП при количестве зарегистрированных частиц $N = 1266$ содержание железа в растворённой форме в примерно 10 раз выше, чем в частицах. Поэтому учёт только импульсной составляющей приведёт к большим погрешностям при измерении массовой доли.

В этой связи следует отметить ещё один важный момент. Традиционно, при сцинтилляционных измерениях, в качестве аналитического параметра используются число зарегистрированных импульсов (частиц) за экспозицию, либо их площадь. Приведенные результаты свидетельствуют, что ни один из названных параметров (число импульсов, площадь импульсов) не улучшает метрологические показатели метода. Например, при сопоставимом числе зарегистрированных импульсов по железу (пробы № 4793 ПКП и 6671 ЗКП) результаты в содержании по импульсной составляющей различаются более чем в четыре раза. Это означает, что улучшение метрологических показателей при сцинтилляционных измерениях возможно при учёте фоновой импульсной составляющей сигналов.

Таким образом, представленный материал позволяет сделать несколько выводов:

– фоновая составляющая сигнала несёт в себе информацию не только о содержании растворенной металлической примеси, но и о содержании примеси, находящейся в субмикронных частицах;

– динамическая дискриминационная фильтрация позволяет более корректно по сравнению с традиционными методиками разделять сцинтилляционный сигнал на фоновую и импульсную составляющие;

– одновременная регистрация фоновой и импульсной составляющих сцинтилляционного сигнала позволяет значительно повысить правильность измерений независимо от формы нахождения металлической примеси в анализируемой пробе.

Литература

1. Пат. № 2082284, Российская Федерация, СВЧ-плазмотрон циклонного типа / Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Алхимов А.Б.; НИИ прикладной физики ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»; опубл. 20.06.1997 Бюл. № 17.
2. Дроков В.Г. Повышение достоверности результатов диагностирования газотурбинных двигателей сцинтилляционным методом с целью снижения рисков возникновения чрезвычайных ситуаций при эксплуатации воздушных судов: автореф. дис. д-ра техн. наук : 05.22.14, 05.26.02 / В.Г. Дроков : – Иркутск: 2009. – 42 с.
3. Пат. № 2226685, Российская Федерация, Способ спектрального анализа / Дроков В.Г., Казмиров А.Д., Морозов В.Н., Скудаев Ю.Д.; НИИ прикладной физики ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»; опубл. 10.04.2004. Бюл. № 10.

МАТРИЧНЫЕ ВЛИЯНИЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ Na, K, Li, Rb И Cs В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

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

ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН
E-mail: shev@igc.irk.ru

Пламенная атомно-эмиссионная спектроскопия (ПАЭС) с низкотемпературным источником возбуждения атомов в пропан-бутан-воздушной среде является приоритетным методом определения щелочных элементов (ЩЭ) [1, 2]. Применение приборов с многоканальной фотоэлектрической регистрацией обеспечивает дополнительное преимущество – одновременное определение группы элементов [3].

Переведение твёрдых порошковых геологических проб в форму, удобную для анализа методом ПАЭС, часто заключается в разложении смесью кислот, которые позволяют отгонять силикатную матрицу [4]. Однако в раствор кроме аналитов переходят элементы, присутствующие в пробе. Поэтому при одновременном определении пяти ЩЭ в широких концентрационных диапазонах необходимо учитывать их взаимные влияния со стороны валового состава пробы для повышения точности результатов анализа. В настоящее время системные данные о таких эффектах в разнообразных по составу геологических объектах отсутствуют.

Цель работы заключалась в исследовании влияния валового состава геологических проб на интенсивность аналитических сигналов ЩЭ при выполнении анализа методом ПАЭС в низкотемпературном пропан-бутан-воздушном пламени. Для этого решались следующие задачи:

- выбор элементов (Э), потенциально способных вызвать изменение интенсивности аналитических сигналов ЩЭ;
- приготовление бинарных модельных растворов ЩЭ–Э с вариациями содержаний, характерных для разнообразных геологических проб;
- измерение аналитических сигналов ЩЭ на характеристических длинах волн в спектрах подготовленных бинарных растворов;
- оценивание влияния матричных элементов на аналитические сигналы ЩЭ.

Модельные растворы готовили таким образом, чтобы концентрации элементов соответствовали их содержаниям в твёрдой порошковой пробе (табл.1) в пересчёте на массу вещества, используемую при кислотном разложении геологических образцов по методике [3]. Измерение проводили на спектрометре «Колибри-2» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,

г. Новосибирск) при операционных условиях, выбранных ранее [5]. Обработку спектров проводили в коммерческой программе «Атом». Численные оценки аналитических сигналов на характеристических линиях ЩЭ – аналитические параметры – вычислены в соответствии с рекомендациями [5].

Табл. 1. Диапазоны содержаний элементов в бинарных модельных растворах, % мас.

Содержание элемента	Элемент										
	Na	K	Li	Rb	Cs	Sr	Ba	Al	Mn	Ca	Fe
Min	0,01	0,01	0,0002	0,0002	0,0002	0,02	0,5	0,5	0,5	0,5	1
Max	8	15	0,5	0,5	0,05	5	20	10	10	30	50

В результате проведённой работы выделены диапазоны содержаний элементов, в которых матричные эффекты приводят к статистически значимому изменению величины аналитических сигналов аналитов. Для повышения точности результатов анализа при одновременном определении пяти ЩЭ в широких концентрационных диапазонах необходимо учитывать выявленные влияния валового состава пробы.

Литература

1. *Полуэктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Химия, 1967. – 308 с.
2. *Брицке М.Э.* Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ (Методы аналитической химии). – М.: Химия, 1982. – 224 с.
3. *Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е.* Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1 Ч. II. С. 38 – 45.
4. *Долежал Я., Повондра П., Шульцек З.* Методы разложения горных пород и минералов / пер. с чеш. к.г.-м.н. Попова Н.П., под ред. д.х.н. Сочеванова В.Г. – М.: Мир, 1968. – 276 с.
5. *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. 2015. Т. 81. Ч. II. № 1. С. 98 – 104.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС В АККРЕДИТОВАННОЙ ЛАБОРАТОРИИ

М. Д. Лисиенко, Н. А. Климова

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»
E-mail: m.lisienko@ezocm.ru

АО «ЕЗ ОЦМ» выпускает продукцию технического назначения из драгоценных металлов и сплавов на их основе уже на протяжении более 100 лет. Центральная аналитическая лаборатория (ЦАЛ) – ровесница завода. Ее основная задача – качественно и в установленный срок выполнять анализ проб сырья и готовой продукции, осуществлять контроль технологических процессов.

Лаборатория спектрального анализа ЦАЛ была организована на заводе в 1949 году для определения содержания примесей в пробах готовой продукции – аффинированных драгоценных металлах и сплавах на их основе. Основной метод анализа – атомно-эмиссионный с дуговым возбуждением спектра в начале 21 века претерпел изменения – в приборах вместо фотоплёнок, фотопластинок и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) стали применять анализаторы МАЭС.

В 1994 году лаборатория была впервые аккредитована Госстандартом России на техническую компетентность, а в 2014 году успешно прошла процедуру аккредитации на соответствие требованиям ГОСТ 17025 и Критериев аккредитации в Национальном органе «РОСАККРЕДИТАЦИЯ». Со временем к аккредитованным лабораториям предъявляют всё более жёсткие требования, касающиеся всех аспектов деятельности. В лаборатории спектрального анализа ЦАЛ создана система установленных правил, процедур и нормативных документов, удовлетворяющая всем требованиям, предъявляемым к аккредитованной лаборатории.

Лаборатория оснащена четырьмя комплексами с анализаторами МАЭС – это модернизированные спектрографы и квантометры. Для каждого комплекса жестко установлен круг анализируемых объектов, чтобы исключить эффект памяти. В паспорте аккредитованной лаборатории средства измерений (СИ) заявлены как комплексы, что позволяет производить замену, вышедших из строя узлов – генераторов, водоохлаждающих установок, анализаторов МАЭС без внесения изменений в паспорт. Каждый комплекс обеспечен комплектом необходимых документов – это руководство по эксплуатации, методика поверки, свидетельство об утверждении типа СИ и паспорт.

В соответствии с требованиями к СИ, применяемым в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, комплексы и анализаторы МАЭС входящие в их состав, подлежат ежегодной поверке. Поверку осуществляют специалисты ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Перед поверкой сервис-инженер выполняет техническое обслуживание комплекса – осмотр, чистку, юстировку оптической системы, что позволяет эксплуатировать оборудование без простоев в течение всего года.

Специалистами лаборатории разработаны инструкции по эксплуатации комплексов, в которых изложены правила включения, выключения, работы и текущего технического обслуживания.

Обеспечение соответствия параметров микроклимата требованиям, изложенным в руководствах по эксплуатации комплексов – важный аспект деятельности аккредитованной лаборатории. Предельные значения для температуры не более 25 °С, для влажности не более 80 %. Поддержание условий микроклимата в допустимых пределах не требует значительных усилий и позволяет эксплуатировать оборудование без простоев.

Разработкой методик измерений занимаются специалисты лаборатории, аттестацию осуществляет аккредитованная метрологическая служба завода. Сведения об аттестованных методиках, предназначенных для анализа аффинированных металлов, внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. В основе большинства методик – метод глобульной дуги – испарение аналитов из глобулы-капли расплава, образующейся в

кратере графитового электрода. Комплекс с анализатором МАЭС является удобным инструментом для методических работ и предоставляет большой спектр возможностей для выбора подходящих условий анализа. Метрологические характеристики методики при её аттестации оценивают для интервалов массовой доли, чтобы обеспечить автоматизацию контрольных процедур и оценки приемлемости результатов в программе «Атом 3.3».

В повседневной работе лаборант руководствуется инструкциями по выполнению анализа, разработанными на основе методик измерений. Одновременно с инструкцией специалист разрабатывает измерительную программу. Измерительная программа – это файл с расширением `spd`, защищённый от внесения изменений. В соответствии с требованиями СМК лаборатории программное обеспечение и измерительные программы зарегистрированы, для них установлены процедуры обращения, использования и хранения.

Аккредитующий орган предъявляет жёсткие требования к образованию и квалификации персонала. Все инженерно-технические работники лаборатории спектрального анализа окончили курсы повышения квалификации в Уральском Федеральном университете им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина, а лаборанты прошли внутреннее обучение по программам, разработанным специалистами лаборатории. Требование Критериев аккредитации о допуске к работам сотрудников, имеющих стаж не менее трёх лет, обеспечено в ЦАЛ выполнением анализа под контролем квалифицированного персонала. В лаборатории разработана процедура плановых проверок выполнения анализа лаборантами.

Все лаборанты при выполнении анализа используют режим «Инженер» программы «Атом 3.3». Измерительную программу используют, как шаблон с установленными градуировочными характеристиками. Анализ выполняют по методу постоянного графика с оперативным контролем, совмещённым с контролем стабильности градуировочных характеристик (ГХ), либо с переградуировкой по концентрациям. При оперативном контроле используют инструмент программы «Атом 3.3» «Метрология. Оперативный контроль погрешности», который позволяет в автоматическом режиме выполнять контроль повторяемости и точности, формировать отчёт установленной формы.

При выполнении анализа проб для исключения грубых погрешностей лаборант обрабатывает спектральную информацию, контролирует интенсивность линий основы в пробах. При получении результата измерений за пределами верхней границы рабочего диапазона ГХ выполняет разбавление рабочих проб чистой основой. По результатам анализа проб формирует отчёт установленной формы, используя инструмент «Отчёт» программы «Атом 3.3».

Внутрилабораторный контроль стабильности (ВЛКС) результатов измерений выполняют преимущественно с применением контрольных карт. На рабочих местах размещены графики ВЛКС для исполнителей. Образцы для контроля, соответствующие по составу рабочим пробам, не используют для построения ГХ. Из-за ограниченного выбора образцов для контроля в настоящее время наряду со стандартными образцами (СО) применяют смеси СО. Результаты контрольных измерений распечатывают и вручную вносят в контрольные карты Шухарта, созданные в Microsoft Excel.

В лаборатории разработана «Политика ЦАЛ по обеспечению прослеживаемости результатов измерений», которая декларирует преимущественное применение для градуировки СО с установленной метрологической прослеживаемостью. В состав лаборатории спектрального анализа входит группа СО – аккредитованный в соответствии с требованиями ISO Guide 34 производитель стандартных образцов.

Созданная в лаборатории система работы по атомно-эмиссионному спектральному анализу хотя и не совсем совершенна, но полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к аккредитованным лабораториям, что подтверждается отсутствием замечаний при прохождении процедур аккредитации и подтверждения компетентности.

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ ПРОИЗВОДСТВА МОКС-ТОПЛИВА

П. А. Падалкин, Л. А. Кравченко, Д. С. Нащенко

ФГУП «ГХК», г. Железногорск
E-mail: dima.naschenko@yandex.ru

В рамках ФЦП ЯЭНП и ВЦП «Топливообеспечение энергоблока № 4 с реактором БН-800 и АЭС с двумя энергоблоками типа БН-800 в Китае» на предприятии создано производство МОКС-топлива с годовым объёмом производства 400 ТВС.

МОКС-топливо представляет собой смесь оксидов урана и плутония в виде таблетки и является топливом для реакторов на быстрых нейтронах. Пуск завода по производству МОКС-топлива осуществлён в сентябре 2015 года, для изготовления таблеток используется диоксид плутония, поставляемый ФГУП «ПО «МАЯК» и диоксид плутония, подготовленный на участке переочистки плутония (УПП) ФГУП «ГХК».

Ранее на базе аналитической лаборатории № 1 НП МЦИК обеспечивался контроль качества диоксида плутония, производившегося Радиохимическим заводом ФГУП "ГХК". Для этого использовалась установка спектрального анализа радиоактивных проб, включавшая в себя специальный бокс со штативом, спектрографы СТЭ-1 и ДФС-8 с фотографической регистрацией спектра. С 2001 года установка была модернизирована фотоэлектрической линейкой МАЭС и SKCCD, был установлен источник возбуждения «Шаровая молния-25». Эффект такой модернизации сразу проявился в повышении оперативности проведения анализов, расширении диапазона определяемых концентраций, уменьшении погрешности анализа.

В 2014 году лаборатория была реконструирована для обеспечения входного и выходного контроля сырья и продукции завода МОКС-топлива. Аналитический контроль производства МОКС-топлива, в соответствии с техническими требованиями на продукты, предусматривает проведение измерений содержания массовых долей примесей методом атомно-эмиссионного спектрального анализа.

В 2015 году в лаборатории № 1 НП МЦИК ФГУП «ГХК» были разработаны и далее аттестованы АО «ВНИИНМ» методики измерений: «Методика измерения содержания массовых долей примеси алюминия, кальция, кремния, магния, никеля и хрома в смеси оксидов урана и плутония методом атомно-эмиссионного анализа», «Диоксид плутония. Методика измерения массовых долей примесей методом атомно-эмиссионного спектрального анализа». Методика позволяет определить Al, Ba, B, V, W, Gd, Ga, Dy, Eu, Fe, Cd, Ca, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Ni, Sm, Ag, Ta, Cr в диапазоне массовых долей $n \cdot 10^{-5} \div n \cdot 10^{-1}$ (табл. 1).

Выбраны оптимальные масса пробы (30 мг), размеры электродов типа «рюмка» ($d = 4$ мм, $h = 3$ мм), сила тока 16 А, время экспозиции 17 с. В качестве спектроскопического буфера используется BiF_3 .

Табл. 1.

Определяемый элемент	Длина волны*, нм	
	Аналитической линии	Элемент сравнения
Алюминий	257,51	Кобальт 254,43
	265,24	Кобальт 254,43
	308,22	Кобальт 304,40
Барий	493,41	Фон
	455,40	
Бор	249,77	Фон
Ванадий	305,63	Кобальт 304,40
	318,54	Олово 317,51
Вольфрам	255,14	Кобальт 254,43
	294,70	Кобальт 308,96
Гадолиний	310,05	Олово 317,51
Галлий	294,36	Кобальт 254,43
Диспрозий	325,12	Олово 317,51
Европий	281,39	Олово 284,00
Железо	259,94	Кобальт 258,03
	259,83	
Кадмий	228,80	Фон
	326,11	
	340,36	
Кальций	422,673	Фон
	430,253	
Кремний	251,43	Фон
	288,16	
Магний	277,67	Фон
	277,98	
Марганец	257,61	Олово 284,00
	293,31	
Медь	327,40	Олово 317,51
Молибден	311,21	Кобальт 304,40
	315,82	
	317,04	
Никель	305,08	Кобальт 304,40
	305,43	
Самарий	321,88	Фон
	428,08	
Тантал	268,51	Олово 284,00
	271,47	
	293,36	
Хром	283,56	Кобальт 304,40
	284,32	
Серебро	328,06	Фон

В 2016 году были запущены в эксплуатацию два измерительных комплекса для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа в составе: атомно-эмиссионный спектрометр многоканальный «Гранд-Изотоп»; генератор «Шаровая молния-40»; универсальный штатив «Глобула» с оптоволоконной приставкой для боксирования.

Универсальный штатив «Глобула», помещённый в герметичный бокс, позволил решить задачу повышения стабильности горения плазмы дугового разряда, благодаря

видеоконтролю процесса сжигания проб и автоматическому поддержанию межэлектродного промежутка. Также, благодаря возможности внешнего поджига дуги стало возможным проведение анализа одним работником не отходя от бокса, что в свою очередь, сократило время проведения анализа.

Применение современного генератора «Шаровая молния-40» позволило подобрать наиболее оптимальные характеристики дуги, для максимально эффективного и стабильного испарения проб.

В процессе эксплуатации оборудования проявились его явные преимущества:

– Компактность. При работе в условиях ограниченного пространства, оборудование размещено непосредственно в подгорной части предприятия, в помещениях пробоподготовки. Благодаря применению приставки для боксирования стали возможными легкое размещение штатива «Глобула» в герметичном боксе, а также удобная компоновка спектрометра относительно него.

– Экспрессность. При осуществлении контроля качества большого количества проб важным фактором является скорость обработки результатов анализа. Широкий спектральный диапазон спектрометра $190 \div 1000$ нм, удобный интерфейс и универсальность программной оболочки позволяют обрабатывать результаты анализа в короткие сроки.

– Универсальность. Комплекс позволяет решать широкий спектр производственных задач. Помимо основного применения на оборудовании ведётся качественный и количественный анализ нестандартных проб, производится аттестация градуировочных образцов.

Применение многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС компании «ВМК-Оптоэлектроника» позволило повысить производительность работ и улучшить аналитические характеристики определяемых микроэлементов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ В ЦИРКОНИЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

М. А. Домбровская, Д. Г. Лисиенко, О. Ю. Шафар

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

Задача определения малых содержаний гафния в цирконии возникла в связи с применением последнего в качестве конструкционного материала в атомной энергетике. Гафний обладает очень высоким сечением захвата тепловых нейтронов — (115 барн у естественной смеси изотопов), тогда как у его химического аналога, циркония, сечение захвата почти на 3 порядка меньше. В связи с этим цирконий, используемый для создания реакторных реакторных тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), должен быть тщательно очищен от гафния, для чего необходим эффективный метод контроля его содержания.

В настоящее время основными методами определения гафния в циркониевых материалах в ЦЗЛ «Чепецкий механический завод» (г. Глазов) являются рентгенофлуоресцентный (РФА) и атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). При этом РФА не обеспечивает необходимой нижней границы определяемых содержаний, составляющей $n \cdot 0,1$ %, а ИСП-АЭС требует сложной пробоподготовки.

Обычно установление примесного состава циркония проводят атомно-эмиссионным спектральным методом с дуговым возбуждением спектра, основанным на явлении фракционной дистилляции элементов из предварительно окисленного материала. Для усиления эффекта фракционирования и подавления спектра циркония в аналитическую пробу вводят специальные буферизирующие добавки. Особенностью гафния является более высокая температура кипения его оксида, чем у оксида циркония. С силу этого его спектр также подавлен, что не позволяет использовать стандартизованную методику для определения низких содержаний гафния.

При выборе условий определения массовой доли гафния в цирконии сохранили стандартизованный способ перевода металла в оксид - прокаливание на воздухе при 900 °С. Спектры полученного оксида возбуждали в дуговом разряде переменного тока, поддерживаемом генератором «Везувий». Для исследований использовали спектрометр PGS-2, имеющий в качестве диспергирующего элемента плоскую дифракционную решетку и построенный по автоколлимационной схеме Эберта в режиме двойной дифракции. Измерения проводили с применением многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), установленного в фокальной плоскости спектрометра и работающего с программным обеспечением «Атом 3.3».

В богатом спектре циркония очень трудно выделить линии аналита, свободные от наложений и имеющие высокую чувствительность. Этим условиям отвечает атомная линия гафния 286,637 нм. Для оптимизации условий анализа варьировали форму электрода, в который помещали пробу, способ его заполнения и оценивали необходимости введения спектроскопических и химических буферов. Спектры регистрировали при силе переменного тока 20 А и времени экспонирования 30 с. В результате исследований установлено, что благоприятные условия испарения труднолетучего оксида гафния могут быть достигнуты только из электрода с микроканалом (кратер диаметром 2 мм в электроде с проточкой на рабочей части). При этом введение буферов в состав пробы не приводит к увеличению чувствительности анализа. Для уменьшения случайной погрешности, связанной с влиянием условий возбуждения, подготовки к анализу и размещения пробы в кратере электрода, в качестве аналитического сигнала следует использовать отношение интенсивности линии аналита к интенсивности линии сравнения. В качестве элемента сравнения использовали матричный элемент цирконий. С помощью функции поиска аналитических линий, заложенной в программном обеспечении «Атом 3.3», подобрана линия циркония в наибольшей степени удовлетворяющая требованиям гомологичности. Таким образом, в качестве аналитического сигнала предложено использовать относительную интенсивность линий Hf I (286,637 нм) и Zr I (282,981 нм).

Реализация таких условий позволила достичь весьма хорошего для дуговых разрядов значения относительного стандартного отклонения результатов в условиях повторяемости, равного 2 % на нижней границе определяемого содержания гафния (0,01 %).

О ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИЗА РАСТВОРОВ И ВОДНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ НА КОМПЛЕКСЕ «ГРАНД-ПОТОК» С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС

Г. А. Шевелев¹, Л.И. Василенко¹, Э.Н. Каменская¹, Т. С. Турмагамбетов¹,
О. М. Пахорукова¹, О. Н. Кошелева¹, Н. Г. Каменский²

1 – ТОО « Центр Консалтинг», Республика Казахстан, 050036, г. Алматы, ул. Тлендиева 258В,
E-mail: german@2k.kz

2 – ТОО «Два Кей», Республика Казахстан, 050036, г. Алматы, ул. Тлендиева 258В,
E-mail: nik.kamensiy@2k.kz

Аннотация

Атомно-эмиссионные комплексы «Гранд-Поток» с анализаторами МАЭС выпускаются компанией ООО «ВМК-Оптоэлектроника», город Новосибирск, Российская Федерация. Оборудование предназначено для анализов порошкообразных материалов, таких как: руды, концентраты, почвы, донные осадки, техногенные материалы, хвосты обогащения и т. д. Указанный комплекс оборудован системой ввода порошковых проб в дуговой разряд (система просыпка-вдувание). Комплекс оснащен программой «Атом», позволяющей одновременно проводить многоэлементный анализ сыпучих материалов при введении их в дуговой разряд. Кроме того, в программе «Атом» имеется метод измерения спектра отдельных частиц, сгорающих в дуговом разряде, при котором измеряется спектр выбранного элемента на соответствующей линии каждые 3 – 5 мс (метод сцинтилляций). Данный метод позволяет измерять содержание элементов в пробе (для золота до 0,007 г/т), а также количество частиц и их размер (при определенных условиях).

Однако комплекс «Гранд-Поток» не предназначен для решения задач анализов растворов. По заявкам клиентов возникает необходимость анализа растворов в нашей лаборатории. Как правило, это возможно при использовании атомно-эмиссионных и масс-спектральных приборов с индуктивно-связанной плазмой. Однако таких приборов в лаборатории нет. В статье приводятся результаты модернизации системы ввода комплекса «Гранд-Поток», позволяющей без существенной переделки, в тех же режимах работы генератора измерять содержание химических элементов в растворах.

Ключевые слова

Атомно-эмиссионный анализ с прямым вводом порошковых проб в дуговой разряд, метод сцинтилляций, USB-микроскоп, атомно-эмиссионные спектры, временное разрешение, предел обнаружения, стандартные образцы растворов ионов, градуировочный график, атомные линии, наночастицы.

Введение

В настоящее время на рынке аналитического оборудования появились коммерческие приборы с прямым вводом порошкообразных проб в дуговой разряд и одновременной регистрацией спектров. Лидером в производстве таких приборов является компания ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Таким прибором, разработанным ООО «ВМК-Оптоэлектроника» является комплекс «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС и прямым введением порошковой пробы в дуговой разряд установкой «Поток». Комплекс оснащён программным обеспечением «Атом 3.3», позволяющим обрабатывать измеряемые спектры и определять содержание химических элементов в измеренных пробах. Система ввода пробы в дуговой разряд по принципу просыпки-вдувания обеспечивает подачу порошковой пробы массой до 150 мг и крупностью не более 100 мкм, с транспортёрной ленты в дуговой разряд через кварцевую воронку, установленную вертикально вблизи факела дугового разряда. Комплекс «Гранд-Поток» в стандартной комплектации был введён в эксплуатацию в компании ТОО «Центр Консалтинг» в 2017 г. специалистами ООО «ВМК-

Оптоэлектроника». Он содержит: быстродействующий многоканальный анализатор МАЭС с комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП – 369М1 (регистрируемый диапазон 190 – 346 нм и 390 – 475 нм) и одной линейки БЛПП – 2000 (регистрируемый диапазон 258 – 269 нм). Минимальное время экспозиции 3 мс. Кроме того, для анализа длинноволновой части спектра установлен спектрометр «Колибри-2» (регистрируемый диапазон 480 - 900 нм) [1 -3]. Кроме того, по заказу ТОО «Центр Консалтинг» в область 528 – 536 нм дополнительно была установлена линейка БЛПП – 369М1 для определения фтора. Таким образом, наш комплекс «Гранд-Поток» ориентирован на анализы золота и других драгметаллов методом сцинтилляций порошковых проб, вводимых просыпкой-вдуванием в дуговой разряд) [4 - 5].

Экспериментальная часть

В связи с тем, что в лабораторию поступают достаточно много заказов по анализу растворов, мы попытались модернизировать систему ввода комплекса «Гранд-Поток» без изменения её конструкции путём введения в приемную воронку порошковых проб мельчайшего водного аэрозоля от системы распыления (небулайзера). Было опробовано несколько различных систем распыления – от ультразвуковых до компрессорных. В конечном счёте была выбрана система распыления компрессорного типа, которая давала аэрозоль размером от 3 мкм и менее. На рис. 1 показана фотография этой системы, установленной на верхней части установки «Поток» комплекса «Гранд-Поток».

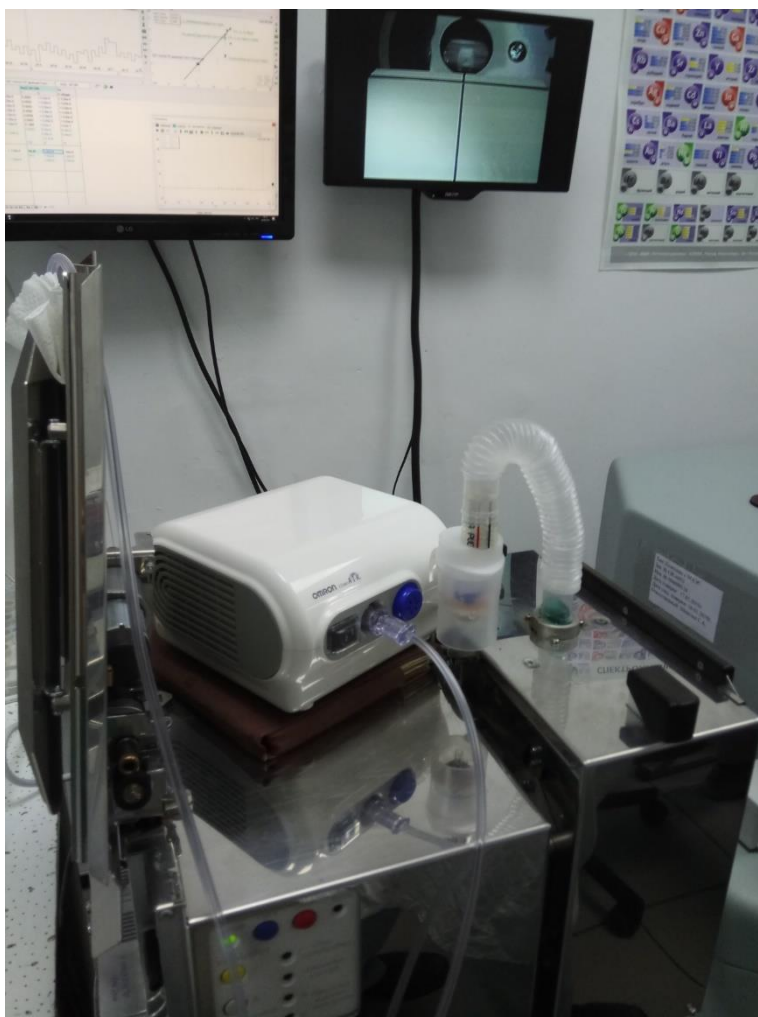


Рис. 1. Фотография компрессорного распылителя, установленного на электродуговой установке «Поток»

В начале были опробованы аэрозоли на би дистиллированной воде. Аэрозоль вдувался в горловину установки «Поток» и проходил через кварцевую воронку. Поток аэрозоля

визуально наблюдался между графитовыми стержнями. При этом не наблюдалось отложения конденсата на стенках входной воронки и кварцевой воронки. В ходе экспериментов все настройки оставались такими же, как и в стандартном режиме измерений, который был выбран для анализов золота и платиновых металлов в порошковых пробах.

Результаты и их обсуждение

Для проверки работы системы распылялась би дистиллированная вода. В измеренном спектре во всех диапазонах длин волн не было замечено каких либо линий. Затем были использованы стандартные растворы ионов металлов, из которых были приготовлены растворы, содержащие разное количество платиновых металлов и золота (от 1 до 50 ppm). Растворы поочередно вводились в систему ввода с помощью компрессорного распылителя и проводились измерения интенсивности линий платиновых металлов и золота. Были получены градуировочные кривые по всем платиновым металлам. На рис. 2 показаны линии платиновых металлов с концентрацией по основному металлу 10 ppm и градуировочные кривые. Пределы обнаружения (LOD) по указанным элементам составляют примерно (1 - 2) ppm. По осмю LOD составляет около (3 – 5) ppm. Наклоны градуировочных графиков составляют около (45 – 50°), СКО градуировки около 5 %.

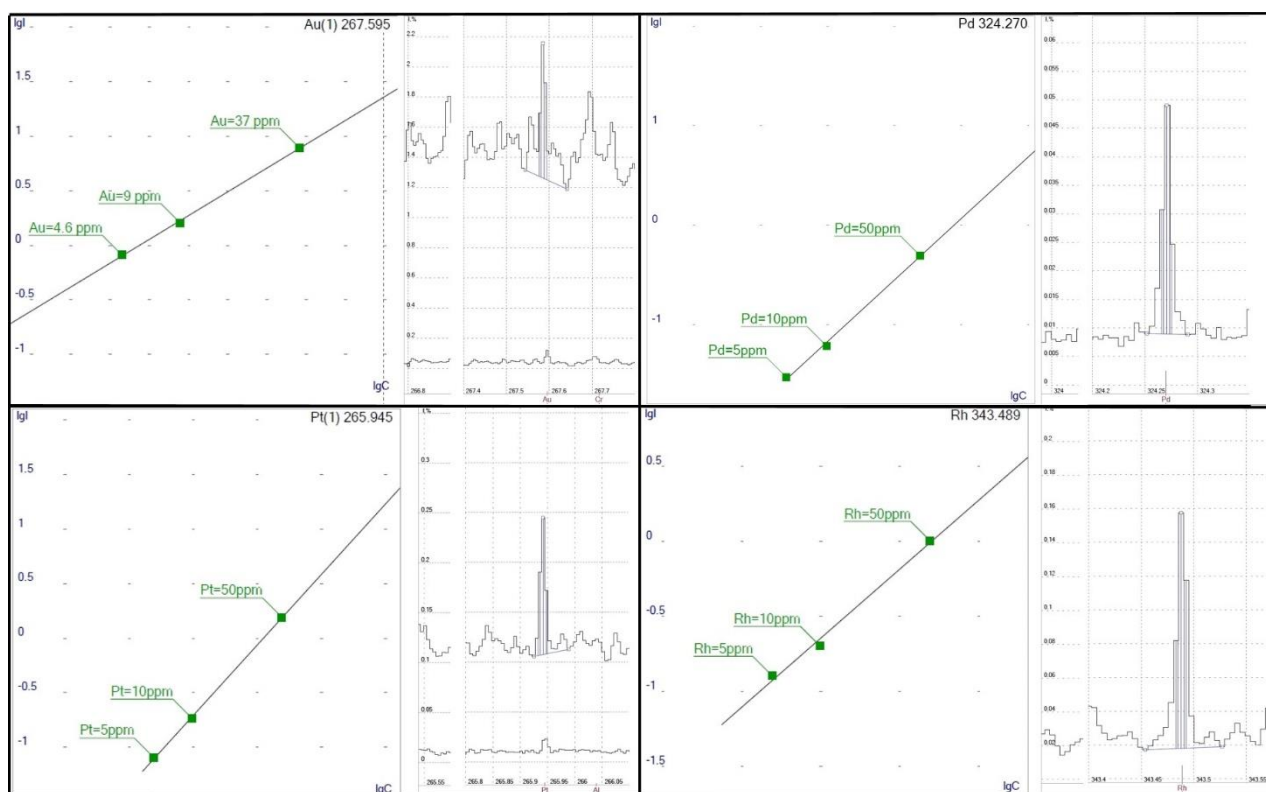


Рис. 2. Спектры линий Au, Pt, Rh, Pd и их градуировочные кривые, полученные на стандартных растворах ионов металлов

Интерес представляет анализ взвешенных в воде аэрозольных частиц в режиме сцинтилляций. С этой целью были опробованы аэрозоли, полученные путём ультразвукового разделения стандартных геологических проб (200 меш), однако такие пробы не распылялись небулайзером, если даже частицы составляли порядка 10 мкм. Однако при ультразвуковом разделении порошковых проб угля месторождения «Шоптыколь» удалось создать аэрозоль с очень мелкими частицами угля, которые распылялись и золотые частицы (порядка 10 мкм и менее) были зарегистрированы в сцинтилляциях. На рис. 3 показан спектр сцинтилляций, зарегистрированный в водном аэрозоле частиц угля (известно, что в угле месторождения «Шоптыколь» имеется золото и серебро [6]). Видно, что, интенсивность вспышек Au низкая, а частицы очень мелкие < 10 мкм и выгорают в течение 5 мс. При этом вспышки золота и

серебра не совпадают по времени. Для определения возможности регистрировать методом сцинтилляций очень мелкие частицы (на уровне наночастиц) были приготовлены растворы серебра путём электролиза в дистиллированной воде.

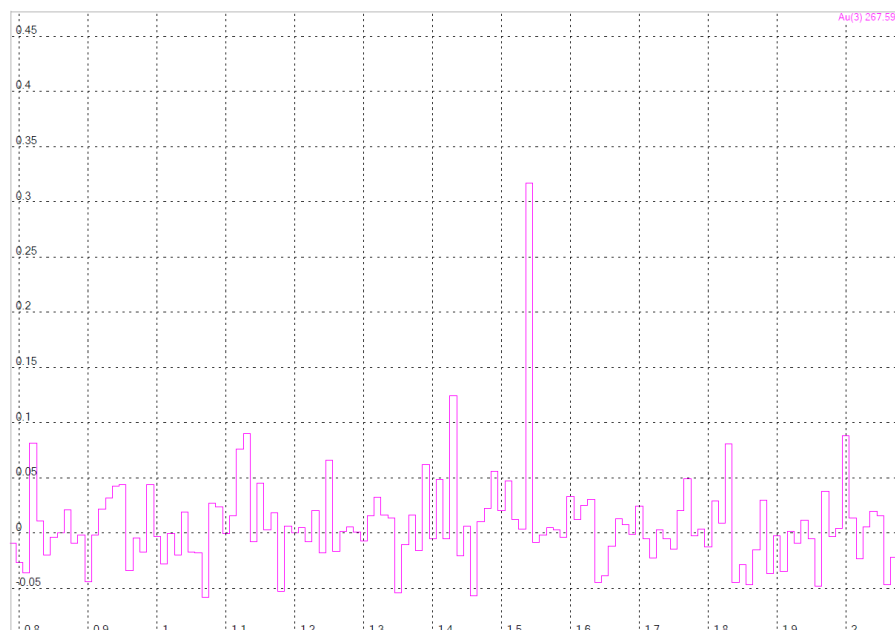


Рис. 3. Спектр сцинтилляций частиц золота в водном аэрозоле на выделенных в ультразвуковой ванне частицах угля месторождения «Шоптыколь». Видны сцинтилляции мелких частиц золота

Известно, что приготовленные таким образом растворы имеют частицы серебра размером десятки нанометров. На рис. 4 показаны фотографии частиц серебра, выделенные из раствора путём упаривания, при этом увеличение составляло 2000. Видно, что отдельные частицы имеют размер около 200 нм. Видны также агрегаты частиц, нанесённых на подложку. Растворы наночастиц Ag были также измерены в сцинтилляциях в выбранных ранее режимах. Спектры сцинтилляций показаны на рис. 5 вместе с водопроводной и би дистиллированной водой.

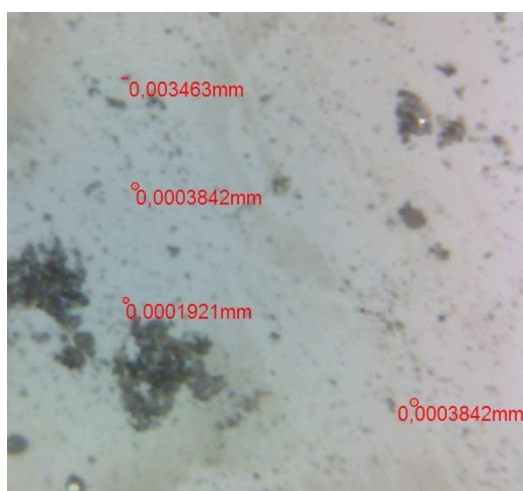


Рис. 4. Фотография наночастиц серебра при увеличении в 2000 раз. Кружками отмечены отдельные наночастицы серебра. Наименьший размер частиц составляет 192 нм. Слева видны агрегаты наночастиц, нанесённых на подложку

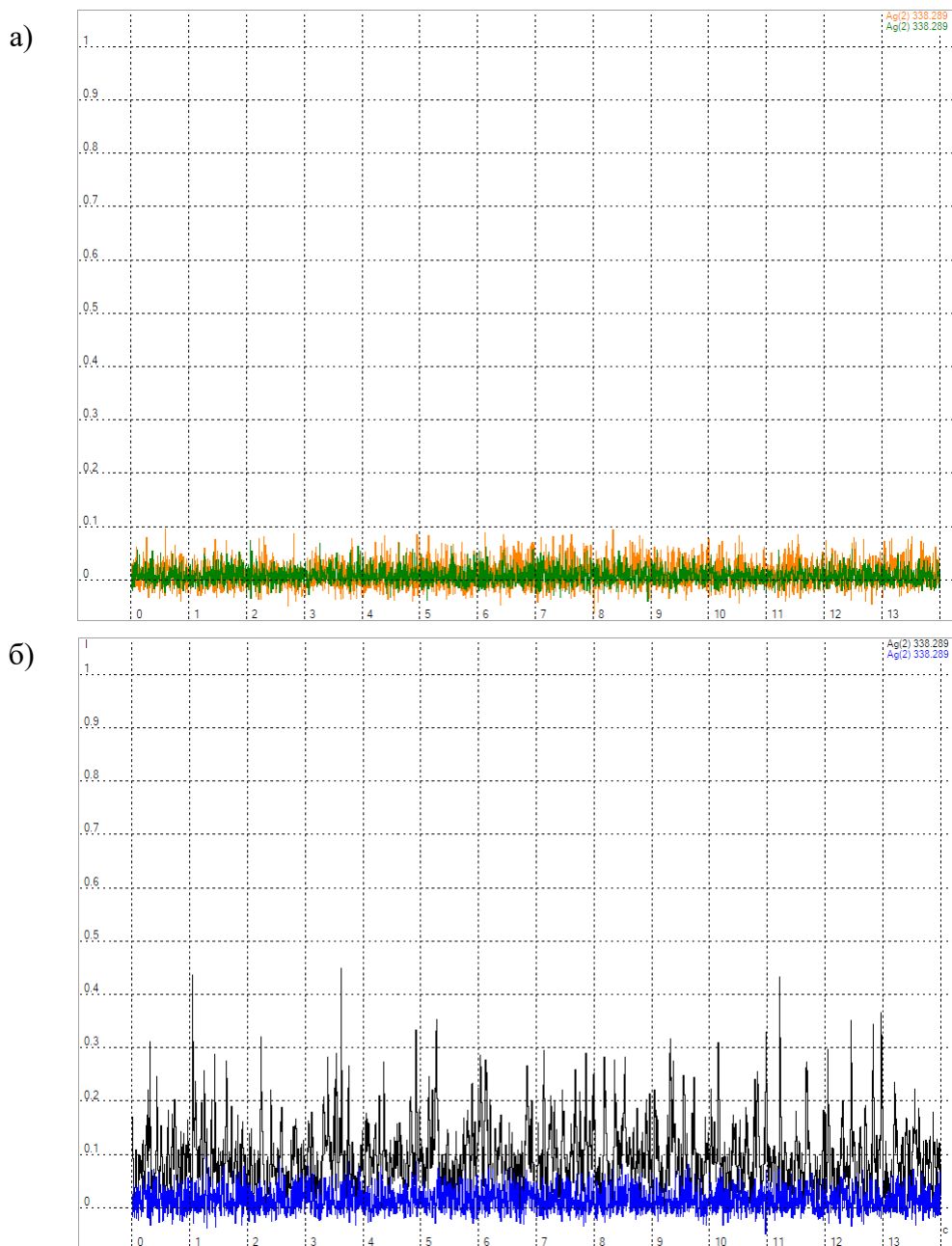


Рис. 5. а) – спектр сцинтилляций серебра в де ионизованной (зеленый) и водопроводной (желтый) воде, б)– спектр сцинтилляций серебра в деионизованной воде (синий) и в воде с наночастицами серебра (черный)

На рис. 6 показаны спектры сцинтилляций отдельных наночастиц серебра λ 338.289 нм (красный) на фоне спектра сцинтилляций серебра би дистиллированной воды (синий): а) – отдельные наночастицы Ag; б) – агрегаты наночастиц Ag. По приблизительным оценкам содержание наночастиц серебра измеренных в режиме сцинтилляций в растворах, показанных на рис. 5 и 6 составляет сотые доли ppm. На основании представленных измерений наночастиц серебра в водных растворах можно заключить, что метод позволяет определять отдельные наночастицы серебра при содержании их в растворах до 0,03 – 0,02 ppm.

Мы попытались также определить содержание молибдена в природных водах некоторых источников в окрестностях г. Алматы, в которых ранее он определялся ICP MS – методом. Оценки показали, что молибден определяется в растворах с пределами обнаружения до 0,1 ppm, что сопоставимо с результатами, полученными ранее на ICP MS.

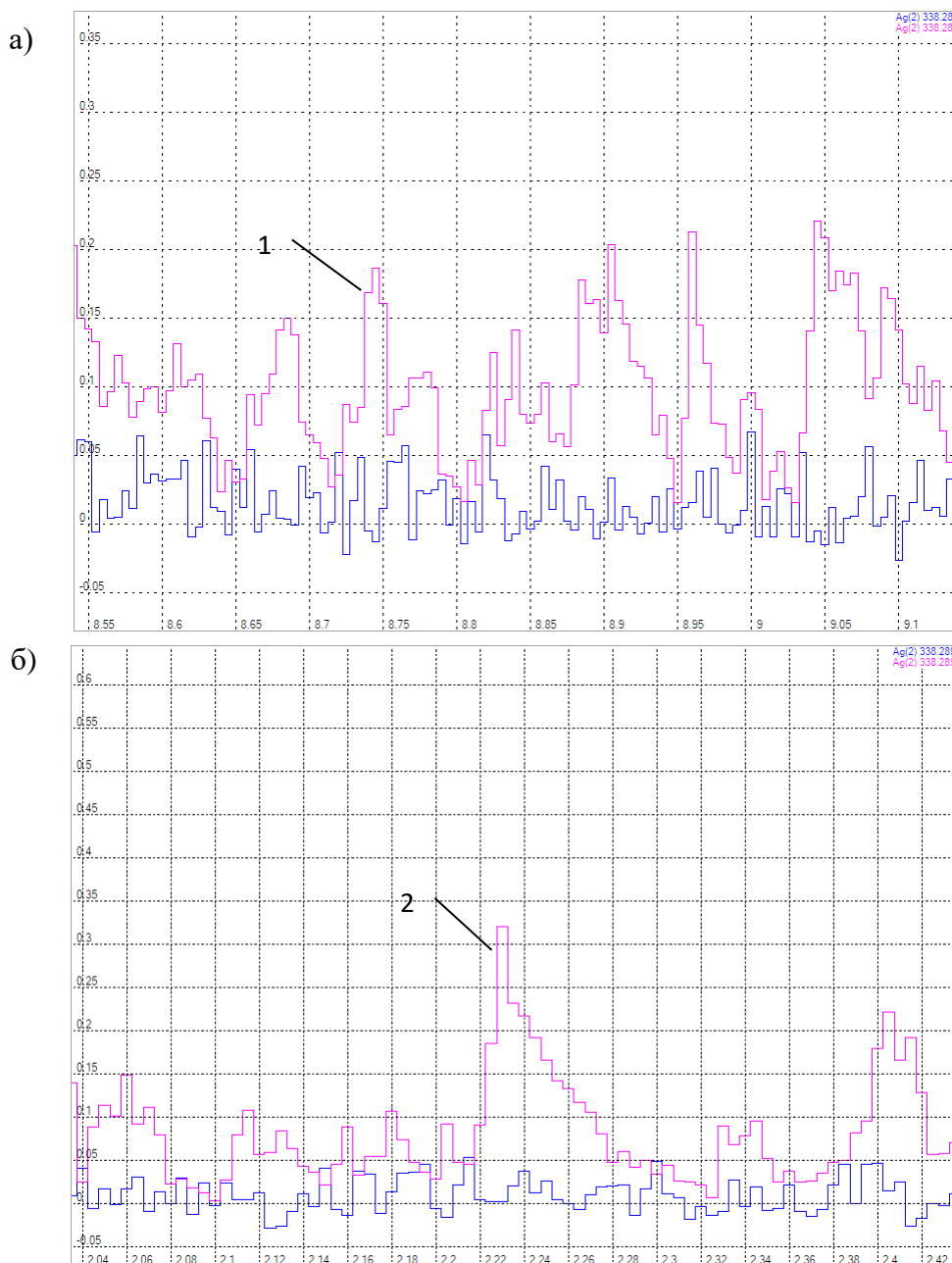


Рис. 6. а) – отдельная наночастица серебра – 1; б) – агрегат наночастиц серебра – 2

Выводы

1. Разработан способ ввода водных растворов в установку «Поток» атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» без изменения его конструкции при этом на поверхностях приемного устройства «Поток» конденсата не образуется;
2. Проведены измерения синтетических растворов, содержащих ионы металлов платиновой группы и золота;
3. По результатам измерений показана возможность анализа примесей в растворах с пределами обнаружения по драгоценным металлам (1 – 3) ppm в стандартном режиме измерений, предусмотренным для анализа порошков;
4. Проведены измерения водных аэрозолей угля месторождения «Шоптыколь» в режиме сцинтилляций. Получены спектры сцинтилляций частиц золота при содержании его 0,007 г/т (результат, приведенный в [6]);

5. Проведены измерения сцинтилляций наночастиц серебра в водной среде. Показано, что в режиме сцинтилляций регистрируются отдельные наночастицы размером до ~200 нм и более;
6. Метод требует доработки в части определения режимов измерения и параметров дугового разряда для их оптимизации;
7. Метод ввода аэрозоля через приёмную воронку установки «Поток» может быть использован и при отборе проб от металлических образцов путём электроискрового отбора (например, искровой стенд компании «ВМК-Оптоэлектроника» [7]).

Литература

1. *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 Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок 2016 г., стр.61-68.*
2. *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 Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок 2016 г., стр.68 – 72.*
3. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.* Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // *Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок 2016 г., стр. 15 – 23.*
4. *Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Лабусов В.А., Неклюдов О.А.* Сцинтилляционный атомно – эмиссионный анализ порошковых проб: особенности выбора прибора и программного обеспечения. // *Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок 2016 г., стр. 59 – 61.*
5. *Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бабин С.А.* Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд – Поток» при сцинтилляционным определении содержания золота и серебра // *Материалы XV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок 2016 г., стр. 72 – 81.*
6. *Айбеков К.Ж., Василенко Л.И., Каменский Н.Г., Каменская Э.Н., Поярель А.А., Шевелев Г.А., Турмагамбетов Т.С.* Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана // *Тезисы доклада на 25 всемирном горном Конгрессе, г. Астана, 2018 г.*
7. *Шевелев Г.А., Зубкова Е.А., Семочкин В.Е.* Применение искрового стенда компании «ВМК – Оптоэлектроника» для анализа драгоценных металлов // *Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», г. Новосибирск, Академгородок 2012 г., стр. 96 – 98.*

ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ

В. И. Отмахов, А. В. Обухова, Е. С. Рабцевич, Е. В. Петрова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: otmahov@mail.ru

Данные исследования посвящены разработке методик дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа биосубстратов, объектов животного и растительного происхождения.

Стабильность химического состава организма человека является одним из важнейших и обязательных условий его нормального функционирования. Соответственно, отклонения в содержании химических элементов, вызванные экологическими и климатогеографическими факторами, могут приводить к широкому спектру патологических состояний здоровья человека, в свою очередь заболевания могут являться причиной изменения элементного статуса человека. В современной практике диагностики макро- и микроэлементов в организме человека существуют методы их определения в цельной крови, моче, волосах, слюне, зубном дентине и костной ткани.

Волосы, как объект исследования, более предпочтительны среди других биологических субстратов. Их химический состав постоянен благодаря кератиновой наружной оболочке, препятствующей как потере внутренних компонентов, так и проникновению внешних загрязнений.

Растения, являются лучшими природными источниками макро- и микроэлементов, так как в них элементы образуют комплексные и металлоорганические соединения, что определяет их функциональную активность, способствует лучшей усвояемости организмом человека. Микроэлементы играют важную роль в биогенезе биологически активных веществ. Элементный состав необходимо рассматривать как важную составную часть лекарственных средств, получаемых из растительного сырья и широко применяющихся повсеместно. С помощью растений удаётся восстанавливать элементный баланс организма.

Так же объектом исследований в работе были подопытные **крысы**, геном которых имеет сходство с геномом человека. Лабораторные крысы использовались для тестирования при создании лекарственных препаратов ритмомоделирующего действия.

Следующим объектом исследования являлись **клещи**. В последние годы возросло внимание экологов и эпидемиологов к новому направлению исследований природно-очаговых инфекций – прогнозированию их распространения в условиях глобального потепления климата, ведущего к расширению ареала иксодовых клещей, и техногенного загрязнения окружающей среды. Установлено, что загрязнение почв токсичными металлами влияет на биологию и морфологию клещей, приводя к снижению иммунитета кровососущих и, как следствие, к повышению восприимчивости клещей к патогенным агентам. Высказывается предположение, что существует причинно-следственная связь между силой давления антропогенного пресса и ростом опасности активизации природных очагов клещевых инфекций. Выбранные объекты представляют особый интерес для аналитической химии, так как разработка методик их анализа методами спектроскопии требует индивидуального подхода к каждому из них.

Во всех случаях для создания методик была использована зола анализируемых объектов. Для оптимизации условий проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа различными физико-химическими методами исследовалась природа зольных остатков. Данные исследования были необходимы для оценки возможности устранения матричных влияний при определении микропримесей методом спектрального анализа. Скрининг элементного состава зольных остатков исследуемых объектов при разбавлении пробы 1:100 графитовым порошком, проведен методом дуговой атомно-

эмиссионной спектрометрии с многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС – многоканальный спектрометр «Гранд», Россия), ИСП-МС (Agilent 7500 сх, Agilent Technologies, США), ААС и ПФ (SOLAAR серии S, Thermoelectron, США) и представлен в табл. 1-4. Скрининг проведен на основные матричные элементы.

Табл. 1. Полуколичественная оценка содержания макроэлементов в зольном остатке волос

Определяемый элемент	Содержание элементов в зольном остатке волос, мкг/г		
	ДАЭС с МАЭС	МС ИСП	ААС, ПФ
Ca	$2,0 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	–
Mg	$2,9 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	–
P	500	–	–
Zn	$1,8 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
Na	–	–	$5,4 \cdot 10^3$
K	–	–	$7,7 \cdot 10^3$

Табл. 2. Элементный состав золы (мкг/г) отдельных особей иксодовых клещей определен методом ДАЭС с МАЭС (разбавление 1:100) и ПФ* ($n = 5, P = 0,95$)

Определяемый элемент	K*	Na*	P	Mg	Ca	Fe
Содержание	31 600±3 160	42 100±4 210	92 600±4 600	730±70	31 600±3 160	560±56

Табл. 3. Содержание макроэлементов в золе листьев бадана толстолистного ($P = 0,95, n = 10$)

Элемент	Содержание, мкг/г				
	ДАЭС с МАЭС	ИСП-МС	ААС	ПФ	СФ
K	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^5$	–	–	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^6$	–
Ca	$(4,2 \pm 0,5) \cdot 10^4$	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^4$	–	–	–
Mg	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^4$	–	–	–
P	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$	–	–	–	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^4$
Si	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$	–	–	–	–
Na	–	–	–	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^3$	–
Zn	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	–	–

Табл. 4. Содержание макроэлементов (мкг/г) в золе мозговой ткани и сердечной мышцы крыс, определенное методом ДАЭС с МАЭС (разбавление 1:100) и ПФ* ($P = 0,95, n = 5$)

Определяемый элемент	K*	Na*	P	Mg	Ca	Fe
Содержание (мозговая ткань)	160 000±16 000	66 050±6 610	19 240±850	580±120	390±80	260±50
Содержание (сердечная мышца)	150 000±15 000	35 700±3600	10 850±2200	1 060±210	290±60	200±50

Фазовый состав золы растительного лекарственного сырья на примере листьев бадана толстолистного, определённый с помощью рентгенофазового анализа (рис.1, а), указывает на присутствие в пробе калия и кальция в виде карбонатов с примесями фосфатов. Следовательно, на основании выполненных физико-химических исследований можно сделать вывод о том, что зола растений преимущественно состоит из **калия и кальция карбонатов**. С помощью рентгенофазового анализа (рис.1, б) удалось установить приблизительный количественный фазовый состав преобладающих соединений входящих в

состав зольных остатков волос, который представлен кристаллическими фазами CaSO_4 (75 %) и CaCO_3 (25 %). Для установления молекулярной составляющей тканей подопытных крыс был использован метод ИК-спектроскопии с использованием Фурье-спектрометра «Nicolet 380» фирмы «Termo ELECTRON CORPORATION», США.

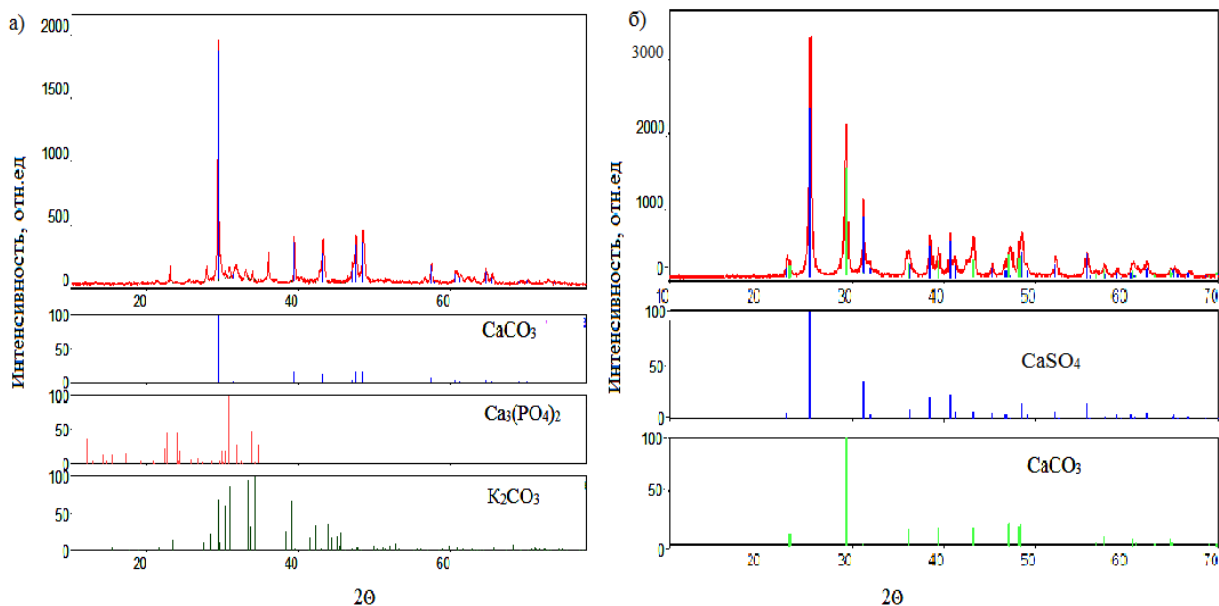


Рис. 1. Дифрактограммы: а) золы листьев бадана толстолистного, б) золы волос

На основании данных (рис. 2 а, б, в, г), можно предположить, что основа зольного остатка мозговой ткани подопытных крыс представляет собой K_3PO_4 с примесью сульфатов и карбонатов. Основа зольного остатка сердечной мышечной ткани подопытных крыс представляет собой K_2SO_4 с примесями фосфатов и нитратов. Основа зольного остатка крови подопытных крыс представляет собой NaCl и KCl с примесями фосфатов. Основа зольного остатка печени подопытных крыс представляет собой K_2SO_4 с примесями карбонатов. Основа зольного остатка почек подопытных крыс представляет собой $(\text{K}/\text{Na})_3\text{PO}_4$, с примесями $(\text{K}/\text{Na})_2\text{SO}_4$, $(\text{K}/\text{Na})_2\text{CO}_3$. В этом же виде, предположительно, находятся все остальные элементы.

Вывод

Полученные данные положены в основу создания методик анализа исследуемых объектов. Предложены оригинальные способы устранения матричных влияний позволяющие улучшить метрологические характеристики – показатели качества измерений создаваемых методик. Все методики прошли метрологическую аттестацию, а некоторые из них и метрологическую экспертизу с последующим внесением в Федеральный реестр. РФ. Методика МУ ФР.1.31.2013.13831 «Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра» внесена в область аккредитации лаборатории мониторинга окружающей среды, аккредитованного Томского регионального центра коллективного пользования (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.517686) Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет». Все созданные методики прошли практическую апробации в соответствующих учреждениях, являющихся непосредственными заказчиками данных работ.

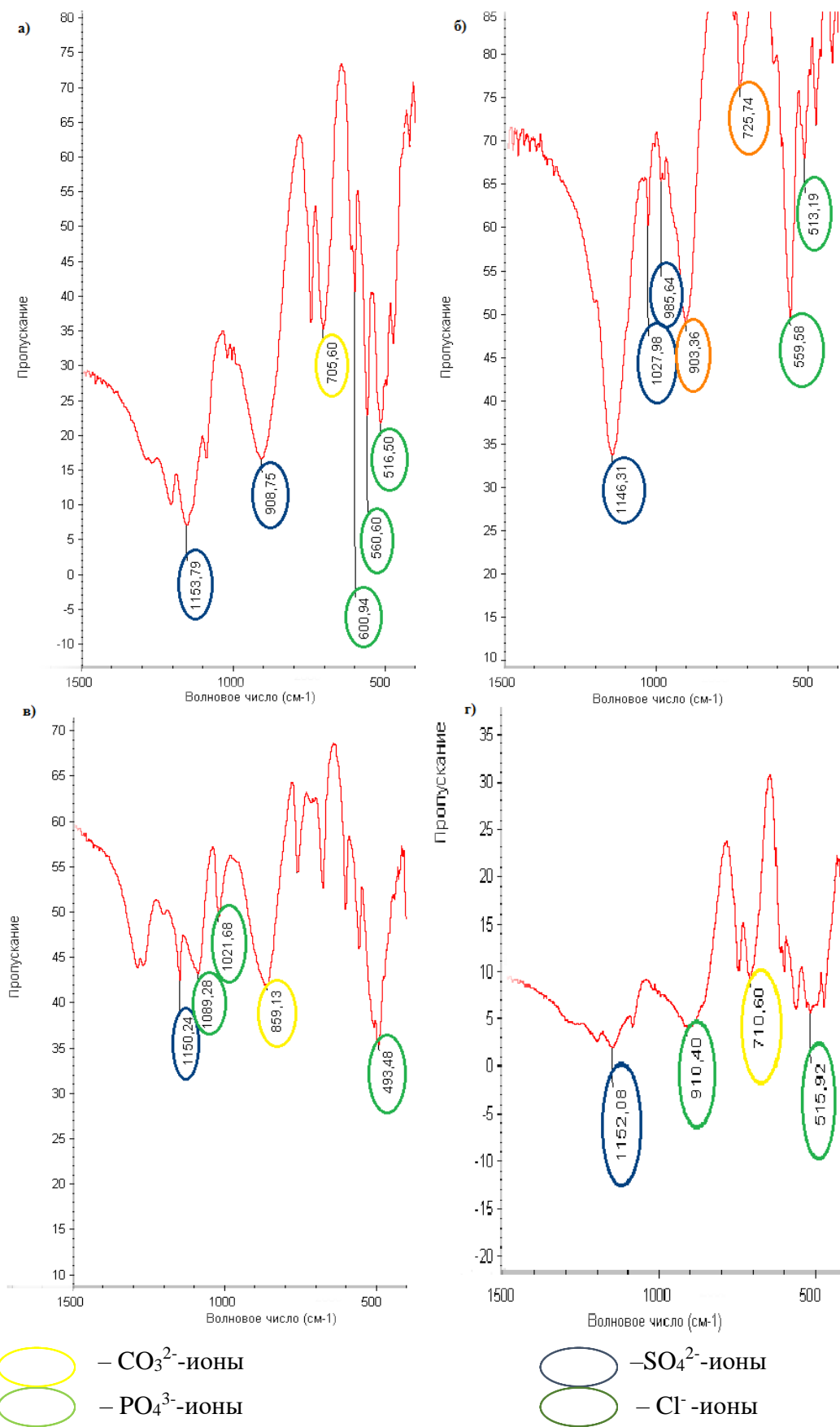


Рис. 2. Анионный состав золы органов подопытных крыс: а) мозг; б) сердце; в) печень; г) почки

Литература

1. МУ ФР.1.31.2013.13831 Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра.
2. *Отмахов В.И.* Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С.245–249.
3. *Отмахов В.И., Петрова Е.В.* Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1–II. С. 82–85.
4. *Отмахов В.И., Петрова Е.В., Шилова И.В., Батанина А.А., Кускова И.С., Рабцевич Е.С.* Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81, № 1, ч. II. – С. 145–148.
5. *Катаева Н.Г., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Кускова И.С., Шараевская Е.А., Катаев С.Г., Берестнева О.Г.* Микроэлементный состав волос при инсульте с коморбидными депрессивными и когнитивными нарушениями // Журнал неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. – 2015. – Т. 115, № 9-2 : Инсульт (спецвыпуск). – С. 55–59.
6. *Замощина Т.А., Краснов Е.А., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Решетов Я.Е., Просекина Е.Ю., Томова Т.А., Кускова И.С.* Экспериментальная оценка хронобиологической активности водного экстракта надземной части репейника волосистого // Экспериментальная и клиническая фармакология. – 2016. – Т. 79, № 5. – С. 3–6.
7. *Отмахов В.И., Кускова И.С., Петрова Е.В., Краснов Е.А., Замощина Т.А., Решетов Я.Е., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е.* Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия / В. И. Отмахов, // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2016. – № 2 (4). – С. 35–44.
8. *Шилова И.В., Суслов Н.И., Отмахов В.И., Зибарева Л.Н., Самылина И.А., Мазин Е.В., Крапивин А.В., Петрова Е.В., Бабушкина М.С., Ковалева Т.Ю., Кускова И.С.* Химико-фармакологическое изучение растительных сборов, улучшающих когнитивно-мнестические функции // Химико-фармацевтический журнал. – 2016. – Т. 50, № 10. – С. 27–32.
9. *Отмахов В.И., Кускова И.С., Петрова Е.В., Краснов Е.А., Замощина Т.А., Решетов Я.Е., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е.* Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия / В. И. Отмахов, // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2016. – № 2 (4). – С. 35–44.
10. *Otmakhov V.I., Kataeva N.G., Kuskova I.S., Petrova E.V., Shilova I.V.* Spectral Analysis of Hair to Determine the Elemental Status of Human // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670. – P. 207–212. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.207.
11. *Otmakhov V., Kuskova I., Petrova E., Rabchevich E., Kataeva N., Shilova I.* New Method of Spectral Analysis of Human Hair // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772. – P. 050002.
12. *Shilova I.V., Suslov N.I., Otmakhov V.I., Zibareva L.N., Samylina I.A., Mazin E.V., Petrova E.V., Babushkina M.S., Kovaleva T.Yu., Kuskova I.S., Krapivin A.V.* Chemical and Pharmacological Study of Herbal Preparations that Improve Cognitive-Mnestic Functions // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2016. – Vol. 50, is. 10. – P. 654–658. – DOI: 10.1007/s11094-017-1508-4 (Scopus).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В СЛЮНЕ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

С. С. Савинов, А. А. Анисимов, Н. А. Зверьков, А. В. Разживин, А. И. Дробышев

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

Аннотация

В работе приведены результаты исследования по выявлению особенностей анализа образцов слюны для определения в них микроэлементов методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии по способу сухого остатка. Регистрация спектра производилась с помощью спектрального прибора МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой МАЭС. Выявлено, что экспериментальные распределения содержаний Р и Са в пробах слюны подчиняются нормальному закону, Mg, Si, Fe, Ti, Mn, Al, Cu, Zn, Cr соответствуют логнормальному распределению, в этом случае в качестве среднего значения следует использовать среднее геометрическое. Полученные данные о содержании элементов в 60 образцах слюны находятся в удовлетворительном согласии с литературными. Исключение составляют Mg, Са, Р, для которых в приведенном исследовании получены завышенные результаты, что может быть вызвано различием в этапе пробоподготовки.

Введение

Эссенциальными называются элементы, присутствие которых в организме человека является необходимым для нормального функционирования [1]. Тем не менее, все элементы могут вызывать токсичный эффект, если их содержания превышают допустимые значения. Для описания патологических процессов, вызванных дисбалансом микроэлементов в организме человека, предложен обобщенный термин «микроэлементозы» [2]. Определение микроэлементов в организме проводится через измерение их концентраций в биологических образцах, в качестве которых традиционно используются кровь (и ее компоненты) и моча [3, 4]. Однако, интерес исследователей вызывают и другие биожидкости, в частности слюна, которая имеет ряд достоинств: неинвазивность, простота и безопасность отбора проб, низкая стоимость хранения и транспортировки, возможность отбора больших объемов пробы, частого и/или продолжительного пробоотбора [5, 6]. В ряде исследований выявлены корреляции между содержаниями элементов в слюне и прочих биопробах: Cd и Ni в волосах, Cr в моче [7], Hg в волосах [8], Mn и Cu в сыворотке крови [6].

Поскольку анализ слюны в последние годы получает широкое распространение, то правильность получаемых результатов и корректность их интерпретации являются одними из актуальных вопросов. Известно, что циркадный ритм, пол, возраст, рацион питания, физиологический статус могут изменить состав слюны [9, 10]. Кроме того, концентрации некоторых веществ в анализируемой пробе зависят от условий отбора и дальнейшей пробоподготовки [11-13]. Тем не менее, имеется ограниченный объем информации о влиянии данных факторов на результаты определения микроэлементного состава слюны [14]. Целью данной работы являлось выявление особенностей анализа образцов слюны для определения в них микроэлементов с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока.

Экспериментальная часть

Отбор образцов слюны осуществлялся с 12 до 14 часов, чтобы свести к минимуму возможное влияние циркадного ритма. Волонтеры перед отбором проб не принимали пищи в течение не менее полутора часов и воздерживались от курения в течение получаса. Слюна, образовавшаяся в течение первой минуты после ополаскивания ротовой полости деионизированной водой, сплевывалась и не использовалась для анализа. Затем посредством сплевывания набиралось около 2 мл образца слюны. Все образцы были зашифрованы и анонимизированы. Анализ выполнялся сразу же после пробоотбора.

Для определения концентраций элементов была использована разработанная нами ранее методика АЭС анализа малых объемов жидких проб с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока [15, 16]. Исследования выполнялись на установке МФС-8 (ЛОМО, Санкт-Петербург, Россия) с шириной входной щели спектрографа 50 мкм для увеличения интенсивности регистрируемых аналитических линий [17, 18]. В качестве детектора использовался многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (ВМК-Оптоэлектроника, Новосибирск, Россия), регистрирующий цифровое изображение спектра в интервале длин волн 197-343 нм [19, 20]. Электропитание дугового разряда осуществлялось от генератора ИВС-28 (АОМЗ, Азов, Россия) при силе тока 20 А в течение 20 с. В качестве аналитического сигнала использовалась интегральная по всему контуру спектральной линии и суммарная по времени полной экспозиции интенсивность с учётом фонового излучения и холостого опыта [21]. Определение концентраций производилось по градуировочным графикам, построенным по стандартным водным растворам солей элементов (MerckKGaA, Дармштадт, Германия). При анализе отобранных образцов осуществлялось определение 14 элементов, а именно, Р, Са, Mg, Si, Fe, Ti, Mn, Al, Cu, Zn, Cr, Pb, Cd, Ag. Анализ каждого образца проводился по 9 параллельным измерениям.

Проверка правильности была проведена путём сравнительного анализа одного образца напрямую по описанной схеме, а также методом АЭС с индуктивно-связанной плазмой после кислотной минерализации. Результаты для ряда элементов представлены в табл. 1. Видно, что концентрации, полученные двумя методами, находятся в удовлетворительном согласии. Таким образом, макросостав биопробы не оказывает влияния на результаты анализа. Предлагаемая методика также показала свою состоятельность в анализе образцов ногтей и волос человека после их кислотной минерализации [22-24].

Табл. 1. Концентрации ряда элементов, определенные в одном образце слюны методом дуговой АЭС и АЭС с индуктивно-связанной плазмой, мг/л

Элемент	Д-АЭС	ИСП-АЭС	Элемент	Д-АЭС	ИСП-АЭС
Р	380 ± 20	400 ± 20	Fe	0,16 ± 0,02	0,14 ± 0,01
Са	168 ± 8	161 ± 5	Mn	0,012 ± 0,001	0,011 ± 0,001
Mg	14 ± 1	13 ± 1	Cr	0,038 ± 0,004	0,041 ± 0,004
Si	0,69 ± 0,09	0,73 ± 0,09	Cu	0,026 ± 0,004	0,028 ± 0,003
Zn	0,24 ± 0,03	0,25 ± 0,03	Pb	0,012 ± 0,002	< 0,04

Результаты и их обсуждение

Перед расчётом средних значений содержаний элементов в выборке образцов, необходимо определить закон их распределения, поскольку использование в качестве среднего значения среднего арифметического возможно только для нормального распределения. Для целей статистической обработки данных (с уровнем доверительной вероятности $P = 0,95$) использовалось программное обеспечение Statistica (StatSoft), сравнение рассчитанных значений χ^2 -критерия с критическим, равным 11,1, позволяет сделать заключение о корректности предполагаемого распределения для выборки проб ($n = 60$) [25]. Из-за недостаточной чувствительности метода, ряд элементов, в частности, Cd,

Ag, и Pb, не удалось обнаружить во всех образцах. По этой причине статистическая обработка результатов для них не проводилась.

На первом этапе оценивалось соответствие нормальному закону. После построения экспериментальных распределений содержаний элементов в пробах было обнаружено, что соответствие выполняется только для P и Ca, распределения остальных 9 элементов не подчиняются нормальному закону (на рис.1 для примера приведено распределение для Fe), поскольку значения χ^2 -критерия для них были существенно выше критического. По этой причине далее проводилась проверка соответствия логнормальному распределению, т.е. нормальному распределению логарифмов концентраций элементов (поскольку форма экспериментально полученных распределений (пример на рис.1) схожа с логнормальным законом). В этом случае, как видно на рис.1, функция соответствует логнормальному распределению, значения χ^2 -критерия меньше критического. Естественно, что поскольку содержание элементов в слюне подчиняется логнормальному распределению, в качестве среднего значения следует использовать среднее геометрическое, а не обычно применяемое среднее арифметическое. Следует отметить, что несоответствие нормальному закону было также установлено для ряда элементов в различных биопробах, в том числе слюне [7, 26]. В ряде исследований выявлено, что распределения концентраций Pb в волосах и крови, Cd и Pb в слюне также подчиняются логнормальному закону [27, 28]. Кроме того, было обнаружено, что для некоторых элементов, в частности, Ti, Cu, Zn, значения χ^2 -критерия (6,0; 9,6; 6,3 соответственно) близки к критическому, равному 11,1, что может свидетельствовать о влиянии внешних (субпопуляционных) факторов на распределение элементов.

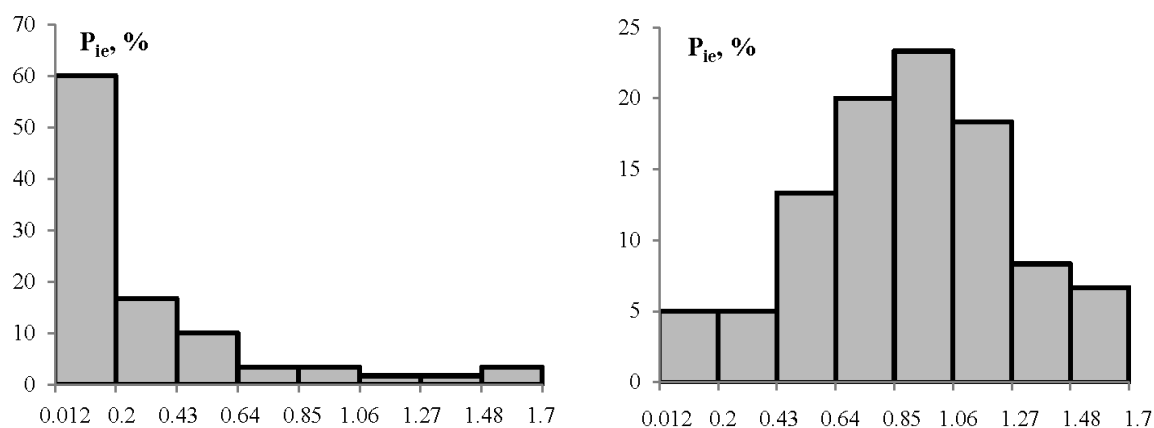


Рис. 1. Распределение концентрации (слева) и логарифма концентрации (справа) Fe в слюне для всей выборки проб (n = 60), мг/л

После выявления закона распределения были рассчитаны средние значения концентраций элементов для выборки проб (табл. 2). Для элементов, которые не были достоверно обнаружены в большинстве образцов, представлена только верхняя граница диапазона концентраций (аналогично [24]). При сравнении результатов, полученных в данной работе и других исследованиях (табл. 2), видно, что они различаются между собой по всем цитируемым публикациям, что, возможно, связано с проживанием доноров образцов в разных географических регионах, “микроэлементная” экология которых различна [22, 24]. Тем не менее, с учётом диапазонов содержаний элементов полученные нами данные находятся в удовлетворительном согласии с литературными. Исключение составляют Mg, Ca, P, для которых в приведенном исследовании получены завышенные результаты. Однако, данный факт может быть обусловлен различием в этапе пробоподготовки [14]. В частности, в данной работе анализу подвергались свежееотобранные пробы. Во многих же исследованиях отобранные образцы сначала хранятся при пониженных температурах, после чего анализируются (зачастую с предварительным центрифугированием).

Табл. 2. Средние значения концентраций элементов в слюне и их интервалы, мг/л

Данная работа	[29]	[30]	[31]	[32]	[6]	[7]	[33]
Zn	0,29	1,3	0,17	-	-	0,26	-
	0,014-1,2	-	-	-	-	-	-
Mn	0,049	0,042	-	-	0,025	0,003	0,007
	0,009-0,67	-	-	-	0,009-0,042	-	0,0001-0,07
Cu	0,01	0,05	0,07	-	0,005	0,02	-
	0,0002-0,72	-	-	-	0,000-0,012	-	-
Mg	22	6,76	-	6	-	-	-
	7,2-140	-	-	4-9	-	-	-
Fe	0,18	0,44	-	-	-	-	-
	0,012-1,7	-	-	-	-	-	-
Ca	240	47	-	8	-	-	42
	52-400	-	-	6-12	-	-	38-72
P	223	138	-	153	-	-	84
	29-470	-	-	110-200	-	-	37-142
Ti	0,086	0,758	-	-	-	-	-
	0,013-1,13	-	-	-	-	-	-
Si	2,1	5,36	-	-	-	-	-
	0,5-18,3	-	-	-	-	-	-
Cr	0,049	0,03	0,05	-	-	-	0,003
	0,008-0,12	-	-	-	-	-	0,0001-0,099
Al	0,006						
	0,0002-0,99						
Ag	<0,077	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-
Cd	<0,003	-	-	-	-	0,00043	0,00014
		-	-	-	-	-	0,00002-0,002
Pb	<0,2	-	-	-	-	0,026	0,003
		-	-	-	-	-	0,0004-0,12

«-» – данные о концентрации элемента в работе отсутствуют

С целью выявления влияния данного фактора был проведён дополнительный эксперимент, в котором ряд образцов, отобранных у различных доноров, делился на две части. Одна часть анализировалась сразу же, другая хранилась в морозильной камере в течение нескольких дней. При размораживании было замечено, что в пробах появляется рыхлый белый осадок, вероятно, состоящий из органических компонентов слюны; в этом случае анализу подвергалась надосадочная жидкость. Сравнение получаемых результатов однозначно показало, что хранение образцов слюны при отрицательных температурах приводит к уменьшению концентраций элементов в жидкой части получаемой пробы. По этой причине, при невозможности анализа образцов сразу после их отбора и, соответственно, необходимости хранения при пониженных температурах, следует проводить предварительную гомогенизацию проб.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00022 мол_а. Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ «Ресурсный Образовательный Центр по направлению химия» и ООО «ВМК-Оптоэлектроника», чье оборудование было использовано при выполнении исследования.

Литература

1. Parsons P.J., Barbosa F. // Spectrochimica Acta Part B. 2007. V. 62, № 9. P. 992.
2. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Руш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. Этиология, классификация, органопатология. / М: Медицина, 1991. 496 с.

3. *Скальный А.В., Быков А.Т., Серебрянский Е.П., Скальная М.Г.* Медико-экологическая оценка риска гипермикрэлементозов у населения мегаполиса. / Оренбург: РИК ГОУ ОГУ, 2003. 134 с.
4. *Скальный А.В.* // Микроэлементы в медицине. 2000. № 1. С. 2.
5. *Lee J.M., Garon E., Wong D.T.* // Dental Abstracts. 2011. V. 56, № 1. P. 53.
6. *Wang D., Du X., Zheng W.* // Toxicology Letters. 2008. V. 176, № 1. P. 40.
7. *Gil F., Hernandez A.F., Marquez C., Femia P., Olmedo P., Lopez-Guarnido O., Pla A.* // Science of the Total Environment. 2011. V. 409, № 6. P. 1172.
8. *Fakour H., Esmaili-Sari A., Zayeri F.* // Journal of Hazardous Materials. 2010. V. 177, № 1-3. P. 109.
9. *Kocadereli I., Atac A., Kale S., Ozer D.* // Angle Orthodontist. 2000. V. 70, № 6. P. 431.
10. *Esteban M., Castano A.* // Environment International. 2009. V. 35, № 2. P. 438.
11. *Durdiakova J., Fabryova H., Koborova I., Ostatnikova D., Celec P.* // Steroids. 2013. V. 78, № 14. P. 1325.
12. *Brorsson C., Dahlqvist P., Nilsson L., Naredi S.* // Clinical endocrinology. 2014. V. 81, № 2. P. 244.
13. *Dynesen A.W., Bardow A., Astrup A., Petersson B., Holst J.J., Nauntofte B.* // American Journal of Clinical Nutrition. 2008. V. 87, № 1. P. 12.
14. *Савинов С.С., Анисимов А.А., Дробышев А.И.* // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71, № 10. С. 1063.
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. *Дробышев А.И., Савинов С.С.* // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120, № 2. С. 349.
18. *Дробышев А.И., Савинов С.С.* // Оптический журнал. 2014. Т. 81, № 1. С. 44.
19. *Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О.* // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 110.
20. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р.* // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697.
21. *Дробышев А.И., Савинов С.С.* // Приборы и техника эксперимента. 2013. № 6. С. 56.
22. *Дробышев А.И., Рядчикова Н.А., Савинов С.С.* // Журнал аналитической химии. 2016. Т. 71, № 7. С. 745.
23. *Дробышев А.И., Рядчикова Н.А., Савинов С.С.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1 (II). С. 63.
24. *Савинов С.С., Будаляева Р.М., Дробышев А.И.* // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 2. С. 106.
25. *Родинков О.В., Бокач Н.А., Булатов А.В.* Основы физико-химических измерений и химического анализа. / СПб.: ВВМ, 2010. 132 с.
26. *Lalor G., Rattray R., Vutchkov M., Campbell B., Lewis-Bell K.* // Science of the Total Environment. 2001. V. 269, № 1-3. P. 171.
27. *Gonzalez M., Banderas J.A., Baez A., Belmont R.* // Toxicology Letters. 1997. V.93, №1. P.55.
28. *Wilhelm M., Pesch A., Rostek U., Begerow J., Schmitz N., Idel H., Ranft U.* // Science of the Total Environment. 2002. V. 297, № 1-3. P. 109.
29. *Нотова С.В., Орджоникидзе Г.З., Нигматуллина Ю.Ф.* // Вестник ОГУ. 2003. № 6. С. 146.
30. *Барановская И.А.* // Казанский медицинский журнал. 2009. Т. 90, № 1. С. 87.
31. *Aizenbud D., Peri-Front Y., Nagler R.M.* // Archives of Oral Biology. 2008. V. 53, №6. P.517.
32. *Watanabe K., Tanaka T., Shigemi T., Hayashida Y., Maki K.* // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 2009. V. 23, № 2. P. 93.
33. *Avsar A., Darka O., Bodrumlu E.H., Bek Y.* // Archives of Oral Biology. 2009. V. 54, № 5. P. 457.

МЕТОДОЛОГИЯ ВЫБОРА АЛГОРИТМОВ ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ДУГОВОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Д. Е. Бабенков, В. И. Отмахов, Е. В. Петрова, Ю. А. Повесьма, Ю. Е. Салосина

Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: denis_babenkov@list.ru

Работа посвящена выбору алгоритмов оптимизации проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа с МАЭС с целью создания методик количественного спектрального анализа различных объектов. Выбор алгоритмов проведен на примере геологических объектов с алюмосиликатной матрицей. Определение элементного состава подобного рода геологических объектов используется для получения маркеров, используемых для изучения геохронологических процессов, а также для прогнозирования и определения месторождений полезных ископаемых.

Одним из основных источников погрешности в методе ДАЭС с МАЭС являются термохимические реакции, протекающие в электроде. Данные реакции могут оказывать существенные влияния на кинетику поступления атома в зону разряда и параметры плазмы дуги. Поэтому, на **предварительном этапе** исследований проведено термодинамическое моделирование возможности протекания тех или иных термохимических гетерофазных реакций положенных в основу расчётов и построений диаграмм равновесных состояний. Термодинамическое моделирование проведено с использованием программного комплекса «Тетра». Расчёты проводились на примере геологического стандартного образца гранодиорита GSP-2, с учётом его минерального состава и разбавления 1:100, в присутствии воздуха при атмосферном давлении в диапазоне температур от 300 до 3000 К с шагом в 100 К.

На **втором этапе** исследований проводился анализ кривых «испарения-возбуждения», полученных при спектральном анализе модельной смеси, соответствующей стандарту гранодиорита. Кривые «испарения-возбуждения» были интерпретированы с учётом рассчитанных диаграмм равновесия. При исследовании кинетики поступления атомов в зону разряда рассмотрены влияния различных носителей и силы тока. Полученные результаты на данном этапе исследований позволяют сделать вывод о том, что повышение температуры плазмы за счёт увеличения силы тока или выбора носителя с меньшим потенциалом ионизации приводит к более быстрому разогреву вещества в кратере графитового электрода и уменьшению количества протекающих в нём физико-химических превращений, а также уменьшению времени пребывания атомов в зоне дугового разряда.

На **третьем этапе** исследований проведено теоретическое моделирование формирования аналитических сигналов исследуемых элементов путём преобразования фундаментальных зависимостей, связанных с параметрами плазмы и потенциалами ионизации. Данное моделирование позволило определить оптимальное значение температур и электронной концентрации для получения максимального аналитического сигнала.

С учётом предварительных теоретических расчётов на **четвертом этапе** проведены экспериментальные исследования позволяющие контролировать температуру и электронную концентрацию в плазме за счёт варьирования силы тока в источнике возбуждения и введения специальных легкоионизируемых добавок – носителей, а также учитывать относительное время пребывания атомов в зоне разряда. Оценка параметров плазмы и состояния атомов в дуговом разряде проводилась с помощью специально написанной программы «Плазма». В результате проведенных исследований проведена оценка влияния таких носителей как LiCl, NaCl, CaCl₂, BaCl₂. Установлено, что увеличение силы тока от 10 до 20 А приводит к увеличению температуры плазмы на 300 градусов. В то же время введение носителя, например бария, с концентрацией 5 масс. % приводит к уменьшению температуры плазмы на 300 градусов. В то же время, при том же росте силы тока электронная концентрация в плазме возрастает

приблизительно в 1,5 раза, а введение носителя увеличивает её от 1,5 до 2 раз в зависимости от силы тока. Таким образом, установлено что, в сумме можно достичь шестикратного прироста электронной концентрации. На основании полученных данных можно оценить один из наиболее важных показателей, определяющих аналитический сигнал – степень ионизации. Было показано, что для элементов, чей потенциал ионизации находится в диапазоне от 7,0 до 8,0 эВ, уменьшение степени ионизации с введением носителя может достигать 20 %, что соответствует приросту аналитического сигнала для атомной аналитической линии на 30 – 60 %. Для элементов, чьи потенциалы ионизации либо меньше 7,0 эВ, либо больше 8,0 эВ, уменьшение степени ионизации не значимо. Известно также, что носители оказывают влияние и на другие параметры плазмы дугового разряда, такие как плотность дуги, радиус и, что не менее важно, время удержания атома в зоне разряда. Нами было проведено исследование, которое показало, что введение носителя увеличивает относительное время пребывания атомов в зоне разряда для подавляющего большинства элементов. При этом наблюдаются следующие закономерности:

- а) чем больше атомная масса носителя, тем больше относительное время пребывания атомов в зоне разряда;
- б) чем больше атомная масса анализируемого элемента, тем больше относительное время пребывания атомов в зоне разряда;
- в) для ионов наблюдается обратная зависимость, чем больше атомная масса, тем меньше относительное время пребывания ионов в зоне разряда;
- г) для ряда элементов наблюдается уменьшение времени пребывания атомов в зоне разряда с добавлением носителя.

Чтобы оценить влияние исследуемых параметров на формирование аналитического сигнала была проведена оценка интенсивности, полученной для различных аналитических линий элементов в зависимости от используемого носителя. Был получен ряд зависимостей, в соответствии с которыми интенсивность аналитических линий с введением носителя изменялась в сторону увеличения, либо уменьшения аналитических сигналов, в некоторых случаях такого влияния не наблюдалось. Установлено, что увеличение аналитических сигналов чаще всего наблюдается с использованием в качестве носителя бария, вводимого в виде $BaCl_2$. Проведенные расчеты значений параметров плазмы (температура и электронная концентрация) при использовании бария в качестве носителя, дают близкие результаты с традиционно применяемым носителем – натрием, но за счёт пятикратно большей массы атома бария значительно увеличивается времени пребывания определяемых атомов в зоне разряда. Данное преимущество позволяет снизить на пол порядка пределы обнаружения и улучшить метрологические характеристики ряда определяемых элементов.

Последний **пятый этап** исследований заключался в метрологической оценке показателей качества измерений, проведенной с учётом теоретических и экспериментальных подходов и алгоритмов. Показатели качества измерений рассчитывались в соответствии со стандартом РМГ 61-2010. Набор статистических данных и оценка показателей качества измерений проводилась на модельных смесях образцов с алюмосиликатной матрицей. Установлено, что лучшими конкурентоспособными носителями с точки зрения метрологических характеристик являются соли натрия и бария. Систематическая составляющая погрешности определенная методом варьирования навески в обоих случаях оказалась не значима на фоне случайной составляющей. Однако наилучшие результаты по определению относительной неопределённости всё-таки наблюдались при использовании в качестве носителя солей бария, это прежде всего на наш взгляд, связано с процессами массопереноса.

Таким образом, предлагаемые алгоритмы оптимизации условий проведения спектрального анализа могут быть положены в основу создания любых методик для широкого класса объектов. Реализация данных алгоритмов позволит создавать конкурентно способные методики с максимально эффективными показателями качества измерений.

АНАЛИЗ МОТОРНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА «ЭКСПРЕСС» И ИСТОЧНИКА МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ

О. В. Пелипасов^{1,2}, А. Н. Путьмаков^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

E-mail: pelipasov@gmail.com

Аннотация

В статье показана возможность использования многоканального спектрометра «Экспресс» производства «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа металлов в моторном масле с источником микроволновой плазмы. Показано влияние добавки воздуха в промежуточный поток горелки для устранения молекулярных интерференций и образования налета углерода на инжекторе горелки.

Моторные масла широко используются в автомобильных, авиа, судовых двигателях и агрегатах и эксплуатируются в тяжелых условиях, при крайне низких и высоких температурах, в условиях переменного давления, в контакте с различными металлическими деталями. Технические свойства масла со временем могут меняться, в зависимости от условий эксплуатации, состояния механизмов и узлов, контактирующих с маслом. Элементный анализ отработанных моторных масел является эффективным инструментом диагностики текущего состояния и прогнозирования остаточного ресурса техники. Кроме того, постоянный мониторинг содержания металлов в масле, используется для планирования профилактического обслуживания машин. При своевременном выявлении изношенных деталей минимизируется время простоя техники и ущерб, вызванный отказом двигателя, снижается эксплуатационная стоимость техники.

Для экспресс анализа элементов в моторном масле применяется метод ASTM D5185-09, который предполагает разбавление пробы масла керосином или иным растворителем, градуировочные графики строят с помощью металлоорганических государственных стандартных образцов (ГСО). Методика анализа включает анализ 22 элементов с концентрациями от 0,5 до 9000 мг/кг. Список элементов, индикаторов износа, и их возможный источник происхождения приведены в табл. 1, присадки и их функциональные особенности в табл. 2 [1]. Некоторые элементы в составе присадок встречаются также среди металлов износа. Немаловажен оперативный контроль содержания этих элементов, т.к. увеличение или уменьшение содержания требует различных действий.

Табл. 1. Металлы износа, источники происхождения

Элемент	Возможный источник происхождения
Al	Блок цилиндров, поршни, компрессор, втулки масляного насоса, подшипники, масляный радиатор
B	Утечки системы охлаждения, примеси в смазке
Cu	Подшипники, сердечник масляного радиатора
Fe	Цилиндры, поршневые кольца, привод клапанов, блок цилиндров, масляный насос, подшипники, шестерни
Pb	Подшипники, примеси в топливе
Si	Блок цилиндров, пыль на уплотнениях
Sn	Подшипники, поршни, элементы масляного радиатора, шатуны

Табл. 2. Присадки и их функциональные особенности

Присадки	Полезное качество
B	Ингибитор коррозии, противоизносное, антиоксидантное
Ba	Ингибитор коррозии, моющее, ингибитор ржавчины
Mg/Ca	Моющая присадка / диспергент
Mn	Улучшение сгорания, дымоподавитель
P	Противоизносное, ингибитор коррозии, антиоксидант
S	Мультифункциональный компонент
Si	Пеногаситель
Zn	Противоизносное, ингибитор коррозии, антиоксидантное

Метод ASTM D5185-09 предполагает использование спектрометра с аргоновой индуктивно-связанной плазмой для определения содержания металлов в масле. В данной статье представлены результаты определения содержания металлов в моторном масле, с использованием нового, простого в эксплуатации и эффективного в анализе атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновым (СВЧ) возбуждением плазмы.

Источник возбуждения спектров МП-АЭС [2] генерирует плазму на азоте с помощью микроволнового возбуждения, используя специальную горелку со сменным инжектором диаметром 1,4 мм и систему ввода пробы, состоящую из распылительной камеры ML180021, специально разработанного для анализа масел пневматического распылителя A21-07-US6 и перистальтического насоса Gilson Minipulse 2. Поджиг плазмы осуществлялся высоковольтной искрой, введённой в промежуточный поток газа горелки. Холодный хвост плазмы удалялся с оптического пути воздушным ножом. В качестве спектрометра использовалась стандартная конфигурация многоканального спектрометра «Экспресс» с дифракционной решёткой с 1800 шт/мм [3]. Спектр регистрировали с помощью 2 анализаторов МАЭС, состоящих из 10 кристаллов БЛПП-369-М1 каждый [4]. Спектрометр позволяет регистрировать одновременно весь спектральный диапазон в области 190 – 360 нм и 390 – 540 нм. В измерениях использовался аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой. Обработка спектров излучения осуществлялась в программе «Атом».

Для анализа органических растворов устанавливают параметры измерений в соответствии с табл. 3.

Табл. 3. Параметры измерений

Наименование параметра	Значение
Количество реплик	3
Время промывки, с	25 – 40
Время измерения спектра, с	15
Мощность плазмы, Вт	1000
Скорость вращения перистальтического насоса во время промывки, об/мин	60
Скорость вращения перистальтического насоса во время измерений, об/мин	5
Время успокоения плазмы при переходе от измерений одной пробы к другой, с	10
Расход распылительного потока газа, л/мин	0,5
Расход вспомогательного потока л/мин	Воздух: 0,2 – 1
Расход охлаждающего потока, л/мин	12

В промежуточный поток горелки вводят воздух для устранения осаждения углерода на инжекторе горелки и уменьшения молекулярный полос в спектре, образованной молекулами CN и C₂. На рис. 1 показаны спектры этилового спирта без добавления в промежуточный поток горелки воздуха – а) и с добавлением 0,5 л/мин воздуха – б). В зависимости от расхода промежуточного потока газа возможно значительно снизить интенсивности молекулярных полос.

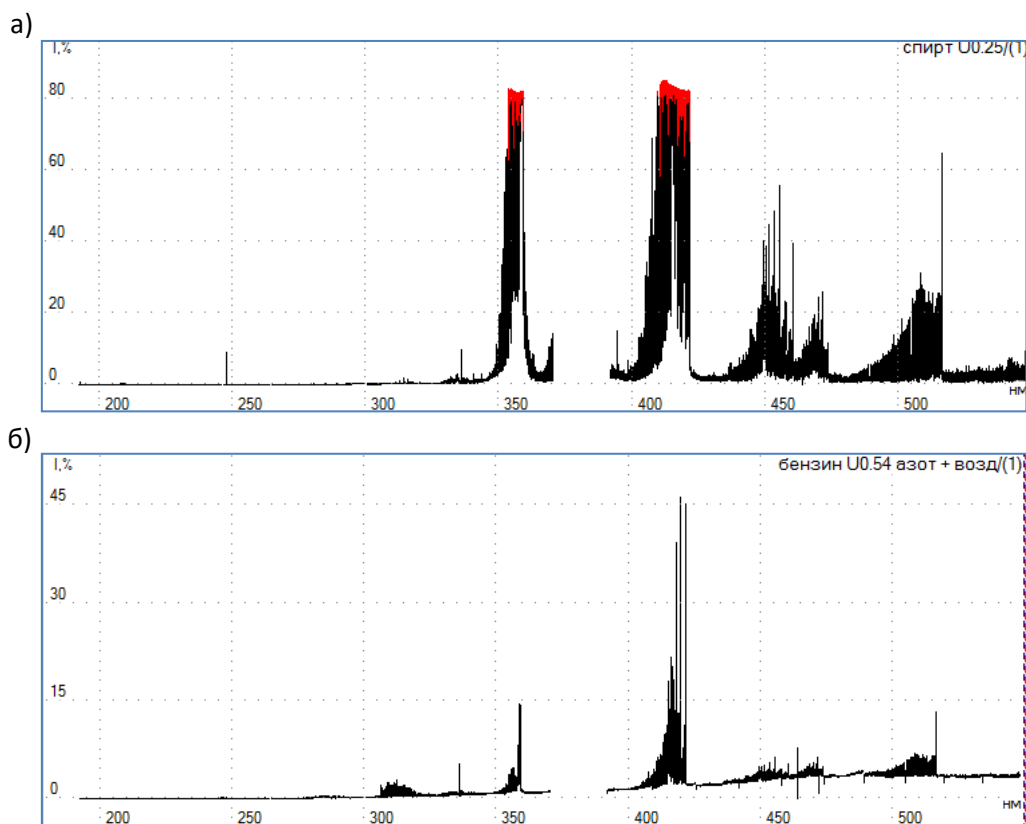


Рис.1. Устранение влияния молекулярных полос CN и C₂, на определение и поиск аналитических линий спектров металлов в моторном масле

Для выполнения измерений были подготовлены керосин ос.ч., базовое масло и многоэлементные стандарты масла, предоставленные аналитической лабораторией Западно - Сибирской железной дороги – филиала ОАО «РЖД» (г. Новосибирск), который используют для анализа металлов в отработанном масле в электрической дуге. Стандарты готовят путём добавления мелкодисперсных истертых порошков солей металлов Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Sn, Si с концентрациями от 5 до 600 мг/кг. Базовое масло используется для приготовления холостого калибровочного раствора и для устранения различий по вязкости между образцами. Перед использованием образцов сравнения (ОС) необходимо в течение 4 часов перемешивать ёмкости с маслом.

Для подготовки холостого раствора необходимо взвесить 5 грамм базового масла и разбавить керосином в 10 раз. ОС для градуировки спектрометра готовятся аналогично. В качестве контрольного образца использовался ОС из другого комплекта образцов сравнения.

Длины волн выбирались в соответствии с рекомендациями ASTM D5185-09 для некоторых элементов, либо сильные линии характерные для микроволновой плазмы, свободные от спектральных наложений. Следует отметить, что энергия возбуждения в микроволновой плазме меньше, чем в ИСП, вследствие чего, аналитические линии полностью не совпадают с линиями ИСП. Однако, это не является ограничением использования метода, так как он позволяет использовать другие спектральные линии элементов, удовлетворяющих характеристикам погрешностей, допускающих методикой ASTM D5185-09.

Калибровочные графики построены по стандартным растворам с содержанием от 5 до 600 мг/кг представлены на рис. 2. Контрольные растворы измерены в этой же сессии измерений. Измеренное содержание по каждому элементу сравнивалось с ожидаемым значением. Результаты приведены в табл. 5.

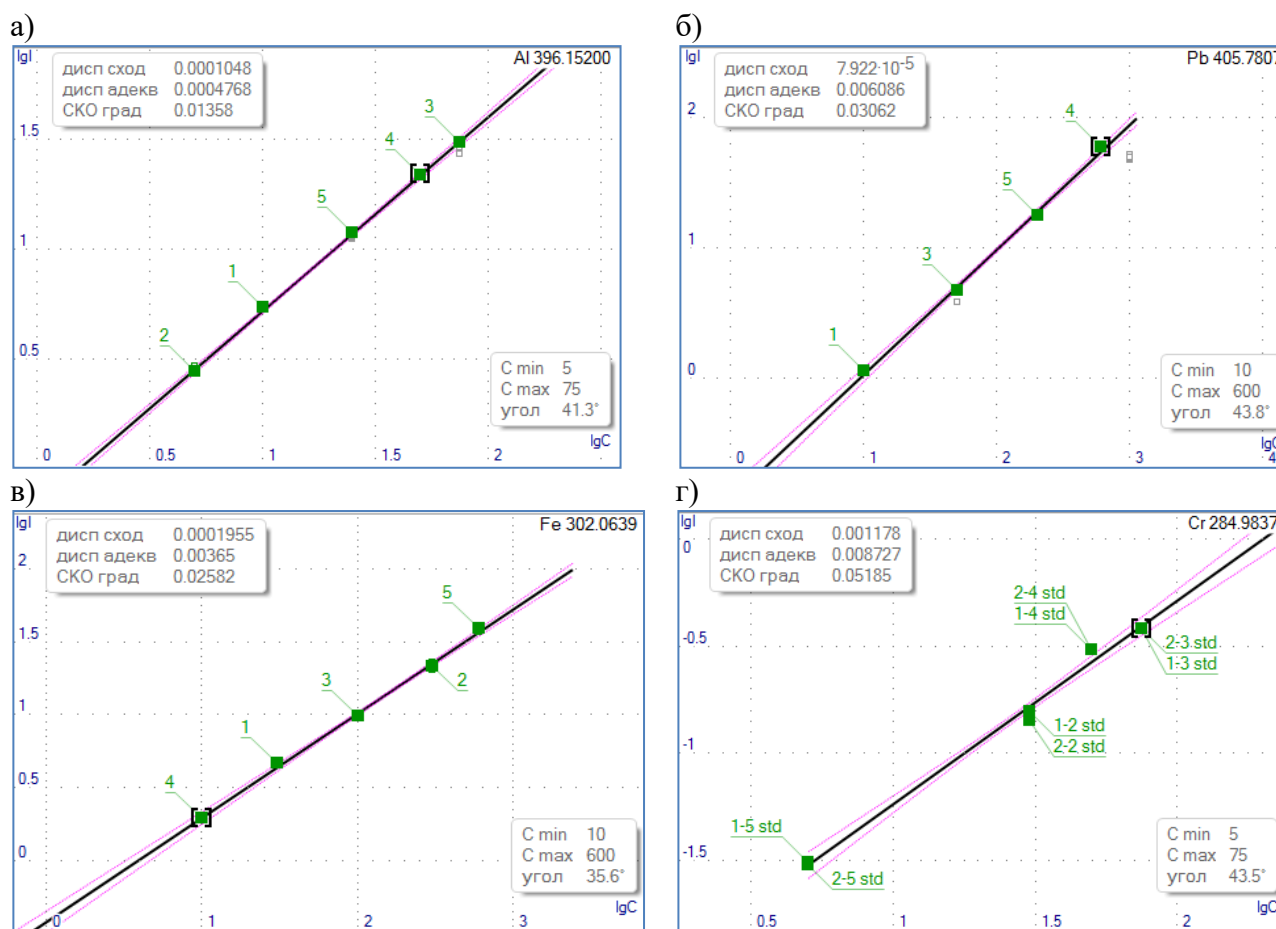


Рис. 2. Примеры градуировочных графиков:
а) – Al, б) – Pb, в) – Fe и г) – Cr с контрольными образцами

Табл. 5. Результаты анализа контрольных образцов

Элемент/ Длина волны, нм	C, мг/кг по ASTM D5185-09	C, мг/кг в контрольном образце	Найдено, мг/кг	СКО трёх реплик, %
Al /396,15	6 – 40	30	30,9	0,9
Cr /284,98	1 – 40	5	4,8	0,6
Cu /324,75	2 – 160	50	49	0,6
Fe /302,06	2 – 140	10	9,8	0,1
Pb /283,31	10 – 160	10	10,3	0,3
Sn /286,33	10 – 40	30	28,6	0,5

По всем элементам результаты анализа характеризуются низким значением среднеквадратического отклонения (СКО), что определяет правильность результатов анализа. Достоверность анализа, судя по значениям правильности, высокая, и в пределах статистически значимых отклонений, приближается к 100 % (отклонения от ожидаемого значения концентрации менее 5 %).

На основании правильности результатов анализа и стабильности аналитического сигнала спектрометр «Экспресс» с источником возбуждения микроволновой плазмы может

решать задачу анализа металлов износа в моторных маслах, в соответствии с методикой ASTM D5185-09. Добавление в промежуточный поток горелки воздуха снижает спектральные интерференции молекулярных полос и предотвращает осаждение углерода на инжекторе горелки. Стабильность результатов значительно улучшена с использованием специального распылителя для органических растворов, который дополнительно справляется с проблемой блокировки распылителя твердыми частицами из растворов отработанного масла.

Литература

1. *Nadkarni R. A.* Guide to Astm Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants // ASTM Manual Series, 2000. – 389 с
2. *Путьмаков А.Н., Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Боровиков В.М., Чернов К.Н.* Разработка источника микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 81, № 1(II). – С. 117-121.
3. *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.
4. *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.

СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ИСП И ДПТ-АЭС С РАЗЛИЧНЫМИ СИСТЕМАМИ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТОГО ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ

Т. Я. Гусельникова¹, А. Р. Цыганкова^{1,2}, А. В. Шаверина³, А. И. Сапрыкин^{1,2}

1 – ФГБУН Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН

2 – ФГБОУ ВПО Новосибирский государственный университет

3 – ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

E-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

Высокоочищенный диоксид германия используется в качестве сырья для производства функциональных материалов, например, при выращивании кристаллов ортогерманата висмута, которые используются в качестве детекторов для γ -излучения.

Разработка комбинированных методик количественного химического анализа (КХА), сочетающих предварительное концентрирование примесей с возможностями инструментальных методов анализа, позволяет существенно улучшить метрологические характеристики, использовать представительные навески проб и достичь пределов обнаружения (ПО) аналитов на уровне 10^{-6} – 10^{-10} % мас, устранить мешающие влияния матричных компонентов.

Технические условия 48-4-545-90 регламентируют определение в GeO_2 11 примесей методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с дугой постоянного тока (ДПТ-АЭС) с ПО 10^{-7} – 10^{-6} % мас [1].

Цель настоящей работы – сравнение аналитических возможностей комбинированных методик с различными источниками возбуждения – индуктивно связанная плазма ИСП, дуга постоянного тока ДПТ; и системами регистрации эмиссионных спектров – полупроводниковый детектор CID86 и 8-кристальную фотодиодную линейку плоской сборки (МАЭС).

Для концентрирования примесей в работе использовали усовершенствованный подход, который заключается в парофазной отгонке основы пробы в виде летучего тетрахлорида при микроволновом нагреве. Навески GeO_2 (250 мг) помещали в углубления вкладыша [2], в качестве реагента использовали соляную кислоту марки ос.ч 20-4, объём 20 мл. Концентрирование в микроволновой печи проводили в течение 75 мин. Содержание Ge в концентрате определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и микроволновой плазмой по образцам сравнения на водной основе. Содержание Ge в концентрате не превышает 1 % от исходного содержания.

Концентраты после отгонки переносили во фторпластовые чашки и упаривали под ИК-лампой в боксе с принудительной вентиляцией на графитовом порошке (ГП) ос.ч 8-4, содержащем 4 % мас. NaCl. Полученные графитовые концентраты помещали в электроды и проводили регистрацию спектров на спектральной установке с ДПТ в качестве источника возбуждения. В установку входят модернизированный спектрограф PGS-2 с решёткой 900 штр/мм, оснащенный 8-кристальной фотодиодной линейкой МАЭС и генератор «Шаровая молния». Регистрацию спектров проводили при силе тока дуги 13 А в спектральном диапазоне 205-344 нм. Образцы для построения градуировочных графиков готовились на основе ГП, содержащем 4 % мас. NaCl и примеси в диапазоне $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ % мас. Примеси вводили из многоэлементных стандартных растворов МЭС 1-5 (Скат, г. Новосибирск). Обработку спектров проводили в программе «Атом».

При регистрации спектров на спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 (Thermo Scientific) с индуктивно связанной аргоновой плазмой (ИСП) в качестве источника возбуждения и полупроводниковым детектором CID86 концентраты упаривали под ИК-лампой до сухих солей. Растворяли предварительно очищенной HNO_3 и доводили объём

раствора до 2 мл. Ввод проб осуществлялся через пневматический распылитель и распылительную камеру циклонного типа, сигнал регистрировали при аксиальном обзоре плазмы в диапазоне 167-760 нм и предварительно выбранных условиях регистрации [2]. Образцы для построения градуировочных графиков готовились на основе 0,5 М HNO₃ путём последовательного разбавления из многоэлементных стандартных растворов МЭС 1-4. В растворы вводили внутренний стандарт Sc в концентрации 0,5 мкг/мл.

Оценку ПО комбинированных методик ДПТ- и ИСП-АЭС проводили по 3s-критерию. Правильность методик КХА подтверждали экспериментом «введено-найдено».

ПО для ИСП-АЭС методики на уровне $n \cdot 10^{-8}$ % мас у Ba, Be, Cd, Co*, Li, Mg*, Pd, Sr, Y; $n \cdot 10^{-7}$ % мас – Ag, Al*, As, Cr*, Ga*, Hf, In, La, Mn*, Nb, Ni*, Pt, Re, Se, Sn, Te, Tl, V*, W, Zn, Zr; $n \cdot 10^{-6}$ % мас – B, Ca, Cu*, Fe*, K, Mo, Na, P, Pb, Rb, Sb, Ta, Ti. Содержание примесей определяли по одной аналитической линии для каждого элемента (44 линии).

ПО аналитов для ДПТ-АЭС методики были оценены по ГП, так как парофазная отгонка позволяет отделять основу Ge более чем на 99 % и его влияние незначительно. ПО на уровне $n \cdot 10^{-7}$ % мас у Ag, Be, Bi, Cu*, Ga*, In, Mn*; $n \cdot 10^{-6}$ % мас – Al*, Au, Cd, Co*, Cr*, Fe*, Gd, Li, Lu, Mg*, Mo, Ni*, Pb, Sn, Ti, Tm, V*, Y, Yb, Zn, Zr; $n \cdot 10^{-5}$ % мас – Ca, Ce, Dy, Er, Eu, Hf, Ho, K, La, Nb, Sb, Sc и у Ta ПО на уровне $n \cdot 10^{-4}$ % мас. Содержание элементов-примесей определяли по 85 аналитическим линиям.

Следует отметить, что регистрация эмиссионных спектров на МАЭС имеет важное преимущество – возможность регистрации спектра во всём указанном диапазоне. Опыт работы с высокочистыми веществами показал, что не исключена ситуация, в которой только один или два аналита находятся на сравнительно высоком уровне концентраций – $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-3}$ % мас, тогда как содержание остальных элементов-примесей близко к ПО. Использование МАЭС даёт возможность оценить концентрацию элементов по аналитическим линиям средней интенсивности без проведения повторного концентрирования и позволяет проводить анализ образцов без предварительного выбора аналитических линий определяемых элементов, что сокращает количество экспериментов и не требует индивидуального подхода к каждому образцу.

Литература

1. *ТУ 48-4-545-90* Приложение 4. Германия двуокись. – М.: Гиредмет. - 1990.
2. *Шаверина А.В.* Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов: дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2016. – 144 с.

* – технологически важные примеси [1].

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

В.В. Степановских

ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»)

Аннотация

В статье представлена информация о стандартных образцах (СО) чугуна и стали для спектрального анализа, разработанных ЗАО «ИСО» за последние годы. Приведены значения аттестованных характеристик СО.

По данным международной ассоциации «World Steel Association» (WSA) мировой металлургической отрасли в 2017 г. выплавлено 1,691 млрд. тонн стали, что на 5,3 % больше, чем в 2016 г. Около половины (49,2 %) выплавлено в Китае. Россия занимает 5-е место. Доля России составляет 4,2 % (71,3 млн. тонн) мирового производства стали.

Для обеспечения контроля качества исходного сырья, промежуточных продуктов, готовой продукции и отходов металлургического производства ЗАО «ИСО» стали на стадии производства и потребления.

Институт производит более 500 типов стандартных образцов:

- в дисперсном виде (порошок, стружка) для методов «мокрой» химии и определения газообразующих примесей (С, S, N) методами сжигания или восстановительного плавления;
- в виде компактных образцов (стержни, цилиндры) для определения кислорода и азота методами восстановительного плавления;
- в виде монолитных образцов для спектральных методов анализа.

Каталог 2018 года включает более 500 СО (www.icrm-ekb.ru).

Последние годы для ЗАО «ИСО» были успешными в части разработки и производства СО. В 2015-2018 гг. произведено 67 СО, в том числе 34 СО для химического анализа и 33 СО для спектрального анализа (табл. 1).

СО для химического анализа:

- 18 СО углеродистой, низколегированной и легированной стали;
- 2 СО чугуна;
- 5 СО рудных материалов;
- 6 СО ферросплавов (силикомарганца, ферромарганца углеродистого, феррохрома, феррохрома азотированного, хрома металлического, силикокальция);
- 2 СО шлаков металлургических.

ЗАО «ИСО», аккредитовано в соответствии с требованиями Международного стандарта Руководство ИСО 34:2009 (ISO Guide 34)¹, область аккредитации включает все вышеперечисленные материалы.

В 2015 году ЗАО «ИСО» аккредитовано в области обеспечения единства измерений для выполнения работ и (или) оказания услуг по испытанию стандартных образцов в целях утверждения типа.

В данном докладе представлена информация о стандартных образцах чугуна и стали для спектрального анализа произведенных ЗАО «ИСО» за последние три года.

¹ Орган по аккредитации – ААЦ «Аналитика» (участник Многостороннего соглашения о взаимном признании эквивалентности результатов аккредитации ILAC).

Табл. 1. Перечень стандартных образцов чугуна и стали для спектрального анализа, произведённых в 2015 -2018 гг.

Индекс СО	Номер ГСО	Марка	Типы стали
ИСО УГ0л-ИСО УГ9л	11018-2018	Сталь типов У12А, 60С2, 05кп, 38Х2МЮА, 20Х1М1Ф1БР, 45ХН2МФА, 10ХСНД, 27ХН2МФЛ, 7ХГ2ВМФ, ХВГ	Высокоуглеродистая инструментальная, пружинная, низкоуглеродистая, конструкционная, теплоустойчивая, легированная инструментальная
Комплект СО ИСО ЛГ70-ИСО ЛГ75	10756-2016	Сталь легированная типов 12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х23Н18, 36Х18Н25С2, 08Х15Н24В4ТР	Коррозионностойкие, жаропрочные
Комплект СО ИСО ЛГ76-ИСО ЛГ82	10744-2016	Сталь легированная типов 45Х14Н14В2М, 09Х16Н4Б, 31Х19Н9МВБТ, 20Х25Н20С2, 10Х11Н23Т3МР и сплавов на железоникелевой основе типов 12ХН35ВТ, 06ХН28МДТ	Жаропрочные, жаростойкие на железной и железоникелевой основах
ИСО УГ125	10811-2016	Сталь легированная типа 09Г2С	Сталь повышенной прочности для труб
Комплект СО ИСО УГ126-ИСО УГ129	На утверждении	Стали типов 90ХАФ, 90АФ, 76АФ, 76ХАФ	Рельсовые стали с аттестацией микропримесей алюминия, висмута и свинца
Комплект СО ИСО ЧГ46-ИСО ЧГ48	10850-2016	Чугун легированный типов ЧХ1, ЧНМШ, ЧХ2, ЧНХМДШ	Жаростойкий и коррозионностойкий чугун
Комплект СО ИСО ЧГ50-ИСО ЧГ55	11017-2017	Чугун типов АЧС-2, ПФ3, П1, ПВК3, ПФ2, ЧХ1	Чугун антифрикционный, передельный фосфористый и качественный, низколегированный хромистый
СО ИСО ЧГ56	На утверждении	Чугун передельный типа ПФ3	Чугун фосфористый с аттестацией сурьмы и мышьяка
СО ИСО ЧГ57	На утверждении	Чугун передельный типа ПФ2	Чугун высокофосфористый с аттестацией фосфора и мышьяка

Метрологические характеристики аттестованные в указанных стандартных образцах рассмотрены ниже (табл. 2-11). В первую очередь следует отметить комплект ИСО УГ0л – ИСО УГ9л – это один из самых востребованных комплектов СО, выпускаемых институтом.

Табл. 2. ИСО УГ0л-ИСО УГ9л. Сталь типов У12А, 60С2, 05кп, 38Х2МЮА, 20Х1М1Ф1БР, 45ХН2МФА, 10ХСНД, 27ХН2МФЛ, 7ХГ2ВМФ, ХВГ (цилиндры Ø 40-50 мм, h 25-32 мм)

Индекс СО	Массовая доля элементов, %							
	С	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	W
ИСО УГ0л	1,16	0,233	0,196	0,163	0,114	0,0078	0,0054	0,0032
ИСО УГ1л	0,61	1,74	0,667	0,108	0,080	0,011	0,0098	-
ИСО УГ2л	0,020	0,075	0,024	0,021	0,0045	0,0031	0,0029	-
ИСО УГ3л	0,30	0,406	0,91	1,54	0,132	0,0032	0,056	0,176
ИСО УГ4л	0,21	0,285	0,59	1,21	0,173	0,0069	0,024	0,0092
ИСО УГ5л	0,445	0,29	0,64	0,912	1,40	0,0037	0,010	0,049
ИСО УГ6л	0,091	0,96	0,691	0,759	0,640	0,022	0,028	-
ИСО УГ7л	0,164	0,39	0,293	1,31	2,09	0,0062	0,0045	0,385

Индекс СО	Массовая доля элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	W
ИСО УГ8л	0,728	0,31	1,97	1,74	0,291	0,0019	0,036	0,70
ИСО УГ9л	0,94	0,312	0,895	0,985	0,354	0,0085	0,027	1,27

Индекс СО	Массовая доля элементов, %								
	Mo	Ti	V	Co	Nb	Cu	Al	Sn	N
ИСО УГ0л	0,011	0,0041	0,0035	0,0109	-	0,134	0,009	0,0051	0,0055
ИСО УГ1л	0,0067	0,0047	-	0,0195	-	0,155	0,032	0,0035	0,0100
ИСО УГ2л	-	-	-	-	-	0,0120	0,034	-	-
ИСО УГ3л	0,220	0,153	0,064	0,072	-	0,187	0,89	-	0,022
ИСО УГ4л	0,87	0,034	0,78	0,0108	0,071	0,074	0,032	-	0,020
ИСО УГ5л	0,269	-	0,148	0,0195	-	0,146	-	0,0047	0,0119
ИСО УГ6л	0,0082	-	0,0075	0,0392	-	0,449	0,0107	-	0,0083
ИСО УГ7л	0,298	0,20	0,208	0,291	-	0,468	0,276	-	0,014
ИСО УГ8л	0,622	-	0,181	-	-	0,160	-	0,0058	0,0138
ИСО УГ9л	0,094	0,010	0,048	-	-	0,163	-	0,0064	0,0119

Табл. 3. Комплект ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75. СО сталей легированных типов 12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х23Н18, 36Х18Н25С2, 08Х15Н24В4ТР (цилиндры Ø 40-50 мм, h 25-32 мм)

Индекс СО	Массовая доля элементов, %						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo
ИСО ЛГ70	0,042	0,382	0,834	17,10	9,17	0,0053	0,096
ИСО ЛГ71	0,064	0,602	1,33	17,63	10,40	0,048	0,161
ИСО ЛГ72	0,072	0,334	1,32	16,36	12,4	0,077	2,07
ИСО ЛГ73	0,098	0,570	1,26	22,60	17,74	0,018	0,061
ИСО ЛГ74	0,373	2,49	0,962	18,30	23,66	0,052	0,104
ИСО ЛГ75	0,027	0,298	0,728	14,80	24,5	4,14	0,052

Индекс СО	Массовая доля элементов, %						
	Ti	Cu	Al	Co	S	P	N
ИСО ЛГ70	0,305	0,062	0,029	0,209	0,0020	0,042	0,0134
ИСО ЛГ71	0,473	0,204	0,072	0,188	0,0072	0,032	-
ИСО ЛГ72	0,57	0,306	0,089	0,090	0,0050	-	0,0073
ИСО ЛГ73	0,0022	0,140	-	0,247	0,0073	0,019	0,0319
ИСО ЛГ74	0,030	0,093	0,035	0,031	0,0049	0,024	0,030
ИСО ЛГ75	1,76	0,029	0,113	0,019	0,0026	0,0046	0,0044

Табл. 4. Комплект ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82. Жаропрочные, жаростойкие стали и сплавы железоникелевой основе. СО сталей легированных типов 45Х14Н14В2М, 09Х16Н4Б, 31Х19Н9МВБТ, 20Х25Н20С2, 10Х11Н23Т3МР и сплавов на железоникелевой основе типов 12ХН35ВТ, 06ХН28МДТ (цилиндры Ø 40-50 мм, h 25-32 мм)

Индекс СО	Массовая доля элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti
ИСО ЛГ76	0,445	0,455	0,342	13,77	13,39	2,38	0,263	0,020
ИСО ЛГ77	0,101	0,44	0,34	15,67	4,32	0,006	0,020	-
ИСО ЛГ78	0,074	0,58	1,60	14,71	35,4	3,16	0,061	1,31
ИСО ЛГ79	0,313	0,703	1,28	19,23	8,72	1,16	1,18	-
ИСО ЛГ80	0,097	2,15	0,709	24,7	19,38	0,029	0,086	0,015

Индекс СО	Массовая доля элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti
ИСО ЛГ81	0,104	0,231	0,29	11,51	22,5	0,012	1,22	2,93
ИСО ЛГ82	0,056	0,69	0,308	23,2	27,3	0,116	2,95	0,85

Индекс СО	Массовая доля элементов, %						
	V	Cu	Al	Nb	S	P	N
ИСО ЛГ76	0,041	0,098	0,034	–	0,0076	0,021	0,031
ИСО ЛГ77	0,022	0,116	–	0,109	0,0021	0,0149	0,054
ИСО ЛГ78	0,020	0,053	0,15	0,004	0,0017	0,017	0,0062
ИСО ЛГ79	0,049	0,065	0,059	0,47	0,0036	0,017	–
ИСО ЛГ80	0,032	0,166	0,025	–	0,0029	0,025	0,064
ИСО ЛГ81	0,040	0,088	0,409	0,004	0,0014	0,0121	–
ИСО ЛГ82	0,050	2,89	0,076	0,037	0,0027	0,023	0,0076

Табл. 5. ИСО 125. Сталь повышенной прочности для труб типа 09Г2С (прямая призма с основанием в виде квадрата со стороной 35 мм, h 28-32 мм)

Индекс СО	Массовая доля элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Cu	S	P	N
ИСО 09Г2С	0,086	0,554	1,47	0,102	0,23	0,035	0,147	0,0021	0,0044	0,0112

Табл. 6. Комплект ИСО УГ126 – ИСО УГ129. Сталь рельсовая с аттестацией микропримесей висмута, свинца и алюминия типов 90ХАФ, 90АФ, 76АФ, 76ХАФ (цилиндры Ø 40-50 мм, h 25-32 мм)

Индекс С О	Массовая доля элементов, %							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Ti
ИСО УГ126	0,85 6	0,34 8	0,78	0,59 1	0,02 9	0,0077	0,0128	–
ИСО УГ127	0,96 2	0,42 7	0,93	0,18 8	0,15 1	0,029	0,020	0,009 4
ИСО УГ128	0,81 6	0,32 4	0,405	0,03 8	0,03 2	0,0139	0,014	–
ИСО УГ129	0,72 8	–	–	–	–	0,013	–	–

Индекс СО	Массовая доля элементов, %						
	V	Cu	Al	Bi	Pb	N	
ИСО УГ126	0,075	0,030	0,0015	0,0055	0,009	0,0123	
ИСО УГ127	0,141	0,145	0,0051	0,011	0,0049	0,0155	
ИСО УГ128	0,0046	0,0235	0,0078	–	–	0,0088	
ИСО УГ129	–	–	0,0014	–	–	–	

Табл. 7. Комплект ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48. Чугун легированный. СО типов ЧХ1, ЧНМШ, ЧХ2, ЧНХМДШ (усеченная четырехгранная пирамида h 20-25 мм, сторона верхнего основания 28-34 мм, нижнего основания 35-39 мм)

Индекс СО	Массовая доля элементов, %								
	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
ИСО ЧГ46	1,87	0,067	3,24	0,0106	0,108	0,0109	0,025	0,666	0,63
ИСО ЧГ47	2,43	0,949	2,73	0,099	0,083	0,0104	0,029	1,89	0,0019
ИСО ЧГ48	3,44	0,100	0,923	0,0070	0,0039	0,90	1,15	0,032	0,591

Индекс СО	Массовая доля элементов, %								
	V	Ti	Al	Co	Mg	Sn	Sb	As	

Индекс СО	Массовая доля элементов, %							
	V	Ti	Al	Co	Mg	Sn	Sb	As
ИСО ЧГ46	0,109	-	-	-	-	-	0,140	-
ИСО ЧГ47	0,129	0,041	0,0056	0,0042	-	0,093	0,040	0,014
ИСО ЧГ48	0,0016	0,0022	0,049	0,044	0,072	0,0018	0,0017	0,0021

Данный комплект разработан дополнительно к комплекту ЧГ24 – ЧГ28 и позволяет расширить диапазоны градуировки спектральных приборов по ряду элементов (Табл. 8).

Табл. 8. Аттестованные значения содержания элементов в комплектах СО ЧГ24 – ЧГ28 и ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48

Массовая доля элементов, %										
C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V	Mo	Ti	Cu
1,87	0,923	0,067	0,0035	0,0070	0,031	0,022	0,0016	0,0019	0,0022	0,0104
2,43	1,46	0,100	0,0039	0,0090	0,032	0,025	0,0020	0,0024	0,0026	0,0109
(2,9)	1,82	0,126	0,0041	0,0106	0,050	0,029	0,0067	0,031	0,0041	0,014
3,05	2,22	0,245	0,0048	0,025	0,127	0,166	0,040	0,075	0,017	0,100
3,29	2,50	0,414	0,015	0,044	0,162	0,38	0,086	0,147	0,041	0,348
3,44	2,73	0,68	0,029	0,099	0,25	0,87	0,109	0,253	0,056	0,79
3,53	2,98	0,949	0,083	0,123	0,666	1,15	0,129	0,591	0,060	0,90
3,74	3,24	1,21	0,108	0,260	1,89	1,52	0,16	0,63		1,29

Примечание: жирным шрифтом и рамкой выделены содержания элементов, аттестованные в СО ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48.

Табл. 9. Комплект ИСО ЧГ50-ИСО ЧГ55. Чугун антифрикционный, передельный фосфористый и качественный, низколегированный хромистый
СО чугуна типов АЧС-2, ПФ3, П1, ПВК3, ПФ2, ЧХ1 (цилиндры с двумя рабочими поверхностями Ø37-40 мм, h 17-20 мм)

Индекс СО	Массовая доля элементов, %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	W	Mo	Ti
ИСО ЧГ50	3,54	1,47	0,351	0,085	0,146	0,084	0,0087	0,009	0,0077	-
ИСО ЧГ51	4,26	0,329	0,743	0,193	0,093	0,035	0,377	0,024	0,038	0,113
ИСО ЧГ52	3,90	0,802	1,25	0,0150	0,0079	0,0134	0,052	-	0,0020	0,0101
ИСО ЧГ53	4,59	0,154	2,00	0,031	0,047	-	0,027	-	0,0021	0,0136
ИСО ЧГ54	3,80	0,601	0,157	0,250	0,221	0,039	0,79	-	-	0,082
ИСО ЧГ55	3,21	2,28	0,528	0,735	0,052	0,004	0,089	-	0,0133	0,28

Индекс СО	Массовая доля элементов, %									
	V	Co	Cu	Al	As	Sn	Sb	Zn	Pb	
ИСО ЧГ50	0,024	0,0172	0,175	0,028	0,010	0,071	0,0067	0,031	0,0117	
ИСО ЧГ51	0,293	0,052	0,072	0,028	0,027	0,039	0,030	0,018	0,028	
ИСО ЧГ52	0,0049	0,0015	0,0065	0,113	-	0,0041	-	-	0,0135	
ИСО ЧГ53	0,137	0,029	0,0080	0,0056	-	0,0015	-	-	-	
ИСО ЧГ54	0,054	0,0074	0,350	0,060	0,047	0,0176	0,0098	0,011	0,0110	
ИСО ЧГ55	0,073	0,025	0,025	0,024	0,0047	0,0093	-	-	-	

Для расширения диапазонов концентраций по фосфору, мышьяку и сурьме, в дополнение к комплекту СО ИСО ЧГ50 – ЧГ55 выпущены два образца с аттестацией только указанных элементов: ИСО ЧГ56 и ИСО ЧГ57.

Табл. 10. ИСО ЧГ56. Чугун пердеельный
СО чугуна пердеельного на типа ПФЗ

Элемент	As	Sb
Содержание, %	0,18	0,014

Табл. 11. ИСО ЧГ57. Чугун пердеельный
СО чугуна пердеельного типа ПФ2

Элемент	As	P
Содержание, %	0,095	1,17

При производстве СО комплекта ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 и образцов ИСО ЧГ56 и ИСО ЧГ57 применена новая форма их изготовления в виде цилиндра с двумя рабочими поверхностями Ø37-40 мм, h 17-20 мм (Рис. 1)



Рис. 1 Форма выпуска СО ИСО ЧГ56 – ИСО ЧГ57

Ежегодно наши СО приобретают 500 - 600 предприятий России, стран ближнего (Казахстан, Украина, Беларусь) и дальнего зарубежья (Китай, Германия, Япония, Грузия). Объемы экспортных поставок СО увеличились за последние годы, однако, они составляют не более 5 % в общем объеме выручки.

В марте 2018 г. Институту стандартных образцов исполнилось 55 лет. План разработки и производства СО на 2019 г. уже сверстан и утвержден.

РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАБОРА ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ТИТАНА

Д. А. Сергиенко

ООО «Виктори-Стандарт»

ООО «Виктори-Стандарт» совместно с корпорацией «ВСМПО-АВИСМА» в 2016 году приступили к разработке и изготовлению набора Государственных стандартных образцов (ГСО) состава титана. Необходимость проведения данной работы обусловлена отсутствием ГСО состава титана на российском рынке.

В настоящее время существует только 1 комплект, предназначенный для анализа титана – ГСО 6493-92÷6498-92, производства Государственного научно-исследовательского института титана (г. Запорожье, Украина), однако данный комплект выпущен в виде стержней диаметром 18 мм, что затрудняет его применение в современных приборах для атомно-эмиссионного анализа. Кроме того, ужесточились требования потребителей по чистоте титана, поэтому стояла задача впервые разработать набор стандартных образцов с увеличенным количеством определяемых примесей, существенно сниженными минимальными содержаниями аттестованных значений и их относительными погрешностями.

Для решения этой задачи был проведен анализ всех имевшихся на рынке образцов титана, полученных методом йодидного рафинирования. Наиболее чистыми по всем аттестованным примесям оказались образцы титана старых партий, производства Донецкого химико-металлургического завода.

Следующий этап работы – исследование технологии плавки и литья материала стандартных образцов: определение параметров оснастки, выбор материала изложницы (графитовая или стальная). По итогам анализа установлено, что литье в стальную изложницу предпочтительнее, т.к. даёт существенно более низкие СКО по таким элементам как медь, бор, цирконий и, кроме того, обеспечивает существенно лучшую обрабатываемость слитка. Результаты анализа СКО представлены в табл. 1.

Табл. 1. СКО материала для стандартных образцов проба № 1 и проба № 2, %

Характеристика	Номер пробы	Fe	Si	Ni	Mn	Al	Cr	Sn	V	Cu	Mo	Zr	B
Массовая доля	1*	0,082	0,0042	0,017	0,062	0,22	0,018	0,0033	0,0032	0,036	0,0010	0,0059	0,0013
СКО		0,0019	0,00017	0,00037	0,0010	0,002	0,00050	0,00018	0,00013	0,00059	0,00007	0,00096	0,00010
Массовая доля	2**	0,080	0,0038	0,015	0,060	0,24	0,019	0,0026	0,0029	0,0044	0,0009	0,0059	0,00068
СКО		0,0020	0,00022	0,00040	0,00082	0,002	0,00043	0,00018	0,00012	0,00012	0,00006	0,00076	0,00003

* Номер пробы 1. Литьё в графитовые изложницы через графитовую воронку на 3 питателя. Диаметр отверстий 13 мм.

** Номер пробы 2. Литьё в стальную изложницу через графитовую воронку с диаметром отверстия 13 мм.

Для обеспечения высокой однородности распределения примесей и легирующих элементов в изготавливаемых СО, а также для облегчения их растворения в расплаве были использованы лигатуры на основе титана. Был проведён анализ диаграмм состояния, составлена сводная таблица по технологии введения примесей и лигатур (табл. 2)

Изготовлены двойные лигатуры на основе титана следующего состава: TiSn – 4,8 %; TiCu – 3,2 %; TiSi – 4,1 %; TiNi – 5,12 %.

Табл. 2. Сводная таблица по технологии введения примесей и составу лигатур

Элемент	Требуемое содержание, %	Состав лигатуры	Примечание
Fe	0,0030-0,025	Fe	Ограниченный твердый раствор с α -фазой и эвтектоидное превращение. Замедленный эвтектоидный распад.
Si	0,0010-0,008	TiSi-3	Ограниченный твердый раствор с α -фазой и эвтектоидное превращение. Ускоренный эвтектоидный распад.
Ni	0,0030-0,015	TiNi-5	Ограниченный твердый раствор с α -фазой и эвтектоидное превращение. Ускоренный эвтектоидный распад.
Mn	0,0020-0,010	Mn	Ограниченный твердый раствор с α -фазой и эвтектоидное превращение. Замедленный эвтектоидный распад.
Al	0,0010-0,010	Al	Ограниченный твердый раствор с α - и β -фазами титана и перитектоидное превращением
Cr	0,0020-0,012	Cr	Ограниченный твердый раствор с α -фазой и эвтектоидное превращение. Замедленный эвтектоидный распад.
Sn	0,0010-0,0090	TiSn-5	Ограниченный твердый раствор с α - и β -фазами титана и перитектоидное превращением
V	0,0020-0,12	V	Непрерывный твердый раствор с β -фазой и ограниченный раствор с α -фазой.
Cu	0,0010-0,010	TiCu-3	Ограниченный твердый раствор с α -фазой и эвтектоидное превращение. Ускоренный эвтектоидный распад.
Mo	0,0005-0,0050	Mo	Непрерывный твердый раствор с β -фазой и ограниченный раствор с α -фазой.
Zr	0,0040-0,012	Zr	Непрерывный твердый раствор с α - и β -фазами титана.
B	0,0004-0,0010	B	Неограниченная растворимость в жидком состоянии

Следующим этапом стал этап изготовления материала 5-и стандартных образцов. Материал образцов плавился по приведенной ниже технологии:

- в индукционно-вакуумную печь загружали титан йодидного рафинирования, а также примеси тугоплавких металлов – ванадия, молибдена, хрома и циркония, оставшиеся примеси и лигатуры складывались на край тигля и их введение в расплав обеспечивалось за счёт наклона тигля;

- температура литья титана – 1750 °С;

- тигель из графита изостатического прессования для уменьшения содержания углерода в материале;

- литьё через графитовую воронку в 3 стальные изложницы диаметром 55 мм и высотой 500 мм.

Исследование неоднородности материала СО проводилось атомно-эмиссионным методом анализа на спектрометре Spectrolab-M11. Пробоподготовка СО для измерения неоднородности осуществлялась с использованием следующего оборудования: пила BOMAR

с пилой ООО «Ви- Менс» Duroset; токарный станок PROMA SPC-900PA с твердосплавными пластинами ARNO TCGT 110204-FN-ALU-AK10.

Определение метрологических характеристик СО проведено способом межлабораторного эксперимента (МЛЭ), в котором участвовали 7 организаций:

- ФГУП УНИИМ, г. Екатеринбург;
- ООО «Виктори-стандарт», г. Екатеринбург;
- ООО «Институт ГИПРОНИКЕЛЬ, г. Санкт- Петербург;
- ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», г. Верхняя Салда;
- АВИСМА, филиал ПАО «Корпорация «ВСМПО-АВИСМА», г. Березники;
- ООО «АНК-сервис», г. Новоуральск;
- НИЦ «Гирометаллургия», г. Санкт- Петербург.

При измерении массовых долей элементов в СО состава титана (набор VST1) были использованы следующие методы анализа:

- Атомно-эмиссионный с дуговым возбуждением спектра;
- Атомно-эмиссионный с искровым возбуждением спектра;
- Масс-спектральный с индуктивно-связанной плазмой;
- Атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой.

На стадии МЛЭ при разработке ГСО был использован спектрометр PGS-2 с регистрацией на многоканальном анализаторе атомно-эмиссионных спектров (МАЭС). Анализ проводился по ГОСТ 23902-79, условия съёмки:

- дуга переменного тока;
- сила тока 17 А;
- время съёмки 45 с;
- время обжига 5 с.

Результаты МЛЭ обработаны согласно ГОСТ 8.532-2002 и построены графики, представленные на рис. 1, 2, 3, 4 и 5.

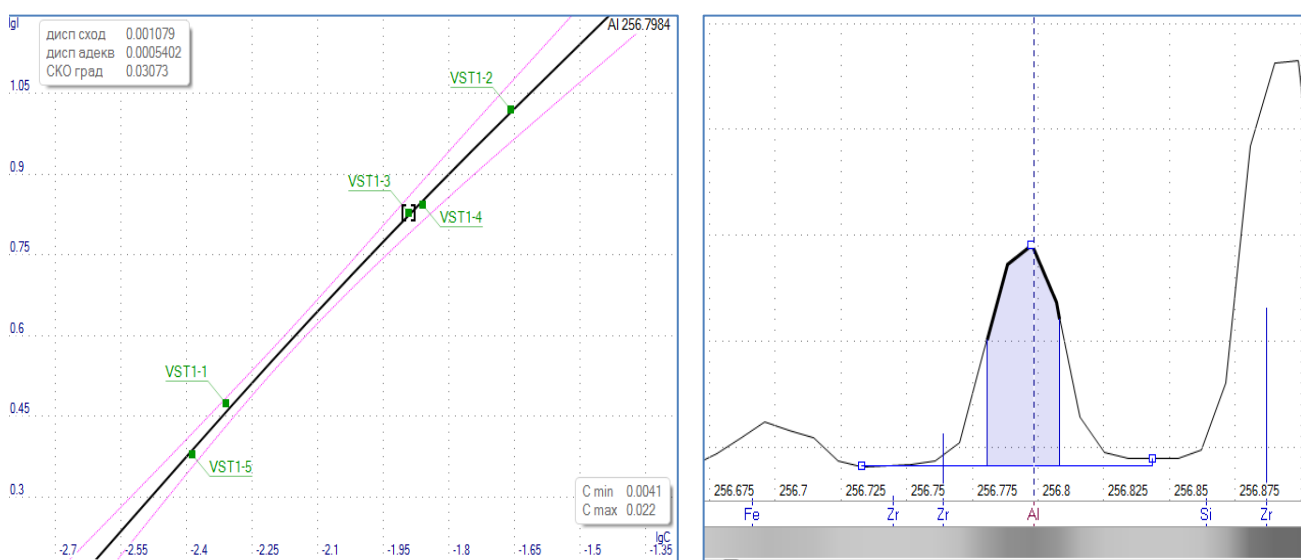


Рис. 1. Градуировочный график и вид линии Al 256.798 нм в программе Атом 3.3

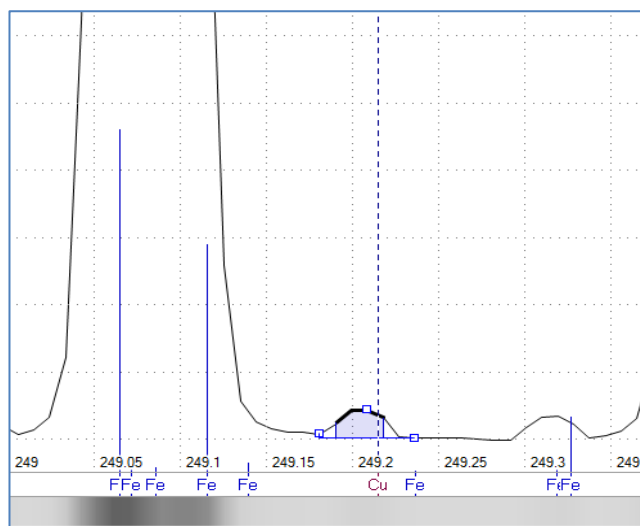
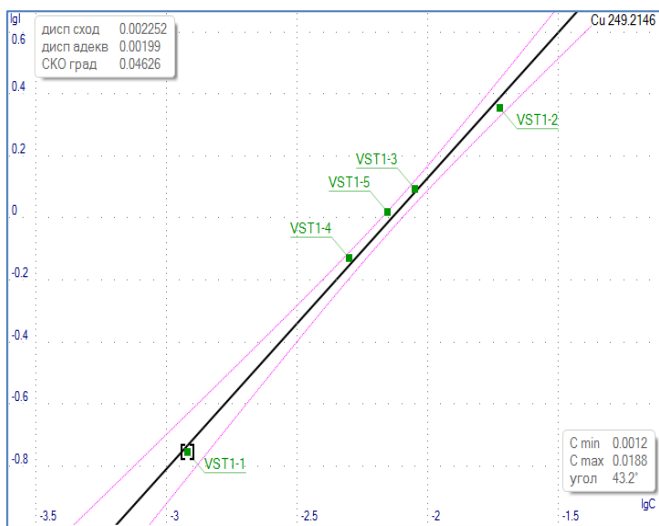


Рис. 2. Градуировочный график и вид линии Cu 249,215 нм в программе «Атом 3.3»

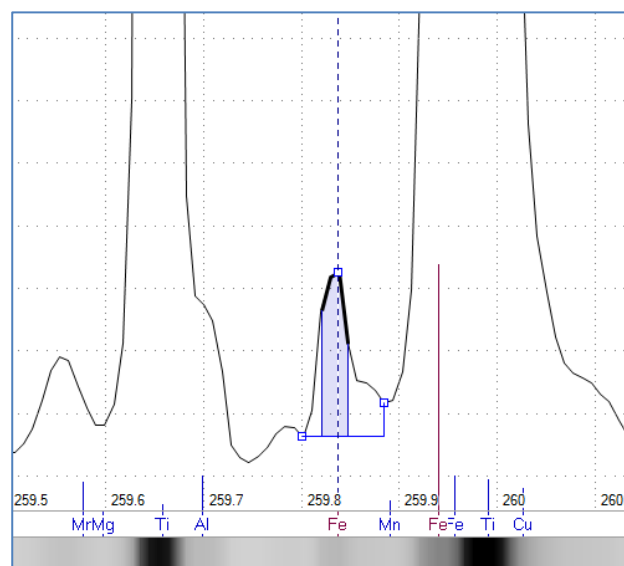
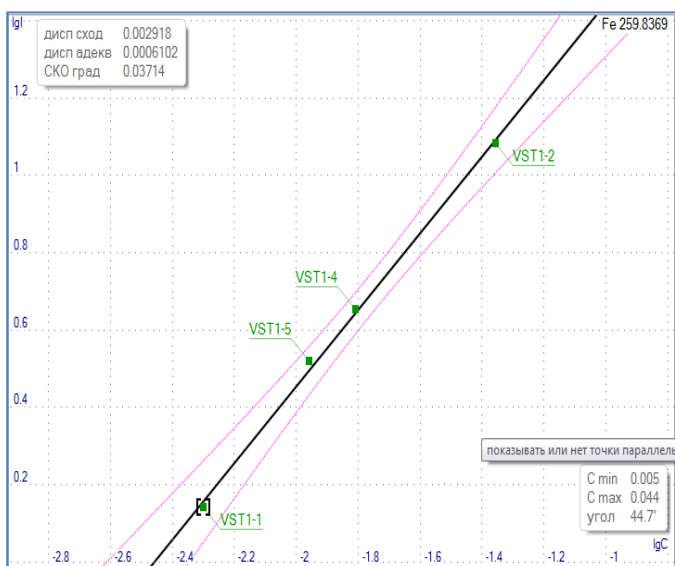


Рис. 3. Градуировочный график и вид линии Fe 259,837 нм в программе «Атом 3.3»

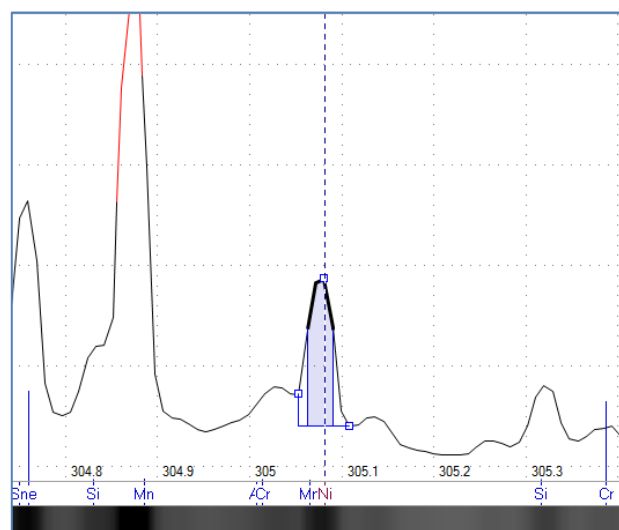
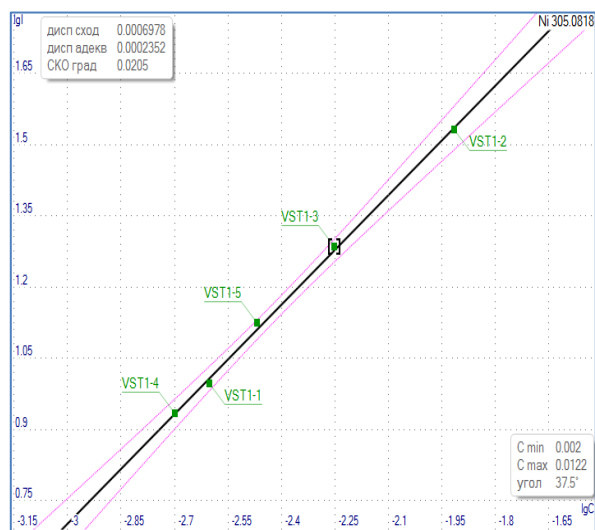


Рис. 4. Градуировочный график и вид линии Ni 305,082 нм в программе «Атом 3.3»

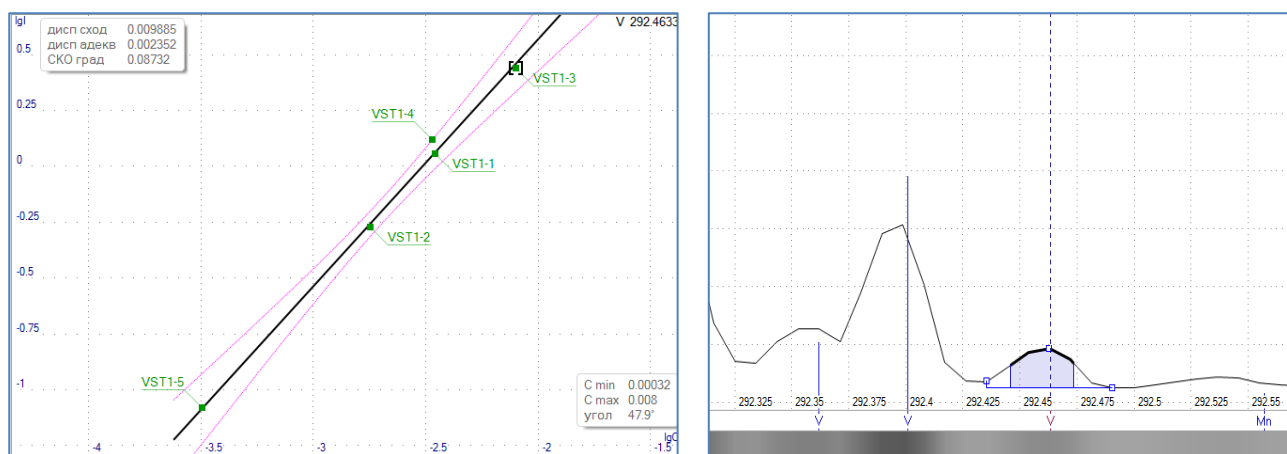


Рис. 5. Градуировочный график и вид линии V 292,463 нм в программе «Атом 3.3»

Согласно приведённым графикам следует отметить, что применение МАЭС при работе на спектрографической установке позволяет получать результаты не хуже, чем при использовании новых современных спектральных приборов.

Таким образом, впервые были изготовлены ГСО состава титана (набор VST1), содержащие примеси алюминия, бора, ванадия, железа, кремния, марганца, меди, молибдена, никеля, олова, хрома и циркония. Стандартные образцы предназначены для градуировки средств измерений, аттестации методик измерений, применяемых при определении состава титана спектральными и химическими методами. СО могут применяться при поверке средств измерений, испытаниях средств измерений и стандартных образцов с целью утверждения типа, контроле точности результатов измерений при условии соответствия их метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках поверки средств измерений, программах испытаний и методиках измерений.

СО выпущены в виде цилиндров диаметром (55 ± 4) мм высотой (10-50) мм. Число экземпляров в наборе – 5 шт. Метрологические характеристики набора представлены в табл. 4.

Табл. 4. Метрологические характеристики набора VST1

Номер ГСО в наборе		ГСО 11040 -2018	ГСО 11041 -2018	ГСО 11042 -2018	ГСО 11043 -2018	ГСО 11044 -2018
Индекс СО в наборе		VST1-1	VST1-2	VST1-3	VST1-4	VST1-5
Алюминий	Al	0,0050±0,00006	0,0218±0,0017	0,0129±0,0013	0,0138±0,0014	0,0042±0,0005
Бор	B	-	0,00080±0,00008	0,00100±0,0009	0,00057±0,00007	0,00156±0,00015
Ванадий	V	0,00307±0,00020	0,00189±0,00011	0,00811±0,00031	0,00350±0,00017	0,000304±0,0000
Железо	Fe	0,0049±0,0006	0,0444±0,0026	-	0,0135±0,0014	0,0110±0,0012
Кремний	Si	0,00262±0,00027	0,0052±0,0005	0,00317±0,00034	0,00350±0,00036	0,0114±0,0011
Марганец	Mn	0,00226±0,00030	0,0122±0,0009	0,0066±0,0007	0,0042±0,0005	0,0074±0,0010
Молибден	Mo	0,0128±0,0009	0,0046±0,0004	-	0,00186±0,00022	0,00042±0,00013
Медь	Cu	0,00127±0,00019	0,0187±0,0013	0,0090±0,0007	0,0046±0,0006	0,0070±0,0009
Никель	Ni	0,00260±0,00014	0,0123±0,0005	0,00548±0,00030	0,00210±0,00012	0,00297±0,00027
Олово	Sn	0,0052±0,0004	0,00355±0,00036	0,0058±0,0005	0,00469±0,00036	0,000096±0,0000
Хром	Cr	0,00203±0,00024	0,0110±0,0007	0,0048±0,0004	0,0099±0,0006	0,0041±0,0004
Цирконий	Zr	0,00204±0,00013	0,0148±0,0005	0,0156±0,0004	0,0212±0,0005	0,0139±0,0007

Таким образом, разработка новой технологии плавки и литья образцов титана позволила не только получить качественный материал ГСО, но и резко снизить минимальные содержания аттестуемых элементов и погрешность их определения.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В СИСТЕМЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В. В. Студенок, О. Н. Кремлева

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП УНИИМ)
620075 г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
E-mail: studenok@list.ru

Стандартные образцы – одно из ключевых средств обеспечения единства, согласованности и прослеживаемости результатов измерений. В настоящее время стандартные образцы (СО) являются одним из важных звеньев эффективной деятельности метрологических служб, включающей оценку компетентности лабораторий при аккредитации и межлабораторных сличительных испытаниях. СО применяют в виде носителей аттестованных значений физических свойств, включаемых в государственные поверочные схемы в качестве эталонов различного уровня. В аналитической практике СО используют для градуировки и контроля качества измерений.

Деятельность по разработке, испытанию и внедрению стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов для обеспечения единства измерений, согласно Федеральному закону «Об обеспечении единства измерений» № 102-ФЗ, осуществляет Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

Задачи Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ГССО):

- разработка, испытание и внедрение СО, предназначенных для воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств веществ и материалов, выраженных в значениях единиц величин, допущенных к применению в Российской Федерации;
- анализ и прогнозирование потребностей в СО, разработка программ создания СО;
- разработка технических и методических документов, устанавливающих применение СО в промышленном производстве и научно-технической деятельности;
- ведение разделов Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, содержащих сведения об утвержденных типах СО, нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные и технические документы по вопросам разработки, испытаний и применения СО;
- участие в международном сотрудничестве по вопросам разработки, испытаний и внедрения СО.

Ключевым документом в области стандартизации в части СО в странах СНГ является ГОСТ 8.315-97 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения». Согласно ГОСТ 8.315-97 принята классификация стандартных образцов по степени утверждения: ГСО, МСО, ОСО, СОП. Согласно Федеральному закону № 102-ФЗ в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений допускается применение только стандартных образцов утвержденных типов (ГСО). Однако, в документах Международной организации по стандартизации (ISO) установлена дополнительная классификация СО по метрологическому статусу – «стандартные образцы»

(СО, RM) и «сертифицированные стандартные образцы» (ССО, CRM), что нашло отражение в ряде новых межгосударственных документов в области стандартизации. Отнесение соответствующих продуктов или материалов (ГСО, МСО, ОСО, СОП) к той или иной группе СО даёт возможность потребителю выбрать требуемые СО на рынке для последующего применения.

В международной и национальной практике в рамках законодательной метрологии предусмотрено государственное регулирование в области обеспечения единства измерений в области СО, форма которого описана в документе Д 18 МОЗМ и предусматривает утверждение типа СО национальным органом по метрологии, метрологический надзор за выпуском СО и, если принято регулятором, аккредитацию изготовителя СО на соответствие ISO 17034. Аккредитация изготовителя СО на соответствие требованиям ISO 17034 в России на законодательном уровне не принята, но существует аккредитация в области обеспечения единства измерений на право испытаний СО в целях утверждения типа.

Одной из задач ГССО является ведение разделов Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов», который формируется на основе сведений из Государственного реестра утвержденных типов стандартных образцов и является источником официальной информации о стандартных образцах (СО) утверждённых типов (ГСО). По состоянию на июнь 2018 в Госреестре СО зарегистрировано 3793 типа стандартных образцов с действующими свидетельствами (сертификатами). Наибольшее число СО предназначено для применения в области цветной (1451 тип) и черной (474 типа) металлургий, нефтяной и химической промышленности (1258 типов), геологии и геохимии (208 типов), атомной энергетики и промышленности (93 типа).

Основным изготовителем СО, применяемых в области чёрной металлургии является ЗАО «ИСО» (г. Екатеринбург). Аттестованное значение - концентрацию (массовую долю, %) элементов наиболее часто устанавливают по результатам межлабораторного эксперимента.

В области цветной металлургии основные изготовители СО: ЗАО «Мценскпрокат», ЗАО «ИСО», ООО «Виктори-Стандарт», ООО «Институт Гипроникель», АО «ЕЗ ОЦМ», ОАО «Красцветмет», ФГУП «УНИИМ», ФГАОУ ВО «УрФУ». Для установления аттестованного значения, как и в области чёрной металлургии, наиболее часто использован межлабораторный эксперимент.

В области геологии основными изготовителями СО являются ИГХ СО РАН (г. Иркутск) и БГГЭ ФГБУ «ИМГРЭ», ОАО «Тульское НИГП», ОА «ЗСИЦентр», также с оценением метрологических характеристик материалов по результатам межлабораторного эксперимента.

В области атомной энергетики и промышленности основными изготовителями СО являются ФГАОУ ВО «УрФУ» и ОА «УЭХК». Для установления аттестованного значения чаще применяют способы аттестации с использованием аттестованной методики измерений в одной лаборатории, и по расчётно-экспериментальной процедуре приготовления.

Согласно положениям Федерального закона № 102-ФЗ решение об утверждении типа стандартных образцов принимается на основании положительного результата испытаний. Испытания стандартных образцов в целях утверждения типа проводятся юридическими лицами, аккредитованными в установленном порядке в области обеспечения единства измерений. В период до 2014 г. некоторые положения Федерального закона № 102-ФЗ не имели подзаконных актов (в части испытаний стандартных образцов, утверждения типа

стандартных образцов и др.), что создавало значительные затруднения при разработке, проведении испытаний, утверждении типа и применении стандартных образцов.

После принятия Федерального Закона № 412-ФЗ от 28.12.2013 "Об аккредитации в национальной системе аккредитации" в условиях полного отсутствия в стране Испытателей стандартных образцов в целях утверждения типа с подтвержденной компетенцией, оказание государственной услуги по утверждению типа СО оказалось под угрозой абсолютного невыполнения. ФГУП «УНИИМ», как флагман деятельности в части стандартных образцов, взял на себя повышенные обязательства первыми в стране в неимоверно короткий срок пройти процедуру подтверждения компетентности, при этом с довольно обширной областью аккредитации (доказательной с учётом наличия Государственных первичных эталонов) обеспечив возможность проведения испытаний стандартных образцов, предназначенных для применения в приоритетных, жизнеобеспечивающих отраслях экономики.

В настоящее время ФГУП «УНИИМ» оказывает следующие виды услуг:

- испытания стандартных образцов в целях утверждения типа;
- испытания средств измерений в целях утверждения типа;
- поверка средств измерений;
- калибровка средств измерений;
- аттестация испытательного оборудования;
- аттестация методик измерений;
- оценка состояния измерений в испытательных, измерительных лабораториях;
- межлабораторные сличительные испытания;
- метрологическая экспертиза;
- сертификация металлов и промышленной продукции;
- различные виды методической помощи по разработке СО и методик измерений.

ВРЕМЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТАЛЕЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

И.Н. Куропятник

Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН
E-mail: kuropyat@tdisie.nsc.ru

Аннотация

Проведена проверка повторяемости и долговременной стабильности измерений концентрации элементов в стандартном образце УГ20 на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт». Получены стандартные неопределенности измерений концентрации углерода, хрома, марганца, никеля и кремния, характеризующие повторяемость и временную стабильность, а также расширенная неопределенность измерений концентрации элементов.

Традиционные химические методы анализа в большинстве случаев достаточно продолжительны, требуют наличия чистых химреактивов и часто далеко не безвредны в экологическом плане. Поэтому всё шире внедряются в практику физико-химические и физические методы определения химического состава вещества. Среди физических методов количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) нашёл широкое применение в силу ряда существенных достоинств, таких как высокая чувствительность, быстрое получение результатов, особенно применительно к исследованию металлов и сплавов. Использование линеек фотодетекторов в АЭСА в качестве приёмников излучения сделал анализ многоэлементным. Так вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС позволяет проводить количественный элементный анализ металлов и сплавов, используя спектральные линии в области от 142 до 680 нм [1, 2].

Метрологические характеристики, такие как стабильность, правильность и повторяемость, являются важнейшими параметрами, характеризующие достоверность результатов, полученных при измерениях на данном оборудовании [3].

Согласно метрологическим стандартам повторяемость определяется как степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных одним методом, с использованием одного оборудования, на одной поверхности пробы, в одной лаборатории, одним и тем же оператором и практически одновременно, то есть за максимально короткое время [3]. Под правильностью понимают степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению [3]. Как правило, контроль правильности проводят выборочным сравнением результатов спектрального анализа проб с результатами химического анализа. Допускается в качестве опорных значений использовать аттестованные значения концентрации стандартных образцов (СО) [4]. В процессе измерений необходимо проводить контроль стабильности градуировочных характеристик. Для каждого измерения концентрации C проверяется выполнение условия

$$\Delta C = |C_0 - C| \leq \delta_{\text{ст}}, \quad (1)$$

где C_0 – значение массовой концентрации данного элемента в СО, полученное при построении градуировочной характеристики, $\delta_{\text{ст}}$ – допустимое значение, которое для сталей приведено в [4].

Исследования проводились на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» [2]. Для проверки повторяемости градуировочных характеристик спектрометра использовался стандартный образец СО марки УГ20. Аттестованная массовая доля элементов в стандартном образце УГ20 составляет, % масс.: 0,614 С; 0,371 Cr; 0,224 Cu; 0,473 Mn; 0,368 Ni; 0,284 Si.

В качестве меры повторяемости использовалось значение относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) для 10 параллельных измерений концентрации каждого из выбранных элементов. При проведении измерений учитывалась необходимость проведения измерений за максимально короткий промежуток времени. В результате время измерений составило приблизительно 10 минут. Результаты нескольких экспериментов по проверке правильности, выполненной с использованием образца УГ20 приведены в табл. 1.

Табл. 1. ОСКО (%) для значений концентрации химических элементов образца УГ20 (% масс.), полученная в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра

Номер эксперимента	С (193,0 нм)	Cr (общая)	Mn (192,1 нм)	Ni (общая)	Si (общая)
1	1,7	0,3	0,34	0,57	1,0
2	1,2	0,4	0,29	0,50	0,8
3	1,6	1,1	0,33	0,67	1,1
4	1,7	0,4	0,29	0,58	0,9
5	1,0	0,4	0,33	0,47	0,7

Благодаря МАЭС, входящему в состав спектрометра «Гранд-Эксперт», результатом измерений является спектр, что позволяет измерять концентрацию легирующего элемента, используя несколько гомологических пар спектральных линий одновременно. Использование одной спектральной линии элемента оптимально в ограниченной области концентраций. Выбор линии сравнения также оказывает влияние на оптимальность использования гомологической пары. Поэтому при измерениях концентрации элемента бывает удобно использовать значение, усредненное по значениям концентрации, полученных с использованием набора гомологических пар. Концентрация, полученная таким образом, имеет обозначение «общая».

При проведении измерений необходимо иметь в виду, что под воздействием искрового разряда материал исследуемого образца не только поступает в зону разряда, но и частично оседает на электроде в виде налёта. В процессе измерений выяснилось, что наличие налёта существенно ухудшает метрологические характеристики измерений, особенно таких, как ОСКО. Продолжительные простои в работе спектрометра также отрицательно сказываются на метрологических характеристиках.

Повторяемость характеризует случайную составляющую неопределенности измерений (погрешности), в то время как правильность отражает систематическую неопределенность. Проблема правильности решается в процессе построения градуировочных характеристик применительно к измерениям концентрации с помощью спектрометра «Гранд-Эксперт». В случае, когда случайная составляющая погрешности (неопределенности) больше систематической, суммарную погрешность (расширенную неопределенность) можно уменьшить, увеличив количество параллельных измерений, используемых для получения среднего значения. В обратном случае количество параллельных измерений можно сделать минимальным.

Вакуумный оптико-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» относится к разряду оптико-электронных приборов. Для этих приборов в большинстве случаев проверка временной стабильности параметров прибора является обязательной, например [5]. Измерения долговременной стабильности выполняют, как правило, в течение 1 ч. При этом проводится серия измерений, определяется среднее значение, а также минимальное и максимальное значения для оценки временной стабильности.

Для определения коэффициента временной стабильности $K_{ст}$ проводились измерения состава образца УГ20 в течение 1 ч с интервалами 6 мин, общее количество измерений N составило 10. Из полученного массива данных выбирались минимальное C_{min} и максимальное C_{max} значения концентрации, определялось также среднее значение концентрации C_{av} . Коэффициент временной стабильности $K_{ст}$ рассчитывался следующим образом:

$$K_{ст} = \frac{1}{2} \frac{C_{max} - C_{min}}{C_{av}}. \quad (2)$$

Результаты анализа для двух экспериментов приведены в табл. 2.

Табл. 2. Результаты анализа образца УГ20

Номер	Параметр	C (193,0 нм)	Cr (общая)	Mn (192,1 нм)	Ni (общая)	Si (общая)
1	Среднее значение C_{av} , % масс.	0,633	0,368	0,456	0,37	0,281
	Минимальное значение C_{min} , % масс.	0,624	0,363	0,454	0,367	0,278
	Максимальное значение C_{max} , % масс.	0,648	0,371	0,459	0,374	0,287
	Коэффициент временной стабильности $K_{ст}$, %	1,9	1,1	0,6	0,9	1,6
2	Среднее значение C_{av} , % масс.	0,62	0,372	0,457	0,373	0,284
	Минимальное значение C_{min} , % масс.	0,601	0,366	0,452	0,37	0,282
	Максимальное значение C_{max} , % масс.	0,628	0,375	0,459	0,378	0,288
	Коэффициент временной стабильности $K_{ст}$, %	2,2	1,2	0,8	1,1	1,1

Полученные результаты проверки повторяемости и временной стабильности можно использовать для оценки неопределенности (погрешности) измерений. Без учёта систематической неопределенности суммарная стандартная неопределенность $u(C)$ оценивается как [6]:

$$u(C) = \sqrt{(u_r)^2 + (u_t)^2}, \quad (3)$$

где u_r – стандартная неопределенность единичного измерения концентрации элемента, полученная при проверке повторяемости на кратковременном масштабе времени; u_t – стандартная неопределенность, характеризующая временную стабильность измерений концентрации; u_r эквивалентна среднему квадратическому отклонению (СКО):

$$u_r = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum (C_i - C_{av})^2}, \quad (4)$$

где C_i – значение концентрации i -го параллельного измерения при проведении проверки повторяемости, n – общее количество измерений, C_{av} – среднее значение.

u_t вычисляется как [6]:

$$u_t = \frac{C_{max} - C_{min}}{2\sqrt{3}}. \quad (5)$$

Зная суммарную стандартную неопределенность, рассчитывают расширенную неопределенность измерений $U(C)$:

$$U(C) = ku(C), \quad (6)$$

и, соответственно, относительную расширенную неопределенность $U_{отн}(C)$

$$U_{отн}(C) = \frac{U(C)}{C_{av}}, \quad (7)$$

где k – коэффициент охвата, равный 2 при большом количестве измерений. $U(C)$ характеризует доверительные границы неопределенности (погрешности) результата измерения, соответствующие доверительной вероятности 95 %.

Результаты относительной суммарной стандартной и расширенной неопределенностей измерений концентрации элементов в стандартном образце УГ20 приведены в табл. 3.

Табл. 3. Относительная суммарная стандартная $u_{отн}(C)$ и расширенная $U_{отн}(C)$ неопределенностей измерений концентрации элементов в стандартном образце УГ20

Параметр	C (193,0 нм)	Cr (общая)	Mn (192,1 нм)	Ni (общая)	Si (общая)
Относительная суммарная стандартная неопределенность $u_{отн}(C)$, %	1,5	0,8	0,4	0,7	0,9
Относительная расширенная неопределенность $U_{отн}(C)$, %	3,0	1,6	0,8	1,4	1,8

В заключение, проведена проверка повторяемости и временной стабильности измерений концентрации элементов в стандартном образце УГ20. Получены стандартные неопределенности измерений концентрации элементов, характеризующие повторяемость и временную стабильность, а также расширенная неопределенность измерений концентрации элементов.

Работа выполнена на вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт» Центра коллективного пользования по стандартизации на базе Конструкторско-технологического института научного приборостроения СО РАН (КТИ НИ СО РАН).

Литература

1. 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.
2. Лабусов В. А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 4. С. 21 - 29.
3. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. – М.: Стандартиформ, 2009. – 44 с.
4. ГОСТ Р 54153-2010 Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. - Москва: Стандартиформ, 2012. - 12 с.
5. ГОСТ Р ИСО 11554-2008. Оптика и фотоника. Лазеры и лазерные установки (системы). Методы испытаний лазеров и измерений мощности, энергии и временных характеристик лазерного пучка. - Москва: Стандартиформ, 2008. - 18 с.
6. РМГ 43-2001 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».- Минск, 2001. – 21 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОЛОВЯННО-СВИНЦОВЫХ ПРИПОЕВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е. В. Ощепкова, Н. В. Фомина, Е. Г. Трофимова, Ю. Я. Колида,
Ю. Ю. Максимова, А. В. Тиунова

АО «Электромеханический завод «Купол»», г. Ижевск
E-mail: 012@kupol.ru

Оловянно-свинцовые сплавы на предприятии используются при обслуживании контактов радиоэлектронных средств. Химический состав регламентирован ОСТ 107.460092.024-93 «Пайка электромонтажных соединений радиоэлектронных средств». Периодичность проверки качества припоя в ваннах лужения сборочных цехов составляет 1 раз в месяц. Для этого ранее использовался гравиметрический метод анализа олова, титриметрический метод определения примеси серебра и качественный анализ на содержание в припое кадмия. Данные методы требуют предварительной пробоподготовки (перевод материала в стружку), растворение стружки в разбавленной азотной кислоте и осаждение осадка метаоловянной кислоты с последующим фильтрованием и прокаливанием осадка. Анализ занимает порядка 8 ч рабочего времени.

ГОСТ 1429.14-2004 «Припои оловянно-свинцовые. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа» предлагает два вида анализа: 1) метод атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА) с возбуждением спектра искровым разрядом (для определения примесей); 2) метод АЭСА с возбуждением спектра индуктивно связанной плазмой (для определения элементов основы и примесей). В связи с появлением в центральной заводской лаборатории МАЭС и генератора «Везувий-2» возникла идея разработки и внедрения методики анализа припоев в ваннах лужения методом АЭСА с возбуждением спектра дуговым разрядом. Для этого приобретены стандартные образцы состава припоя типа ПОС40 и ПОС61 комплект А209 (СОП 2091-2000 ÷ СОП 2095-2000) производитель ЗАО «Мценспрокат», импортные эталоны L1-L5 (Польша), два образца 91XS63PR2 и 91XS63PR4 (Англия).

Режим возбуждения пробы установлен по результатам анализа кривых выгорания элементов (пример: рис. 1, табл. 1).

Табл. 1. Режимы работы генератора

Номер режим работы генератора	Характеристики режима работы генератора
1	дуга прерывистого тока, +3 А, $T_i/T_{п} = 1/5$
2	дуга прерывистого тока, +4 А, $T_i/T_{п} = 1/5$;
3	дуга прерывистого тока, +5 А, $T_i/T_{п} = 1/5$
4	дуга прерывистого тока, -3А, $T_i/T_{п} = 1/5$
5	дуга прерывистого тока, -4А, $T_i/T_{п} = 1/5$
6	дуга переменного тока, 4А, $T_i/T_{п} = 1/5$
7	дуга переменного тока, 4А, $T_i/T_{п} = 1/2$
8	дуга переменного тока, 4А, $T_i/T_{п} = 1/2$
9	дуга прерывистого тока, -4А, $T_i/T_{п} = 1/5$
10	дуга прерывистого тока, -2А, $T_i/T_{п} = 1/5$

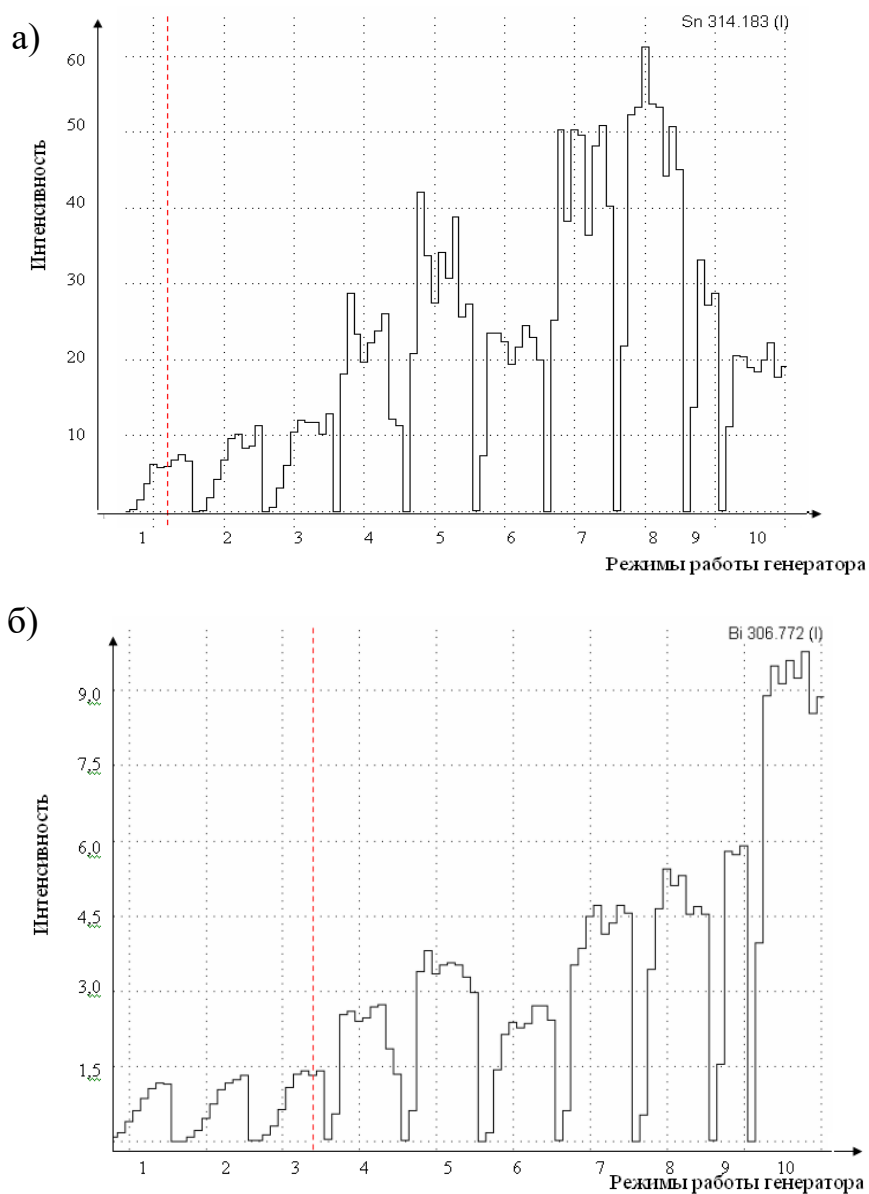


Рис.1. Кривые выгорания олова (а) и висмута (б)

Выбран следующий режим разряда: дуга переменного тока 4 А, $T_{и}/T_{п}=1/5$ мс, обжиг 1 с, экспозиция 4 с, где:

$T_{и}/T_{п}$ – соотношение длительности импульса тока разряда и паузы между разрядами.

Данный режим, с одной стороны, даёт стабильный разряд без оплавления пробы, с другой стороны – позволяет зафиксировать примесные элементы (сурьма, медь, висмут, мышьяк, цинк, железо, кадмий, никель) наряду с элементами основы (олово).

Были построены градуировочные графики, примеры представленные на рис. 2-5. Спектры каждого стандартного образца регистрировали по 4 раза. Градуировочные графики строили в координатах I/c-S. Рассчитаны показатели сходимости, воспроизводимости и точности методики (табл. 2).

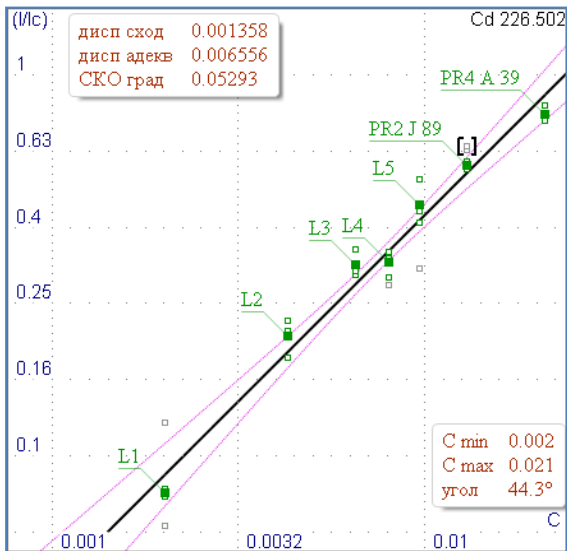


Рис. 2. Градуировочный график для кадмия

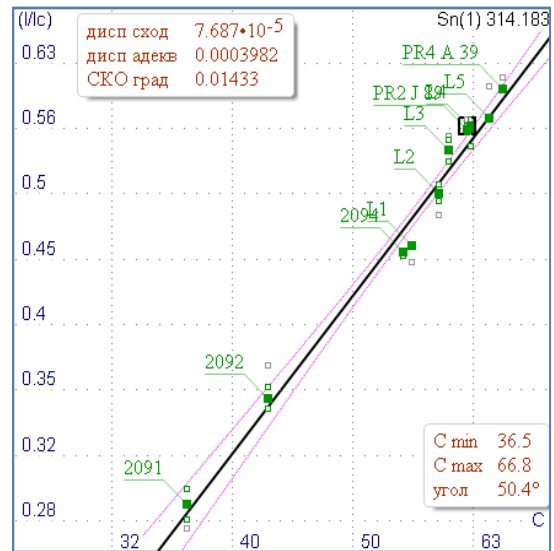


Рис. 3. Градуировочный график для олова

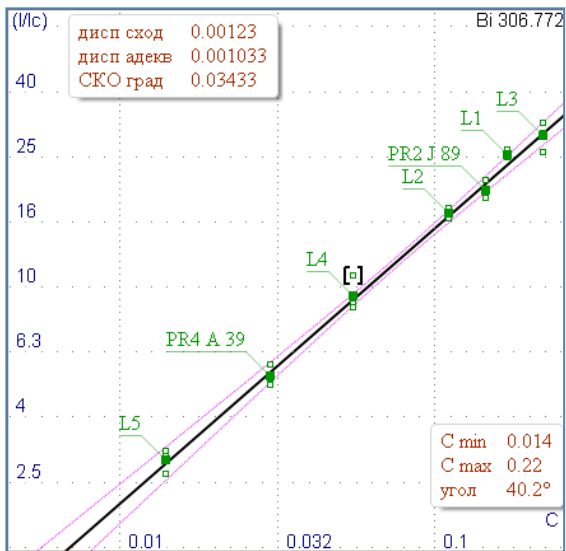


Рис. 4. Градуировочный график для висмута

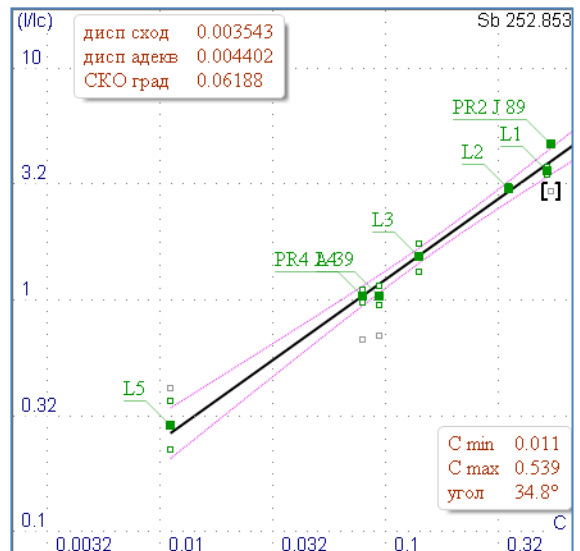


Рис. 5. Градуировочный график для сурьмы

Табл. 2. Нормативы оперативного контроля качества полученных результатов анализа (при $P = 0,95$)

Наименование элемента	Массовая доля элемента, %	Норматив оперативного контроля		Показатель точности Δ , %
		Сходимости d , %	Воспроизводимости D , %	
Олово	40,0	0,7	0,7	0,4
	60,0	1,0	0,9	0,6
Висмут, мышьяк, сурьма	0,003	0,002	0,002	0,001
	0,200	0,016	0,020	0,012
Алюминий, кадмий, железо, медь, никель, цинк	0,0200	0,0021	0,0030	0,0020
	0,050	0,004	0,008	0,005
	0,100	0,010	0,012	0,007
	0,200	0,013	0,020	0,012

Выводы

Разработанная методика позволила:

- 1) определять массовую долю олова 36-67 % и примесей 0,01-2,0 % в припое одновременно;
- 2) повысить экспрессность и точность анализа, экологическую чистоту процесса;
- 3) снизить трудоёмкость и стоимость выполнения анализа.

Планируется аттестовать данную методику измерений для её последующей регистрации в едином реестре методик измерения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерения.

ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ ВЫСОКОГО И НИЗКОГО СПЕКТРАЛЬНОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИСТОЧНИКОМ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА

С. С. Болдова^{1,2,3}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, Д. Н. Бокк^{1,2}

1 – Институт Автоматики и Электрметрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский Государственный Технический Университет

E-mail: kurilko_svetlana@mail.ru

Аннотация

Проведена оценка аналитических возможностей экспериментальных образцов двух атомно-абсорбционных спектрометров с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором (ЭТА) для одновременного многоэлементного анализа – малогабаритный настольный спектрометр «Колибри-ААС» и спектрометр высокого разрешения «Гранд-ААС». Первый спектрометр выполнен на основе спектрометра «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном 190-360 нм и разрешением 0,1 нм, а второй – на основе спектрометра «Гранд-2» с диапазоном 190-780 нм и разрешением в области 190-350 нм – 10 пм, а в области 350-780 нм – 30 пм. Градуировочные графики построены по многоэлементному стандарту MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer с элементным составом: 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. По построенным градуировочным графикам на спектрометре «Колибри-ААС» проведён анализ природной воды и сравнение с данными аккредитованной лаборатории.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный спектральный анализ, лазерная плазма, спектрометр высокого разрешения, спектрометр низкого разрешения, электротермический атомизатор.

Введение

Одновременный многоэлементный атомно-абсорбционный анализ возможен при использовании спектрометра, который одновременно регистрирует весь спектральный диапазон, в который попадают аналитические линии определяемых элементов. В спектрах поглощения значительно меньше линий, чем в эмиссионных, а значит в них меньше вероятность спектральных наложений. Что позволяет использовать спектрометр с низким разрешением [1]. Однако разрешение спектрометра влияет на чувствительность прибора, следовательно, и на пределы обнаружения. Диапазон же определяемых концентраций в атомно-эмиссионной спектроскопии (ААС) не велик. Поэтому спектрометры высокого и низкого разрешения могут использоваться для решения различных аналитических задач.

Спектрометр низкого разрешения, созданный на основе спектрометра «Колибри-2», обладает высокой светосилой. Поэтому в качестве источника излучения подходит дейтериевая лампа. Спектрометр же высокого разрешения требует источника излучения с существенно большей яркостью. Ксеноновые газоразрядные лампы высокого давления, используемые в приборе Contraa Analytik Jena [2], имеют низкую пространственную и временную стабильность. В данной работе со спектрометром высокого разрешения «Гранд-2» использовался источник лазерной плазмы, который позволяет получать спектр высокой яркости и стабильности в широком спектральном диапазоне, а также имеет высокую долговечность. Это позволяет регистрировать спектры с маленьким временем экспозиции и

получать хорошее временное разрешение. Такой прибор имеет более высокую чувствительность, чем спектрометр низкого разрешения и позволяет одновременно определять все элементы с низкими пределами обнаружения.

Цель работы – оценка аналитических возможностей экспериментальных образцов двух атомно-абсорбционных спектрометров с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором для одновременного многоэлементного анализа – малогабаритным настольным спектрометром «Колибри-ААС» и спектрометром высокого разрешения «Гранд-ААС». Со схемой и принципом работы спектрометров можно ознакомиться в [3].

Градуировочные растворы

Градуировочные графики на обоих приборах строились по многоэлементному стандарту MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer с элементным составом: 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 10 ppm.

Разбавление раствора М5 проводилось в два раза 3,5 % азотной кислотой в диапазоне концентраций 0,01 – 10000 ppb.

Температурно-временная программа

Температурная программа для обеих установок задавалась одинаково и приведена в табл. 1.

Табл. 1. Температурная программа

Шаг	Время, с	Температура, °С	Газ, л/мин
Сушка	60	90	1-2
Пиролиз	30	500	1-2
Атомизация	2	2400	0
Очистка	3*1	2500	4

Для задания и визуального контроля температурной программы использовался модуль «Абсорбционный спектрометр» [4], в котором задаются параметры температурной программы, выводится текущая температура, состояние прибора и блокировок.

Порядок анализа

Измерительная процедура включала дозирование пробы, проведение температурной программы, запись спектра во время шага атомизации и вычисления.

Температурная программа включала сушку, пиролиз, атомизацию и очистку печи. Дозировочный объем составлял 50 мкл. На этапе атомизации записывалось 200 спектров за 2 с при базовой экспозиции 5 мс с усреднением по двум спектрам для спектрометра «Колибри-ААС» и 2 мс с усреднением по пяти спектрам для спектрометра «Гранд-ААС».

Линейка фотодиодов регистрировала спектр источника непрерывного спектра как опорный сигнал. Во время этапа атомизации регистрировался спектр источника излучения с линиями поглощения элементов. В таблицу анализа записывались спектры в единицах абсорбции (рис. 1), которые рассчитывались по формуле:

$$A(\lambda, t) = \text{Log}[I(\lambda, t=0)/I(\lambda, t)],$$

где $I(\lambda, t=0)$ – спектр источника до начала температурной программы, $I(\lambda, t)$ – спектр в момент времени t от начала испарения.

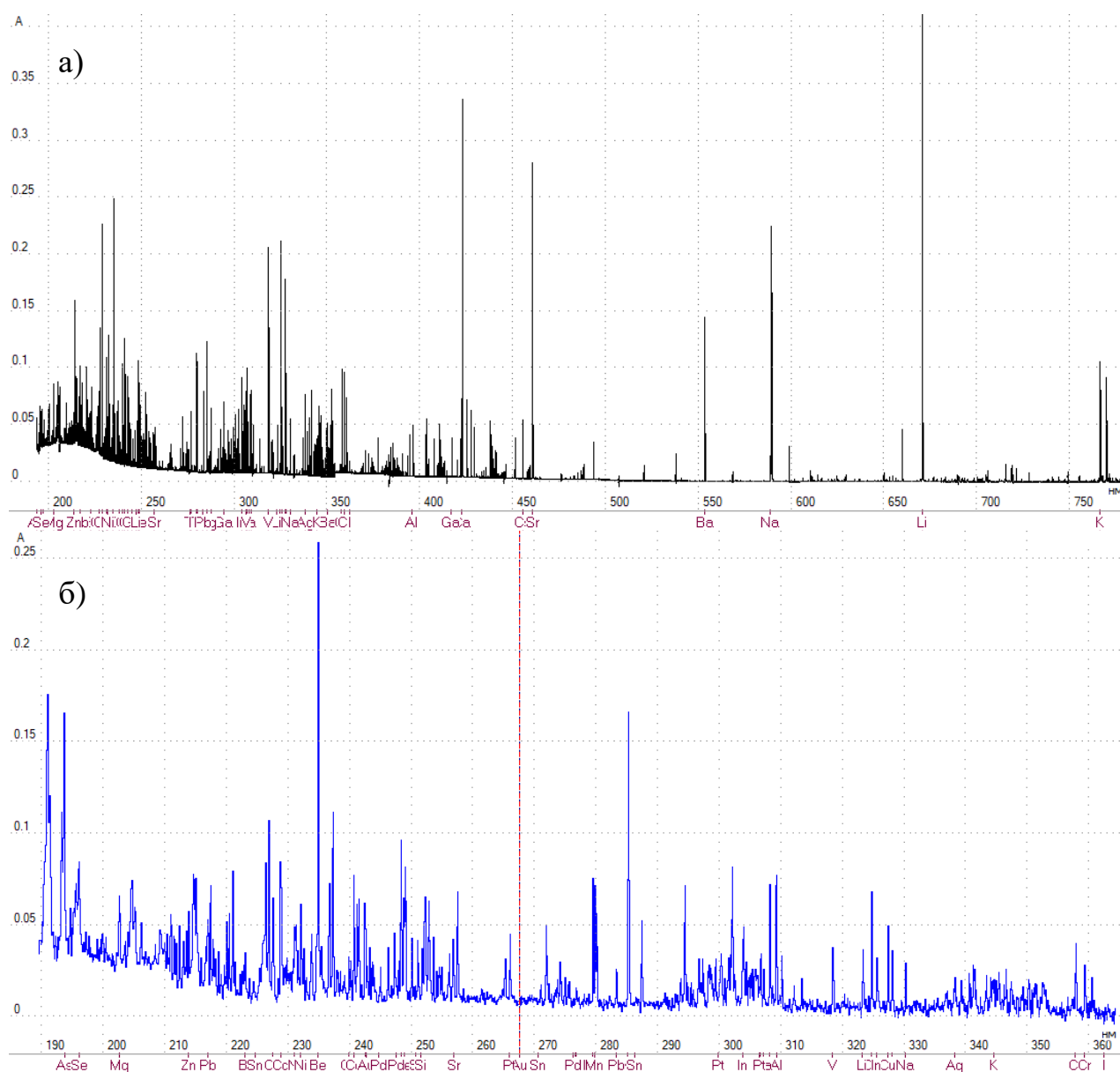


Рис. 1. Спектр поглощения многоэлементного раствора на спектрометрах «Гранд» (а) и «Колибри-2» (б)

По этим спектрам с наложенными из базы налитическими линиями элементов видно, что основная масса элементов находится в диапазоне 190-360 нм. В длинноволновой области для данной группы элементов находятся только щелочные щелочноземельные элементы: К, Li, Na, Sr, Cs, Ba, Са, которые в основном определяются на пламенных спектрометрах.

Обработка сигналов

Вычисление фона производится по алгоритму Савицкого-Голая [5]. Фон в заданном диапазоне аппроксимируется полиномом, из которого исключаются значения выше заданного уровня шума (рис. 2). Таким образом, при искривлении фона получается всегда корректно вычислять сигнал. Особенно это важно при уширении спектральной линии.

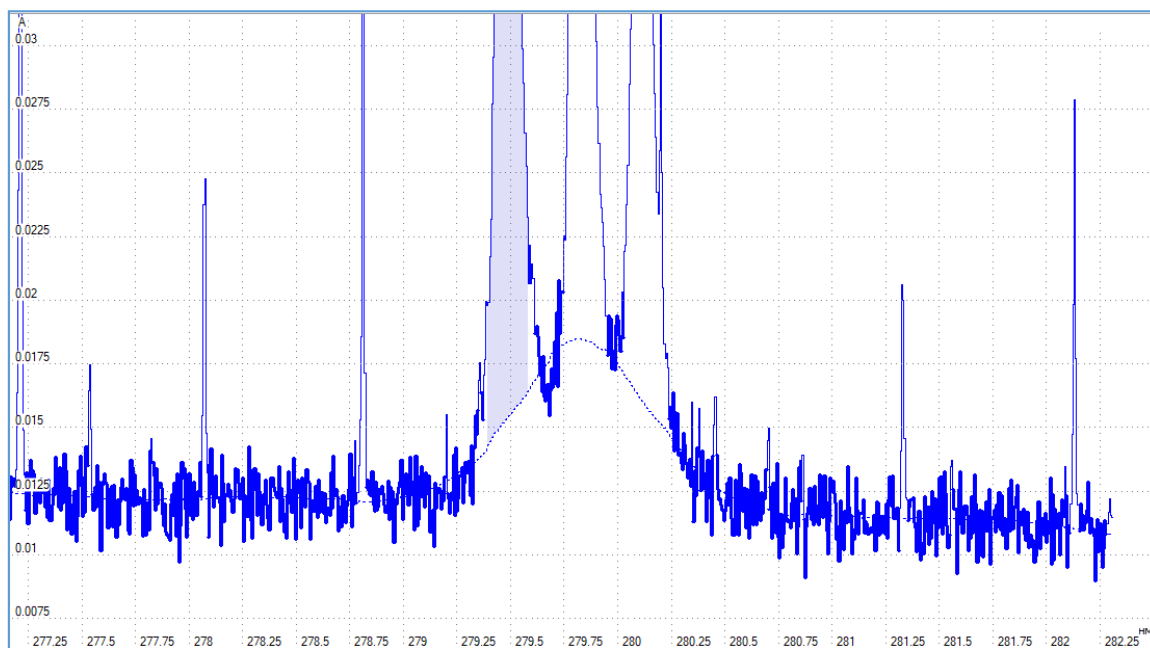


Рис. 2. Вычисление фона линии в триплете Mn

Аналитический сигнал линии поглощения вычислялся как площадь линии. Таким образом при уширении линии с увеличением концентрации не происходит занижения сигнала за счет не полного интегрирования по длине волны (рис. 3).

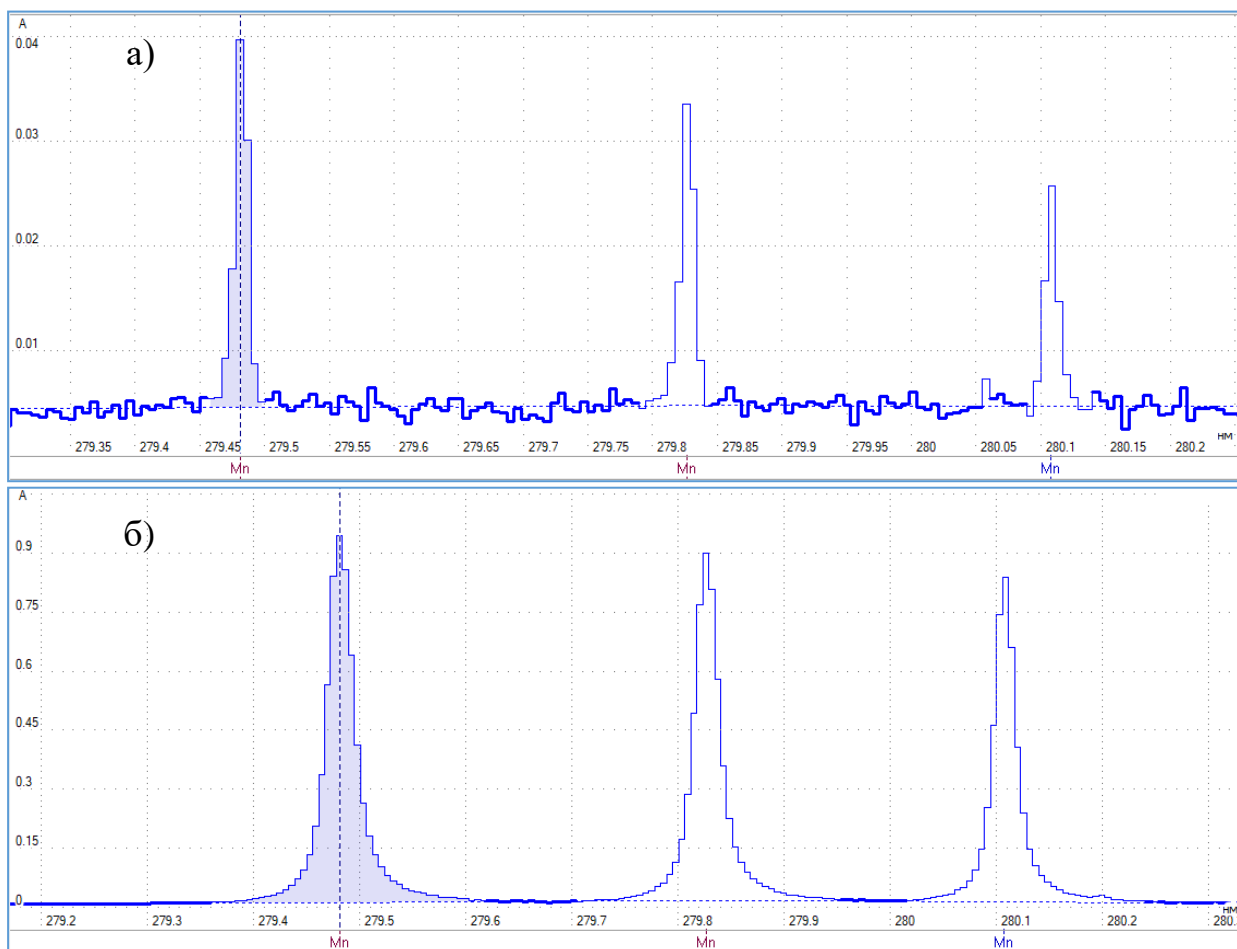


Рис. 3. Вычисление аналитического сигнала при малых концентрациях (а) и больших концентрациях (б)

Аналитический сигнал считается как интеграл по длине волны и по времени в диапазоне, где сигнал начинает превышать шум (рис. 4).

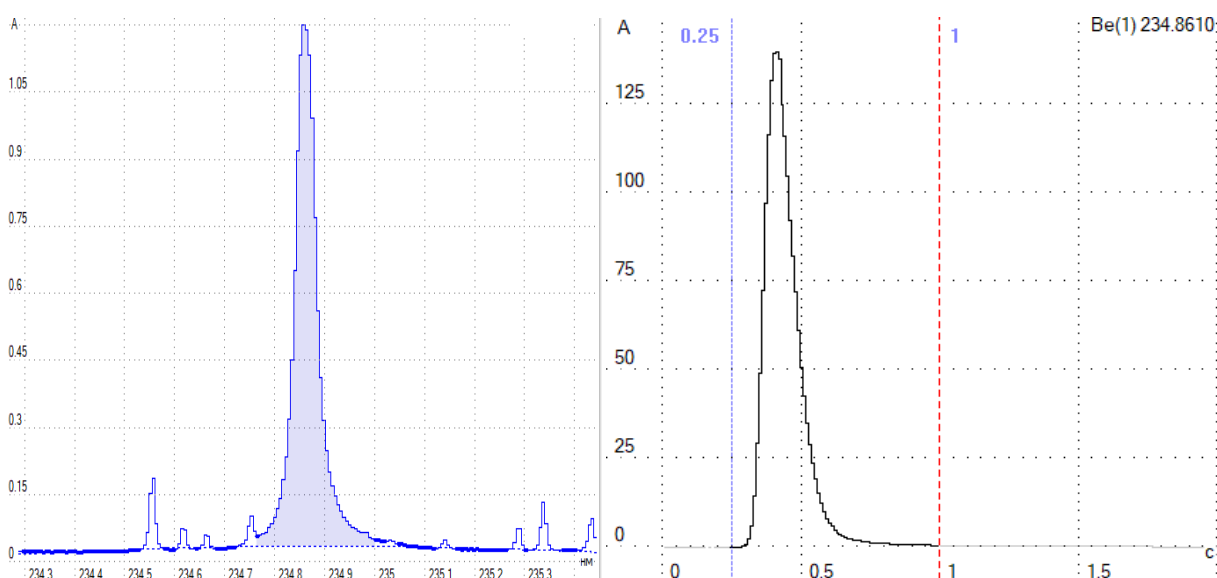


Рис. 4. Интеграл сигнала поглощения по длине волны (а) и по времени (б)

Линеаризация градуировочных графиков

График поглощения от концентрации имеет линейную зависимость в области низких концентраций и корневую зависимость в диапазоне высоких концентраций.

Спектрометр «Гранд-ААС» регистрирует как линейный участок, так и корневой. Причины возникновения корневой зависимости, а также способы их компенсации описаны в [6]. Данный алгоритм линеаризации внедрён в программное обеспечение «Атом». Это позволяет существенно расширить линейный диапазон градуировочного графика.

Спектрометр «Колибри-ААС» регистрирует только корневой участок градуировочного графика. Поэтому для линеаризации можно воспользоваться формулой вычисления аналитического сигнала, как $A_{int} = \Sigma [\bar{A}(n,t)]^2$, где n – фотодиод соответствующий центру линии, t – отсчёт по времени.

Градуировочные графики

По многоэлементному стандарту М5 построены градуировочные графики для спектрометров «Колибри-ААС» и «Гранд-ААС» (рис. 5).

Спектрометр «Колибри-ААС» даёт линейный градуировочный график в четырех порядках концентраций от единиц ppb до десятков ppm. Угол наклона близок к 45 градусам. Спектрометр «Гранд-ААС» расширяет спектральный диапазон в область низких концентраций. А графиках видно, что он имеет линейный диапазон в пяти порядках концентраций. Может быть расширен до шести порядков, но имеются трудности с очисткой атомизатора после дозирования больших концентраций.

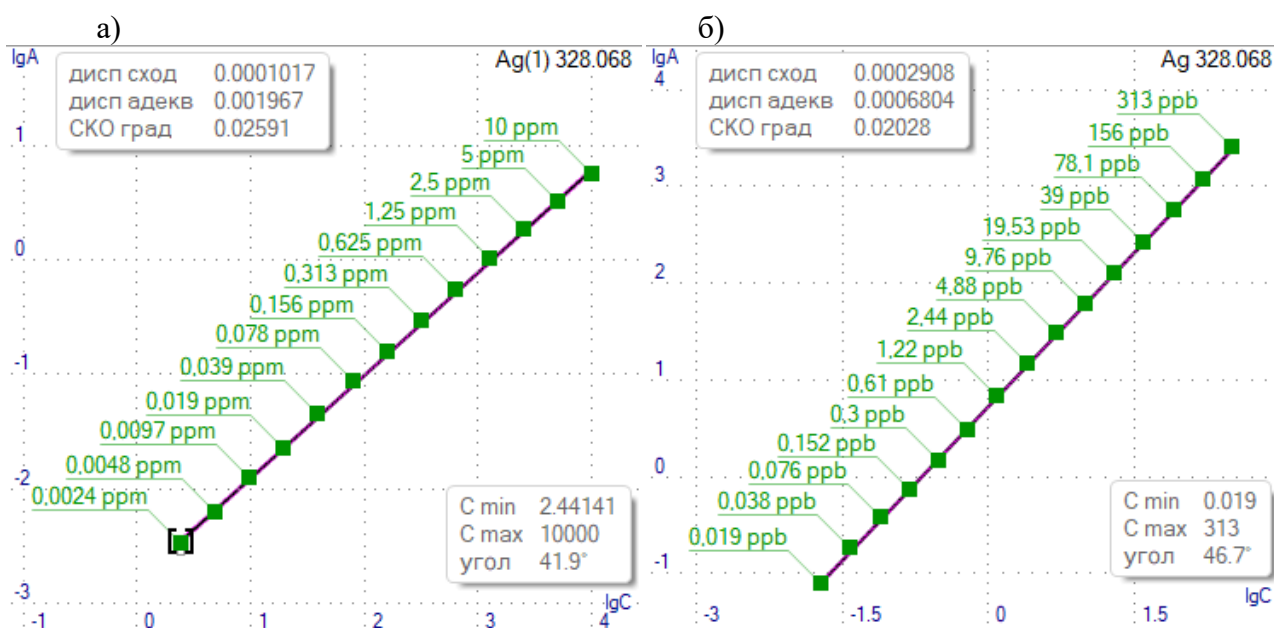


Рис. 5. Градуировочные графики на спектрометрах «Гранд-ААС» (а) и «Колибри-ААС» (б) разрешений

Сравнение пределов обнаружения спектрометров «Колибри-ААС» и «Гранд-ААС»

Пределы обнаружения определяли как трехкратное превышение шумов (СКО) по десяти значениям контрольного опыта. Для вычисления пределов использованы градуировочные графики, построенные по раствору М-5. Сравнение пределов обнаружения спектрометра «Гранд-ААС» и «ContrAA-700» представлены в табл. 2. (Значения пределов обнаружения спектрометра «ContrAA-700» были любезно предоставлены Пупышевым А.А.) Сравнение пределов обнаружения спектрометра «Гранд-ААС» и «Колибри-ААС» представлены в табл. 3.

Пределы обнаружения «Гранд-ААС» по сравнению с «ContrAA-700» находятся на том же уровне и отличаются в рамках одного порядка в ту или другую сторону, а по некоторым элементам почти в 20 раз ниже, что говорит о конкурентоспособных параметрах нового прибора.

Пределы же обнаружения на спектрометре «Колибри-ААС» существенно выше и за редким исключением составляют больше одного порядка концентраций.

Табл. 2. Сравнение пределов обнаружения «Гранд-ААС» и «ContrAA-700» и их отношение

Номер элемента	Элемент, длина волны	Гранд-ААС, ppb	ContrAA-700, ppb	ContrAA-700/ Гранд-ААС
1	Ag 328,0	0,004	0,02	5,0
2	Al 309,2	0,005	0,01	2,0
3	As 193,6	1,3	0,2	0,2
4	Ba 553,5	0,05	0,3	6,0
5	Be 234,8	0,0008	0,01	12,5
6	Bi 306,7	0,04	0,1	2,5
7	Ca 422,6	0,03	0,005	0,2
8	Cd 228,8	0,025	0,002	0,1
9	Co 240,7	0,015	0,02	1,3
10	Cr 357,8	0,016	0,02	1,3
11	Cs 455,5*	3	0,05	0,0
12	Cu 324,7	0,06	0,01	0,2
13	Fe 248,3	0,004	0,01	2,5
14	Ga 287,4	0,06	0,08	1,3
15	In 303,9 (325,6)**	0,03	0,5	16,7
16	K 766,5	0,003	0,001	0,3
17	Li 670,7	0,01	0,03	3,0
18	Mg 285,2	0,0008	0,001	1,3
19	Mn 279,5	0,004	0,006	1,5
20	Na 588,9	0,007	0,001	0,1
21	Ni 232,0	0,02	0,04	2,0
22	Pb 283,3	0,012	0,03	2,5
23	Se 196,0	1,9	0,3	0,2
24	Sr 460,7	0,008	0,1	12,5
25	Tl 276,8	0,02	0,2	10,0
26	V 318,4	0,06	0,1	1,7
27	Zn 213,8	0,0008	0,003	3,8
*Для Cs используется линия 455,52 нм, так как 852,11 не попадает в спектральный диапазон.				
** В скобках длина волны, использованная на спектрометре «ContrAA-700»				

Табл. 3. Пределы обнаружения на спектрометрах «Гранд-ААС» и «Колибри-ААС» и их отношение

Номер элемента	Элемент, длина волны	Гранд-ААС, ppb	Колибри-ААС, ppb	Колибри-ААС/ Гранд-ААС
1	Ag 328,06	0,004	0,24	60,0
2	Al 309,28	0,005	0,4	80,0
3	As 193,69	1,3	1,5	1,2
4	Ba 350,11	0,05	37	740,0
5	Be 234,86	0,0008	0,016	20,0
6	Bi 306,77	0,04	0,3	7,5

7	Ca 422,67 (239,85)*	0,03	1,1	36,7
8	Cd 228,8	0,025	0,6	24,0
9	Co 240,72	0,015	0,16	10,7
10	Cr 357,86	0,016	0,7	43,8
11	Cs 455,5	3	Нет линии	
12	Cu 324,75	0,06	0,16	2,7
13	Fe 248,32	0,004	0,1	25,0
14	Ga 287,4235	0,06	2,6	43,3
15	In 303,93	0,03	0,46	15,3
16	K 766,5(344,63)*	0,003	230	76666,7
17	Li 670,79 (323,26)*	0,01	23,6	2360,0
18	Mg 285,21	0,0008	0,004	5,0
19	Mn 279,48	0,004	0,07	17,5
20	Na 588,99 (330,29)*	0,007	3,6	514,3
21	Ni 232,0	0,02	0,9	45,0
22	Pb 283,3	0,012	1,3	108,3
23	Sr 460,73 (256,94)*	1,9	4,7	2,5
24	Se 196,0	0,008	н/о	
25	Tl 276,78	0,02	0,3	15,0
26	V 318,39	0,06	0,7	11,7
27	Zn 213,85	0,0008	0,03	37,5
*В скобках указана длина волны, использованная в спектрометре «Колибри-ААС»				

Анализ природной воды на спектрометре «Колибри-ААС»

По построенным градуировочным графикам проведён анализ природной воды рек горного Алтая, впадающих в Телецкое озеро. Градуировочные графики по алюминию и кальцию и точки анализируемой воды представлены на рисунке 6.

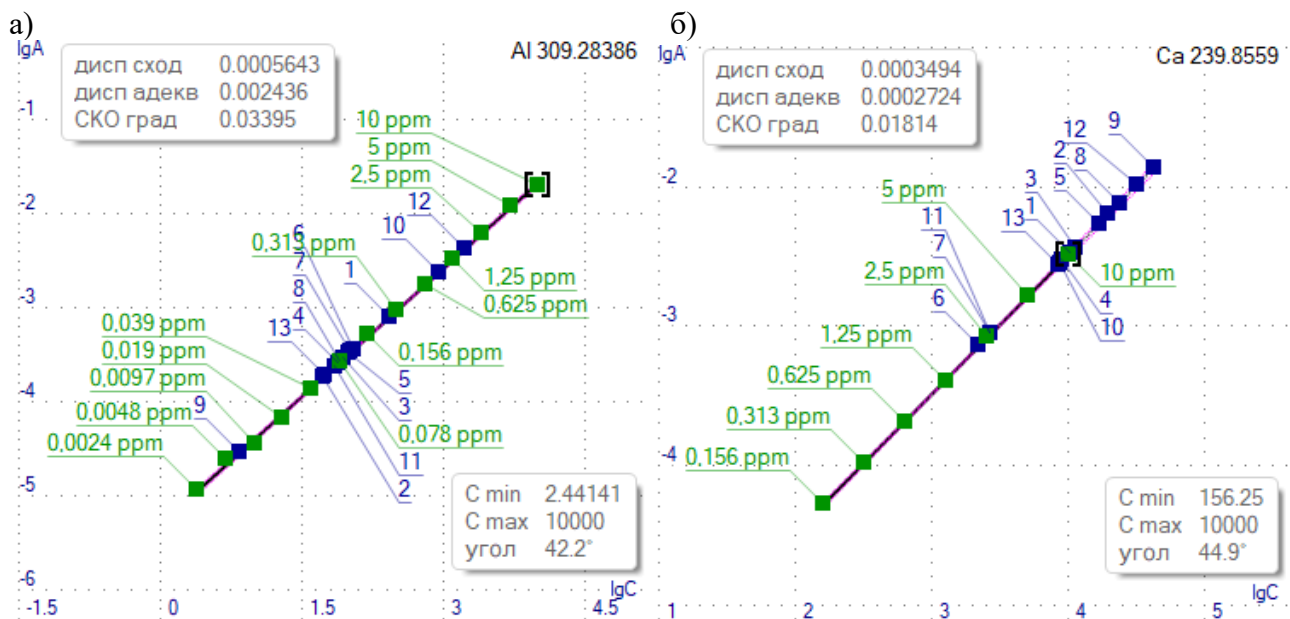


Рис. 6. Градуировочные графики Al (а) и Ca (б)

Полученные результаты сравнены с результатами аккредитованной лаборатории. В протоколе анализа приведены результаты по следующим элементам:

- микроэлементы – As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Hg, Ni, Pb, V, Zn;
- макроэлементы – B, Ba, Ca, K, Li, Mg, Na, S, Si, Sr.

В табл. 4 и 5 приведены сравнительные результаты по некоторым элементам из каждой группы.

Табл. 4. Сравнение результатов, полученных на спектрометре «Колибри-ААС» и аккредитованной лаборатории для макроэлементов Mg и Na

Элемент	Ca 239,85			Na 330,29		
	Концентрация, ppm		Отклонение, %	Концентрация, ppm		Отклонение, %
	Колибри	Лаборатория		Колибри	Лаборатория	
1	1,8	1,8	0,0	0,64	0,71	10,14
2	2,46	2,0	23,0	1,19	1,6	25,6
3	1,16	0,9	28,9	0,7	0,89	21,46
4	1,32	1,1	20,0	0,76	1,0	23,8
5	2,57	2,2	16,8	0,69	0,85	18,7
6	0,35	0,34	2,65	0,49	0,63	22,7
7	0,236	0,22	7,27	0,37	0,46	19,34
8	2,42	2,0	21,0	1,14	1,4	18,57
9	5,25	5,7	-7,9	1,36	1,8	24,44
10	2,36	1,6	47,5	8,27	0,94	12,0
11	0,16	0,17	-4,7	0,53	0,64	17,2
12	5,13	4,0	28,25	2,53	2,8	9,64
13	1,41	1,2	17,5	0,9	0,98	7,65

Табл. 5. Сравнение результатов, полученных на спектрометре «Колибри-ААС» и аккредитованной лаборатории для микроэлементов Mn и Sr

Элемент	Mn 279,48			Sr 242,81		
	Концентрация, ppb		Отклонение, %	Концентрация, ppb		Отклонение, %
	Колибри	Лаборатория		Колибри	Лаборатория	
1	9,6	6,9	39,2	23,9	22	8,6
2	2,1	1,4	49,2	48,8	46	6,1
3	3,18	3,2	0,6	28,1	26	8,1
4	4,0	3,3	20,9	20,4	18	13,3
5	3,34	3	11,3	50,7	51	-0,6
6	1,46	1,5	2,6	<16	5,5	
7	1,74	1,7	2,35	<16	3,8	
8	3	2,5	20	59,5	46	29,3
9	0,18	3,3	94,5	645	580	11,2
10	31,2	24	30	33,4	35	-4,6
11	0,97	1,1	11,9	<16	4,8	
12	42,3	22	92,27	83,7	84	-0,4
13	3,67	3,8	3,42	24,2	23	5,2

Отклонение полученных результатов составляет около 20 %. В некоторых пробах отклонение достигает 100 %. Возможно это связано с осадком в ёмкостях с пробами и неравномерным забором дозирочного объема. По элементам В, Hg, S, Si, Mo анализ не проводился ввиду их отсутствия в градуировочном растворе. По As, Cd, Ba, V, Li значения ниже пределов обнаружения «Колибри - ААС». По щелочным элементам Са, К, Na используются не самые сильные аналитические линии, так как они не попадают в спектральный диапазон. Тем не менее по ним получились хорошие результаты, благодаря высокому содержанию в пробах.

Заключение

Проведено сравнение атомно-абсорбционных приборов высокого и низкого разрешения и показаны их аналитические характеристики. Для спектрометра «Гранд-ААС» диапазон линейного градуировочного графика составляет 0,01 – 313 ppb, а для «Колибри-ААС» диапазон составляет 1 – 100 000 ppb. Вычислены пределы обнаружения. Для спектрометра «Гранд-ААС» они находятся на уровне сотых ppb, а для спектрометра «Колибри-ААС» отличаются примерно на два порядка концентраций.

Проведён анализ природной воды и сравнение полученных результатов с данными аккредитованной аналитической лаборатории. Отклонение составило около 20 %. Пригодность спектрометра «Колибри-ААС» для анализа природной воды требует дополнительной проверки.

Литература

1. *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.*
2. *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.*
3. *Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Боровиков В.М., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В., Кацков Д.А. Атомно-абсорбционные спектрометры с источником непрерывного спектра и анализатором МАЭС для одновременного многоэлементного анализа // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 7-14 (Этот сборник).*
4. *Семёнов З.В., Болдова С.С., Лабусов В.А., Селюнин Д.О. Программные модули для управления атомно-абсорбционным спектрометром и автоматическим дозатором // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 205-210 (Этот сборник).*
5. *Семёнов З.В., Ващенко П.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Болдова С.С. Алгоритм расчёта формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 129-132.*
6. *D. Katskov, M. Hlongwane, U. Heitmann, S. Florek High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // Spectrochimica Acta Part B, 71–72 (2012) 14–23.*

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ С ИСТОЧНИКОМ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА «ГРАНД-ААС»

Д. Н. Бокк^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, С. С. Болдова^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

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

Аннотация

На атомно-абсорбционном спектрометре с источником непрерывного спектра «Гранд-ААС» с помощью стандартного многоэлементного раствора МЭС-РЗЭ получены градуировочные зависимости для редкоземельных элементов: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Проведена оценка их пределов обнаружения. Полученные данные говорят о возможности применения спектрометра для экспрессного определения редкоземельных металлов в жидких пробах.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный спектральный анализ, источник непрерывного спектра, одновременный многоэлементный анализ, электротермический атомизатор, редкоземельные элементы.

Введение

Редкоземельные металлы нашли широкое применение в промышленности, поэтому существует множество задач по определению их следовых количеств, связанных как с добычей и производством этих металлов, так и с загрязнением ими окружающей среды. Наиболее распространенным методом для проведения таких анализов является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Этот метод обладает наиболее низкими пределами обнаружения (ПО), но имеет высокую стоимость. Альтернативный, более доступный метод – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией [1] – обладает рядом недостатков, основным из которых является последовательный анализ, что существенно снижает производительность.

Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, источником непрерывного спектра и одновременной регистрацией спектра сразу во всем рабочем спектральном диапазоне позволит повысить экспрессность и снизить стоимость анализа за счёт одновременного определения всех определяемых элементов. Поэтому, может быть целесообразным проводить определение редкоземельных элементов с помощью такой техники. Настоящая работа посвящена оценке аналитических возможностей атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра «Гранд-ААС» по определению концентраций редкоземельных элементов.

Оборудование

В работах [2, 3] показаны преимущества и возможности атомно-абсорбционной спектрометрии на базе спектрометра с низким (0,1 нм) разрешением и дейтериевой лампы. Применение плазменного источника излучения с лазерной накачкой позволило, благодаря его высокой интенсивности, получить спектры абсорбции с высоким отношением сигнал/шум на спектрометре с высоким разрешением (10 пм), что в свою очередь привело к значительному снижению ПО (~ в 50 раз). Сравнение аналитических возможностей приборов с высоким и низким разрешением проведено в работе [4].

В состав комплекса «Гранд-ААС» входит плазменный источник излучения с лазерной накачкой XWS-65, электротермический атомизатор (ЭТА) с графитовой печью длиной 24 мм и внутренним диаметром 5 мм и спектрометр «Гранд-2» с рабочим спектральным диапазоном от 190 до 780 нм: разрешение его коротковолнового полихроматора (в диапазоне 190 – 350 нм) составляет 10 пм, длинноволнового полихроматора (диапазон 350 – 780 нм) – 30 пм. В качестве системы регистрации в спектрометре применяются анализаторы МАЭС на основе быстродействующих высокочувствительных линеек фотодетекторов БЛПП-2000 [5], что позволяет получать развертку спектров по времени с шагом 2 мс. Управление комплексом, а также обработка спектров, осуществляется с помощью программного обеспечения «Атом 3.3». Со схемой и принципом работы спектрометров можно ознакомиться в [6].

Экспериментальная часть

Для построения градуировочных графиков производилось последовательное двукратное разбавление 3,5 % раствором азотной кислоты многоэлементного стандартного раствора МЭС-РЗЭ, производства «ООО НПП Скат», содержащего следующие элементы: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Объём дозирования пробы для снижения ПО был выбран максимальным, при котором не возникали негативные эффекты (растекание капли и др.) – 50 мкл. Для анализа была выбрана температурно-временная программа атомизатора, которая приведена в табл. 1.

Табл. 1. Температурно-временная программа атомизатора

Этап	Длительность, с	Температура, °С	Скорость нарастания температуры, °С/с
Сушка	60	90	-
Пиролиз	20	500	-
Атомизация	2	2400	3300
Очистка	3 цикла по 2 с	2400	3300

Редкоземельные элементы обладают довольно богатыми спектрами абсорбции, основные спектральные линии которых находятся в видимом и ближнем УФ диапазоне. Обзорный спектр раствора МЭС-РЗЭ (после 8-ми кратного разбавления) приведен на рис. 1.

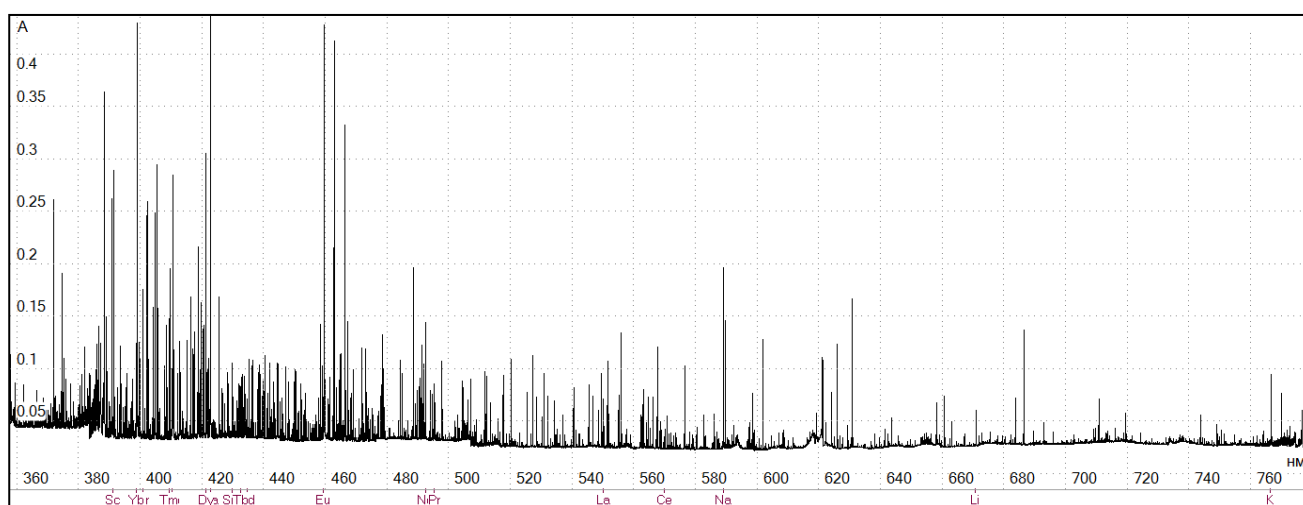


Рис. 1. Обзорный спектр раствора МЭС-РЗЭ в единицах абсорбции, концентрация элементов – 6,25 мг/л (3,13 мг/л для Yb)

На рис. 2 – 4 приведены спектральные линии и градуировочные зависимости некоторых из редкоземельных элементов. Градуировочные зависимости скорректированы по методу, предложенному Д.А. Кацковым [7], который учитывает эффекты уширения абсорбционных спектральных линий с ростом концентрации элемента и влияние аппаратной функции спектрометра.

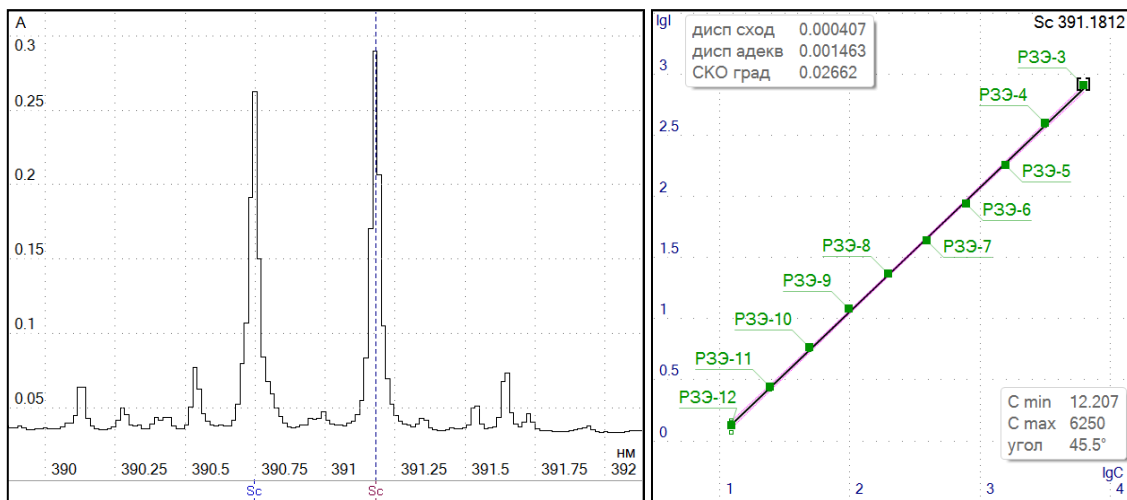


Рис. 2. Аналитическая спектральная линия Sc 391,18 нм при концентрации 6,25 мг/л (слева) и градуировочная зависимость для Sc (справа)

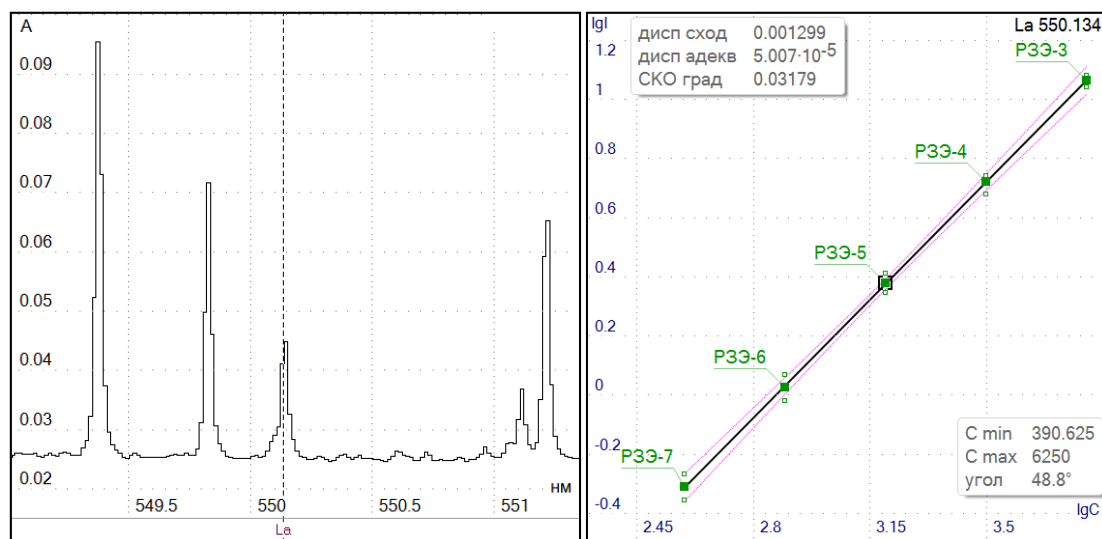


Рис. 3. Аналитическая спектральная линия La 550,13 нм при концентрации 6,25 мг/л (слева) и градуировочная зависимость для La (справа)

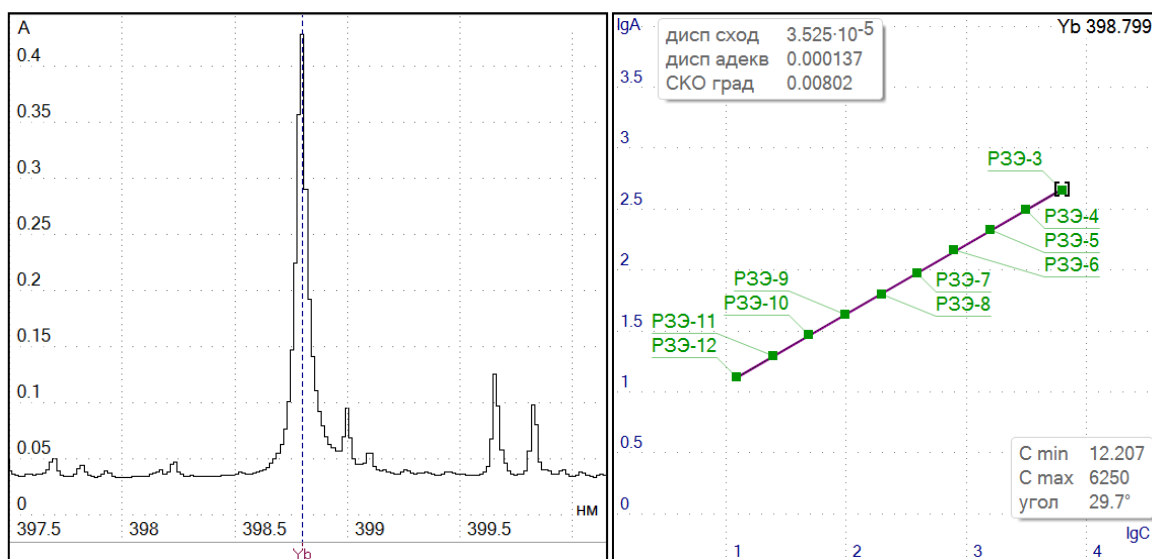


Рис. 4. Аналитическая спектральная линия Yb 398,80 нм при концентрации 3,13 мг/л (слева) и градуировочная зависимость для Yb (справа)

ПО редкоземельных элементов, полученные в результате этой работы, приведены в табл. 2. Они были рассчитаны по методике, приведенной в [8].

Табл. 2. Пределы обнаружения редкоземельных элементов

Элемент	Аналитическая спектральная линия, нм	ПО, мкг/л	Погрешность градуировки, %
Ce	569,923	1310	3,7
Dy	421,172	2	2,2
Er	400,797	2,3	3,6
Eu	459,403	0,1	3,1
Gd	434,646	88	4,5
Ho	410,384	1,7	2,7
La	550,134	231	3,2
Lu	331,211	11	3,9
Nd	492,453	18	2,3
Pr	495,137	69	3,5
Sc	391,181	0,4	2,7
Sm	429,674	13	2,2
Tb	432,643	41	3,9
Tm	409,419	0,4	2,3
Y	410,236	21	4,1
Yb	398,799	0,0005	0,8

Как видно из приведённых данных, полученные в результате эксперимента ПО редкоземельных элементов варьируются в широком диапазоне концентраций (шесть порядков). Причиной такого разброса может служить как различие в чувствительности спектральных линий элементов, так и в эффективности их атомизации. Используемый в эксперименте температурный режим атомизации выбран из соображений баланса между ПО

и сроком службы графитовой кюветы. Увеличение температуры и её скорости нарастания, согласно данным из [1], приведёт к снижению пределов обнаружения всех редкоземельных элементов, кроме Pr и, возможно, Ce и La. В данной работе не были зарегистрированы эмиссионные помехи на длинах волн линий последних двух элементов, в отличие от [1].

Заключение

Согласно полученным результатам, спектрометр «Гранд-ААС» может успешно решать задачу определения редкоземельных элементов. Применение источника непрерывного спектра с одновременной регистрацией спектров во всём рабочем спектральном диапазоне позволяет существенно повысить экспрессность анализа и снизить его стоимость по сравнению с традиционной атомно-абсорбционной спектрометрией, осуществляющей последовательное определение элементов.

Литература

1. *Gupta J. G. S.* Determination of yttrium and rare-earth elements in rocks by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry // *Talanta*. – 1981. – Т. 28. – №. 1. – С. 31-36.
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. *Болдова С.С., Лабусов В.А., Кацков Д.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О., Халфин А.С.* Атомно-абсорбционный спектрометр с непрерывным источником спектра для одновременного многоэлементного анализа // *Материалы XV Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*. Новосибирск. 2016. С. 166-170.
4. *Болдова С.С., Лабусов В.А., Бокк Д.Н.* Оценка аналитических возможностей атомно-абсорбционных спектрометров высокого и низкого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра // *Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2018. С. 140-149 (Этот сборник).
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. 108-113.
6. *Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Боровиков В.М., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В., Кацков Д.А.* Атомно-абсорбционные спектрометры с источником непрерывного спектра и анализатором МАЭС для одновременного многоэлементного анализа // *Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2018. С. 7-14 (Этот сборник).
7. *Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S.* High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2012. – Т. 71. – С. 14-23.
8. *Пупышев А. А.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ // *Москва: Техносфера*. – 2009. С. 704-708.

КОМПЛЕКС «ГРАНД-СВЧ» ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

**О. В. Пелипасов^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2}, А. Н. Путьмаков^{1,2}, К. Н. Чернов³,
В. М. Боровиков^{1,2}, И. Д. Бурумов^{1,2}, Д. О. Селюнин^{1,2}, В. Г. Гаранин², И. А. Зарубин^{1,2}**

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

3 – Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН

E-mail: pelipasov@gmail.com

Аннотация

В статье описаны аналитические возможности разработанного комплекса для АЭС анализа «Гранд-СВЧ», предназначенного для анализа опасных химических растворов с возбуждением их в микроволновой плазме. Разрабатываемый спектрометр работает на частоте 2,45 ГГц с использованием азота в качестве плазмообразующего газа.

Эмиссионная спектроскопия на основе плазменных источников возбуждения является общепринятым методом элементного анализа. Спектрометры с микроволновой плазмой на сегодняшний день уступают по своим аналитическим характеристикам источникам ИСП, однако, благодаря возможности использования атмосферного азота для создания плазмы и низкой себестоимости анализа, становятся привлекательным методом для решения ряда аналитических задач.

Авторами данной статьи были обобщены принципы получения «оптимальной» микроволновой плазмы для эффективного нагрева, испарения, атомизации и ионизации жидких проб. Однако, в результате полученная плазма имела ряд недостатков и ограничений, указанных в работе [1].

Использование СВЧ резонатора с электромагнитной модой высшего порядка позволяет сформировать плазму осесимметричной формы, аналогичной ИСП факелу (рис. 1). Подробности формирования плазмы в данной статье намеренно опущены, а упор сделан на аналитические характеристики разрабатываемого комплекса, представляющие интерес химикам-аналитикам.

Получаемая в разработанном и изготовленном резонаторе микроволновая плазма показана на рис. 1, где так же представлены фотографии аксиального и радиального обзора аргоновой ИСП плазмы. На фотографии видно сходство структуры ИСП и микроволновой плазмы, образованной действием переменного электромагнитного поля. Разница в толщине слоя плазмы обусловлены различием толщины скин-слоя, зависящего от частоты электромагнитного поля, возбуждающего плазму [1]. Тороидальная форма плазмы обеспечивает пространственное разделение интенсивностей аналитических линий и спектрального шума самой плазмы, обусловленного излучением плазмообразующего газа, что приводит к возможности использовать молекулярный азот в качестве плазмообразующего газов.

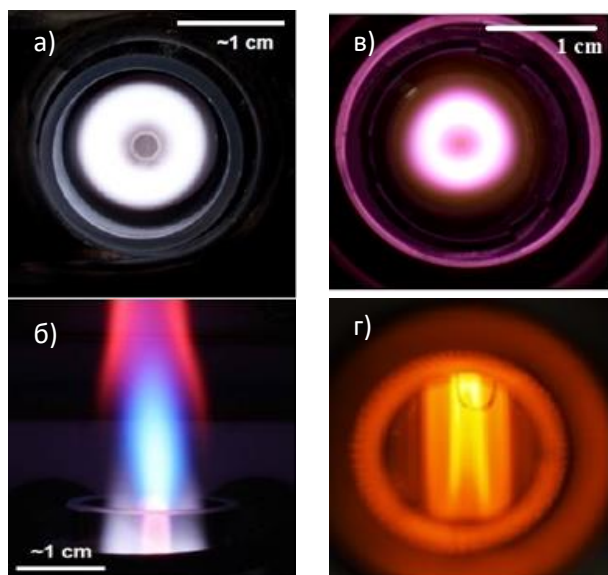


Рис. 1. Фотографии аксиального обзора ИСП плазмы – (а), радиального обзора ИСП плазмы – (б), аксиального обзора созданной микроволновой плазмы – (в) и радиального обзора микроволновой плазмы – (г)

Для решения задачи анализа особо вредных и токсичных элементов компанией «ВМК-Оптоэлектроника» был разработан комплекс АЭС «Гранд-СВЧ», фотография которого представлена на рис. 2. Комплекс состоит из защитного химического бокса со столом и отдельно стоящего спектрометра «Гранд».



Рис. 2. Внешний вид комплекса «Гранд-СВЧ» с защитным боксом

В защитном боксе для минимизации используемого пространства и минимизации поверхностей, подвергающихся химическому заражению, размещался только резонатор и система ввода пробы, включающая держатель кварцевой горелки, горелка, распылительная камера ML180021, пневматический распылитель TR-50-A1 и 3-х канальный перистальтический насос Spetec (рис 3.).



Рис. 3. Внутреннее содержимое химического бокса, резонатор и система ввода пробы

Поджиг плазмы осуществлялся высоковольтной искрой, введённой в промежуточный поток газа горелки с впрыском порции аргона в течение 5 секунд и последующей заменой его на азот. Холодный хвост плазмы удалялся с оптического пути воздушным ножом. В измерениях использовался аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой.

В качестве спектрометра использовался многоканальный спектрометр «Гранд» в модификации с двумя дифракционными решётками с 2400 шт/мм и 900 шт/мм для охватывания спектрального диапазона от 190 до 800 нм [1]. Спектр регистрируется двумя анализаторами МАЭС, состоящими из 14 кристаллов БЛПП-2000 каждый со временем интегрирования от 2 мс. Излучение в спектрометр заводилось с помощью оптоволоконного жгута-разветвителя с коэффициентом пропускания в УФ области около 0,7-0,8.

Комплекс полностью автоматизирован и позволяет пользователю управлять процессом анализа и менять настройки мощности, расходов газа с помощью компьютерной программы управления при создании метода и в процессе анализа. Основные параметры комплекса «Гранд-СВЧ» приведены в табл. 1.

Табл. 1. Параметры комплекса «Гранд-СВЧ»

Параметр	Значение
Мощность СВЧ, Вт	1000
Поток азота	
– охлаждающий, л/мин	10
– промежуточный, л/мин	0,2
– распылителя, л/мин	0,7
Обзор плазмы	Аксиальный
Скорость перистальтического насоса в режиме измерения, об/мин	10
Скорость перистальтического насоса в режиме промывки, об/мин	60
Время измерения, сек	10
Количество реплик	3
Ширина щели спектрометра, мкм	15
Время стабилизации плазмы до измерений, мин	10
Освещение входной щели спектрометра	1:1 ахромат $f = 110$ мм
Базовая экспозиция многоканального детектора, мс	От 2
Спектральный диапазон, нм	190 – 800
Спектральное разрешение, нм	0,012 (200 нм)
Температура стабилизации детектора, °С	20

Обзорный спектр плазмы, зарегистрированный анализаторами МАЭС, представлен на рис. 4. Спектр состоит из сплошного фона, молекулярных полос OH , NO , N_2 . При введении в плазму водных растворов полосы N_2 значительно уменьшаются или исчезают совсем и появляется полоса NH , образованная при диссоциации N_2 до N_2^+ и N и H_2O до OH и H . Полоса NH имеет разряженную структуру и не мешает определению аналитических спектральных линий элементов.

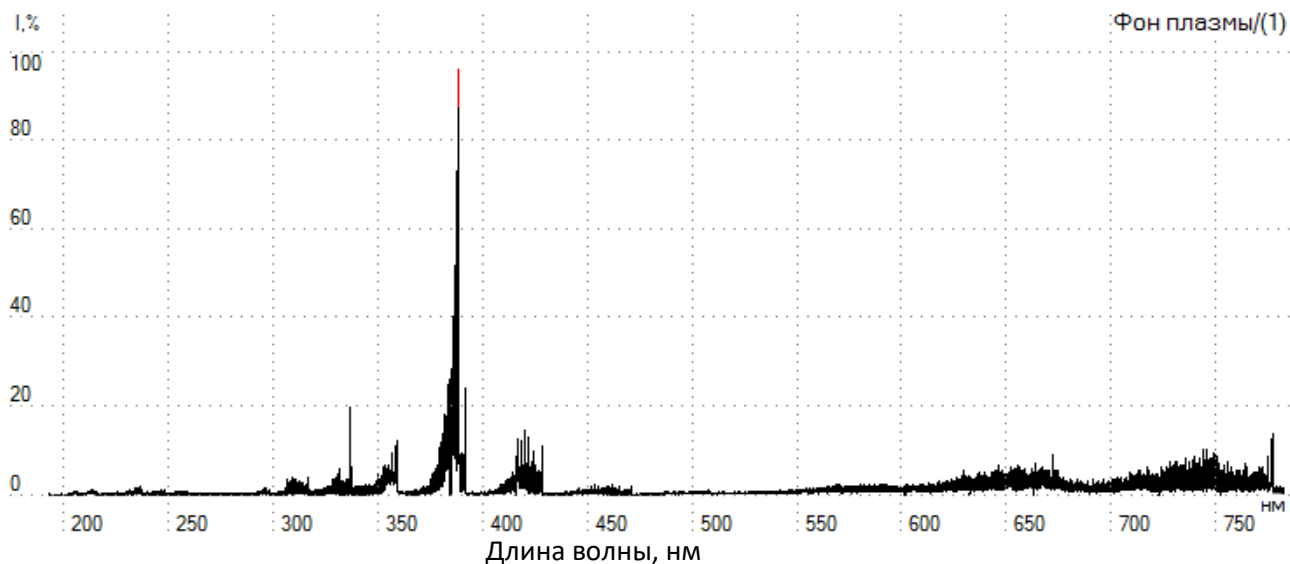


Рис. 4. Обзорный спектр азотной микроволновой плазмы, зарегистрированный анализаторами МАЭС

Обработка измеренных спектров включала операцию вычитания спектра blank из спектра пробы. В результате вычитания получается спектр элементов пробы без молекулярных полос или других составляющих фона плазмы, что значительно облегчает выбор аналитической линии при низких содержаниях аналита в пробе и построение градуировочных графиков. Кроме операции вычитания спектра, программа «Атом» позволяет проводить коррекцию межэлементных влияний, наложений и многое другое.

На рис. 5 показаны примеры градуировочных графиков металлов, входящих в комплекты СОП: МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3, МЭС-4, и МЭС-РЗЭ, поставляемые компанией НПО «Скат» (г. Новосибирск). Растворы готовились методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см. Аналитические линии выбирались, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех. Следует отметить, что минимальный объем пробы для измерения составляет не менее 0,5 мл при использовании вышеуказанной системы ввода пробы. Линейный динамический диапазон определения концентрации составляет, как правило, 10^5 по измерению одной длины волны, что соответствует диапазону ИСП спектрометров.

Долговременная стабильность аналитического сигнала на примере линии Fe 305,90 нм с концентрацией 1 мг/л, измеряемая непрерывно в течении 6 часов без использования внутреннего стандарта составляет менее 1,5 %, что является сравнимым результатом с самыми современными ИСП спектрометрами.

Пределы обнаружения определены по критерию 3σ (табл. 2). Полученные значения пределов обнаружения не уступают единственному серийно выпускаемому спектрометру с микроволновой плазмой Agilent MP 4200, превосходят пределы обнаружения (ПО) пламенных атомно-абсорбционных спектрометров и очень близкие к современным ИСП спектрометрам. При использовании техники генерации гидридов для таких элементов как: As, Bi, Hg, Sb, Se, Te ПО снижаются на несколько порядков.

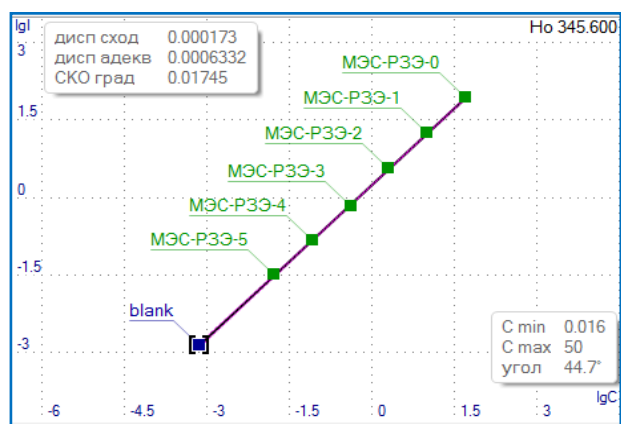
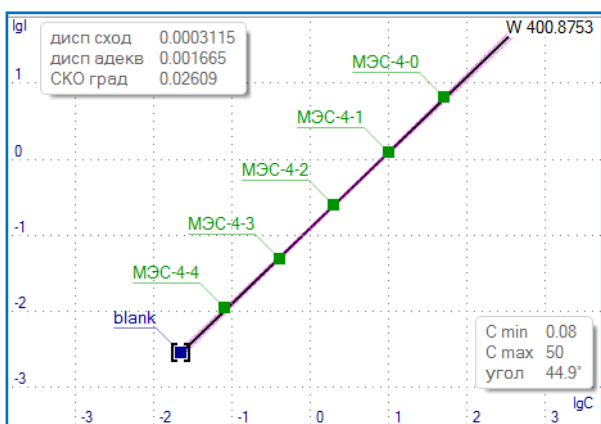
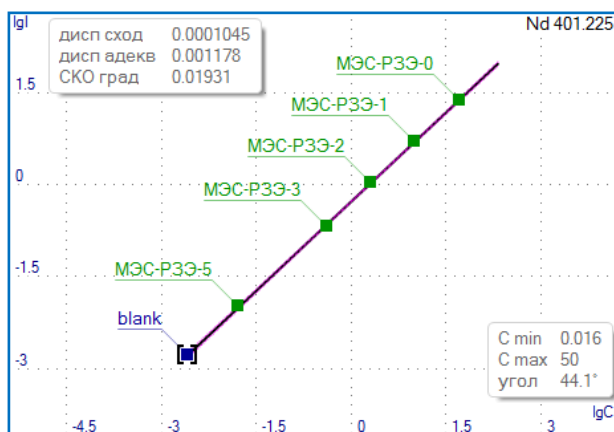
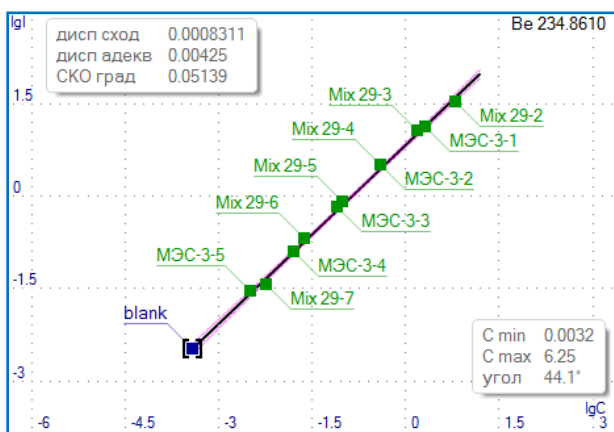
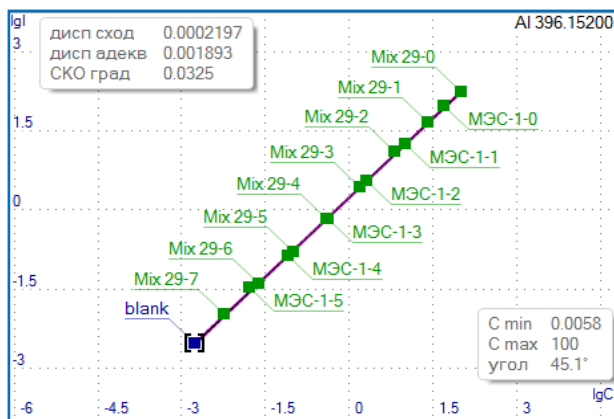
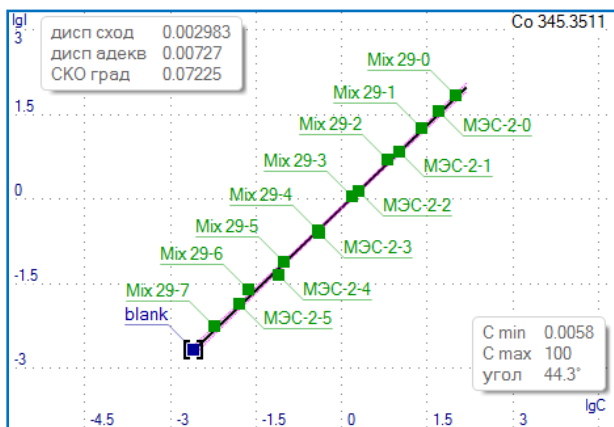


Рис. 5. Примеры градуировочных графиков различных элементов

Табл. 2. Пределы обнаружения

Элемент	λ , нм	«Гранд-СВЧ»	Agilent MP 4100 [2]	ICP AES[3]	Flame AA [3]
Ag (I)	328,07	0,6	0,5	0,6	1,5
As (I)	234,98	52,5	60	1	150
Al (I)	396,15	1,6	1,3	1	45
B (I)	249,77	0,6	0,6	1	1000
Ba (II)	455,4	0,2	0,2	0,03	15
Be (I)	234,86	0,2	0,1	0,09	1,5
Cd (I)	228,80	1,2	1,4	0,1	0,8
Co (I)	345,35	4	–	0,2	9
Cr (I)	428,97	0,3	0,5	0,2	3
Cu (I)	324,75	0,7	0,6	0,4	1,5
Fe (II)	259,93	1,2	1,6	0,1	5
Mg (II)	279,55	0,11	0,12	0,04	0,15
Mn (II)	257,61	0,3	0,25	0,1	1,5
Ni (I)	341,47	1,8	1,3	0,5	6
Pb (I)	283,30	4,5	4,4	1	15
Sb (I)	206,83	9	12	2	45
Se (I)	196,02	6	7	2	100
V (II)	309,31	0,4	0,2	0,5	60
Zn (I)	213,85	2,8	3,2	0,2	1,5

Изготовлен СВЧ резонатор с СВЧ модой высокого порядка, позволивший получить тороидальную форму плазмы. Резонатор был использован в комплексе «Гранд-СВЧ» в качестве источника возбуждения спектров для АЭС анализа особо опасных химических элементов. Комплекс позволяет защитить человека от опасного воздействия на него как химических веществ, так и радиоактивных. Комплекс полностью автоматизирован и оснащён всеми необходимыми для непрерывной работы системами и блокировками. Спектрометр «Гранд» позволяет регистрировать одновременно весь спектральный диапазон в области от 190 до 800 нм растворов с объемом от 0,5 мл с концентрациями от единиц мкг/л до сотен мг/л. Линейный динамический диапазон определения концентрации составляет 10^5 по измерению одной длины волны, что соответствует диапазону ИСП спектрометров. Долговременная стабильность аналитического сигнала измеренного в течение 6 часов без использования внутреннего стандарта составляет не более 2 % ОСКО. Полученные ПО не уступают единственному серийно выпускаемому спектрометру с микроволновой плазмой компанией Agilent и практически достигают ИСП спектрометров.

Литература

1. *Путьмаков А.Н., Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Боровиков В.М., Чернов К.Н.* Разработка источника микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80, № 5. – С. 23-28.
2. *Башилов А.В., Рогова О.Б.* Атомно-эмиссионная спектрометрия микроволновой плазмы: позиционирование, возможности, достоинства и ограничения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 81, № 1(II). – С. 117-121.
3. [Электронный ресурс]: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf (дата обращения 30.07.2018)

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД» ПРИ АНАЛИЗЕ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ

О. В. Пелипасов^{1,2}, Р. А. Лохтин², В. А. Лабусов^{1,2}, Н. Г. Пелевина³

1 – Институт автоматизации и электротехники СО РАН, г. Новосибирск

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск

3 – Филиал РГП «НЦ КИМС РК» «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск

E-mail: pelipasov@gmail.com

Аннотация

В статье показана возможность использования многоканального спектрометра «Гранд» с гибридной сборкой линеек фотодетекторов БЛПП-2000 производства «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов методом ИСП-АЭС. Определены аналитические характеристики макета, состоящего из спектрометра «Гранд», ВЧ генератора плазмы GBC и источника питания ВЧ генератора.

Атомно-эмиссионная спектроскопия на основе плазменных источников возбуждения является общепринятым методом элементного анализа растворов. Производители аналитического оборудования в качестве источника возбуждения спектров растворов, как правило, выбирают источник с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), работающей в ВЧ диапазоне на частотах 27,12 МГц или 40,68 МГц. ИСП плазма обладает рядом серьезных преимуществ таких как: пределы обнаружения (ПО) элементов ниже 1 мкг/л, высокая температура возбуждения элементов, низкие матричные влияния, высокая временная и пространственная стабильность плазмы и др.

Целью статьи является ознакомление специалистов в области атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов с возможностями использования многоканального спектрометра «Гранд» БЛПП-2000 с источниками ИСП плазмы.

Для получения аргоновой индуктивно-связанной плазмы использовался высокочастотный генератор от спектрометра Quantima GBC Scientific (Австралия), работающий на частоте 40,68 МГц. Высокочастотный генератор является генератором класса «С», в котором используется триод 3CX1500D, применяемый так же в ИСП спектрометрах Varian. Для питания ВЧ генератора GBC специалистами «ВМК-Оптоэлектроника» модернизирован источник питания ИСП-МС Elan 6500. Для защиты от ВЧ излучения, света плазмы и вредных продуктов горения был изготовлен специальный бокс-штатив, в котором размещался ВЧ генератор, индуктор, держатель кварцевой горелки, горелка ML175005 и система ввода пробы, состоящая из распылительной камеры ML180021, пневматического распылителя TR-50-A1 и перистальтического насоса Gilson Minipulse 2. Поджиг плазмы осуществлялся высоковольтной искрой, введенной в промежуточный поток газа горелки. Холодный хвост плазмы удалялся с оптического пути воздушным ножом. В качестве спектрометра использовалась стандартная конфигурация многоканального спектрометра «Гранд» с неклассической дифракционной решеткой с 2400 шт/мм. Детектором являлся анализатор МАЭС, состоящий из 14 кристаллов БЛПП-2000, обладающих превосходной квантовой эффективностью в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Спектрометр позволяет регистрировать весь спектр одновременно в области 190-350 нм с временем интегрирования от 2 мс. В измерениях использовался аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой.

Основные параметры ИСП генератора и многоканального спектрометра «Гранд» приведены в табл. 1.

Табл. 1. Параметры ИСП генератора

Параметр	Значение
Мощность, Вт	1200
Поток аргона – охлаждающий, л/мин – промежуточный, л/мин – распылителя, л/мин	10 0,2 0,7
Обзор плазмы	Аксиальный
Скорость перистальтического насоса в режиме измерения, об/мин	10
Скорость перистальтического насоса в режиме промывки, об/мин	60
Время измерения, сек	6
Количество реплик	3
Ширина щели спектрометра, мкм	15
Время стабилизации плазмы до измерений, минут	10
Освещение входной щели спектрометра	1:1 ахромат f = 110 мм
Базовая экспозиция многоканального детектора, мс	От 2 до 250
Спектральный диапазон, нм	190 – 350
Спектральное разрешение, нм	0,012
Температура стабилизации детектора, °С	20

Обработка измеренных спектров включала операцию вычитания спектра blank (пустая проба) из спектра пробы, показанная на рис. 1. В результате получается спектр элементов пробы без молекулярных полос или других составляющих фона плазмы, что значительно облегчает выбор аналитической линии при низких содержаниях аналита в пробе и построение градуировочных графиков. Кроме операции вычитания спектра, программа «Атом» позволяет проводить коррекцию межэлементных влияний, наложений и многое другое.

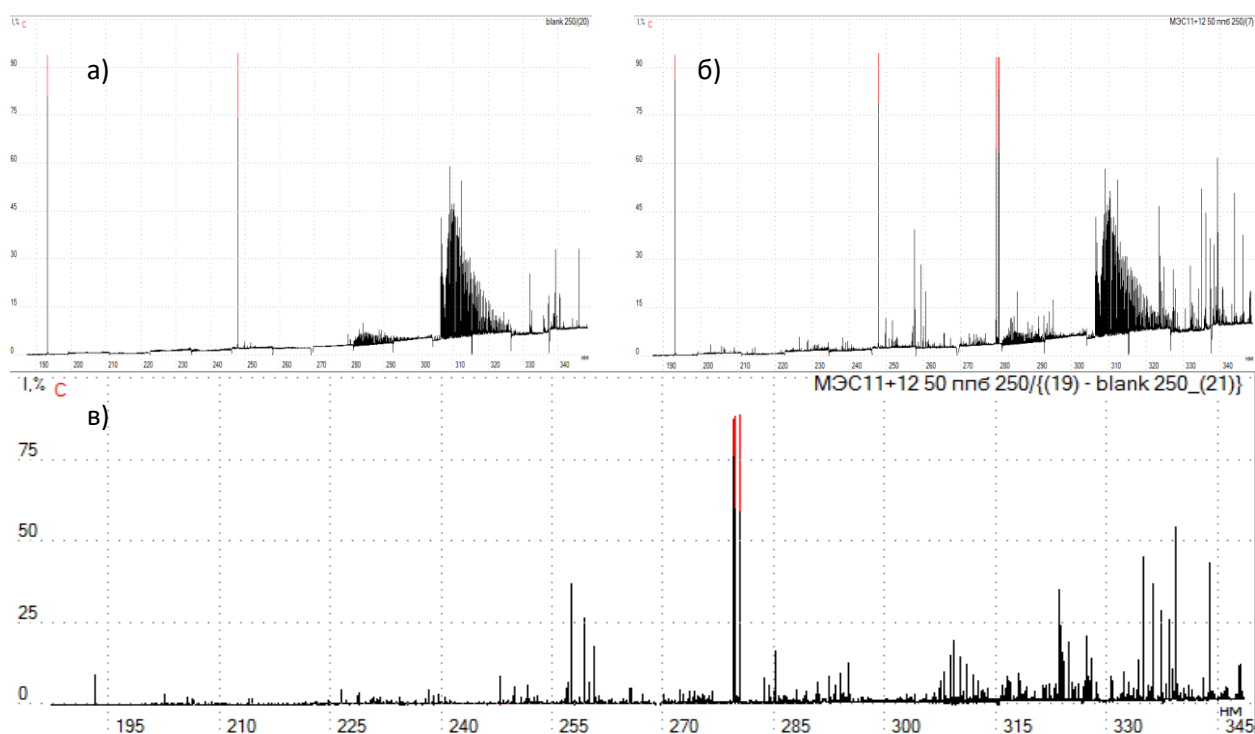


Рис.1. Операция получения итогового спектра – в) включает вычитание спектра пустого раствора blank - а) из спектра пробы - б)

На рис. 3 показаны примеры градуировочных графиков металлов Cd, Ni, Mn, Zn, с концентрациями от 8 мкг/л до 50 мг/л. Растворы готовились методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм·см до следующих концентраций 50; 5,0; 1,0; 0,2; 0,04, 0,008 мг/л. Аналитические линии выбирались, как правило, самые интенсивные, свободные от спектральных помех. Линейный динамический диапазон определения концентрации составляет 10^5 по измерению спектральной линии одной длины волны.

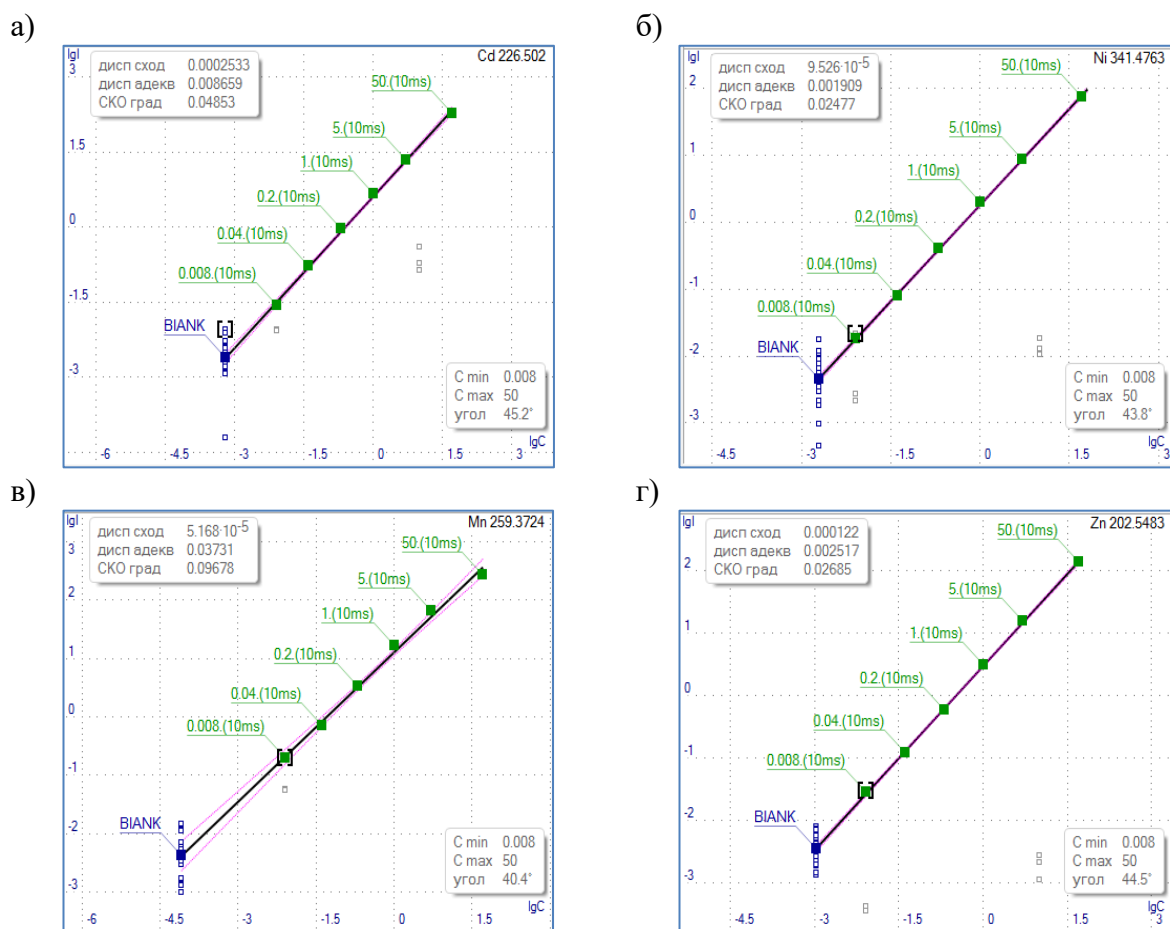


Рис.3. Примеры градуировочных графиков элементов: а) – Cd, б) – Ni, в) – Mn, г) – Zn

Долговременная стабильность аналитического сигнала на примере линии Fe 305,90 нм с концентрацией 10 мг/л, измеряемого непрерывно в течении 6 часов без использования внутреннего стандарта составляет менее 2 %, показана на рис. 4, что является сравнимым результатом с самыми современными ИСП спектрометрами.

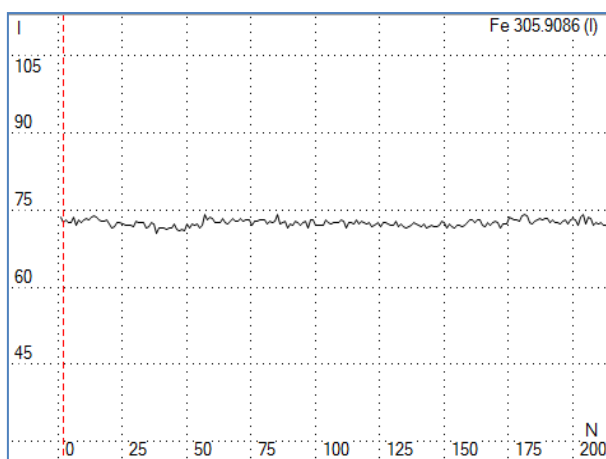


Рис. 4. Долговременная стабильность аналитического сигнала линии Fe 305,90 нм

Пределы обнаружения определены по критерию 3σ (табл. 2). Из данных табл. 2 видно, что полученные значения ПО сопоставимы с зарубежными аналогами.

Табл. 2. ПО спектрометра «Гранд» и с других ИСП спектрометров

Элемент	λ , нм	Гранд – ИСП	iCAP 6500 [1]	Agilent 5100 SVDV [2]	Optima 8300 [3] (λ , нм)
B (I)	249,77	0,36	–	0,8	0,66
Cd (II)	214,44	0,10	0,07	0,35	–
Cd (II)	226,50	0,03	–	0,2	0,05
Co (II)	228,62	0,22	0,51	0,6	0,21
Cr (II)	205,56	0,28	0,21	0,5	0,12 (267,71)
Cu (I)	324,75	0,25	0,39	0,5	0,48
Fe (II)	259,94	0,22	0,25	0,5	0,16
Mg (II)	279,55	0,09	0,01	–	0,11 (285,21)
Mn (II)	257,61	0,07	0,07	0,1	0,02
Ni (II)	231,60	0,5	0,36	0,9	0,21
Ti (II)	336,12	0,04	0,3	0,1	0,05 (334,94)
V (II)	292,40	0,1	–	0,4	0,15
V (II)	309,31	0,1	0,23	–	–
Zn (I)	213,86	0,35	0,19	0,3	0,1 (206,20)

Создан экспериментальный макет спектрометра «Гранд» с гибридной сборкой линеек фотодетекторов БЛПП-2000, ВЧ генератором GBC и источником питания ВЧ генератора и определены его аналитические возможности. Линейный диапазон концентрации определяемых элементов составляет 10^5 по измерению одной линии. Долговременная стабильность составляет менее 2 % за 6 часов измерения спектров без использования внутреннего стандарта. Пределы обнаружения не уступают самым современным ИСП спектрометрам и лежат в диапазоне суб. мкг/л. Полученные аналитические характеристики спектрометра позволяют использовать его как в задаче создания нового комплекса с ИСП плазмой, так и для модернизации неисправных ИСП спектрометров, например, с поврежденными детекторами.

Литература

1. [Электронный ресурс]: <https://static.thermoscientific.com/images/D10699~.pdf> (дата обращения 30.07.2018).
2. [Электронный ресурс]: <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/ICP-OES-5991-8147EN-eBook.pdf> (дата обращения 30.07.2018).
3. [Электронный ресурс]: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Optima-8300-prepFAST-US-EPA-200.pdf (дата обращения 30.07.2018).

ТЕЧЕНИЕ ГАЗА И ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦ В ЦИКЛОННОМ СВЧ-ПЛАЗМОТРОНЕ С ТАНГЕНЦИАЛЬНОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ РАЗРЯДА

В. Г. Дроков¹, В. В. Дроков¹, Н. А. Иванов², А. Д. Казмиров¹, В. В. Мурыщенко¹,
Ю. Д. Скудаев¹

1 – Иркутский государственный университет

2 – Иркутский национальный исследовательский технический университет

E-mail: spectrosib@gmail.com

Аннотация

В статье рассмотрены проблемы создания безэлектродного СВЧ-плазмотрона для его использования в сцинтилляционном спектрометре при определении параметров металлической примеси в жидких пробах.

Произведенные оценки позволили сделать вывод, что при тангенциальном способе стабилизации разряда с использованием принципа работы циклонного сепаратора возможно достижение газодинамических условий, при которых 100 % частиц в диапазоне размеров от единиц до 100 микрон проходят по центральным высокотемпературным областям разряда. На основании проведенных расчетов предложена конструкция плазмотрона циклонного типа для сцинтилляционного спектрометра.

Разработанная и использованная в работе [1] конструкция СВЧ-плазмотрона с плохообтекаемым телом и аксиальной стабилизацией разряда в течение длительного времени успешно использовалась при анализе порошковых проб на благородные металлы. Попытки использования данной конструкции в спектрометре для измерения параметров частиц износа в смазочных маслах и других спецжидкостях дали отрицательный результат. Это было вызвано следующими причинами.

Материал плохообтекаемого тела в плазмотроне с аксиальной стабилизацией обязательно должен быть проводящим. Чаще всего для изготовления плохообтекаемого тела применялась нержавеющая сталь, содержащая железо, хром, никель и другие элементы. С другой стороны, материал металлических частиц износа, попадающих в смазочное масло, также представлен названными элементами.

При использовании такого плазмотрона при сцинтилляционных измерениях зачастую возникали микропробои между плазменным образованием и плохообтекаемым телом, в результате чего возникали паразитные импульсы, сигнал которых неотличим от импульсов, инициируемых частицами износа. Это приводило к значительным погрешностям при измерениях параметров частиц изнашивания.

Недостатком указанного плазмотрона является и низкий коэффициент вхождения частиц в плазму, не превышающий 70 %, тогда как при сцинтилляционном анализе проб масел необходимо обеспечить близкое к 100 % вхождение частиц в плазму.

Таким образом, необходимо было решить две задачи:

- создать безэлектродный источник возбуждения спектров;
- обеспечить близкое к 100 % вхождение металлических частиц в плазму.

Известно, что получение безэлектродной СВЧ-плазмы возможно при тангенциальном, вихревом способе стабилизации разряда [2]. 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, что затрудняет подвод СВЧ мощности к разряду и приводит к его тушению.

Вихревые течения широко используются во многих областях науки и техники, в том числе для очистки промышленных выбросов от пылевидных частиц. Для очистки обычно применяют циклонные сепараторы, принцип действия которых основан на использовании сил инерции, возникающих в закрученных потоках [3,4]. Отрицательным свойством таких устройств является неполная очистка газов от пыли. Это связано с тем, что *мелкие частицы пыли, увлекаемые газовыми потоками, не выбрасываются из потока на стенки циклона, а проходят в выходное сопло.*

В циклонных сепараторах газ вместе с частицами подается тангенциально в камеру, имеющую коническое сечение. Крупные частицы пыли инерционными силами отбрасываются на стенки и соскальзывают в приемный бункер. Мелкие частицы увлекаются газовым потоком и приобретают вращательное движение. Эффективность сепарации мелких частиц обусловлена наличием центробежных сил, которые стремятся выбросить частицу на стенку, но этому препятствует радиальный поток газа, стремящийся увлечь частицы к центру потока, в результате чего частица двигается по логарифмической спирали к радиусу равновесия. Если радиус равновесия находится за пределами камеры, то частица попадает на стенку и отделяется от газового потока; в противном случае дальнейшее поведение частицы зависит от распределения аксиальной составляющей газовой скорости. При стабилизации частицы в зоне, где аксиальная составляющая направлена в сторону выходного сопла, частица не отделяется от газового потока и выходит из циклонного сепаратора с потоком газа.

Таким образом, весь диапазон размеров частиц можно разделить на три части: крупные частицы, которые сразу выбрасываются на стенки камеры; средние частицы, у которых радиус стабилизации находится внутри газового потока недалеко от стенок камеры, где аксиальная скорость направлена от выходного сопла, что приводит к их сепарации; мелкие частицы, которые стабилизируются в области потока, где аксиальная составляющая скорости направлена к выходному соплу.

Нами предпринята попытка использования отрицательных качеств циклонного сепаратора для достижения положительного эффекта при разработке конструкции разрядной камеры плазмотрона, в которой должна осуществляться более полная проработка порошкового материала.

Можно предполагать, что использование в конструкции разрядной камеры плазмотрона идей, заложенных в циклонном сепараторе и подаче частиц вдоль оси разряда крупные и мелкие частицы будут выходить из выходного сопла, а средние частицы оседать на стенках камеры. С точки зрения полного испарения всего поступающего мелкодисперсного материала в циклонной разрядной камере явление выбрасывания средних частиц на стенки является отрицательным.

Для выяснения возможности устранения данного явления разработана численная модель движения и нагрева мелкодисперсных частиц в СВЧ-плазмотроне циклонного типа, основанная на представлении газа, как вязкой сжимаемой жидкости, обладающей тепло- и электропроводностью. Принимая во внимание цилиндрическую симметрию задачи с учётом закрутки установлено, что при тангенциальной подаче плазмообразующего газа в разрядной камере СВЧ-плазмотрона циклонного типа формируется возвратное закрученное течение (см. рис. 1).

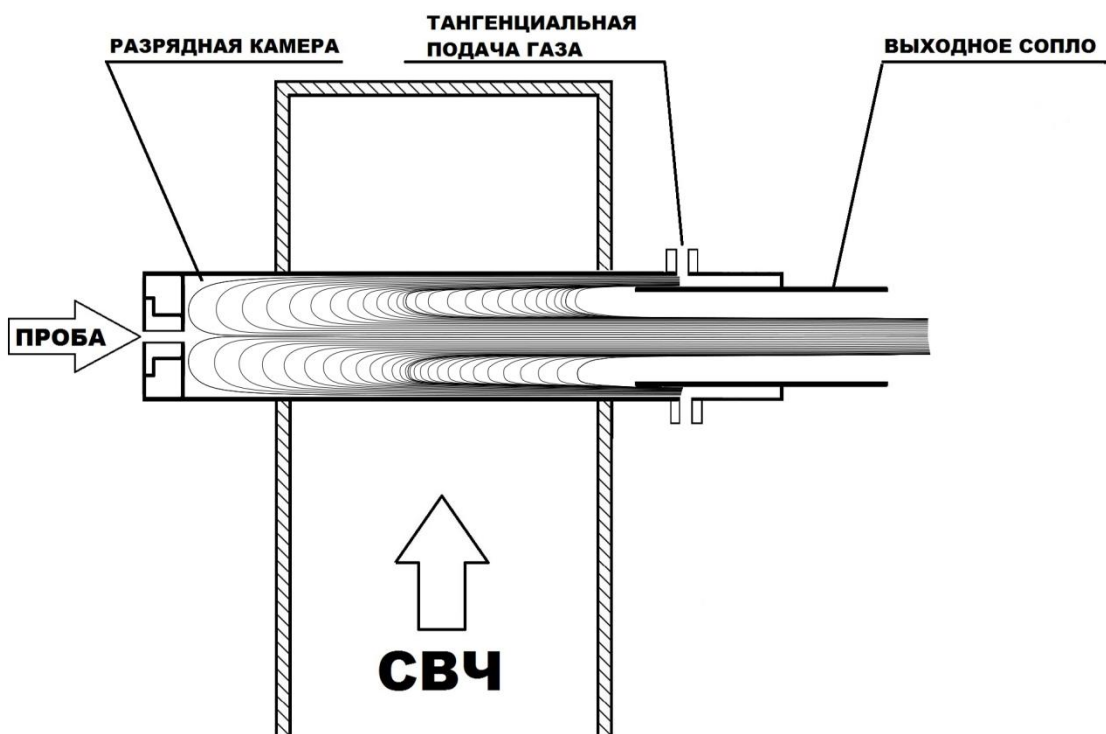


Рис. 1. Линии тока газа в плазмотроне циклонного типа

В начальном сечении, где осуществляется подача анализируемых частиц, распределение окружной скорости подчиняется закону вынужденного вихря $V_{\theta} = Cr$, т.е. газ вращается как целое.

При движении вверх, против потока воздуха, вынужденный вихрь, за счёт торможения о стенки разрядной камеры, постепенно переходит в свободный, с распределением скорости $V_{\theta} = C/r$.

В промежуточных сечениях распределение окружной скорости имеет комбинированный вид, т.е. возле стенки разрядной камеры преобладает свободный вихрь, а возле оси вынужденный вихрь

$$V_{\theta} = \frac{C}{r} \left[1 - \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \right] \quad (1)$$

При подаче анализируемого материала вдоль оси камеры в верхнем сечении частицы попадают в центральную область комбинированного вихря, т.е. в вынужденный вихрь; при этом действующие на частицу центробежные силы, минимальны. Это позволяет вводить в плазму частицы, которые в противном случае выбрасывались бы на стенку.

Для оценки характеристик газового потока, при котором происходит стабилизация частиц в разрядной камере, были рассчитаны траектории движения частиц в свободном и вынужденном вихрях. Компоненты газовых скоростей задавались следующими выражениями

$$V_{\theta}(r) = \frac{V_{\theta m}}{1-e} \frac{r_0}{r} \left[1 - \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \right], \quad (2)$$

$$V_r(r) = -V_{rm} \frac{r}{r_m}, \quad V_z = 0,$$

что соответствует вращению без аксиального выноса и направленному к оси потока газа. Величины r_0 и r_m определяют радиусы, при которых компоненты газовых скоростей принимают максимальные значения.

При расчёте траекторий движения частиц задавалась равной $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$. Динамические характеристики газа (вязкость и плотность) брались при температуре 5000 К. Частицы вводились на расстоянии от оси, равном $r_0 = 1 \text{ мм}$ с нулевой скоростью. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

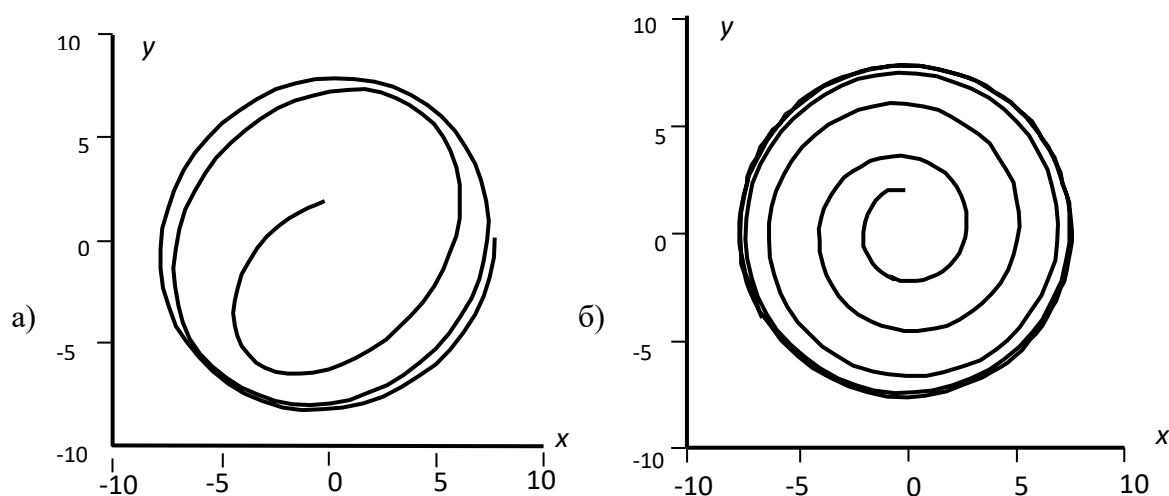


Рис. 2. Траектории движения частиц во вращающемся потоке газа при $V_{\theta m} = 10 \text{ м/с}$, $r_m = 10 \text{ мм}$, $V_m = 5 \text{ м/с}$: а) – свободный вихрь, диаметр частицы 50 мкм, $r_0 = 1 \text{ мм}$; б) – вынужденный вихрь, диаметр частицы 10 мкм, $r_0 = 1 \text{ мм}$

Из приведённых рисунков видно, что происходит стабилизация частиц в закрученном потоке газа при наличии потока массы к оси.

Характерным является следующее обстоятельство. В свободном вихре, возле оси, частица испытывает максимальные центробежные силы и быстро выбрасывается к периферии, где окружная скорость меньше.

Но поскольку радиальная составляющая скорости увеличивается линейно с расстоянием, то происходит уравнивание центробежной силы и силы вязкого взаимодействия с газом, в результате чего частица переходит на круговую траекторию.

В вынужденном вихре, когда газ вращается как целое, в центре потока центробежные силы минимальны и частица движется по медленно раскручивающейся логарифмической спирали, после чего также происходит стабилизация ее траектории.

Следует отметить, что в свободном вихре условия стабилизации выполняются всегда, поскольку при движении потока от оси центробежная сила уменьшается, а сила сопротивления потока газа растёт. Поэтому всегда найдется радиус, при котором происходит их выравнивание. В вынужденном вихре условия стабилизации траектории частицы значительно хуже, т. к. центробежные силы увеличиваются при движении частицы от оси, и для их уравнивания необходимо большее значение радиальной скорости.

Результаты расчётов траекторий движения для частиц разных размеров показали, что в свободном вихре при значении максимальной радиальной составляющей скорости газа $V_{rm} = 5 \text{ м/с}$ и максимальной окружной составляющей скорости $V_{\theta m} = 10 \text{ м/с}$ в области плазмы, т.е. в цилиндре радиусом 10 мм, могут стабилизироваться металлические частицы вплоть до 100 мкм.

В вынужденном вихре, при тех же значениях максимальных составляющих скорости газа, на стабильные траектории в области плазмы выходят только частицы с размером до 10 мкм.

Зависимость радиуса стабилизации траектории движения от размеров частицы можно оценить из следующих соображений.

Как указывалось выше, частица будет двигаться по круговой стабильной траектории при условии, что центростремительная сила будет уравновешиваться силой сопротивления радиальному потоку газа

$$F_y = \frac{mV_{\Theta}^2}{r} = aV_r = F_2. \quad (3)$$

Подставив в выражение (3) зависимость скоростей от радиальной координаты, получим выражение для радиуса стабильной траектории в свободном вихре $r = c^4 \sqrt{m} = cd^{3/4}$, т. е. радиус растёт с размером частицы медленнее, чем линейная функция. В вынужденном вихре центростремительная сила и сила сопротивления газа растут линейно от радиуса, и поэтому они сравниваются только на оси потока, т.е. когда обе силы равны нулю. Таким образом, частицы в вынужденном вихре при линейном росте радиальной скорости могут стремиться к центру либо неограниченно удаляться от него. Диаметр частицы, при котором центростремительная сила уравновешивается силой сопротивления во всём потоке газа, определяется из выражения (3) при подстановке в него значения скорости для вынужденного вихря

$$d^2 = 18 \frac{\mu r_m}{\rho_p} \cdot \frac{V_{rm}}{V_{\Theta m}^2}. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует, что при указанных выше значениях максимальных скоростей и при диаметре струи плазмы 10 мм частицы размером меньше 10 мкм будут стремиться к центру плазмы, частицы большего диаметра будут выбрасываться на стенки разрядной камеры.

Стабилизация частицы размером 10 мкм, показанная на рис. 2, связана с тем, что в качестве профиля аксиальной скорости использовался комбинированный вихрь при $r_0 = 10$ мм, который в области малых значений радиуса лишь приблизительно описывает вынужденный вихрь.

Приведённые данные позволяют выбрать оптимальную конструкцию разрядной камеры с точки зрения ввода в неё мелкодисперсного материала.

При традиционном, известном тангенциальном вводе плазмообразующего газа в верхнем сечении разрядной камеры, где осуществляется и ввод мелкодисперсных частиц металла, последние попадают в вынужденный вихрь. В этом случае, как указывалось выше, 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 столкнётся со стенкой либо будет осуществлять бесконечные круговые движения.

Дальнейшие расчёты были проведены для циклонной разрядной камеры с распределением газовых потоков приведенных на рис. 1.

Распределение окружной скорости задавалось выражением (2). Параметры комбинированного вихря задавались переменными вдоль оси. В области ввода газа максимум окружной скорости $V_{\theta m1}$ располагался возле стенки разрядной камеры, что соответствовало вынужденному вихрю. В верхнем сечении максимум окружной скорости $V_{\theta m2}$ располагался возле оси разрядной камеры и уменьшался по величине, что соответствовало формированию в данной области свободного вихря. В центральной области разрядной камеры задавались промежуточные значения. Результаты расчётов приведены на рис. 3.

Для расчётов траекторий движения принимались следующие параметры:

$$V_{\theta m1} = 2 \text{ м/с}, V_{\theta m2} = 5 \text{ м/с}, r_{01} = 2 \text{ мм}, r_{02} = 10 \text{ мм}.$$

Все траектории, полученные расчётным путём, можно условно разбить на три группы: мелкие частицы (рис. 3 а) захватываются потоком и выносятся в сопло плазмотрона, проходя через центральную область плазмы; средние частицы (рис. 3 в) раскручиваются потоком и выбрасываются на стенки разрядной камеры; крупные частицы (рис. 3 г) проходят через плазму практически по линейным траекториям.

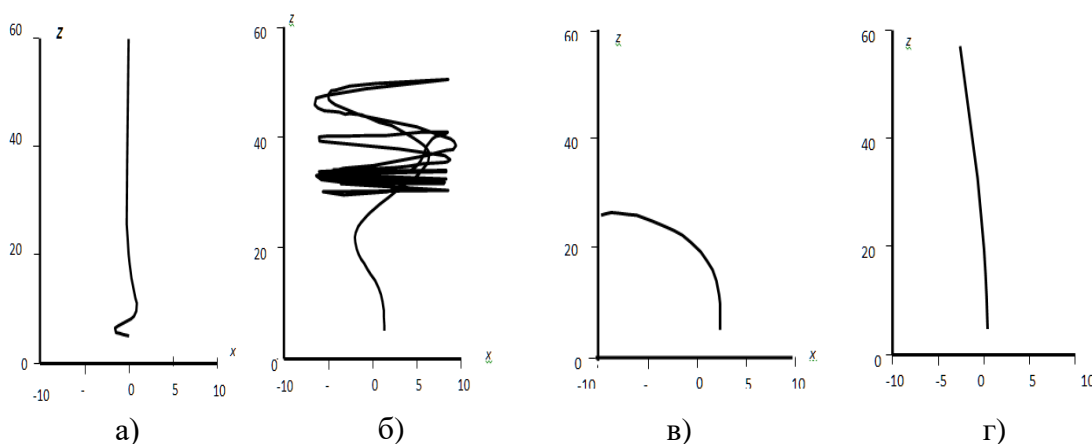


Рис. 3. Траектории движения частиц металлов в плазмотроне циклонного типа:
а) – размер частицы 5 мкм; б) – размер частицы 10 мкм; в) – размер частицы 30 мкм; г) – размер частицы 100 мкм

Для указанных выше газовых скоростей эти размеры соответствуют следующим значениям: мелкие частицы $d < 10$ мкм, средние частицы $10 < d < 70$ мкм, крупные частицы $d > 70$ мкм. В среднем классе частиц имеются такие, у которых траектории стабилизируются в разрядной камере, и они совершают бесконечные круговые движения (рис. 3 б). Как видно из приведённых данных, средний класс перекрывает значительный диапазон встречающихся на практике размеров.

Для определения оптимальных характеристик газового потока, при которых траектории движения частиц среднего класса будут стремиться к оси разрядной камеры, были проведены расчёты для потоков с разной степенью крутки. При значении максимальных газовых скоростей $V_{\theta m1} = 1 \text{ м/с}$, $V_{\theta m2} = 4 \text{ м/с}$ средний класс сузился до интервала $20 < d < 30$ мкм, а при значениях $V_{\theta m1} = 0,5 \text{ м/с}$, $V_{\theta m2} = 2 \text{ м/с}$ все частицы проходили по области, занятой плазмой.

Проведённые расчёты позволили сделать важный для практики вывод, что использование циклонного плазмотрона позволяет получить стабильную СВЧ-плазму, не загрязнённую посторонними элементами, а выбором подходящей степени крутки можно добиться полного вхождения исследуемых частиц металла в высокотемпературную область плазмы.

Выводы

1. Разработана конструкция СВЧ-плазматрона, позволяющая получить стабильную плазму, не загрязнённую посторонними элементами.
2. Произведённые оценки позволили сделать вывод, что при тангенциальном способе стабилизации разряда с использованием принципа работы циклонного сепаратора возможно достижение газодинамических условий, при которых 100 % частиц в диапазоне размеров от единиц до 100 микрон проходят по центральным высокотемпературным областям разряда. На основании проведённых расчётов предложена конструкция плазматрона циклонного типа для сцинтилляционного спектрометра.

Литература

1. *Дроков В.Г.* Разработка и исследование импульсного атомно-абсорбционного метода спектрального анализа золотосодержащих руд. // Автореферат на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: Иркутск. 1982. 24 с.
2. *Лелевкин В.М., Оторбаев Д.К.* Экспериментальные методы и теоретические модели в физике неравновесной плазмы. Фрунзе. Илим. 1988. 251 с.
3. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. М.: Издательство АН СССР. 1955. 351 с.
4. *Гупта А., Лилли Д., Сайрец Н.* Закрученные потоки. М.: Мир. 1987. 588 с.

МАТРИЧНЫЕ ВЛИЯНИЯ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

Е. В. Полякова^{1,2}, Ю. Н. Номероцкая^{1,2}, А. И. Сапрыкин^{1,2}

1 – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

2 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

E-mail: e.polyakova.niic@gmail.com

Атомно-эмиссионный спектральный анализ – широко распространенный многоэлементный метод. Известно, что при всех вариантах возбуждения спектров метод подвержен матричным влияниям самой различной природы. Недавно появившийся на рынке аналитического оборудования АЭС с микроволновой плазмой (Agilent Technologies, АЭС МП) имеет ряд преимуществ, делающих его привлекательными для рутинного анализа: простота, низкая стоимость эксплуатации в связи с использованием азота, и т. д. Также приборы с МП разработаны ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [1], использование МАЭС и многофункционального программного обеспечения «Атом» существенно расширяет возможности аналитика. Несмотря на то, что имеющиеся в литературе публикации свидетельствуют о применении АЭС МП для анализа объектов самой различной природы, отсутствуют систематические исследования матричных влияний в МП, за исключением влияния легкоионизируемых элементов.

Целью данной работы являлось изучение влияния элементов с различными потенциалами ионизации (5,138 эВ для Na, 5,785 эВ для In и 7,287 эВ для Bi), а также кислотности раствора на величины аналитических сигналов (АС) примесных элементов в АЭС МП и определение возможностей метода АЭС МП для анализа металлов.

Работа выполнена на МП-АЭС спектрометре 4100 MP-AES (Agilent Technologies), снабжённом стандартным магнетроном с частотой 2450 МГц, монохроматором Черни-Тёрнера, Пельтье-термостатируемым CCD-детектором. Для получения азота использовали генератор 4107 Nitrogen Generator (Agilent Technologies). Мощность плазмы – 1 кВт.

Влияние кислотности раствора

Мы оценили изменение АС элементов-примесей в присутствии азотной, соляной кислот, а также их смеси. Для большинства элементов аналитический сигнал при изменении концентрации кислоты изменяется незначительно, но для щелочных, щелочноземельных элементов, а также Fe, Si, Bi, Ni, V, некоторых редкоземельных элементов (РЗЭ) снижается значительно. Также было замечено, что для таких элементов, как В, Cd, Fe, Mn, Ga, Si, Ti величина изменения аналитического сигнала в присутствии соляной и азотной кислот различается. Установлено, что оптимальный диапазон кислотности, при котором не происходит значимого изменения АС, составляет 0,1-0,5 М для большинства элементов, для РЗЭ – 0,1-0,9 М. Таким образом, для АЭС МП задача соответствия кислотности пробы и образцов сравнения остаётся актуальной независимо от наличия или природы матричного элемента.

Влияние элемента-основы

Концентрацию основы варьировали в диапазоне 0-1 %, для натрия 0-0,4 %. Матричное влияние оценивали, нормируя АС элементов-примесей на АС в отсутствие матричного элемента (рис. 1-4).

В присутствии висмута АС большинства примесных элементов оставались в пределах 20 % интервала. Схожую картину отметили авторы [2], изучавшие влияние висмута в индуктивно-связанной плазме (ИСП). Натрий и индий, имеющие невысокие энергии ионизации, влияют на интенсивности АС примесей значительно, как в сторону увеличения, так и уменьшения. Если проследить характер матричных влияний на приведенные на рис. 1-4 атомные линии примесей, то можно заметить, что в ряду К ($E_{\text{возб}}$ 1,62 эВ) – Cr (2,91) – Mo

(3,26) – Zn (5,80) величина матричного эффекта снижается, приводя к от увеличения АС для К к снижению в несколько раз для Zn.

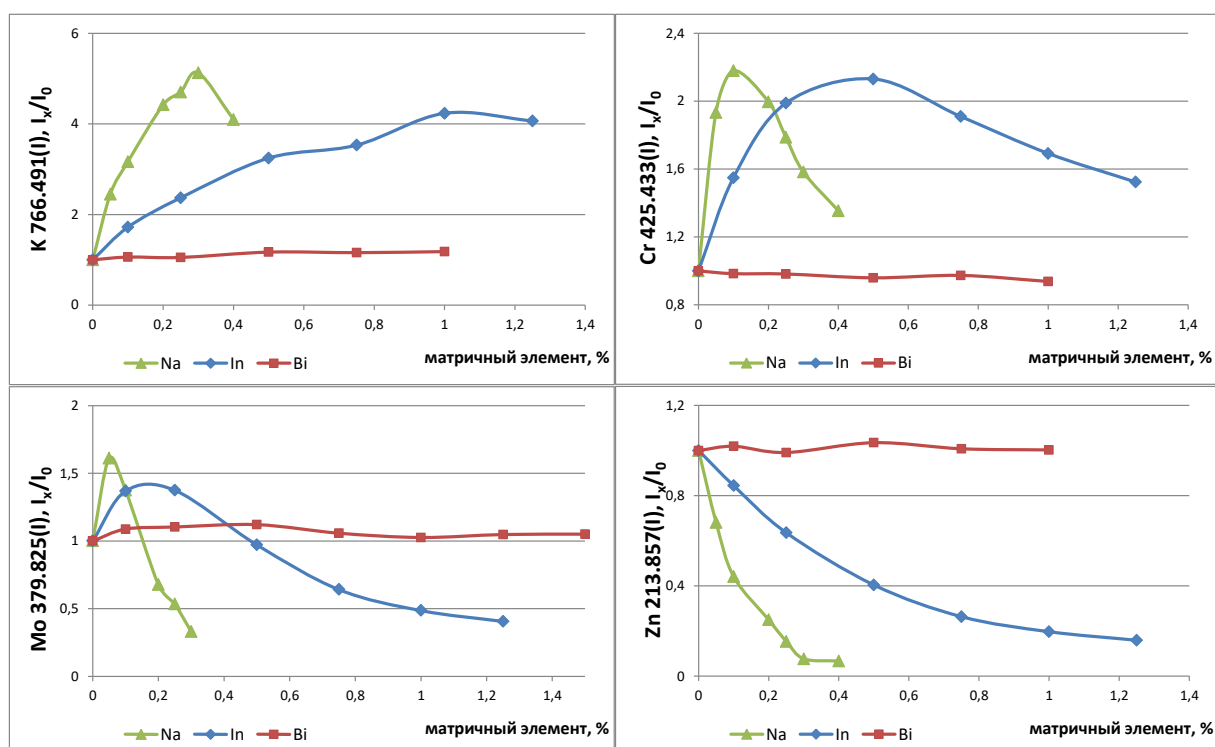


Рис. 1-4. Изменение интенсивностей сигналов элементов-примесей в присутствии элементов основы (Na, In, Bi)

Выбор концентрации матричного элемента

При анализе реальных объектов важно выбрать такую величину разбавления, которая обеспечит минимальные пределы обнаружения. Для выявления оптимальной концентрации матричного элемента были построены зависимости величины АС с учётом разбавления пробы [2]. Для висмута максимальные сигналы с учётом разбавления пробы наблюдаются при максимальном содержании основы в растворе. Учитывая изменение АС в присутствии висмута для некоторых элементов, необходимо использовать градуировочные растворы, содержащие выбранное количество матричного элемента.

Для индия, наблюдается два максимума: при 0,2-0,3 % и 1,2 %. Таким образом, для градуирования необходимы две серии растворов с различными содержаниями матрицы для двух групп элементов. Аналогичные результаты получены для натрия.

Применение: анализ металлического цинка

Полученные данные применили при определении состава металлического цинка ($E_{\text{иониз}} 9,39$ эВ), применяемого для горячей оцинковки металлов и металлических изделий с целью предотвращения коррозии, содержание в них основного элемента – цинка составляет 92-99 %, а технологически важными примесями являются Pb, Bi, Fe, Cu, Mn, Ni, Sn, Al, Si и др.

Для снижения пределов обнаружения дополнительно выбраны давления распылительного потока для каждой линии, обеспечивающие максимальный АС (рис.5). На АС большинства элементов скорость распылительного потока влияет значительно, изменение может достигать нескольких раз. В первой группе с возрастающими аналитическими сигналами, находятся преимущественно атомные линии с низкой энергией возбуждения, а также ионные линии с суммой энергий ионизации и возбуждения от 5,96 до 7,93 эВ (Al, Cr, Fe, Li, Mg, K, Ga, Rb, Ba, Sn, Sr, Pb, Mo, Re, Sm). Во второй группе линий, сигналы которых имеют максимум в изученном диапазоне (80-240 кПа), находятся неметаллы и такие элементы, которые образуют тугоплавкие соединения (Ca, Co, Cu, Ni, Sb,

Au, Ag, W, Ce, Dy, Er, Gd, Ho, Nd, Lu, Pr, Tb, Yb, Sc, Cd, Zn, B, Bi, Si, Ti, V, As, Se, Te, Be, Hf, Nb, Ta, Zr, La, Tm, Y).

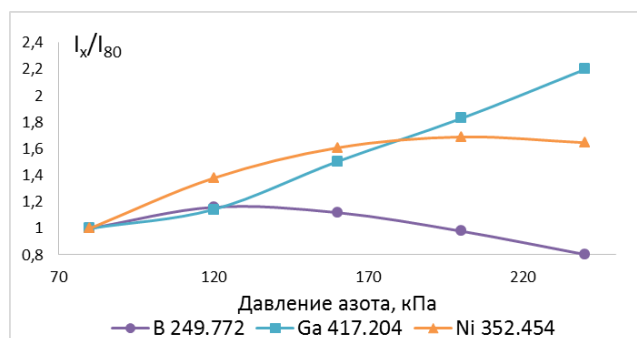


Рис. 5. Зависимость приведённых аналитических сигналов от давления распылительного потока азота

Азотнокислые растворы цинка анализировали с использованием градуировочных графиков, построенных без добавления матричного элемента. Эксперименты показали, что для большинства элементов изменения фонового сигнала в присутствии цинка не происходит. Погрешность анализа не превышает 10 % для двух параллельных определений. Пределы обнаружения примесей в цинке, рассчитанные по $3s$ -критерию, составили $n \cdot 10^{-6} - 10^{-3} \% \text{ мас.}$

Заключение

Увеличение кислотности свыше 0,5 М (для РЗЭ более 0,9 М) приводит к значимому изменению АС в АЭС МП для ряда элементов. Присутствие матричных элементов в концентрации до 1 % мас. в растворе значительно изменяет АС примесей, что необходимо учитывать при градуировании. Матричные элементы с низкими потенциалами ионизации оказывают большее влияние на АС примесей, чем элементы с высокими потенциалами ионизации. Показана возможность определения 36 элементов-примесей в металлическом цинке на уровне от $10^{-6} - 10^{-3} \% \text{ мас.}$ Широкий круг определяемых примесей даёт возможность рассчитать содержание основного элемента по разности между 100 % и суммарным содержанием примесей в одном анализе. Метод может быть рекомендован для определения состава сплавов на основе цинка, а также цинка технического в качестве альтернативы АЭС ИСП или АЭС ДПТ [3].

Литература

1. Пелипасов О.В., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Боровиков В.М. Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т.83. С. 108-114.
2. Medvedev N S., Shaverina A.V., Tsygankova A.R, Saprykin A.I. Comparison of analytical performances of inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for trace analysis of bismuth and bismuth oxide // Spectrochim. Acta Part B. 2018. V. 142. P. 23–28.
3. ГОСТ 17261-2008. Цинк. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа. // М., Стандартиформ. 2016.

ДВУХСТРУЙНАЯ ДУГОВАЯ ПЛАЗМА: МАТРИЧНЫЕ ВЛИЯНИЯ И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Н. П. Заксас¹, А. Ф. Веряскин^{2,3}

1 – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

3 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: zak@niic.nsc.ru

Двухструйная дуговая плазма (ДДП) является мощным источником возбуждения эмиссионных спектров для проб разной природы. По сравнению с другими методами, предназначенными для анализа твердых проб, для неё характерны относительно слабые неспектральные матричные влияния, что делает возможным использование единых образцов сравнения (ОС) на основе графитового порошка (ГП) с добавкой 15 % NaCl для анализа высокочистых веществ, биологических и экологических проб после их разбавления спектроскопическим буфером (ГП + 15 % NaCl). Спектроскопический буфер широко используется в спектральном анализе для подавления матричных влияний. Одной из причин, позволяющих применение такого универсального подхода, является слабая зависимость температуры плазмы от состава пробы как в зоне до, так и после слияния струй [1, 2]. Добавка NaCl не только усиливает интенсивности аналитических линий, но и нивелирует разницу в электронной плотности при введении в плазму ОС и анализируемой пробы.

В настоящей работе обсуждены влияния, вызванные неполным испарением пробы. Для получения правильных количественных результатов определения элементов необходимо, чтобы эффективность их испарения из частиц анализируемого материала и образцов сравнения была одинакова. Эффективность испарения пробы зависит от химического состава, структуры и размера частиц пробы [3]. Зона после слияния (ЗПС) струй обеспечивает более эффективное испарение, чем зона до слияния (ЗДС) из-за более длительного пребывания пробы в горячей зоне [4].

Для определения низких концентраций элементов предпочтительнее использование ЗДС, обеспечивающей более низкие пределы обнаружения элементов. Нами было показано, что в ЗДС неполное испарение может иметь место даже при прямом анализе биологических проб с крупностью частиц более 100 мкм, что ведёт к занижению концентраций элементов. Уменьшение расходов транспортирующего аргона способствует более эффективному разложению органических матриц, поскольку имеет место увеличение концентрации кислорода в зоне возбуждения. Такой приём позволяет получить правильные результаты определения элементов при использовании ОС на основе ГП.

Анализ стандартных образцов почв [5], донных отложений, других геологических проб в ЗДС показал возможность получения правильных результатов определения широкого круга элементов (As, В, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Sn, V, Zn) даже при неполном испарении матрицы, что свидетельствует об их фракционном испарении с частиц пробы. При этом, как правило, занижены концентрации Al, Ba, Ca, La, Mg, Mn, Sr, Ti, Y. Использование ЗПС несколько улучшает эффективность испарения таких проб, но не позволяет достигнуть их полного испарения. Результаты определения этих элементов в стандартном образце байкальского ила (БИЛ-1) с использованием ЗДС и ЗПС представлены в табл. 1.

Табл.1. Результаты анализа стандартного образца байкальского ила (БИЛ-1) в зоне до и после слияния струй

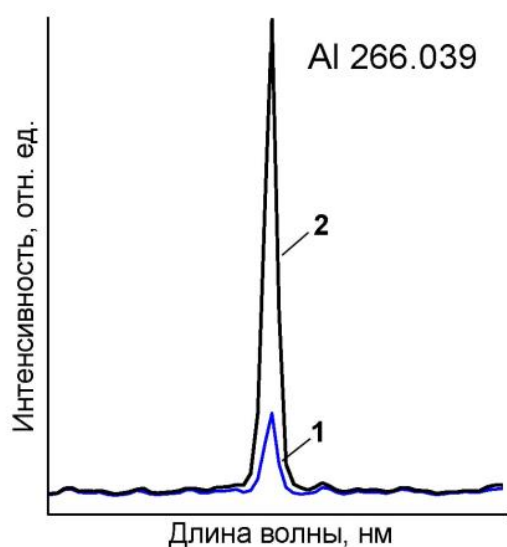
Аналитическая линия	Найдено*		Аттестовано
	Зона до слияния	Зона после слияния	
Al I 308,22 (мас.%)	2,2	2,2	7,19±0,07
Ba II 233,53 (мг/кг)	170	460	710±70
Ca II 317,93 (мас.%)	0,53	1,3±0,08	1,31±0,06
La II 333,75 (мг/кг)	6,8	56±6	45±6
Mg I 277,99 (мас.%)	0,4	0,4	1,2±0,04
Mn II 260,57 (мас.%)	0,18	0,20	0,31±0,02
Sr II 407,77 (мг/кг)	85	130	266±30
Y II 332,79 (мг/кг)	8,3	32±3	30±4

*Относительное стандартное отклонение результатов анализа – 5-15 %.

Как видно из табл. 1, использование ЗПС позволило получить близкие к аттестованным значениям концентрации Ca, La и Y; для других элементов получены заниженные концентрации. Для всех исследованных геологических проб были получены заниженные концентрации La и Y в ЗДС и правильные в ЗПС; правильные концентрации Ca получены только для БИЛ-1. Основной причиной неполного испарения проб в ДДП является короткое время пребывания пробы в зоне возбуждения.

В настоящее время проводятся исследования возможности проведения плазмохимических реакций, в результате которых образуются более летучие соединения этих элементов. Так, использование гидрофторида аммония (NH_4HF_2) в качестве добавки к разбавленной пробе существенно улучшает их испарение. На рисунке представлены линии Al и Ca, полученные в ЗДС при введении в плазму 1 % эссекситового габбро (ГСО 8670) в ГП без добавки и с добавкой 5 % NH_4HF_2 .

а)



б)

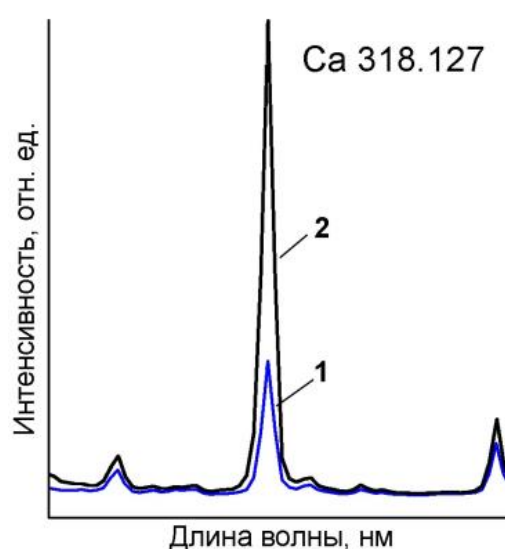


Рис. 1. Аналитические линии Al (а) и Ca (б) для 1 % ГСО 8670 в графитовом порошке: спектр 1 – без добавки NH_4HF_2 ; спектр 2 – с добавкой 5 % NH_4HF_2

Концентрации Al и Ca в ГСО 8670 занижены в несколько раз даже при использовании ЗПС в качестве зоны наблюдения. Из рис. 1 видно, что введение добавки NH₄NF₂ увеличивает интенсивности этих элементов в несколько раз, что показывает перспективность использования этого реагента для разложения термостойких геологических материалов в плазме.

Литература

1. *Черевко А.С., Пикалов В.В., Тагильцев А.П., Юделевич И.Г., Энгельшт В.С., Жеенбаев Ж.Ж.* Зависимость температуры плазменной струи двухструйного плазмотрона от потенциала ионизации запыляющего плазму вещества // Известия СО АН СССР. Серия хим.наук. 1983. Вып. 6. №14. С. 80 – 84.
2. *Заксас Н.П., Шелпакова И.Р., Герасимов В.А.* Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59. №3. С. 254 – 260.
3. *Черевко А.С.* Механизм испарения частиц порошкового анализируемого материала в разряде дугового аргонового двухструйного плазмотрона // Журн. аналит. химии. 2011. Т.66. №7. С. 722-731
4. *Заксас Н.П.* Аналитические зоны двухструйной дуговой плазмы: достоинства и ограничения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т.81. №1. С.48-52.
5. *Zaksas N.P., Veryaskin A.F.* Solid Sampling in analysis of soils by two-jet plasma atomic emission spectrometry // Anal. Sci. 2017. V.33. P. 605-609.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ САЭС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА «ГРАНД» И ДВУХСТРУЙНОГО ДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА

А. В. Купцов¹, С. Б. Заякина², А. И. Сапрыкин^{1,3}

1 – ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

2 – ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

3 – ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

E-mail: kuptsov@niic.nsc.ru

Актуальность определения низких содержаний благородных металлов (БМ) в геологических, природных и промышленных объектах постоянно растёт. Наиболее востребованы экспрессные методы, не требующие сложных процедур пробоподготовки, разделения и концентрирования, с пределами обнаружения на уровне кларковых содержаний БМ (10^{-6} - 10^{-7} %). Одним из таких методов является метод дуговой сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (ДПТ-САЭС) [1]. В нашей работе были оценены аналитические возможности спектрального комплекса, состоящего из спектрометра «Гранд» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника») и двухструйного дугового плазматрона (ДДП). ДДП имеет высокую мощность до 15 кВт, что даёт возможность прямого анализа порошковых проб. Применение ДДП позволяет снизить влияние матрицы на результаты количественного химического анализа (КХА) и снизить пределы обнаружения БМ.

В ходе работы были оптимизированы условия получения и регистрации сцинтилляционных спектров БМ, способы обработки полученной спектральной информации, изучено влияние компонентов матрицы на результаты КХА. Разработана методика ДДП-САЭС анализа порошковых проб горных пород, руд, продуктов их переработки, вторичного сырья и других объектов для определения валовых содержаний золота, серебра, платины и палладия. Установлены нижние границы определяемых концентраций Ag, Au, Pd и Pt, которые составляют $n \cdot 10^{-3}$ г/т, что сопоставимо с пределами обнаружения таких методов как ААС и АЭС с предварительным концентрированием БМ. Показана эффективность применения единого образца сравнения на основе графитового порошка и щелочного гранита для построения градуировочных графиков.

Проверку правильности получаемых результатов выполняли с использованием стандартных образцов состава руд с различным матричным составом и содержанием БМ. Показана эффективность применения метода ДДП-САЭС при определении Ag, Au, Pd и Pt в объектах различной природы (сорбенты, руды, горные породы и продукты их переработки, отходы металлообрабатывающей промышленности). При этом для выполнения анализа не требуется перевод проб в раствор, применение методов разделения и концентрирования, что позволяет существенно упростить процедуру пробоподготовки и получать первичные данные о содержании БМ в пробах различного минерального состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту № П.2П/V.45-2 Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН.

Литература

1. 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.

БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС НА ОСНОВЕ ЛИНЕЕК ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛПП-2000 И БЛПП-4000

С. А. Бабин^{1,2}, Д. О. Селюнин^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

Аннотация

Созданы быстродействующие многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС для спектрометра «Гранд» со сборками из 14 и 16-ти линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и сборками из 14 линеек фотодетекторов БЛПП-4000 (регистрируемый диапазон 190-350 нм). Минимальное время экспозиции составляет 0,9 и 1,7 мс соответственно. Оценено, что отношение сигнал/шум при регистрации интенсивностей спектральных линий линейкой БЛПП-2000 в 3 раза выше в интегральном анализе и в 5 раз в сцинтилляционном, чем линейкой БЛПП-4000.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрометрия с временным разрешением, порошковые геологические пробы, сцинтилляция, твердотельные детекторы излучения, снижение пределов обнаружения элементов.

Введение

В настоящее время для определения микропримесей в порошковых пробах способом сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) все шире используют спектральный комплекс «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 полученные зависимости интенсивности спектральных линий этих элементов от времени содержат вспышки (сцинтилляции) интенсивности этих линий. Применение детекторов с низкими шумами чтениями и работающих на малых временах экспозиции, соответствующих продолжительности самых коротких анализируемых вспышек, позволяет повысить отношение сигнал-шум (ОСШ) при регистрации сцинтилляций и тем самым снизить пределы обнаружения [3].

В работах [4, 5] показано преимущество использования линеек БЛПП-2000 в сцинтилляционном способе атомно-эмиссионного спектрального анализа относительно линеек БЛПП-369М1, в частности применение этой линейки даёт снижение пределов обнаружения на порядок [5]. Однако в данных работах использовались отдельные линейки БЛПП-2000, так в [4] – это четыре отдельные линейки БЛПП-2000, установленные в спектрометр СТЭ-1, в [5] – гибридная сборка, состоящая из 12-ти линеек БЛПП-369М1 и одной БЛПП-2000, а также вариант спектрометра «Колибри» с одной линейкой БЛПП-2000 [6]. Поэтому целесообразным является разработка полноформатной сборки для спектрометра «Гранд», состоящей, целиком из линеек фотодетекторов БЛПП-2000.

С другой стороны, САЭС используется для анализа порошковых геологических проб, для которых характерно наличие большого количества спектральных линий, и их взаимное наложение. Поэтому при таком анализе актуальным является увеличение спектрального разрешения прибора для устранения негативных факторов связанных с взаимным наложением спектральных линий. Так в работе [7] для увеличения спектрального

разрешения в 2 раза САЭС проводился на спектрометре «Гранд-1500», обладающим в 2 раза лучшим спектральным разрешением относительно стандартного спектрометра «Гранд». Это позволило добиться разделения линии золота Au 267,595 на фоне мешающей W 267,5867 при возбуждении ГСО СГХМ-4 установкой «Поток» [8]. Другой подход к разделению спектральных линий – использование детекторов с увеличенной плотностью фотоячеек, так, например, ожидается, что использование линейки БЛПП-4000 (4096 фотоячеек, высотой 0,2 мм, шириной 7 мкм) в спектрометре «Гранд», позволит достичь того же спектрального разрешения, что при использовании линейки БЛПП-2000 (2048 фотоячеек, высотой 1 мм, шириной 14 мкм) в спектрометре «Гранд-1500», при этом снизит габариты прибора и количество используемых детекторов. Поэтому для задач, в которых для анализа в первую очередь важно спектральное разрешение, а не светосила прибора актуальным является разработка сборки для спектрометра «Гранд», состоящая из детекторов БЛПП-4000.

Целью работы является информирование специалистов о создании двух типов быстродействующих анализаторов МАЭС для спектрометра «Гранд», первого – на основе сборки из 14 (16) линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и второго – на основе сборки 14 линеек фотодетекторов БЛПП-4000, а также теоретическая оценка отношений сигнал-шум при регистрации сцинтилляционных и интегральных спектров этими детекторами.

Устройство анализаторов МАЭС

Быстродействующие анализаторы МАЭС с линейками БЛПП-2000 и БЛПП-4000 созданы по схеме с параллельным чтением линеек в сборках, описанной в работе [2]. Физические размеры светочувствительной области линеек фотодетекторов БЛПП-2000, БЛПП-4000 меньше размеров этих областей БЛПП369М1 на 15 %, поэтому при переходе на новые детекторы и сохранении непрерывного покрытия спектрального диапазона 190-350 нм спектрометра «Гранд» необходимо было увеличить количество используемых линеек с 12 до 14-ти, а в случае с вакуумным спектрометром «Гранд-Эксперт» – до 16-ти. Такое увеличение количества детекторов привело к видоизменению схемы, представленной в [2].

Новая структурная схема построения полноформатных анализаторов на базе линеек БЛПП-2000/БЛПП-4000 представлена на рис. 1. Анализатор состоит из многокристальной сборки (МС) линеек и блока электронной регистрации (БЭР). МС представляет собой массив бескорпусных линеек фотодетекторов (БЛПП-2000 или БЛПП-4000), расположенных на едином основании, охлаждаемом холодильниками Пельтье, и платы управления МС, подключенной к детекторам посредством гибких полиамидных шлейфов. Излучение, падающее на фоточувствительную область МС, преобразуется линейками БЛПП-2000 или БЛПП-4000 в электрический сигнал. Выходной сигнал каждой линейки в плате управления МС усиливается усилителем (У) и оцифровывается посредством АЦП. Для снижения количества линий, передающих цифровые данные между платой управления МС и БЭР, используются высокоскоростные сериализаторы и десериализаторы данных, физически передающие данные по дифференциальным линиям стандарта LVDS. Драйверы управляющих сигналов платы управления МС преобразуют цифровой сигнал с формирователей управляющих сигналов БЭР в аналоговый сигнал необходимой амплитуды.

Блок электронной регистрации состоит из блока преобразования питающих напряжений, где формируются уровни напряжений необходимые для работы конкретного типа детектора, и контроллера БЭР, осуществляющего координацию работы прибора в целом в зависимости от команд, поступающих от персонального компьютера (ПК) из программного обеспечения для проведения САЭС – ПО «Атом». Контроллер БЭР предоставляет данные для работы блоков стабилизации температуры и сопряжения с внешними устройствами, управляет временем экспозиции и режимами работы детекторов посредством блока формирователя управляющих сигналов. Блок стабилизации температуры регулирует ток холодильника Пельтье, в зависимости от требуемой и текущей температуры линеек. Блок сопряжения с внешними устройствами предназначен для подключения кнопки «Пуск»,

управления источником возбуждения спектра, шторкой входной щели и другими устройствами.

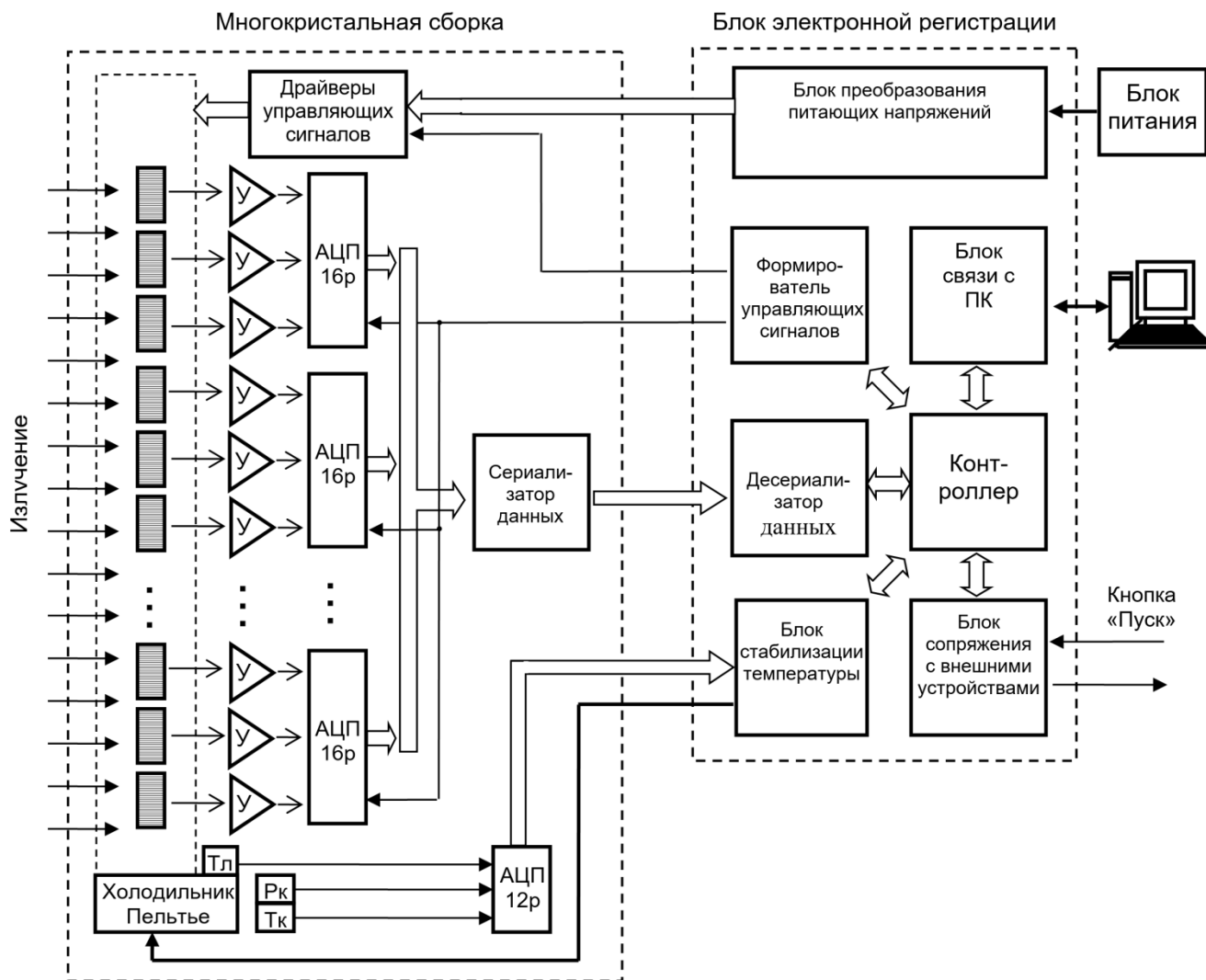


Рис. 1. Структурная схема быстродействующего анализатора МАЭС с линейками БЛПП-2000/ БЛПП-4000

Контроллер БЭР осуществляет предобработку получаемых с десериализатора данных, в частности осуществляет перестановку данных в соответствии с физическим следованием фотоячеек в МС, и передаёт обработанные данные в программное обеспечение «Атом» (ПО «Атом») с помощью блока связи ПК.

Блок связи с ПК предназначен для обмена управляющими командами и данными между контроллером и ПО «Атом». В блоке связи для коммуникации используется сетевой интерфейс Gigabit Ethernet [2] с передачей данных посредством транспортного протокола TCP.

Для подключения нескольких высокоскоростных анализаторов МАЭС к компьютеру используются коммутаторы Gigabit Ethernet, при этом синхронность регистрации обеспечивается встроенным в командный протокол управления анализаторов МАЭС механизмом, основанным на отправке широковещательных UDP пакетов.

Схема рис. 1 позволяет создавать анализаторы, содержащие до 18 линеек с минимальным временем базовой экспозиции 0,9 мс для БЛПП-2000 и 1,7 мс для БЛПП-4000.

В настоящее время по приведённой схеме созданы быстродействующие анализаторы МАЭС с 14 и 16 линейками БЛПП-2000 для спектрометра «Гранд» и «Гранд-Эксперт», а также с 14 линейками БЛПП-4000 для спектрометра «Гранд».

Оценка пределов обнаружения

Для оценки того, как изменение в размере фотоячейки скажется на пределах обнаружения элементов в атомно-эмиссионном анализе, необходимо рассмотреть основные характеристики детекторов: это площадь фотоячейки (S), шум чтения (σ_{rd}), полная зарядовая ёмкость (N_{fw}) и квантовая эффективность (k). Квантовая эффективность определяется материалом полупроводника, конструкцией фотоячейки, свойствами защитного просветляющего покрытия фотоячейки. Для линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 квантовая эффективность зависит от длины волны и в диапазоне 190-350 нм меняется от 0,4 до 0,7, при этом значения для конкретной длины волны примерно совпадают, поэтому при дальнейших оценочных расчётах считаем её одинаковой.

Остальные параметры фотоячеек приведены в табл. 1. Отметим, что параметры детектора БЛПП-4000 отличаются от приведённых ранее в [3], поскольку в статье рассматривался опытный экземпляр линейки БЛПП-4000, конструкция фотоячейки которого в дальнейшем изменилась.

Табл. 1. Параметры линеек фотодетекторов

Параметр	БЛПП-2000	БЛПП-4000
h , мкм	1000	200
d , мкм	14	7
σ_{rd} , e^-	25	16
N_{fw} , e^-	200000	80000

Для современных фотодетекторов преобразование количества накопленных фотоэлектронов в выходной сигнал достаточно линейно (нелинейность менее 1 %), поэтому, для удобства, этот сигнал можно представить в количестве накопленных фотоэлектронов. Заметим, что значения выходного сигнала фотодетекторов в относительных единицах (отсчётах АЦП или процентах) всегда можно перевести в количество накопленных за время экспозиции фотоэлектронов. Коэффициент перевода равен полной зарядовой ёмкости фотоячейки в электронах деленный на максимальный выходной сигнал в относительных единицах, например, в отчётах АЦП.

Рассмотрим, как влияют характеристики детектора на ОСШ при регистрации постоянных по времени спектральных линий, которые характерны для интегрального спектрального анализа. Из [3] следует что количество накопленных фотоэлектронов за время экспозиции τ от спектральной линии, имеющей распределение интенсивности вдоль горизонтальной оси детектора в виде функции Гаусса с максимумом интенсивности приходящимся на середину фотоячейки, определяется как:

$$n_{\text{int,max}} = J_L \cdot h \cdot k \cdot \tau \cdot \text{Erf}\left(d / \lambda_{\text{HM}} \sqrt{\ln 2}\right), \quad (1)$$

где J_L – интенсивность потока фотонов от спектральной линии на единицу высоты фотоячейки [$\text{фотон} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{мс}^{-1}$], h – высота фотоячейки, d – ширина фотоячейки, λ_{HM} – ширина спектральной линии на полувысоте, $\text{Erf}(x)$ – функция ошибок. При ширине

фотоячейки меньшей ширины спектральной линии выражение (1) можно оценочно упростить до вида:

$$n_{\text{int,max}} \approx E_L \cdot S \cdot k \cdot \tau, \quad (2)$$

где E_L – освещенность фотоячейки [$\text{фотон} \cdot \text{мкм}^{-2} \cdot \text{мс}^{-1}$] спектральной линией, S – площадь фотоячейки.

Тогда ОСШ для постоянно излучающих линий будет иметь вид:

$$SNR_{\text{int}} \approx \frac{E_L S k \tau}{\sqrt{(E_{bk} S k + i_{dk})\tau + \sigma_{rd}^2}}, \quad (3)$$

где E_L – освещенность фотоячейки спектральным фоном.

Рассмотрим предельные случаи, которые следуют из (3). Для случая, когда дробовой шум детектора много меньше шума чтения выражение принимает вид:

$$\frac{SNR_{2000}}{SNR_{4000}} = \frac{S_{2000} \sigma_{rd,4000}}{S_{4000} \sigma_{rd,2000}} \approx 6.4. \quad (4)$$

Данное отношение является пределом при регистрации на минимальных временах экспозиции (например, в САЭС) или при регистрации спектральных линий в условиях крайне низкой интенсивности спектрального фона (например, при проведении анализа на спектральных комплексах «Гранд-СВЧ» [9] и «Гранд-ИСП» [10]).

Другой предельный случай – дробовые шумы много больше шума чтения детектора, тогда выражение приобретает вид:

$$\frac{SNR_{2000}}{SNR_{4000}} = \sqrt{\frac{S_{2000}}{S_{4000}}} \approx 3.1. \quad (5)$$

В частности, это имеет место в длинноволновой области дуговых атомно-эмиссионных спектрах (интегральный анализ), а также при проведении атомно-абсорбционного спектрального анализа с источником непрерывного спектра (например, в спектральном комплексе «Гранд-ААС» [11]).

Рассмотрим, как влияют характеристики детектора на ОСШ регистрируемых вспышек в сцинтилляционном анализе. Из [3] и считая, что распределение по длине волны падающего излучения имеет форму функции Гаусса с максимумом, приходящимся на центр фотоячейки, а максимум распределения по времени, имеющего также форму функции Гаусса, приходится на начало одного накопления и конец другого (наихудший случай) получаем

$$SNR_{sc} = \frac{J_{sc} h k \text{Erf}\left(\frac{d}{\lambda_{HM}} \sqrt{Ln2}\right) \text{Erf}\left(\frac{\tau}{t_{HM}} \sqrt{Ln2}\right)}{2\sqrt{(E_{bk} S k + i_{dk})\tau + \sigma_{rd}^2}}, \quad (6)$$

где J_{sc} – интенсивность потока фотонов от всей вспышки на единицу высоты фотоячейки, t_{HM} – продолжительность вспышки (ширина вспышки на полувысоте).

Полученные из уравнения (6) зависимости ОСШ от времени экспозиции для вспышки продолжительностью 1 мс при освещенности создаваемой спектральным фоном $E_{bk} = 0,15 \text{ фотон} \cdot \text{мкм}^{-2} \cdot \text{мс}^{-1}$ приведены на рис. 2.

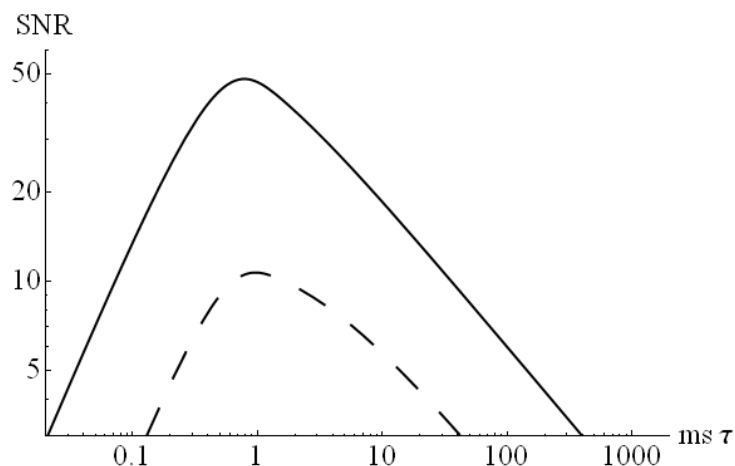


Рис. 2. Зависимость ОСШ от времени экспозиции при регистрации одной и той же вспышки линейкой БЛПП-2000 (сплошная линия) и БЛПП-4000 (пунктирная линия)

Видно, что при оптимальном времени экспозиции значение ОСШ детектора БЛПП-2000 превосходит значение БЛПП-4000 приблизительно в 5 раза.

Стоит отметить, что значение освещённости фотоячейки спектральным фоном ($E_{\text{бк}}$) вблизи спектральной линии золота Au 267,595 при типовых условиях возбуждения на установке «Поток» [8] зависит от типа анализируемой пробы и меняется в пределах от 0,08 до 0,5 $\text{фотон} \cdot \text{мкм}^{-2} \cdot \text{мс}^{-1}$, при этом преимущество БЛПП-2000 перед БЛПП-4000 будет составлять в $4 \div 5,3$ раз и в пределе будет стремиться к значению, определяемому в (4).

Таким образом, линейка БЛПП-4000, обладающая в 2 раза большей плотностью фотоячеек относительно БЛПП-2000 позволяет создавать спектральные приборы, обладающие вдвое большим спектральным разрешением, при этом пределы обнаружения теоретически должны повыситься приблизительно в 3 раза для интегрального анализа и в 5 раз для сцинтилляционного. Ожидается, что применение анализатора МАЭС на базе линейки БЛПП-4000 в составе спектрометра «Гранд» будет иметь то же спектральное разрешение, что и оснащенный БЛПП-2000 спектрометр «Гранд-1500», при этом «Гранд» будет иметь более низкие пределы обнаружения, поскольку «Гранд-1500» уступает ему по светосиле в 5 – 20 раз [7].

Заключение

Созданы быстродействующие анализаторы МАЭС с 14 и 16 линейками БЛПП-2000 с минимальным временем экспозиции 0,9 мс для спектрометров «Гранд» и «Гранд-Эксперт» соответственно, а также с 14 линейками БЛПП-4000 и минимальным временем экспозиции 1,7 мс для спектрометра «Гранд». Согласно теоретической оценке преимущество в пределах обнаружения БЛПП-2000 перед БЛПП-4000 должно составлять около 3 раз в интегральном анализе и около 5 раз в сцинтилляционном анализе.

Разработанные анализаторы на базе БЛПП-2000 используются при проведении сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа природных порошковых проб в спектральных комплексах «Гранд-Поток»; в задачах, где необходимо добиться минимальных пределов обнаружения при регистрации линии при низком уровне спектрального фона, в частности в спектральных комплексах «Гранд-СВЧ» и «Гранд-ИСП»; а также в атомно-абсорбционном анализе с использованием источника непрерывного спектра в спектральных комплексах «Гранд-ААС».

Ожидается, что спектрометр «Гранд» с линейками БЛПП-4000 будет обладать спектральным разрешением спектрометра «Гранд-1500» при более низких пределах обнаружения в САЭС.

Литература

1. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.* Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 15-20.
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. Ч. II. С. 39 – 43.
3. *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.
4. *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.
5. *Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А.* Анализаторы МАЭС для спектрометра «Гранд» с улучшенными характеристиками в области 258 - 269 нм // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 105-107.
6. *Ващенко П.В., Болдова С.С., Лабусов В.А.* Высокоскоростной спектральный пирометр на основе спектрометра «Колибри-2» // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 186-189 (Этот сборник).
7. *Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 101-105.
8. *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.
9. *Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Боровиков В.М., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.* Комплекс «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа растворов // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 155-160 (Этот сборник).
10. *Пелипасов О.В., Лохтин Р.А., Лабусов В.А., Пелевина Н.Г.* Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 161-164 (Этот сборник).
11. *Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Боровиков В.М., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В., Кацков Д.А.* Атомно-абсорбционные спектрометры с источником непрерывного спектра и анализатором МАЭС для одновременного многоэлементного анализа // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 7-14 (Этот сборник).

ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ ПИРОМЕТР НА ОСНОВЕ СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2»

П. В. Ващенко^{1,2}, С. С. Болдова^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: vaschenko@vmk.ru

Аннотация

Создан экспериментальный образец высокоскоростного пирометра на основе спектрометра «Колибри-2» с линейкой фотодетекторов БЛПП-2000. Рабочий спектральный диапазон спектрометра 400 – 1050 нм, время экспозиции от 0,4 мс. Рабочий диапазон измерения пирометра составляет от 1000 до 2400 °С и выше, относительная погрешность 1,5 %, быстродействие – 2500 измерений/с. Приведены результаты применения пирометра для измерения температуры графитовой кюветы электротермического атомизатора в процессе атомизации пробы при скорости нарастания температуры до 10000 °С/с.

Ключевые слова: пирометрия, спектральный пирометр, температура, электротермический атомизатор.

Введение

В настоящее время пирометры спектрального отношения и яркостные пирометры [1] получили широкое распространение для бесконтактного измерения температуры. Быстродействие первых составляет до 10, а вторых – до 40 измерений/с, что недостаточно для контроля температуры графитовой кюветы в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного спектрометра, в котором скорость нарастания температуры составляет порядка 10 тыс. °С/с [2]. В работе [3] показана возможность создания пирометра на основе малогабаритного спектрометра с регистрацией спектра линейкой фотодетекторов. При этом расчёт температуры объекта проводится по непрерывному спектру его излучения. Преимуществом данного метода является возможность более точного измерения температуры объектов с неизвестной излучательной способностью путём сравнения их спектра со спектром излучения черного тела. Быстродействие такого спектрального пирометра определяется быстродействием спектрометра. Спектрометр «Колибри-2» способен регистрировать до 2500 спектров/с [4], а значит на его основе можно реализовать спектральный пирометр с соответствующим быстродействием.

Цель работы – создание спектрального пирометра с быстродействием 2500 измерений/с на основе спектрометр «Колибри-2», а также измерение с его помощью температуры графитовой кюветы элетротермического атомизатора.

Алгоритм расчёта температуры по непрерывному спектру

Известно, что спектр теплового излучения описывается выражением [5]:

$$I = \frac{\varepsilon(\lambda, T) \cdot C_1 \cdot \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda \cdot T} - 1}, \quad (1)$$

где I – интенсивность Вт/см² · мкм, $\varepsilon(\lambda, T)$ – излучательная способность исследуемого объекта, λ – длина волны, T – температура, $C_1 = 37417$ Вт · мкм⁴/см², $C_2 = 14388$ мкм · К. В случае, если $C_2/\lambda \cdot T \gg 1$, то выражение (1) можно представить в виде приближения Вина:

$$\ln(I \cdot \lambda^5) = \ln(\varepsilon(\lambda, T) \cdot C_1) - C_2/(\lambda \cdot T), \quad (2)$$

Для спектрометра «Колибри-2» с линейкой фотодетекторов спектр теплового излучения можно представить в виде: $I_i \sim N_i \cdot \xi(\lambda_i) \cdot \hbar\nu \cdot \Delta t$, где i – номер фотодетектора, N_i – количество зарегистрированных фотоэлектронов, $\xi(\lambda_i)$ – эффективность полихроматора с учётом квантовой эффективности фотодетектора, дифракционной эффективности решетки и др., \hbar – постоянная Планка, $\hbar\nu$ – энергия кванта, Δt – время регистрации.

При измерении температуры серого тела ($\varepsilon(\lambda_i, T) = const$) выражение (2) можно записать в координатах Вина:

$$y_i = -x_i/T - \ln(\xi(\lambda_i)) + const, \quad (3)$$

где $x_i = C_2/\lambda_i$, $y_i = \ln(\lambda_i^4 \cdot N_i)$, а величину $\ln(\xi(\lambda_i))$ можно рассчитать с помощью калибровки спектрального комплекса на источник непрерывного излучения с известной температурой. В качестве калибровочного источника излучения использовалась галогеновая лампа Ocean Optics HL-2000-FHSA-LL с температурой 2526,85 °С. Таким образом зависимость (3) является прямой, угол наклона которой обратно пропорционален температуре. Угол наклона зависимости (3) рассчитывался с помощью метода наименьших квадратов (МНК) с коэффициентами регрессии p_1 и p_2 :

$$\hat{y}_i = p_1 + p_2 \cdot \lambda_i, \quad (4)$$

Доверительный интервал коэффициента регрессии p_2 можно оценить через критерий Стьюдента [3]:

$$\Delta p_2 = \pm t(\alpha, n - 2) \cdot S_{p_2}, \quad (5)$$

где $t(\alpha, n - 2)$ – значение коэффициента Стьюдента для заданной доверительной вероятности $\alpha = 0,95$, S_{p_2} – корень дисперсии коэффициента регрессии p_2 . Откуда доверительный интервал измеренной температуры определяется выражением:

$$\Delta T = \pm \frac{\Delta p_2}{p_2^2}, \quad (6)$$

Эксперимент

Объектом измерения температуры являлась графитовая кювета электротермического атомизатора. Источник питания атомизатора представляет собой суперконденсатор, который накапливает энергию для нагрева кюветы до заданной температуры со скоростью до 10 тыс. °С/с посредством широтно-импульсной модуляции (ШИМ). Заданная температура поддерживается в течение 1 с. Управление спектрометром и источником питания атомизатора осуществлялось через персональный компьютер с программным обеспечением «Атом 3.3».

Измерение температуры спектральным пирометром происходило через дозирочное отверстие графитовой кюветы. С помощью объектива «Юпитер 37А» изображение дна кюветы проецировалось с соотношением 1:1 на торец волокна, соединенного с входной щелью спектрометра «Колибри-2». Спектрометр был оснащён линейкой фотодетекторов БЛПП-2000 (2048 фотоячеек), рабочий спектральный диапазон 400 – 1050 нм, время экспозиции 0,4 мс.

На рис. 1 изображен спектр излучения графитовой кюветы, нагретой до 2400 °С. Синей областью выделен спектральный диапазон длин волн (от 630 до 820 нм), по которому происходит расчёт параметров линейной регрессии (4). Красная линия – линейная регрессия.

Для оценки правильности было проведено сравнение результатов измерения температуры спектральным пирометром с калиброванным одноканальным пирометром «Термоконт-ТН5С1М» производства ННТП «Термоконт» [1] в диапазоне температур от 1000 до 2400 °С. Результаты сравнения представлены в табл. 1.

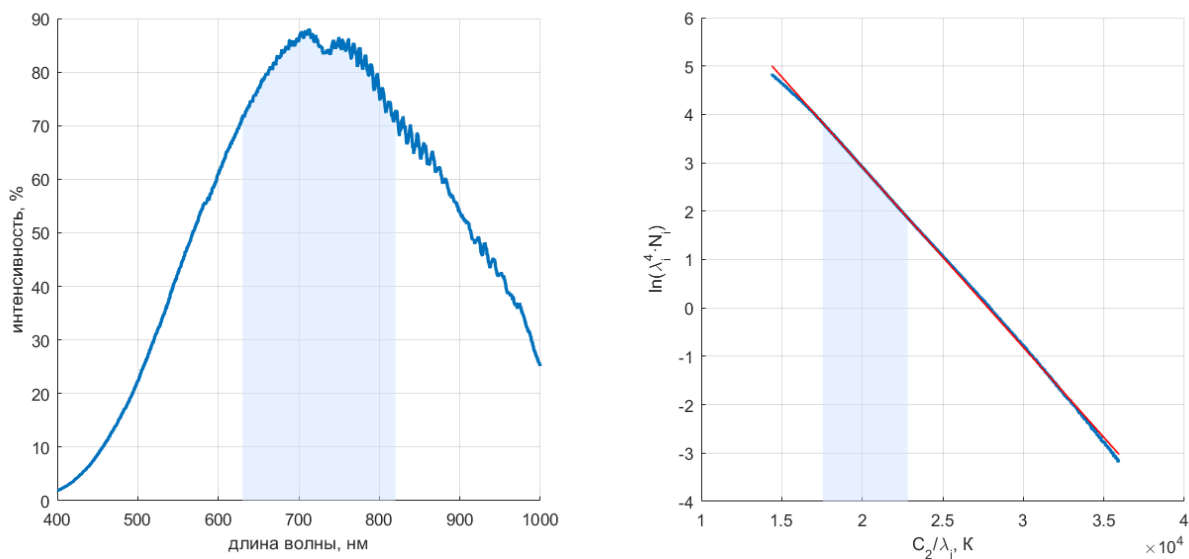


Рис. 1. Спектр излучения графитовой кюветы: зарегистрированный спектр в относительных единицах (слева), калиброванный спектр в координатах Вина (справа)

Табл. 1 Сравнение результатов измерения графитовой кюветы одноканальным пирометром «Термоконт-ТН5С1М» и спектральным пирометром на основе «Колибри-2».

«Термоконт-ТН5С1М»	«Колибри-2»	Относительная погрешность, %
1000	1014	1,4
1200	1214	1,17
1400	1413	0,93
1600	1616	1,00
1800	1810	0,56
2000	2005	0,25
2200	2206	0,27
2400	2402	0,08

На рис. 2 изображена зависимость температуры графитовой кюветы в процессе атомизации пробы и сигнала абсорбции линии Al 309,284 нм.

Заключение

Созданный спектральный пирометр на базе спектрометра «Колибри-2» позволяет измерять температуру в диапазоне от 1000 до 2400 °C/с относительной погрешностью 1,5 % и быстродействием 2500 измерений/с.

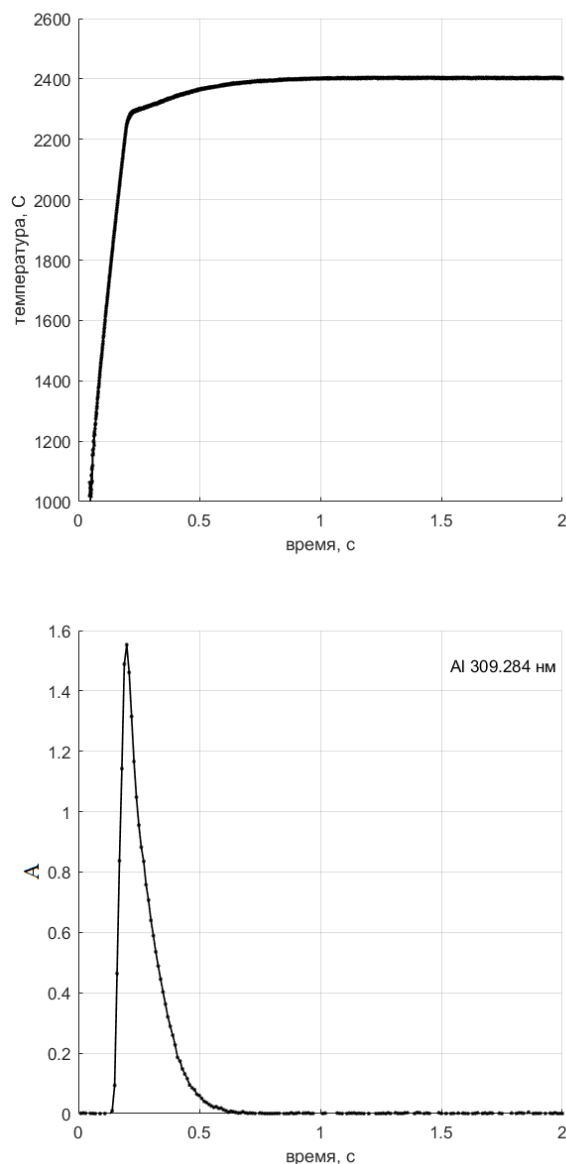


Рис. 2. Зависимость температуры графитовой кюветы в процессе атомизации (сверху) и сигнала абсорбции линии Al 309,284 нм (внизу)

Литература

1. [Электронный ресурс]: <http://www.pyrometer.ru> / сайт Некоммерческого научно-технического партнёрства «Термоконт» (дата обращения: 01.08.2018).
2. Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Боровиков В.М., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В., Кацков Д.А. Атомно-абсорбционные спектрометры с источником непрерывного спектра и анализатором МАЭС для одновременного многоэлементного анализа // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 7-14 (Этот сборник).
3. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия (обзор) // Приборы и техника эксперимента. 2009. №4. С. 5-28.
4. 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.
5. Рибо Г. Оптическая пирометрия. М.-Л.: ГТТИ, 1934.
6. Архипов В.А., Березиков А.П. Основы теории инженерно-физического эксперимента // Учебное пособие: Издательство Томского политехнического университета, 2008. 205 с.

ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОГАБАРИТНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЁТОК

И. А. Зарубин^{1,2,3}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, С. А. Бабин^{1,3}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – Новосибирский государственный технический университет

3 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: zarubin@vmk.ru

Аннотация

Приведены основные параметры малогабаритных спектрометров, построенных по схеме Черни-Тернера и по схеме с вогнутой дифракционной решёткой с плоским полем, регистрация спектра в которых осуществляется линейками фотодетекторов. Показаны результаты их сравнения по рабочему спектральному диапазону, разрешению и светосиле. Приводятся примеры использования спектрометров.

В настоящее время наиболее распространенным диспергирующим элементом в спектральных приборах является отражательная дифракционная решётка. В зависимости от типа используемой решётки спектральные приборы могут быть построены по разным оптическим схемам. По схеме Пашена-Рунге с вогнутой дифракционной решёткой изготовлено большинство спектральных приборов с фокусным расстоянием от 500 мм и больше [1]. Малогабаритные приборы с фокусным расстоянием около 100 мм часто построены по схеме Черни-Тернера с плоской решёткой либо в них используются вогнутые решётки с плоским полем, строящие изображение на плоской поверхности. Схему Черни-Тернера отличает протяженная плоская поверхность регистрации, обеспечивающая одинаковое спектральное разрешение во всем рабочем спектральном диапазоне [2, 3]. Приборы с вогнутой решёткой с плоским полем имеют высокое относительное отверстие, достигающее 1:1,2, обеспечивающее повышенную светосилу [4, 5, 6]. Таким образом, малогабаритные спектрометры с разными оптическими схемами, различаются по характеристикам и, поэтому, по областям применения. Нами был разработан ряд малогабаритных спектрометров, построенных как по схеме Черни-Тернера, так и с использованием вогнутой решётки с плоским полем.

Целью работы является информирование специалистов о характеристиках малогабаритных спектрометров, построенных по схеме Черни-Тернера и по схеме с вогнутой дифракционной решёткой с плоским полем.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектрометр по схеме Черни-Тернера с плоской дифракционной решёткой «Колибри-2» позволяет зарегистрировать любой рабочий спектральный диапазон в интервале от 190 до 1100 нм. Протяжённость одновременно регистрируемого диапазона может быть от 70 до 1000 нм, разрешение от 0,1 до 1 нм. Основные параметры спектрометра приведены в табл. 1. Спектрометр герметичен и заполнен инертным газом, что дало возможность установить линейный детектор излучения без покровного стекла, исключив тем самым переотражения на этом стекле.

Как видно из табл.1 относительное отверстие в спектрометре достигает значения 1:6. Дальнейшее увеличение относительного отверстия приводит к значительному ухудшению качества изображения входной щели как в меридиональной, так и в сагиттальной

плоскостях. Спектральное разрешение ухудшается из-за комы и сферической aberrации, а ожидаемое увеличение светосилы спектрометра не происходит из-за астигматизма [7].

Табл. 1. Основные параметры спектрометра «Колибри-2»

Плоская дифракционная решётка	нарезная					голографическая	нарезная	
	1	2	3	4	5		6	7
– 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 ⁴							

Для создания спектрометра с большей светосилой для решения задач люминесценции и комбинационного рассеяния нами была использована схема с вогнутой решёткой с плоским полем. Как отмечалось выше, такие решётки позволяют работать с большим относительным отверстием без потери качества изображения входной щели. Было изготовлено три варианта с разными рабочими спектральными диапазонами. Основные параметры прибора приведены в табл. 2.

Табл. 2. Основные параметры малогабаритных спектрометров с вогнутыми решётками с плоским полем

	№ 1	№ 2	№ 3
Вогнутая дифракционная решётка	голографическая		
Частота штрихов, штр/мм	385	436	1300
Рабочий порядок спектра	первый		
Размер заштрихованной области, мм	Ø 18	Ø 47	Ø 38
Радиус кривизны, мм	40	112	100
Рабочий спектральный диапазон, нм	300 ÷ 900	190 ÷ 400	530 ÷ 700
Спектральное разрешение (при входной щели 50 мкм), нм	4	0,8	0,5
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	64	20	8,4
Относительное отверстие	1:2,1	1:2,3	1:2,9
Динамический диапазон	6×10 ³		
Интерфейс	Ethernet или USB		Ethernet
Габариты, мм ³	63×68×44		170×130×90
Вес, кг	0,4		1

Было проведено экспериментальное сравнение светосилы и спектрального разрешения «Колибри-2» и спектрометров с вогнутыми решётками. Для этого регистрировался

линейчатый спектр лампы с полым катодом ЛСП-6Э, включающий линии меди, цинка и неона. Излучение в спектрометры вводилось с помощью волоконно-оптического кабеля с кварцевым световодом диаметром 1 мм. Спектры нормировались на коэффициент, учитывающий разную ширину входных щелей. Для определения светосилы спектрометров измерялась интенсивность отдельных спектральных линий в диапазоне 200-1000 нм. На рис.1 приведено отношение спектральных линий, зарегистрированных спектрометрами с вогнутыми решётками, к интенсивностям этих же линий, зарегистрированных спектрометром «Колибри-2».

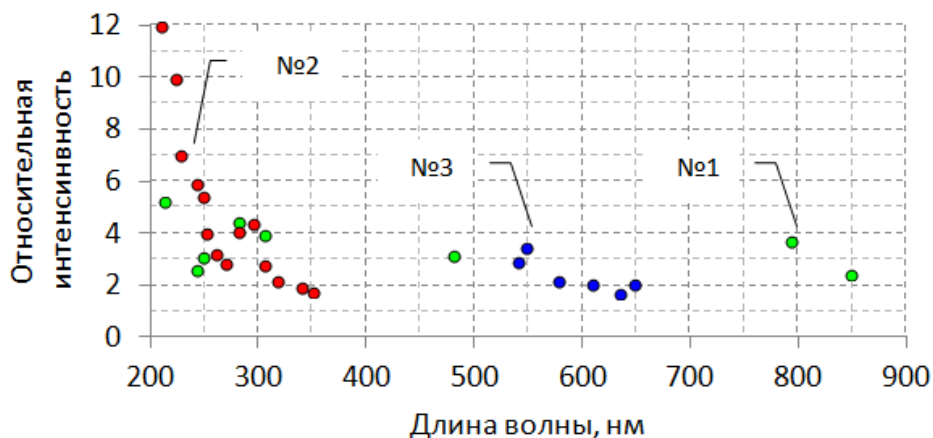


Рис. 1. Отношение интенсивностей спектральных линий спектрометров №1, 2, 3 (из табл.2) к спектрометру «Колибри-2»

Из рис. 1 видно, что в спектрометрах с вогнутыми решётками интенсивность зарегистрированного спектра выше. Ожидалось увеличение примерно на порядок, так как относительное отверстие выше в три раза. Меньшее увеличение, вероятно, связано с меньшей дифракционной эффективностью используемых вогнутых решёток, а для спектрометра № 2 также с тем, что в нём была закрыта половина площади решётки для регистрации «узких» спектральных линий. При использовании полной апертуры этой решётки светосила спектрометра возрастает, однако спектральные линии существенно уширяются.

Для сравнения спектрального разрешения была построена зависимость ширины зарегистрированных спектральных линий на полувысоте от длины волны, которая показана на рис. 2. Спектральное разрешение «Колибри-2» приведено для решётки 300 штр/мм.

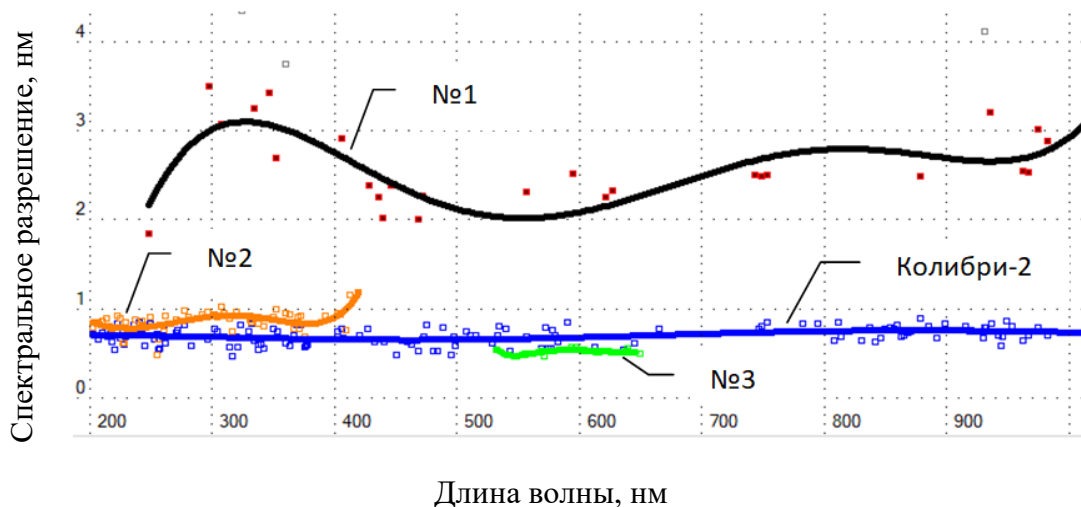


Рис. 2. Спектральное разрешение малогабаритных спектрометров

Рис. 2 подтверждает основное достоинство спектрометров по схеме Черни-Тёрнера, а именно, одинаковое спектральное разрешение во всем рабочем диапазоне.

Применение спектрометров

Представленные малогабаритные спектрометры используются для регистрации спектров эмиссии и абсорбции (поглощения). Например, спектрометр «Колибри-2» наиболее часто используется в атомно-эмиссионном анализе [3, 8]. С его помощью расширяют спектральный диапазон существующих спектральных комплексов, увеличивая количество определяемых элементов, а также диапазон определения концентрации элементов таблицы Менделеева. Для примера на рис. 3а приведена градуировочная зависимость для серебра: низкие концентрации определяются по аналитической линии Ag 328,068, а высокие – по менее чувствительной спектральной линии Ag 546,55 нм, регистрируемой «Колибри-2». Таким образом, как видно из рис. 3а, диапазон определяемых концентраций серебра составляет 6-ть порядков [9].

Спектрометры с вогнутой решёткой, обладая большей светосилой, находят применение в областях, где интенсивность излучения низкая – люминесценция и комбинационное рассеяние. Для примера на рис. 3б приведён спектр комбинационного рассеяния минерала целестина SrSO_4 , возбужденный лазерным излучением 532 нм и зарегистрированный спектрометром № 3. Сравнение полученного спектра с его спектром из базы данных RRUFF [10] показывает возможность использования этого спектрометра для определения минералов.

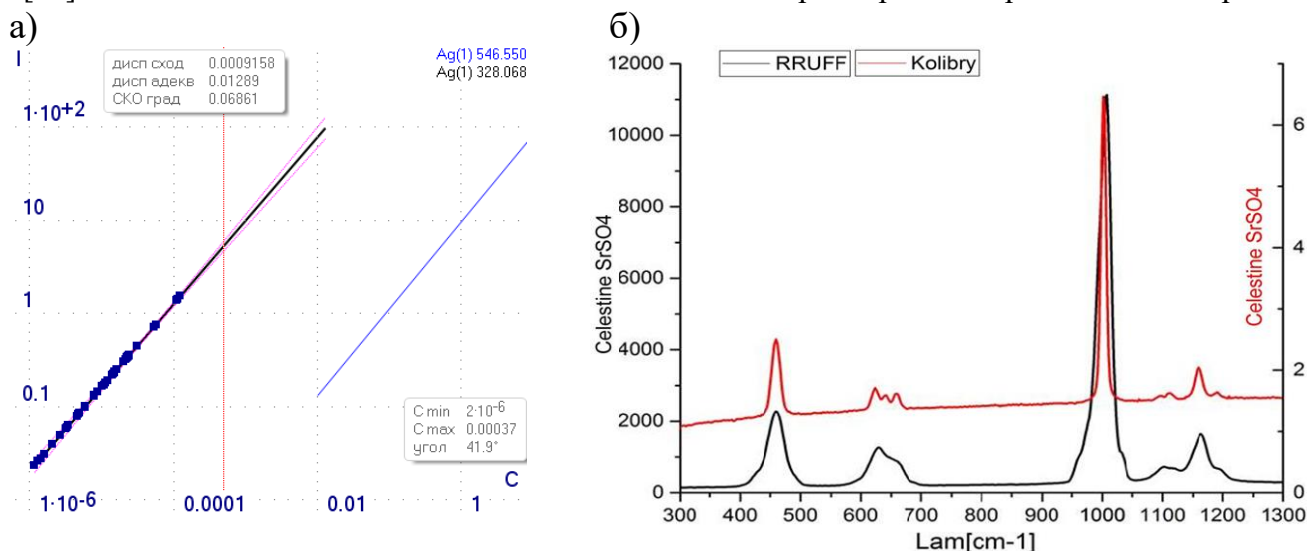


Рис. 3. Применение малогабаритных спектрометров: а – градуировочная зависимость интенсивности двух линий серебра от концентрации; б – спектр комбинационного рассеяния минерала целестина

Как известно, спектры поглощения, описывающие зависимость оптической плотности от длины волны, являются индивидуальными характеристиками растворов веществ. Благодаря этому, используя закон Бугера-Ламберта-Бера, по данным спектрам проводят определение концентрации поглощающего вещества. Программа «Атом» позволяет строить градуировочные зависимости оптической плотности от длины волны либо проводить спектрофотометрический анализ как однокомпонентного раствора, так и смеси окрашенных веществ, химически не взаимодействующих друг с другом. При этом в последнем случае необходимо дополнительно измерить спектры поглощения чистых компонентов, составляющих смесь, для определения коэффициентов поглощения этих компонентов. Примеры спектров поглощения, зарегистрированных «Колибри-2», приведены на рис. 4.

На рис. 4а показан спектр атомной абсорбции, полученный после атомизации в графитовой печи пара пробы многоэлементного раствора MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer. Данный спектр используется для построения градуировочной зависимости в атомно-абсорбционном анализе.

На рис. 46 представлен спектр поглощения смеси окрашенных веществ, представляющей собой комбинацию цветных стекол сзс20 и пс8. С помощью фильтров моделировались конденсированные среды и рассчитывались их коэффициенты поглощения.

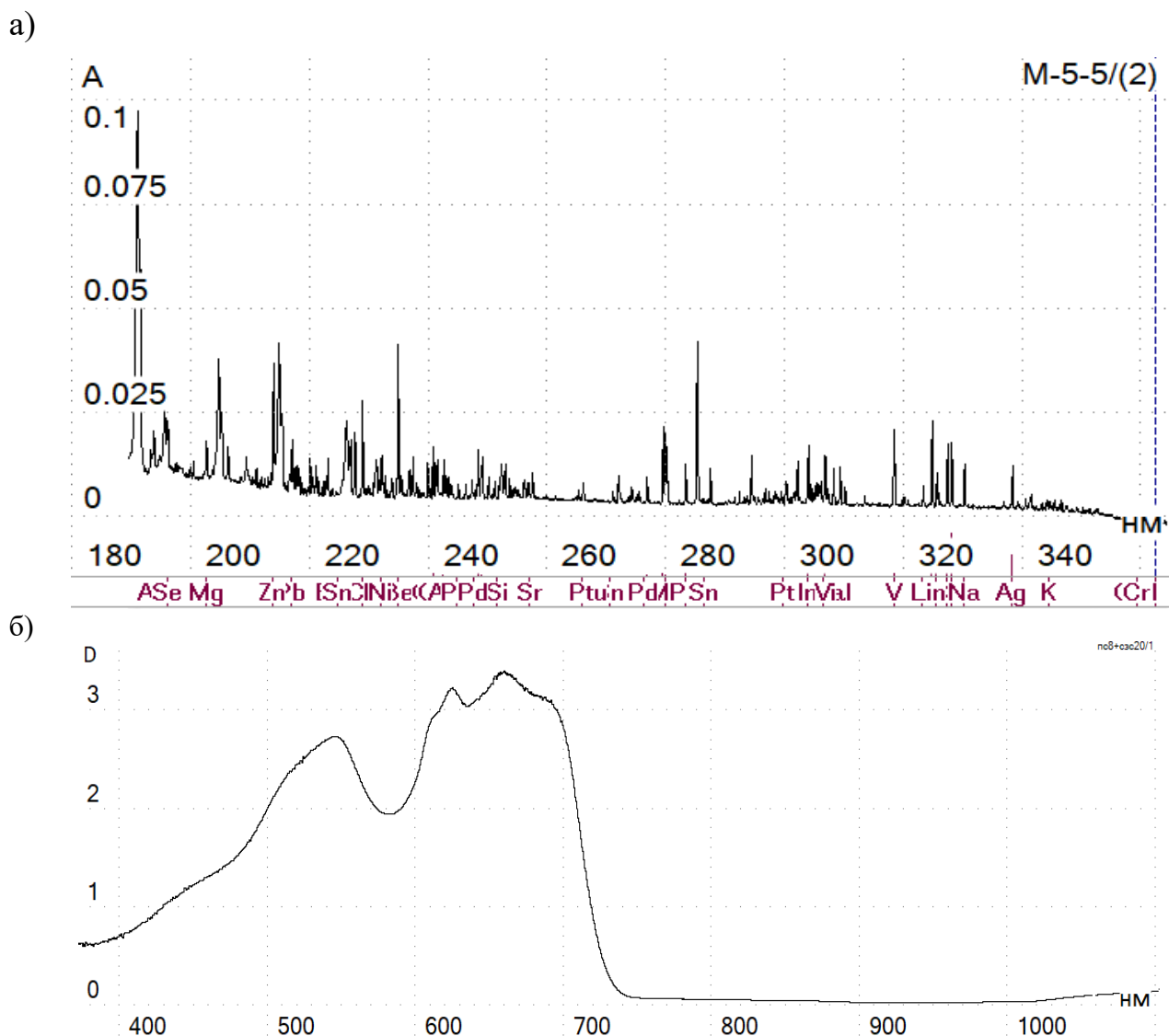


Рис. 4 Спектры поглощения: а) – атомно-абсорбционный спектр многоэлементного раствора MECS-3 ICP-MS Perkin Elmer; б) – комбинация цветных стекол пс8 и сзс20.

Заключение

Таким образом, широкая номенклатура доступных дифракционных решёток позволяет изготавливать малогабаритные спектрометры со значительно различающимися характеристиками. Отличие по светосиле и спектральному разрешению достигает порядка и более. Одновременно регистрируемый диапазон составляет от 70 нм до 1000 нм в интервале 190-1100 нм. Одновременно обеспечить высокую светосилу и разрешение в спектрометрах не позволяют элементы оптической схемы, поэтому схема Черни-Тёрнера и схема с вогнутой решёткой с плоским полем одинаково востребованы. Если важно иметь хорошее спектральное разрешение в широком диапазоне, например, в атомно-эмиссионном анализе, когда аналитические линии могут быть равномерно распределены по рабочему диапазону спектрометра и нужно зарегистрировать каждую, оптимальной является схема Черни-Тёрнера. Для спектров люминесценции или рамановского рассеяния на первый план выходит возможность зарегистрировать излучение низкой интенсивности. В этом случае

предпочтительнее спектрометр с вогнутой решёткой с плоским полем. При регистрации спектров поглощения часто возникает необходимость регистрации растворов с оптической плотностью $D > 3$, для этой задачи подходящим является вариант спектрометра со схемой Черни-Тёрнера, в котором уровень фонового излучения минимален и составляет менее 0,05%.

Литература

1. *Лабусов В. А.* Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2015. - Т. 81, № 1/2. - С. 12-21.
2. *Tang Ming, Fan Xianguang, Wang, Xin, Xu Yingjie, Que Jing, He Jian* General study of asymmetrical crossed Czerny–Turner spectrometer // *Applied Optics* –2015.–№54(33).– с. 9966-9975.
3. *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. № 5. С. 35-39.
4. *Белокопытов А.А., Лукин А.В., Максакова Л.А., Муслимов Э.Р., Саттаров Ф.А., Шигапова Н.М.* Светосильные вогнутые голограммные дифракционные решётки с плоским полем для малогабаритных спектрометров // Голография. Наука и практика Сборник трудов 12-й Международной конференции «ГолоЭкспо 2015», 12 – 15 октября 2015 г. Казань, Россия.
5. *Palmer C.* Diffraction Grating Handbook – 7th edition. — New York: Newport Corporation, 2014. — 265 с.
6. *Qian Zhou, Xinghui Li, Kai Ni, Rui Tian, and Jinchao Pang* Holographic fabrication of large-constant concave gratings for wide-range flat-field spectrometers with the addition of a concave lens // *Opt. Express* – 2016– № 24(2) – С. 732-738.
7. *Пейсахсон И.В.* Оптика спектральных приборов. Изд. 2-е, доп. и перераб. – Л.: «Машиностроение», 1975. – 312 с.
8. *Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О.* Спектрометр «Павлин» для пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2015. – Т. 81, № 1-II. – С. 105-108.
9. *Зарубин И.А.* Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2017. – Т. 83, № 1, ч. 2. – С. 114-117.
10. *Estrada C. F.* Changing the science of mineralogy: The use of Raman spectroscopy in mineral identification and the RRUFF project. Outcrop, Newsletter of the Rocky Mountain Association of Geologists – 2007– №55 – С.1-8.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА «АТОМ»

**В. Г. Гаранин¹, О. А. Неклюдов¹, Д. В. Петроченко¹,
З. В. Семёнов^{1,2}, С. В. Панкратов^{1,2}, П. В. Ващенко^{1,2}**

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматизации и электрометрии СО РАН

Аннотация

Представлены новые возможности программного обеспечения «Атом», входящего в состав спектрального аналитического оборудования производства компании «ВМК-Оптоэлектроника».

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, атомно-абсорбционный спектральный анализ, спектрофотометрия, одновременный многоэлементный анализ, многоканальные детекторы, анализатор МАЭС, программное обеспечение.

Программное обеспечение «Атом» [1] (ПО «Атом»), работающее в операционной системе Microsoft Windows версий «XP», «Vista», 7, 8 или 10, входит в состав аналитического спектрального оборудования производства «ВМК-Оптоэлектроника». Внешний вид главного окна ПО «Атом» представлен на рис. 1.

«Атом» предоставляет аналитику широкий набор универсальных и специализированных инструментов, выполняет все необходимые операции для получения результатов, позволяя с высокой эффективностью проводить как рутинные, так и нестандартные анализы.

Основные задачи, решаемые ПО «Атом»:

- измерение спектра, управление всеми компонентами аналитического прибора;
- отслеживание и стабилизация параметров прибора: 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, расчёт скорректированных результатов анализа без необходимости проведения повторного измерения проб;
- измерение графиков интенсивностей линий за время экспозиции, снижение пределов обнаружения за счёт учёта 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, нормативных и метрологических характеристик аналитических методик;
- экспорт результатов анализа и отчётов в другие программы, передача в базы данных предприятия.

Программа постоянно развивается: учитываются пожелания инженеров и аналитиков, совершенствуются существующие и разрабатываются новые спектральные аналитические

приборы, улучшаются математические методы и алгоритмы обработки спектральной информации. «Атом» разрабатывается высококвалифицированными специалистами с применением передовых информационных технологий.

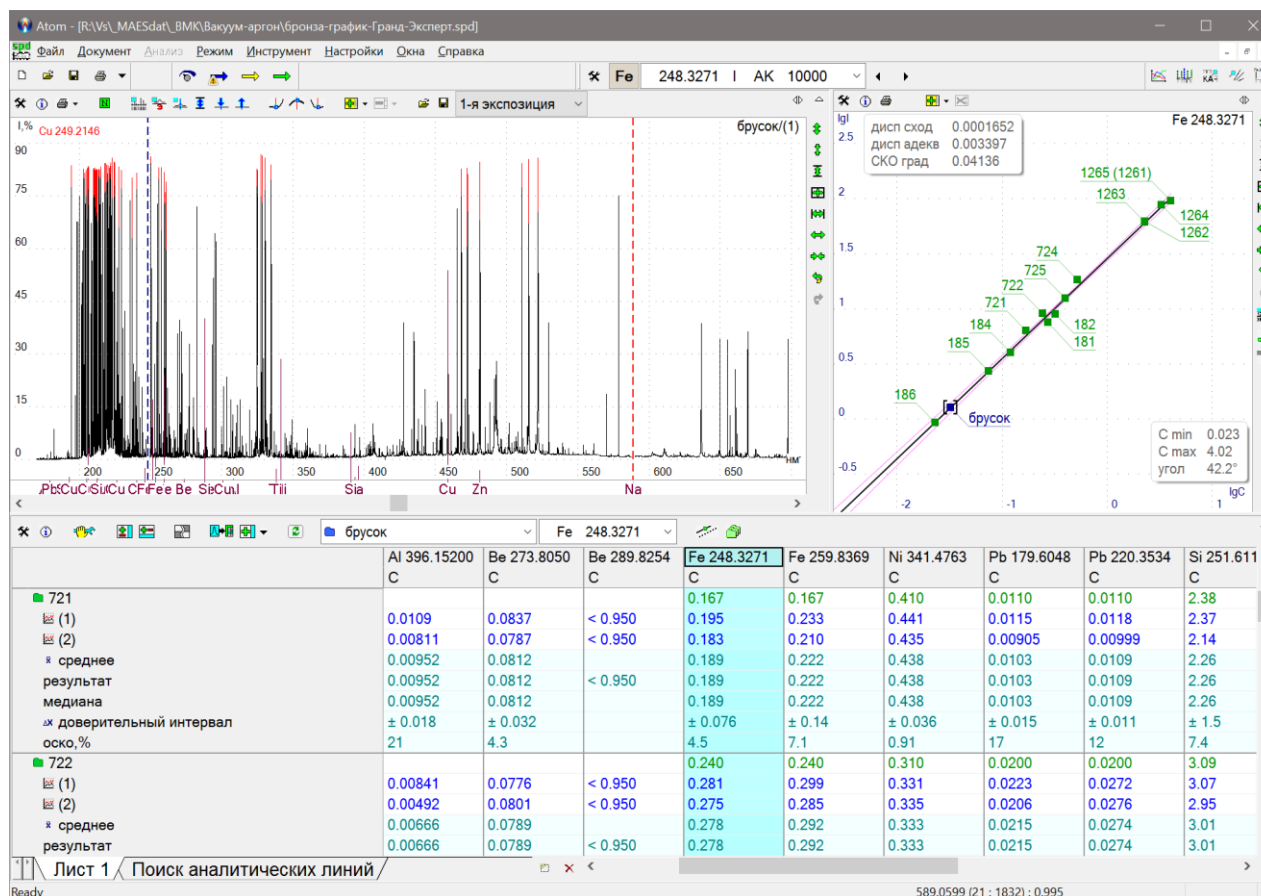


Рис. 1. Внешний вид главного окна программы «Атом»

В статье отмечаются основные направления разработки и наиболее заметные изменения в программе «Атом» за период 2017-2018 гг.

64-битная версия программы «Атом»

Использование методов спектроскопии с разрешением по времени (сцинтилляционный атомно-эмиссионный спектральный анализ [2], атомно-абсорбционный спектральный анализ [3,5,7,8], анализ неметаллических включений [9]) вместе со способностью современных аналитических приборов работать с высоким разрешением как в области длин волн (0,4 нм/мм), так и по времени (менее одной миллисекунды), приводит к значительному увеличению объёмов анализируемой информации. На этапе разработки методики размер файла программы анализа может достигать двух десятков гигабайт. 32-битная программа теоретически ограничена двумя гигабайтами, а на практике – около 1,2 гигабайта, что не позволяло использовать в полной мере преимущества высокого разрешения спектра во времени. 64-битная версия ограничена только физическими ресурсами конечного оборудования, так как теоретически способна работать с объёмами памяти до 16 эксабайт (16 миллионов терабайт).

Для получения 64-битной версии модификация подвергался единый исходный код программы, из которого, применяя различные версии стандартных библиотек и настроек компилятора, в результате трансляции в бинарный исполняемый код получается либо 32-битная версия программы, либо 64-битная, либо 32-битная для Windows XP.

Потребовалось внести сотни модификаций в исходный код программы, а затем последовал длительный период тестирования, отладки, поиска и исправления ошибок, которые неизбежно возникают при столь масштабных изменениях.

Для упрощения этапа отладки в программу были внесены специализированные инструменты – трассировка диагностических сообщений (рис. 2) и перехват исключительных ситуаций с сохранением снимка состояния программы. При возникновении критической ошибки, программа перед завершением работы выводит сообщение и сохраняет специальный файл «crashdump.dmp», с помощью которого разработчик может воспроизвести состояние программы и определить причину проблемы.

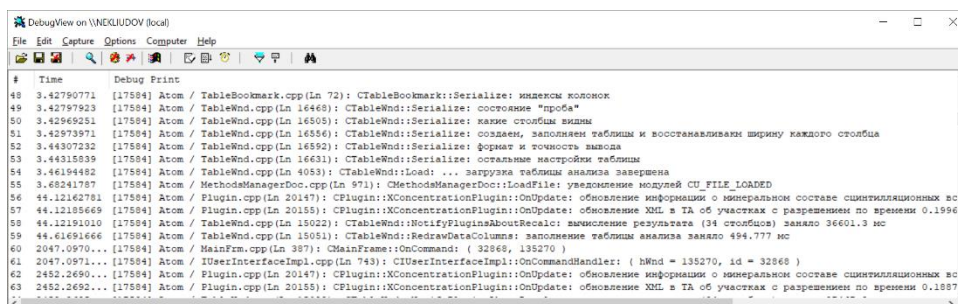


Рис. 2. Окно с диагностическими сообщениями программы «Атом»

Увеличение объёмов обрабатываемой информации влечёт за собой увеличение количества времени, требуемого на её обработку. Учитывая нелинейный характер многих алгоритмов – наиболее характерна степенная зависимость количества операций от размера входных данных – длительность вычисления результатов по всей таблице анализа на больших файлах могла достигать нескольких десятков минут. Существенно ускорить операцию удалось за счёт разработки специальной версии алгоритма, допускающей параллельное (одновременное) вычисление результатов для разных ячеек таблицы анализа на разных вычислительных блоках (ядрах) процессора. Таким образом, на типичном четырёх-ядерном компьютере ускорение составляет 3-4 раза. Решение легко масштабируется, и если такого ускорения будет недостаточно, то возможно использование более мощного современного компьютера – например, с 8 или 16 вычислительными ядрами.

Спектрофотометрия

В программу добавлена возможность проведения анализа спектрофотометрическим методом. Метод основан на измерении спектров поглощения веществ (рис. 3).

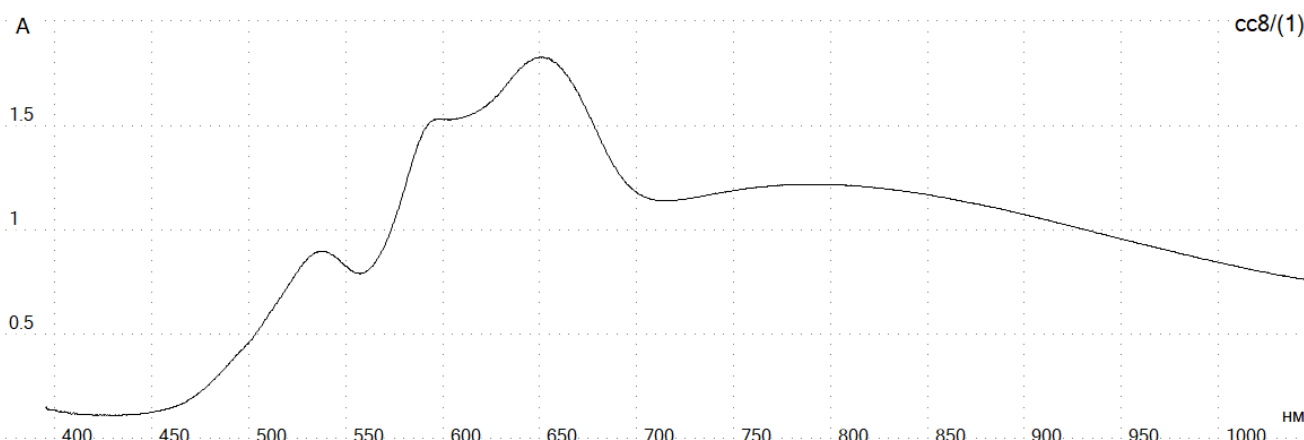


Рис. 3. Спектр поглощения светофильтра «СС8». По вертикали – оптическая плотность, по горизонтали – длина волны, нм

Связь между концентрацией вещества и измеренной величиной поглощения (оптической плотностью) описывается с помощью основного закона светопоглощения – объединённого закона Бугера-Ламберта-Бера [4]:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}Cl, \quad (1)$$

где A_{λ} – оптическая плотность раствора, ε_{λ} – молярный коэффициент светопоглощения, C – концентрация поглощающего вещества, l – толщина слоя раствора.

Если в растворе содержится несколько светопоглощающих компонент, то оптическая плотность такого раствора будет равна сумме парциальных оптических плотностей всех содержащихся в растворе светопоглощающих компонент – «правило аддитивности» [4]:

$$A_{\lambda} = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda}C_i \quad (2)$$

Пример спектра двухкомпонентной системы приведён на рис. 4.

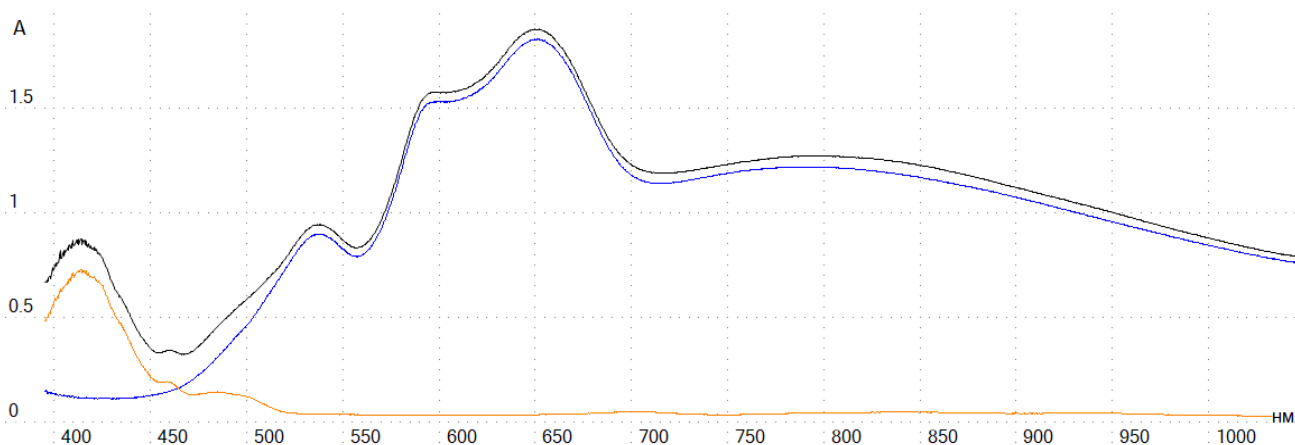



Рис. 4. Оранжевый – спектр поглощения светофильтра «ЖС19», синий – «СС8», чёрный – суммарный спектр двух светофильтров. По вертикали – оптическая плотность, по горизонтали – длина волны, нм

Применение выражения (2) ко всем заданным длинам волн λ (точкам измеренного спектра), приводит нас к модели множественной линейной регрессии с переопределённой системой линейных алгебраических уравнений, для решения которой применяется метод наименьших квадратов специального вида. Решением является содержания всех заданных компонент (веществ) в исследуемом многокомпонентном растворе.

Для проведения спектрофотометрического анализа в программе «Атом» необходимо в общих настройках анализа указать метод спектроскопии «спектрофотометрия». После этого, с помощью кнопки  «желтая стрелка», измерить опорный спектр (спектр лампы), который необходим для измерения спектра вещества в единицах оптических плотностей. В таблице анализа следует завести длины волн, соответствующие наиболее характерным полосам поглощения анализируемых веществ. Для каждой длины волны нужно задать область спектра, которая будет использоваться для вычислений, можно указать весь диапазон спектра. Измерьте спектры чистых веществ-компонент (в растворителе), занесите их в таблицу анализа и укажите концентрации (значения $C_{со}$ в таблице анализа). По этим спектрам программа вычислит молярные коэффициенты поглощения каждого вещества. Измерьте спектр исследуемого многокомпонентного вещества и занесите в таблицу анализа. Программа методом множественной линейной регрессии рассчитает коэффициенты при

линейном разложении спектра на спектры чистых веществ и выведет результат в таблице анализа (рис. 5). Подробное описание доступно в «Руководство по спектрофотометрическому методу анализа в программе «Атом»».

	Al 706.364 С	Fe 971.1188 С	Cu 500.98 С	Ag 418.548 С
■ сс8+нс7				
▨ (1)	1.01	0.956	0.000125	2.14e-6
× среднее	1.01	0.956	< 0.0100	< 0.0100
■ пс5+сс8				
▨ (1)	1.01	< 0.0100	1.02	8.82e-6
× среднее	1.01		1.02	< 0.0100
■ жс19+сс8				
▨ (1)	1.01	< 0.0100	< 0.0100	1.09
× среднее	1.01			1.09

Рис. 5. Пример вычисления содержаний спектрофотометрическим методом

Метод Кацкова

Дальнейшее развитие получил метод атомно-абсорбционной спектроскопии – ААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра [3,7,8]. Программа дополнена возможностью линеаризации градуировочной зависимости в широком диапазоне концентраций способом, предложенным Кацковым Д.А. При измерении величины поглощения на заданной атомарной линии, наблюдаются заметные искажения контура пика (форма участка спектра, соответствующего линии) на достаточно высоких значениях концентрации элемента (рис. 6). Что с неизбежностью приводит к искажению значения измеряемой оптической плотности и искривлению градуировочной зависимости. В предложенном методе [5] делается предположение о природе таких искажений и даётся способ коррекции уже измеренных интенсивностей:

$$S_t^* = S_t - 0.5 * \left[S_t - \frac{(S_t + C_1)^2}{4C_1} \right] * [1 + \text{Sign}(S_t - C_1)], \quad (3)$$

где S_t - величина поглощения линии в момент времени t , C_1 - параметр метода. Коррекции подвергается каждая точка графика зависимости интенсивности от времени экспозиции.

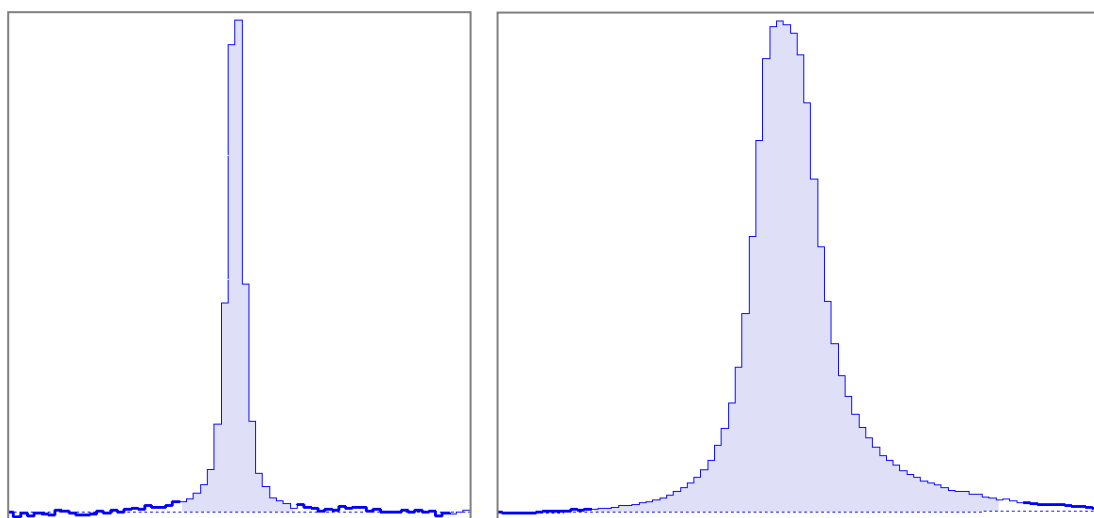


Рис. 6. Форма линии поглощения на низких (слева) и высоких (справа) значениях содержания

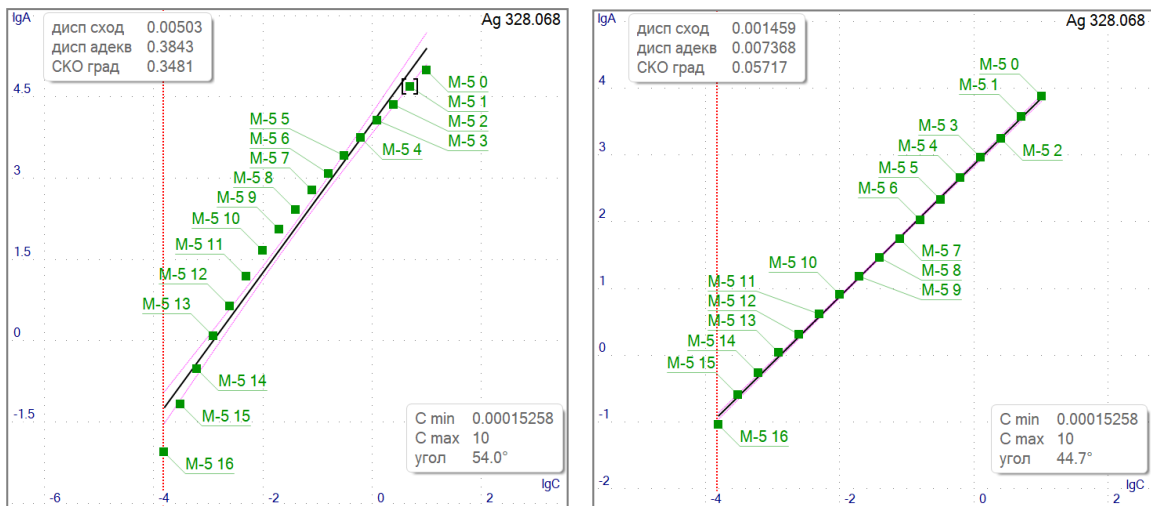


Рис. 7. Градуировочная зависимость, слева – до коррекции Кацкова, справа – результат коррекции

Выключение множества проб или спектров

«Выключение» позволяет исключить из расчётов некоторые результаты измерений. Обычно для выполнения этой операции достаточно окна «Таблица анализа» и соответствующего пункта контекстного меню. Но иногда требуется отключить сразу большое количество измерений. Например, выключить все параллельные определения всех образцов сравнения, что может оказаться трудоёмкой операцией для достаточно большой таблицы. Новая кнопка «Выключить...» в диалоге «Пробы» (рис. 8) позволяет выполнить это действие максимально эффективно для любого количества проб. Кроме того, ранее, при выключении/включении строк таблицы целиком, «забывалось» какие ячейки в таблице анализа, расположенные на этой строке, были отключены индивидуально. Теперь такая ситуация исключена.

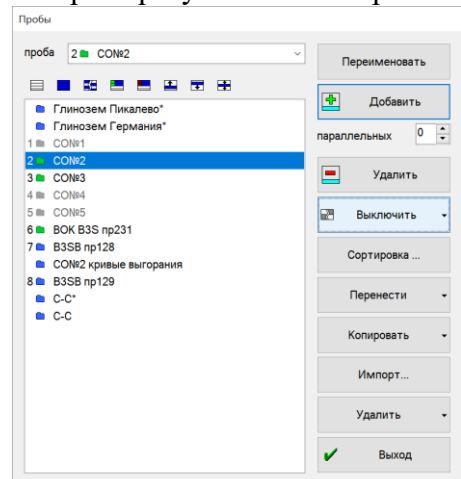


Рис. 8. Диалог «Пробы» и кнопка «Выключить»

Копирование спектральных линий между таблицами анализа разных файлов

Такая задача часто возникает при формировании новой программы анализа на основе одной или нескольких уже существующих. Для выполнения этой процедуры откройте несколько файлов и далее с помощью диалога «Столбцы» выберите в списке одну или несколько спектральных линий, нажмите «Копировать» (рис. 9) и укажите файл куда нужно скопировать.

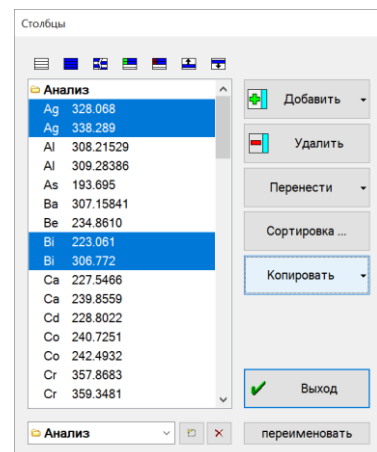


Рис. 9. Диалог «Столбцы» и кнопка «Копировать»

Подбор линии сравнения в окне «Настройки анализа»

Появилась функция, помогающая подобрать линию сравнения из числа линий, уже заведённых в таблице анализа. Если во вкладке «Линия сравнения» настроек анализа указать элемент, чьи спектральные линии следует использовать в качестве линий сравнения, затем нажать «Подобрать», то программа вычислит и выведет характеристики получающихся в результате использования соответствующих линий сравнения градуировочных зависимостей – угол, дисперсия адекватности и СКО градуировки. Ориентируясь на эти значения можно выбрать линию, например, с наименьшим значением СКО.

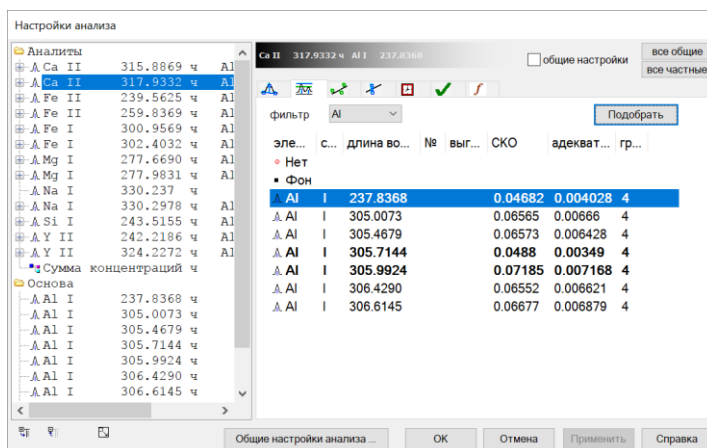


Рис. 10. Окно выбора линии сравнения и кнопка «Подобрать»

Дополнительная информация на основе XML

Дальнейшее развитие получили средства работы с дополнительной информацией на основе XML. С помощью специально разработанного языка были описаны поля дополнительной информации, что позволило выводить названия полей и единиц измерения в удобном для пользователя виде. Любые поля информации могут быть выведены в таблице анализа, что даёт возможность наблюдать значения в зависимости от номера измерения или от времени. Кроме того, поля, имеющие числовые значения, могут быть выведены в виде графика-среза по таблице анализа. Было существенно увеличено количество полей дополнительной информации: добавлены значения датчиков МАЭС до и после измерения, полная информация о работе автоматической коррекции калибровки по длинам волн и многое другое.

	Pb 182.144		Время измерения	Зашкал	T основ...
	I	C			
		0.00272			
▢ (1)	4.648	0.00186	22.02.2006 10:30	2158	24.375
▢ (2)	5.586	0.00224	22.02.2006 10:34	2175	24.375
▢ (3)	5.982	0.00241	22.02.2006 10:35	2261	24.375
результат оско, %		0.00217			
	13	13			
▢ VSMO-6 50A_200Гц_500мкс		0.00810			
▢ (1)	19.39	0.00792	22.02.2006 10:44	2301	24.500
▢ (2)	19.70	0.00804	22.02.2006 10:50	2315	24.563
результат оско, %		0.00798			
	1.1	1.1			0.18
▢ VSMO-7 50A_200Гц_500мкс		0.00351			
▢ (1)	8.632	0.00349	22.02.2006 10:56	2377	24.563
▢ (2)	8.444	0.00341	22.02.2006 11:01	2356	24.625

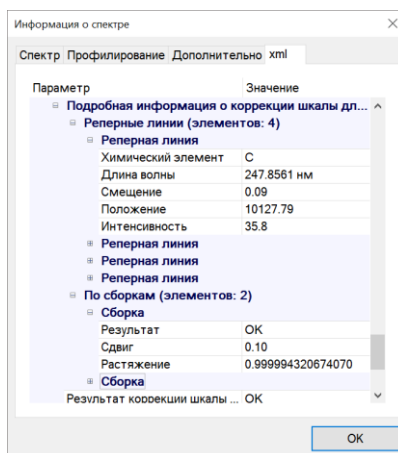
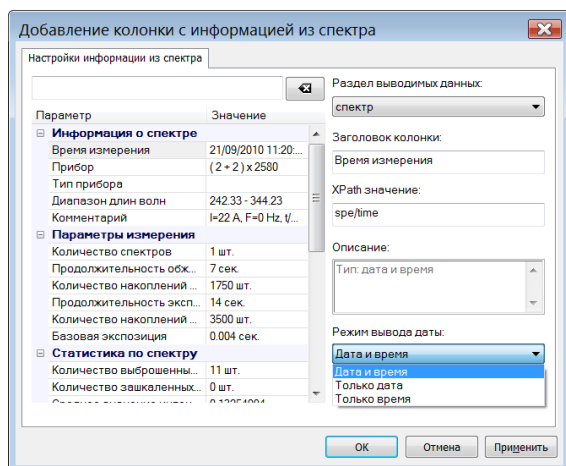
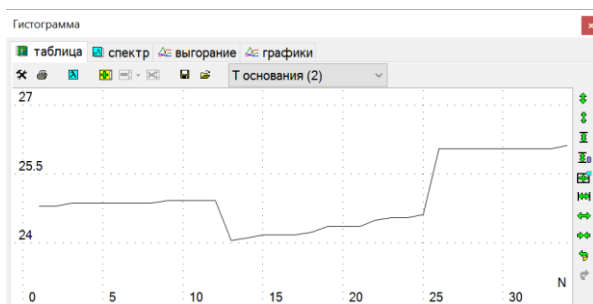


Рис. 11. Различные представления дополнительной информации в программе «Атом»

Автоматический запуск измерений

Инструмент «Автоматический запуск измерений» предназначен для непрерывного, с заданным интервалом времени, измерения и занесения в таблицу анализа спектров, с возможностью разбиения на серии по пробам. Этот инструмент необходим для осуществления непрерывного контроля технологического процесса на предприятии с помощью спектрального прибора. Результаты измерения содержания заданных химических элементов доступны в режиме реального времени как в числовом, так и в графическом (график содержания от времени) виде. Возможен экспорт результатов в базу данных предприятия или в любую другую информационную систему.

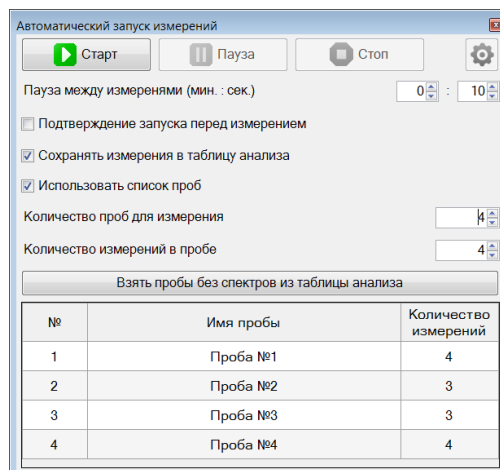


Рис. 12. Инструмент «Автоматический запуск измерений»

Сканер штрихкодов

Инструмент «Сканер штрихкодов» позволяет с помощью ручного сканера штрихкода вводить в программу идентификатор пробы и запускать измерение. Маркировка проб с помощью штриховых или QR-кодов упрощает процедуру проведения анализа, сокращает вероятность человеческих ошибок и уменьшает количество времени, требуемого для выполнения операции.

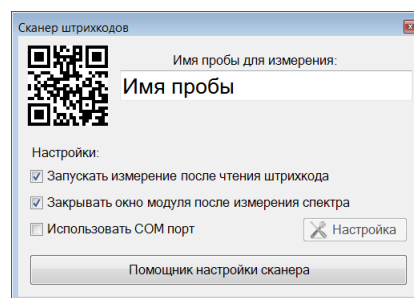


Рис. 13. Окно инструмента «Сканер штрихкодов»

Абсорбционный спектрометр

Компьютерное управление процессом измерения на атомно-абсорбционном спектрометре осуществляется с помощью модуля «Абсорбционный спектрометр». Подробное описание приведено в статье [6].

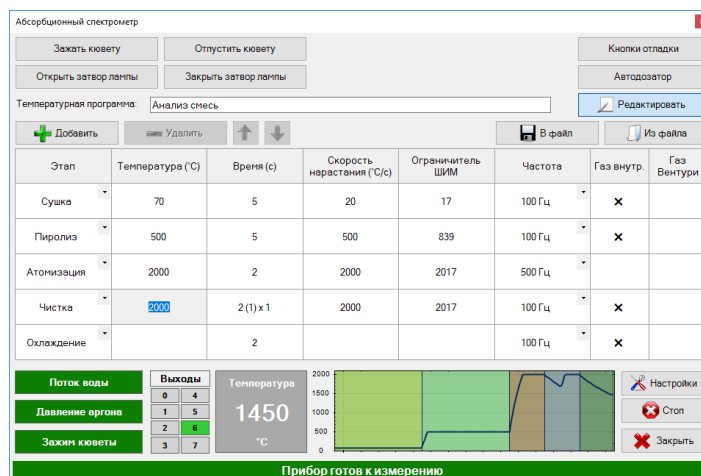


Рис. 14. Окно модуля управления «Абсорбционный спектрометр»

Автодозатор

Для управления устройством автоматического дозирования жидких проб разработан модуль «Автоматический дозатор», позволяющий автоматизировать процедуру измерения и занесения в таблицу анализа программы «Атом» большого количества проб. Подробное описание приведено в статье [6].

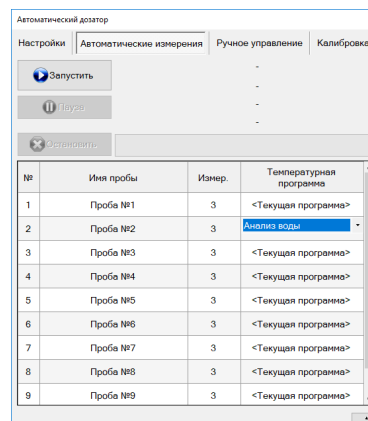


Рис. 15. Окно модуля управления «Автоматический дозатор»

Литература.

1. Гаранин, В.Г., Неклюдов О.А., Петrochenko Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1. С. 121-127.
2. 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.
3. 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 с высокой дисперсией и источника непрерывного спектра. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1. С. 148-153.
4. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа.
5. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // Spectrochimica Acta Part B 71-72 (2012) С. 14-23.
6. Семёнов З.В., Болдова С.С., Лабусов В.А., Селюнин Д.О. Программные модули для управления атомно-абсорбционным спектрометром и автоматическим дозатором // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 205-210 (Этот сборник).
7. Болдова С.С., Лабусов В.А., Бокк Д.Н. Оценка аналитических возможностей атомно-абсорбционных спектрометров высокого и низкого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 140-149 (Этот сборник).
8. Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Боровиков В.М., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В., Кацков Д.А. Атомно-абсорбционные спектрометры с источником непрерывного спектра и анализатором МАЭС для одновременного многоэлементного анализа // Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 7-14 (Этот сборник).
9. 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. С. 92-97.

ПРОГРАММНЫЕ МОДУЛИ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ СПЕКТРОМЕТРОМ И АВТОМАТИЧЕСКИМ ДОЗАТОРОМ

З. В. Семёнов^{1,2}, С. С. Болдова^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, Д. О. Селюнин^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: info@vmk.ru

Аннотация

Представлены новые программные модули для ПО «Атом» для управления атомно-абсорбционным спектрометром и автоматическим дозатором. Модули позволяют вести одновременный многоэлементный анализ жидких проб с гибкой настройкой температурно-временной программы электротермического атомизатора, управлять затвором лампы, зажимом кюветы и в реальном времени отображать температуру в кювете, состояние блокировок, выходных реле и другую информацию. Применение автодозатора позволило автоматизировать процесс измерения и сделать его полностью автономным от пользователя после задания необходимых параметров работы и составления плана измерений.

Ключевые слова: атомно-абсорбционный анализ, одновременный многоэлементный анализ, спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра, плазменный источник излучения, линейки фотодетекторов, электротермическая атомизация, автоматический дозатор, автоматизация измерений.

Для анализа жидких проб широкое распространение в аналитических лабораториях получил метод атомно-абсорбционного спектрального анализа [1-3]. Особый интерес представляет одновременный многоэлементный анализ с источником непрерывного спектра и спектрометром высокого разрешения [4]. Создание нового прибора для одновременного многоэлементного анализа [5] потребовало разработки управляющего программного обеспечения, которое было бы интегрировано в программный пакет для спектрального анализа «Атом» [6] и позволяло бы проводить измерения с заданием температурно-временной программы измерения, а также управляло автоматическим дозатором, который был использован для автоматизации подачи пробы и пакетного измерения большого количества проб без участия пользователя.

Цель работы – ознакомить специалистов с разработанными программными модулями в ПО «Атом», позволяющими вести атомно-абсорбционный анализ путём задания температурной программы электротермического атомизатора с применением автодозатора для автоматического пакетного измерения состава проб.

Управление атомно-абсорбционным спектрометром

Для работы с атомно-абсорбционным спектрометром был разработан модуль «Абсорбционный спектрометр» в ПО «Атом», главное окно которого представлено на рис. 1. Основное пространство окна занимает таблица с температурной (или температурно-временной) программой, которая представляет собой последовательность этапов, отличающихся длительностью, температурой нагрева, скоростью нарастания температуры, используемыми на данном этапе газами, идущими через кювету. В общем случае можно

использовать до 24 этапов. Обычно температурная программа включает в себя такие этапы как «сушка», «пиролиз», «атомизация», «чистка», которые имеют характерные параметры, подобранные для анализируемого вещества и указанные в методике измерения.

При старте измерения в ПО «Атом» температурная программа, сформированная пользователем, передаётся в плату управления прибора и исполняется платой управления в автономном режиме. В ходе исполнения модуль опрашивает текущее состояние и выводит пользователю график температуры графитовой кюветы, текущий этап программы, состояния выходных реле и блокировок в реальном времени.

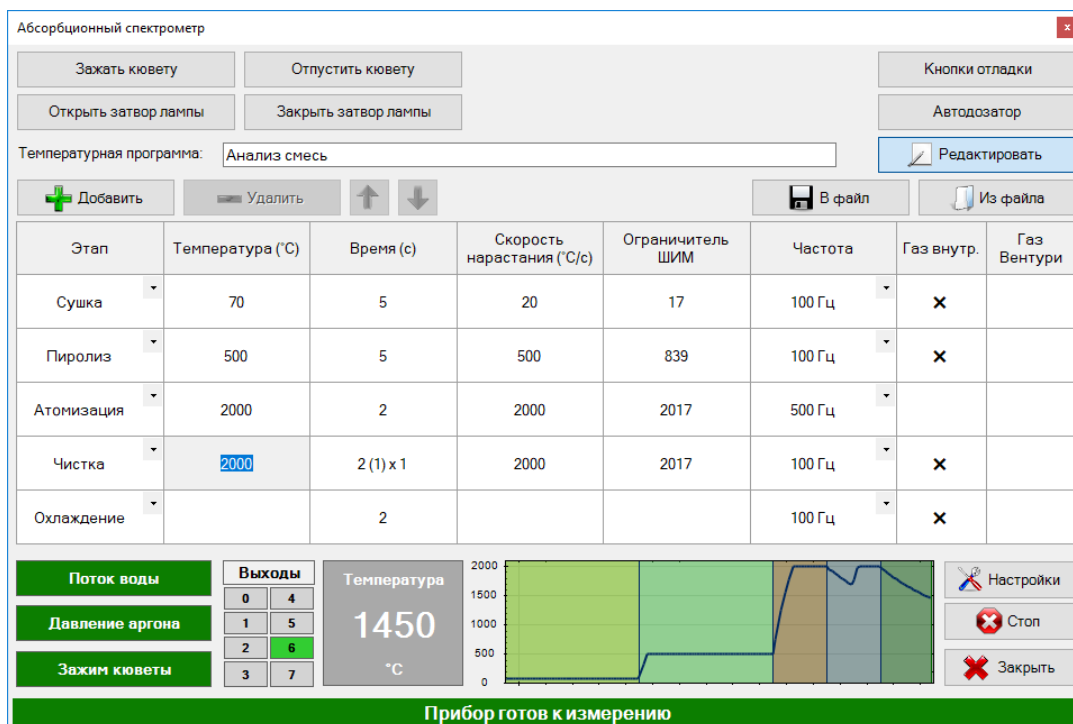


Рис. 7. Главное окно модуля управления атомно-абсорбционным спектрометром

Этапы температурной программы можно редактировать нажатием кнопки «Редактировать» вверху таблицы. В этом случае поля таблицы становятся активными и доступными для редактирования. Переход в режим редактирования осуществляется отдельной кнопкой во избежание случайного изменения температурной программы пользователем в ходе работы, например, случайного изменения полей таблицы. Кроме изменения полей таблицы возможно добавление нового этапа, удаление выбранных этапов и групповое изменение порядка этапов соответствующими кнопками. Предусмотрена возможность оперативного экспорта и импорта температурной программы в файл формата «prog», который является XML-документом.

При промышленном использовании прибора предполагается использовать температурные программы, сформированные в соответствии с разработанной методикой измерения. При рутинном анализе может не требоваться переключений температурных программ, в этом случае удобным является то, что при выходе из ПО «Атом» изменения в таблице температурной программы сохраняются и при следующем запуске автоматически загружаются.

Для обеспечения безопасной работы на приборе предусмотрен ряд блокировок – «Поток воды» указывает на наличие или отсутствие потока воды через контакты атомизатора, «Давление аргона» указывает на наличие давления аргона на входе в прибор и «Зажим кюветы» указывает на положение контактов атомизатора (зажаты или разжаты). В модуле управления в нижней части интерфейса расположен блок блокировок, который в реальном времени демонстрирует их состояние. Красным цветом обозначается включённая блокировка, которая подразумевает нерешённую проблему, зелёным – всё в норме. В случае включения блокировки во время исполнения температурной программы происходит

автоматическая остановка исполнения и, соответственно нагрева графитовой кюветы. В этом случае требуется устранить причины блокировки и произвести измерение заново. Если на момент запуска измерения активна одна из блокировок, то модуль дополнительно обратит внимания пользователя на нерешённую проблему и отменит запуск.

Управление состоянием газов продувки электротермического атомизатора спектрометра осуществляется с помощью выходных реле управляющей платы. Также есть возможность ручного управления выходами, которые отвечают за зажим кюветы и затвор лампы (источника излучения).

В ходе измерения модуль программы «Атом» производит опрос текущей температуры и выводит её в виде графика её зависимости от времени. График температуры разбит на интервалы в соответствии с заданной температурной программой и дополнительно выполняет функцию прогрессора, демонстрируя, какая часть температурной программы выполнена.

Кроме этого возможно сохранение графика температуры с периодом 1 мс в текстовый табличный файл, а также прикрепление температурного графика на этапе «Атомизация» к измеренному спектру. После измерения спектр добавляется в таблицу анализа ПО «Атом» и обрабатывается специализированными алгоритмами обчёта атомно-абсорбционного сигнала и фона [7].

Автоматизация измерений с помощью автоматического дозатора

Для проведения большого количества измерений (десятки проб и по несколько измерений для каждой пробы) удобным способом является автоматизация пробоподачи с помощью автоматического дозатора. В связи с этим атомно-абсорбционный спектрометр был дополнен автоматическим дозатором с 34 слотами под пробы и стаканом промывки наконечника (рис. 2). Для автоматизации управления таким прибором был разработан соответствующий программный модуль «Автоматический дозатор», который позволяет составить план измерения и провести измерения в полностью автоматическом режиме. Кроме этого данный модуль позволяет производить ручные измерения с помощью дозатора и осуществлять калибровку прибора. На рис. 3 представлено окно модуля «Автоматический дозатор», которое открывается из модуля «Абсорбционный спектрометр» кнопкой «Автодозатор». При открытии данного окна активной по-умолчанию является закладка «Настройки», в которой можно выставить настройки работы и создать план автоматического измерения.



Рис. 8. Автоматический дозатор с электротермическим атомизатором внутри защитного химического бокса

Порядок действий для проведения анализа включает в себя: создание плана измерения,

задания необходимых настроек работы дозатора и установку пробирок анализируемых проб в карусель дозатора в соответствии с планом измерения.

При проведении единичного измерения модуль управления дозатором реализует следующую последовательность действий:

1. перемещение карусели в положение с анализируемой пробой и забор пробы,
2. опциональный циклический выпуск и забор пробы с целью повышения однородности пробы путём перемешивания,
3. перемещение карусели в положение доступа к кювете и выдача набранной пробы в кювету,
4. установка положения со стаканом промывки,
5. набор воздуха,
6. циклический забор и выдача промывочного вещества,
7. выдача в промывочный стакан предварительно набранного воздуха для удаления остатков промывки из наконечника,
8. установка положения с доступом в кювету и запуск измерения путём исполнения температурной программы.

В случае проведения нескольких автоматизированных измерений данная последовательность повторяется для каждого измерения. Видно, что последовательность действий достаточно объёмная и имеет ряд параметров, которые может задавать пользователь, например, параметры промывки: объём вещества для промывки и количество циклов промывки. Если указать ноль циклов промывки, то промывка между наборами пробы осуществляться не будет, а сопутствующие ей действия будут пропущены.

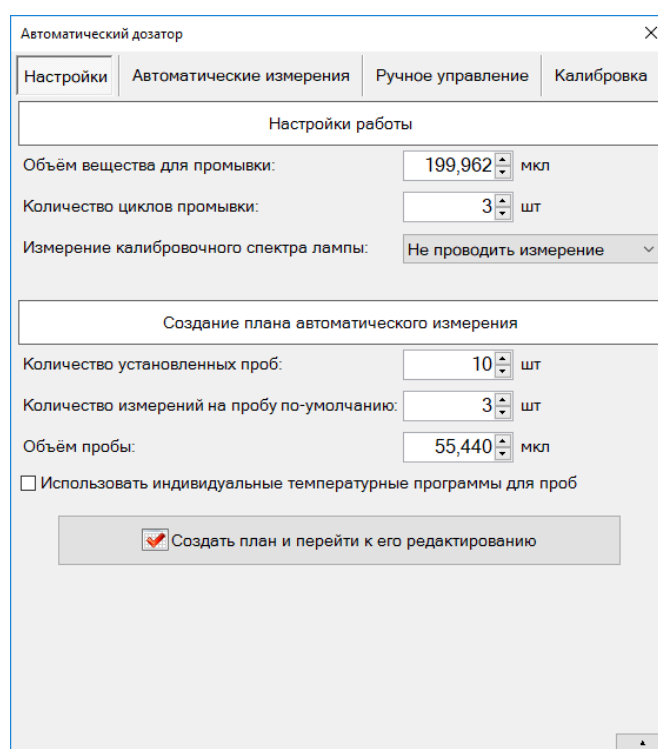


Рис. 9. Окно модуля управления автоматическим дозатором в закладке настроек и создания плана измерений

Кроме указания параметров измерения и промывки необходимо создать план измерения, в который входят:

- количество установленных проб (пробирок с анализируемыми пробами, установленными в карусель),
- количество параллельных измерений, которые будут проводиться для каждой пробы,

- объём набора пробы в [мкл], который будет набираться дозатором и выдаваться в кювету для измерения,
- при необходимости, указать индивидуальные температурные программы для разных проб в соответствии с методикой анализа.

После указания необходимых настроек, создания плана и нажатия кнопки «Создать план и перейти к его редактированию», открывается закладка «Автоматические измерения» с созданным планом (рис. 4). В этой закладке задаются имена проб, которые будут при измерении добавлены в таблицу анализа и можно более гибко задать количество параллельных измерений – индивидуально для каждой пробы.

Когда все необходимые параметры установлены, можно начать автоматические измерения, которые будут производиться без участия пользователя. Дополнительное удобство добавляет возможность приостановки и продолжения измерения (постановка на паузу). В случае каких-то нештатных ситуаций – срабатывания блокировок или обнаружения проблем при измерении – модуль может перевести автоматические измерения в состояние паузы автоматически. В ходе измерения происходит индикация текущего этапа автоматического измерения, предоставляется оценка времени до окончания всех измерений в соответствии с планом, индикация текущей пробы и текущего параллельного измерения в текущей пробе. После окончания измерения пользователю будет выведено уведомление об успешном измерении параллельных измерений всех проб.

Разработанные программные модули прошли успешные испытания при анализе многоэлементных растворов [8,9].

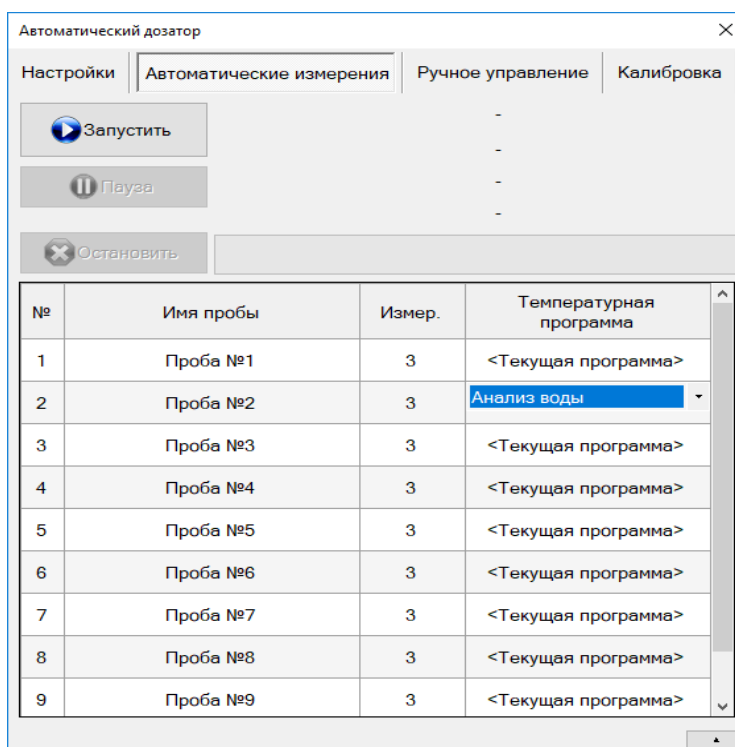


Рис. 10. Окно модуля управления автоматическим дозатором в закладке проведения автоматических измерений

Выводы

Представленные новые программные модули, входящие в программный пакет «Атом», позволяют вести многоэлементный атомно-абсорбционный спектральный анализ с гибкой настройкой температурно-временной программы измерения, управлять затвором лампы, зажимом кюветы и в реальном времени отображать температуру в кювете, состояния блокировок, выходных реле и другую информацию.

Применение автодозатора дало возможность автоматизировать процесс измерения и

сделать его полностью автономным от пользователя после задания необходимых параметров работы и составления плана измерений. Такая автоматизация позволяет сократить рутинную работу специалиста и снизить вероятность человеческой ошибки при дозировании проб.

Литература

1. *Harnly J.M.* Multielement Atomic Absorption with a Continuum Source // *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58. N 8. P. 933A – 943A.
2. *Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U.* High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry // *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2005. - 295 p.
3. *Пупышев А.А.* Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // *Аналитика и контроль*. 2008. Т. 12. № 3 - 4. С. 64 - 91.
4. *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 с высокой дисперсией и источника непрерывного спектра // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81, № 1. С. 148-153.
5. *Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Боровиков В.М., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В., Кацков Д.А.* Атомно-абсорбционные спектрометры с источником непрерывного спектра и анализатором МАЭС для одновременного многоэлементного анализа // *Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2018. С. 7-14 (Этот сборник).
6. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В.* Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81, № 1. С. 121-127.
7. *Семёнов З.В., Ващенко П.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Болдова С.С.* Алгоритм расчета формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 129-132.
8. *Болдова С.С., Лабусов В.А., Бокк Д.Н.* Оценка аналитических возможностей атомно-абсорбционных спектрометров высокого и низкого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра // *Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2018. С. 140-149 (Этот сборник).
9. *Бокк Д.Н., Лабусов В.А., Болдова С.С.* Оценка возможности определения концентраций редкоземельных элементов на атомно-абсорбционном спектрометре с источником непрерывного спектра «Гранд-ААС» // *Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*, Новосибирск, 2018. С. 150-154 (Этот сборник).

РАСЧЁТ ИНТЕНСИВНОСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ С САМОПОГЛОЩЕНИЕМ

П. В. Ващенко^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, В. Г. Гаранин², А. В. Борисов²

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: vaschenko@vmk.ru

Аннотация

Предложена функция для аппроксимации линий с самопоглощением для расчёта их интенсивности. Приведены результаты измерения интенсивности линии Cu 327,3954 нм в диапазоне концентраций от $3 \cdot 10^{-4}$ до 40,4 % мас.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия, линейки фотодетекторов, форма линии, самопоглощение.

Введение

В атомно-эмиссионном спектральном анализе количественное измерение концентрации анализируемого элемента в исследуемой пробе проводится с помощью измерения интенсивности аналитической линии. Зависимость интенсивности от концентрации называется градуировочным графиком и описывается эмпирической формулой Ломакина-Шайбе:

$$I = aC^b \quad (1)$$

где I – интенсивность линии, C – концентрация элемента в пробе, a – параметр, определяемый условиями возбуждения и испарения пробы и b – коэффициент самопоглощения, зависящий от концентрации. Для аналитических линий в большом диапазоне концентраций коэффициент b , как правило, является константой и градуировочный график имеет линейную форму. Но с ростом концентрации элемента в пробе за счёт самопоглощения возникает нелинейность, что приводит к необходимости выбора другой аналитической линии.

В данной работе предлагается аппроксимация спектральной линии модифицированной функцией Фойгта с целью увеличения диапазона измеряемых концентраций элементов.

Функция аппроксимации

В атомно-эмиссионном спектральном анализе при использовании дуговых источников излучения ширина спектральной линии много меньше аппаратной функции спектрального прибора. Таким образом, форма зарегистрированной фотодетектором спектральной линии определяется аппаратной функцией спектрального прибора. Для её аппроксимации предлагается использовать функцию Фойгта, записанную в следующем виде [1]:

$$F = (1 - r) \cdot G + r \cdot L \quad (2)$$

$$G = \frac{I}{\sigma} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} e^{-4 \ln 2 \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\sigma^2}} \quad (3)$$

$$L = \frac{2I/\pi\sigma}{1 + 4(\lambda - \lambda_0)^2/\sigma^2} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{2\sigma_0}{1 + e^{\alpha(x-x_0)}} \quad (5)$$

где r – доля Лоренца, I – интенсивность, σ_0 – ширина, α – асимметрия, λ_0 – положение линии. Данная функция хорошо аппроксимирует аппаратную функцию большинства спектральных приборов и использует вместо свертки полу-сумму, что существенно снижает время вычислений без потери точности аппроксимации.

Однако с ростом концентрации ширина спектральной линии становится сравнима с аппаратной функцией, что приводит к уширению зарегистрированной линии, уплощению её вершины и, с дальнейшим ростом концентрации, появлению провала. Предлагается модифицировать формулу (2) путём добавления, по аналогии с законом Бугера-Ламберта, множителя:

$$F' = F \cdot 10^{-G'} \quad (6)$$

$$G' = \frac{I'}{\sigma' \sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{\lambda - \lambda'_0}{2\sigma'}\right)^2} \quad (7)$$

где G' – функция Гаусса с интенсивностью I' , положением λ'_0 и шириной σ' .

Эксперимент

Испытания предлагаемой функции аппроксимации линии проведены на спектральном комплексе «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС [2] и линейками фотодетекторов БЛПП-2000. Спектры регистрировали при оптимальных режимах работы установки «Поток» [3]: дуга переменного непрерывного тока ± 22 А с частотой 100 Гц; обжиг электродов – 30 А в течение 2 с. Навеска 150 мг исследуемого образца равномерно рассыпался на транспортёре и подавался в дуговой разряд со скоростью 13 мм/с. Регистрация интегрального спектра производилась в течении 16,5 с при времени базовой экспозиции 5 мс. В табл. 1 в порядке возрастания концентрации указаны использованные для градуировки комплекса стандартные образцы (СО) горных пород, руд и песчаников.

Все обнаруженные аналитические линии с самопоглощением были удовлетворительно аппроксимированы предложенной формой линии. Для примера на рис. 1 изображены спектры в окрестности линии Cu 327,3954 нм, зарегистрированные при разных концентрациях меди и соответствующие функции аппроксимации, рассчитанные методом наименьших квадратов (МНК). Видно, что уже с концентрации 0,062 % мас спектральная линия уширяется, а при концентрациях выше 0,264 % мас появляется провал.

На рис. 2 изображены градуировочные графики линии Cu 327,3954 нм, построенные по интегральным спектрам СО. Расчёт интенсивности проводился интегрированием по трём диодам (график слева) и путём аппроксимации модифицированной функцией Фойгта (график справа). Видно, что рабочий диапазон определяемых концентраций увеличился с 1,5 до 5 порядков, угол наклона графика составил 42° и СКО градуировки 0,066.

Заключение

Путём использования предложенной аппроксимирующей функции удалось увеличить рабочий диапазон определяемых концентраций Cu 327,3954 нм с 1,5 до 5 порядков. Планируется внедрение предложенной формы линии в программном обеспечении «Атом».

Литература

1. *Stancik A.L., Brauns E.B.* A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra // *Vibrational Spectroscopy* 2008, v.47, p. 66–69
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.
3. *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.

Табл. 1 Список используемых стандартных образцов

№ по реестру	Индекс СО	Тип СО	Аттестованное или рекомендованное содержание Cu, % мас
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 0	Гранит	0,0003
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 1	Гранит	0,0006
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 2	Гранит	0,0013
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 3	Гранит	0,0033
ГСО 4322-88	ДВГ	Гранит грейзенизированный	0,004
ГСО 8670-2005	СГД-2а	Эссекситовое габбро	0,00580
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 4	Гранит	0,01
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 5	Гранит	0,03
ГСО 8076-94		Песчаник	0,036
ГСО 8488-2003	СО-24	Руда золото-серебряная	0,047
ГСО 5912-91		Хвосты отвальные руды медномолибденовой	0,062
ГСО 6585-93		Руда золотосодержащая	0,064
ГСО 7025-93		Руда молибденовая	0,077
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 6	Гранит	0,1
ГСО 8077-94		Песчаник медистый	0,11
ГСО 5909-91		Руда медно-молибденовая	0,264
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 7	Гранит	0,3
ГСО 8078-94		Руда полиметаллическая	0,38
ГСО 8079-94		Руда полиметаллическая	0,73
ГСО 8779-2006	СО-33	Руда полиметаллическая	0,88
	БГГЭ ОСО 493-11 Эт. 8	Гранит	1
ГСО 9976-2011	Р35	Руда сульфидная медная типа МВ	1,65
ГСО 5910-91		Черновой молибденовый концентрат руды медно-молибденовой	4,22
ГСО 6277-91		Свинцовый концентрат	5,02
ОСО 202-90	РСП-1	Руда сульфидная полиметаллическая	10,3
ГСО 5913-91		Хвосты селективной флотации руды медно-молибденовой	11,77
ГСО 2891-84		Концентрат медный	40,4

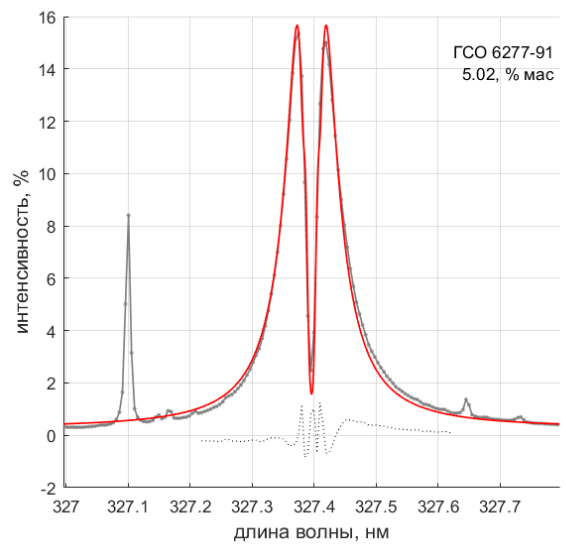
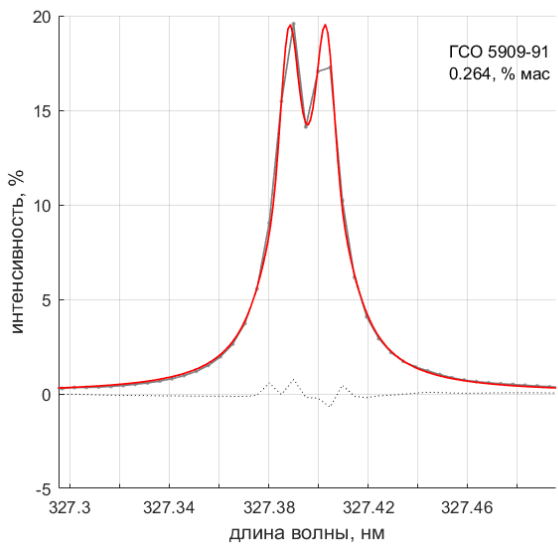
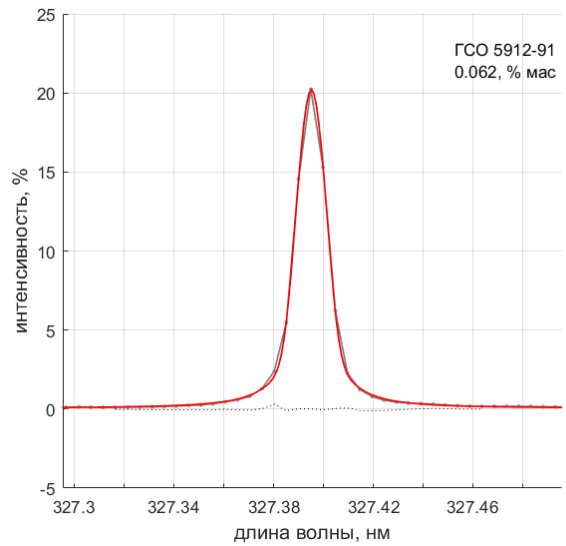
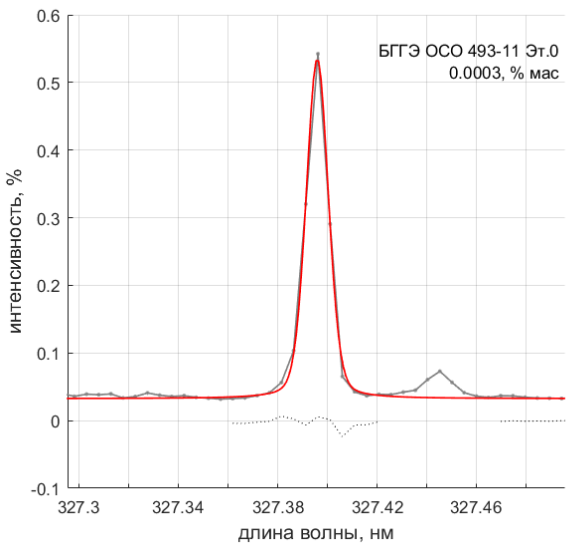


Рис. 1. Участок спектра в окрестности линии Cu 327,3954 нм: спектр отмечен серым цветом, рассчитанная форма – красным, пунктирной линией изображено их отклонение

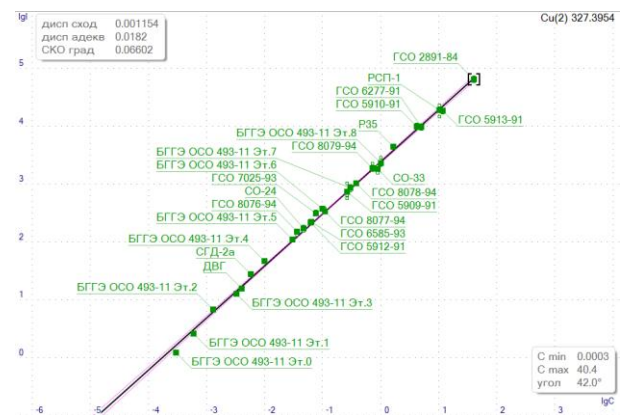
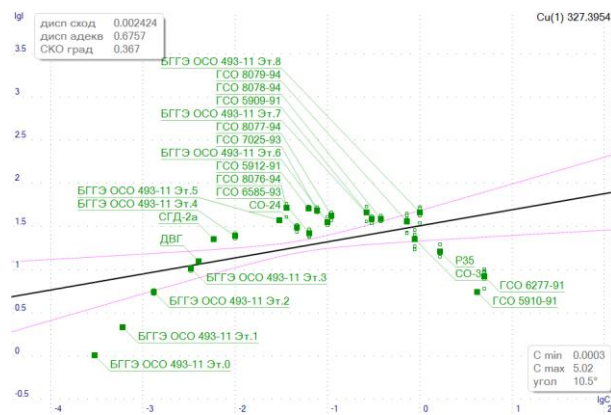


Рис. 2. Градуировочный график линии Cu 327,3954 нм: слева – рассчитанный интегрированием по трём диодам, справа – путём аппроксимации линии функцией (6)

МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

А. Н. Путьмаков^{1,2}

1 – ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматике и электротметрии СО РАН

E-mail: putmakov@vmk.ru

Первым прибором для атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА) был спектрометр, в котором возбуждались атомы только щелочных и щелочноземельных металлов в пламени горючего газа. Создали его физик Киргоф и химик Бунзен в 1859 году. За этот сравнительно короткий, в историческом плане, промежуток времени метод АЭСА стал одним из основных способов изучения окружающего нас материального мира. Наш коллектив в течение 30 лет занимается созданием приборов (инструментов) с чьей помощью процесс определения атомного состава веществ и материалов стал простым, наглядным и понятным техническим специалистам. Успехи в создании полупроводниковых приборов, создание на их основе многоэлементных полупроводниковых приёмников излучения и использование современной компьютерной техники в практике атомно-эмиссионного анализа, расширило возможности метода и многократно повысило скорости получения результата. В тоже время возросли и требования к качеству эмиссионного анализа. В большинстве приборов лимитирующим звеном в АЭСА была система регистрации спектрального излучения и нестабильность источника спектра. Системы регистрации на основе МАЭС сохраняют свои параметры с изменением окружающей среды и с течением времени, то есть её вклад в погрешность анализа стал незначительным. Однако, на практике, иногда, точность (правильность и прецизионность) результатов анализа после замены системы регистрации на МАЭС остаются на низком уровне. Последовательность операций при атомно-эмиссионном спектральном анализе практически не изменилась, и сохранились многие источники погрешностей. Обычно, последовательность АЭСА выглядит так:

пробоотбор → пробоподготовка → атомизация пробы и получение излучения → освещение входной щели полихроматора с помощью осветительной системы → разложение излучения в спектр полихроматоров → регистрация спектра анализатором МАЭС и передача информации в компьютер → обработка полученной информации программой «Атом» и выдача результата.

На каждом этапе анализа есть возможность внесения ошибок, которые могут повлиять на конечный результат. Одна грубая ошибка на любом из этапов анализа может привести к неприемлемому результату. Хочется поделиться некоторыми причинами получения нестабильных результатов и грубых ошибок, с которыми приходится сталкиваться при работе в аналитических лабораториях предприятий на практике и попытаться дать рекомендации по их исключению.

1. Пробоотбор

Данный вид ошибок обычно скрыт от аналитической лаборатории, так как, обычно, его проводят в литейном цехе или на складе. Однако, если проба не соответствует по составу общей массе анализируемого материала или сильно неоднородна, то, правильно выполнив всю остальную процедуру анализа, можно получить неверный результат. Для исключения данного вида ошибок следует проводить проверку пробы на однородность и иметь соответствующие инструкции для лаборантов или рабочих, занимающихся пробоотбором. Например, в одной из заводских лабораторий, стержневые пробы, получаемые из литейного цеха, имели значительные отличия по составу с разных концов стержня. Другой случай: результаты спектрального анализа сплава по одному легирующему элементу не совпадали с

результатами химической лаборатории. Оказалось, что в лаборатории поступали разные части пробы. Были ошибки при маркировке выплавленного слитка.

2. Пробоподготовка

При анализе порошковых проб часто разбавляют пробу буферами и носителями, в которых могут оказаться неучтённые примеси. Для исключения ошибки от **загрязнения** следует проводить анализ добавляемой смеси на микропримеси одновременно с анализом проб и, в случае необходимости, корректировать результаты анализа.

Иногда искажается результат анализа из-за уменьшения величины навески в результате выброса части пробы из кратера угольного электрода. Часто устранить выброс удается прокаливанием пробы, уменьшением тока дуги в течение первых 5-10 с дугового разряда или добавлением соответствующей буферной смеси, стабилизирующей разряд.

Широко распространенной ошибкой является использование **грязных подставных электродов**. Достаточно эффективным является предварительный обжиг электродов током 10-15 А в течение 5-10 с перед анализом с регистрацией спектра и определением концентраций примесей (чаще всего загрязняющими примесями являются Fe, Mg, Si, Ti, В).

Для металлических проб необходимо иметь качественную обработку анализируемой поверхности.

3. Возбуждение атомного спектра

Низкая стабильность дугового разряда в старых генераторах, в которых для стабилизации разряда использовался балластный резистор, ушла в прошлое. Современные полупроводниковые генераторы с электронной стабилизацией тока, обеспечивают стабильность тока в разрядном промежутке лучше 1 % заданного значения. При этом на первый план выходят параметры, на которые ранее мало обращали внимание, такие как, размер межэлектродного промежутка, форма подставного электрода, размер пробы и правильная её установка в держателях, стабильность вытяжной вентиляции и др. На эти параметры влияет конструкция штатива, в котором проводится разряд. Одним из способов получения стабильного разряда в замкнутом объёме является использование аргонового штатива, где регламентирован объём камеры, размеры и форма подставных электродов, скорость подачи и чистота инертного газа, обдувающего разрядный промежуток, размеры образцов сравнения (ОС) и проб. Например, на вакуумном спектрометре «Гранд- Эксперт» коэффициент временной стабильности по большинству определяемых элементов не превышает 2 % относительных по измерениям, проведенным в КТИ НП СО РАН [1]. Для литейного цеха состав выплаваемого сплава является основным параметром, который необходимо контролировать в процессе плавки. Скорость выдачи результата при этом становится экономической задачей и для этого часто спектрометр ставят непосредственно в литейном цехе.

Однако, практика заводских и исследовательских лабораторий многообразнее, где требуется определение состава металлических образцов разной формы и размеров, а также требуется анализ непроводящих материалов и порошков. Для решения таких задач используют универсальные штативы типа УШТ-4, ШТ-23, Аркус и др. Нами в 2010 году был разработан штатив «Кристалл» [2], в котором были учтены некоторые недостатки предыдущих конструкций универсальных штативов. За прошедший период изготовлено и поставлено пользователям около двух десятков этих штативов. В результате опытной эксплуатации и по рекомендации пользователей нами проведено ряд усовершенствований для улучшения потребительских качеств штатива. Так в результате доработки генератора «Везувий-3» и платы управления штатива появилась возможность автоматической точной установки заданной величины аналитического промежутка. Разработан дополнительный узел, повышающий удобство перемещения нижнего держателя электрода вдоль оптической оси. На рис. 1 представлены фотографии держателей электродов штатива «Кристалл». Доработано приспособление для анализа тонкой металлической ленты (рис. 2). Для штатива «Кристалл» разработан и изготовлен блок стабилизации вытяжной вентиляции, который будем устанавливать на новые штативы. Блок, достаточно, автономный и требует только

питания 12 В, и имеется возможность его установки на штативы, изготовленные ранее, включая штативы типа УШТ-4.

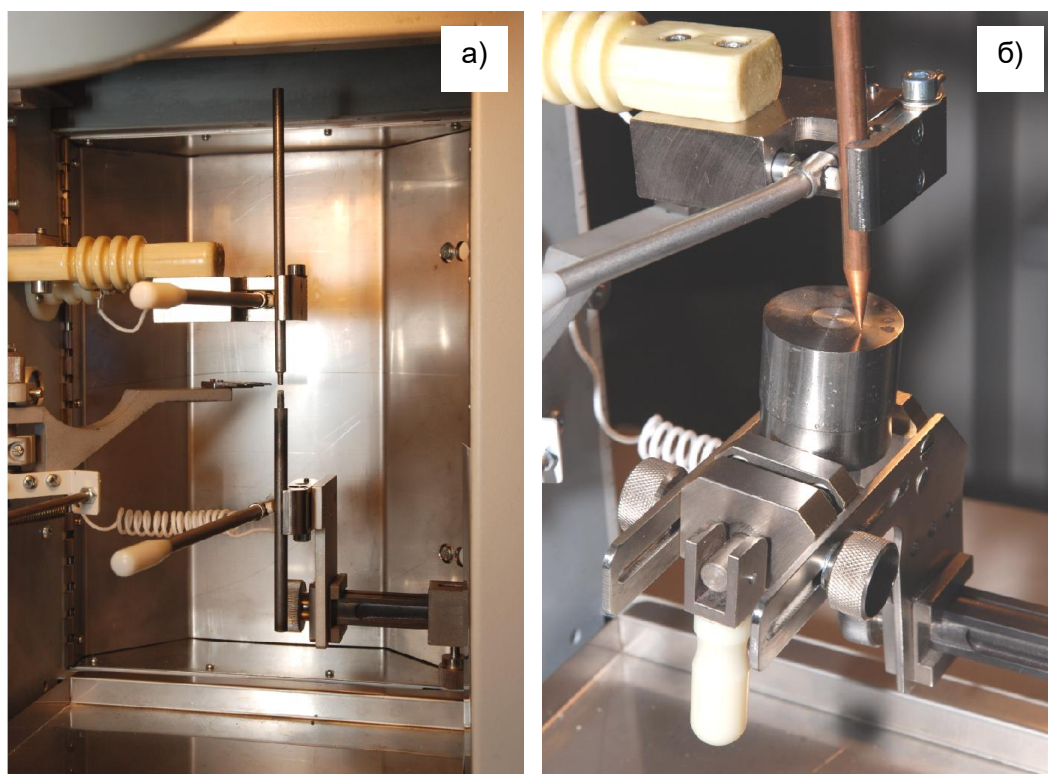


Рис. 1. Держатели электродов для стержневых (а) и компактных (б) проб в штативе

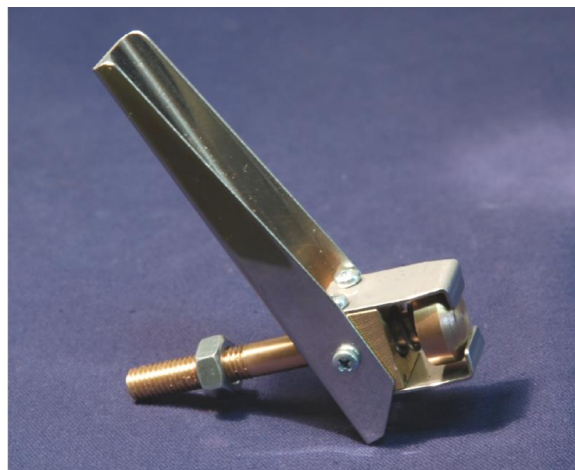


Рис. 2. Специальный зажим для ленты или широкой стружки



Рис. 3. Вид открытого штатива со стабилизатором вытяжки

На Рис.3. представлен вид открытого штатива со стабилизатором вытяжки. Стабилизация вытяжки особенно актуальна при выполнении методик, где нет возможности использовать внутренний стандарт. Например, определение примесей в чистом серебре из глобулы.

Современные универсальные генераторы имеют много режимов работы, которые задаются из управляющей программы, что также требует их правильного выбора для конкретного анализа.

О влияние состава пробы на интенсивность спектра писали в литературе многие авторы, однако, до настоящего времени нет достаточно хорошего способа его исключения.

Применение анализатора МАЭС и стабильных генераторов дуги и искры, совместно с современными возможностями по обработке спектров создают предпосылки для более детального изучения межэлементных влияний и нахождения способов их учета или устранения.

4. Осветительная система

Следствием не качественной работы осветительной системы, как правило, является уменьшение количества света, передаваемого на полихроматор или уменьшение интенсивности линий в коротковолновой части спектра. Основными причинами являются разъюстировка осветительной системы, загрязнение оптических деталей или не качественный материал линз и защитных стекол.

При анализе металлов частой ошибкой является неправильная установка пробы, когда часть излучения экранируется самой пробой. Специальный зажим для темплетов, разработанный нами, обеспечивает фиксированный наклон пробы в сторону конденсора (рис. 16).

5. Полихроматор

Главной неисправностью квантометров с ФЭУ является температурный сдвиг спектра относительно выходных щелей спектрометра и одной из привычных процедур на них является «выводка щелей» и переградуировка графиков. На квантометрах с анализатором МАЭС регистрируется весь участок спектра, и программа «Атом» определяет положение максимума аналитической линии, и её краев. Соответственно, нет причины неверного определения интенсивности линии, и можно и нужно работать **в режиме постоянного графика!**

Надо отметить, что вместе с установкой анализатора МАЭС при модернизации старых спектрографов и квантометров удается отъюстировать полихроматор значительно лучше, чем на заводе-производителе спектрометра, так как есть возможность визуализации процесса юстировки на экране компьютера. Соответственно, уменьшить ошибки, связанные с плохой юстировкой полихроматора. О способах юстировки спектрометров, поиске паразитных засветок и замене дифракционных решёток сообщается в [3].

6. Система регистрации

Аналого-цифровой преобразователь анализатора МАЭС обеспечивает динамический диапазон преобразования аналогового сигнала более 10000. Цифровой сигнал, передаваемый в компьютер, не чувствителен к электромагнитным помехам, а современные компьютеры могут обеспечить любую точность вычислений. Все это и уникальные параметры линеек фотодиодов, термостатированных элементами Пельтье, значительно уменьшили вклад системы регистрации в погрешность анализа.

Чаще всего источником грубых промахов является неправильное задание параметров съёмки (установка неоптимального времени экспозиции и обжига, сохранение спектров без вычитания темнового сигнала, съёмка с закрытой входной щелью прибора и т.д.)

Возможны искажения аналитического сигнала из-за **электромагнитных помех** от источника возбуждения или от какой-то мощной силовой установки, находящейся поблизости [3].

7. Обработка спектров

В программе «Атом» предусмотрено много возможностей по повышению точности результатов анализа, однако, неправильная установка некоторых параметров расчета может приводить к неверным результатам. **Если шкала длин волн (текущее профилирование) не совпадает со снятым спектром, то все дальнейшие расчеты не имеют смысла!** Тем не менее, в этом случае, повторную съёмку анализируемого материала можно не производить,

достаточно провести корректировку профилирования по одному из спектров, и применить его ко всем спектрам в таблице анализа. Не забывайте сохранять спектры после съемки! Как ни странно, чаще всего приходится сталкиваться с неправильным использованием реперных линий, применение которых позволяет компенсировать температурный сдвиг полихроматора. О выборе реперных линий и особенностях их использования написано в руководстве пользователя ПО «Атом». В программе «Атом 3.3» предусмотрена возможность привязки спектра по реперному элементу или нескольким элементам. Как правило, квантометры с оптической схемой Пашена-Рунге имеют температурный сдвиг спектра, не превышающий 2-х диодов (25 микрометров) во всем рабочем диапазоне температур, и сохраняют работоспособность без коррекции профилирования. Спектрографы, выполненные по автоколлимационной схеме (ДФС-13, ДФС-8, PGS-2 и др.), имеют большие температурные сдвиги (до 40 диодов), что требует обязательной привязки спектра с помощью реперных линий. В этих приборах достаточно правильно выбрать и применить одну реперную линию, так как температурный сдвиг спектра имеет линейную зависимость. В спектре, где используется несколько групп профилирования, необходимо иметь реперную линию на каждом участке спектра. Значительный сдвиг профилирования в результате неправильных действий оператора самый распространенный вид грубых ошибок на практике.

О назначении каждой кнопки в программе «Атом» есть информация в Руководстве пользователя ПО «Атом», но не многие его читают, что может являться следствием получения результатов далеких от правильности.

Спектральный прибор с анализатором МАЭС, с программой «Атом» и универсальным генератором позволяет разрабатывать методики для АЭСА и является хорошим инструментом для обучения на практике студентов и учащихся средних учебных заведений при изучении физики, химии, оптики, материаловедения, минералогии и др. дисциплин актуальных для современных грамотных технических специалистов.

«Один опыт я ставлю выше, чем тысячу мнений, рожденных только воображением» Михайло Ломоносов 1711-1765 гг.

Для получения правильных результатов АЭСА, на мой взгляд, инженеру - аналитику необходимо:

1. Освоение всех возможностей спектрального прибора и соответствующего программного обеспечения.
2. Знание необходимых методик, со способностью их проверки и, в случае необходимости, их совершенствования, так как многие из них за давностью лет не соответствуют современному уровню АЭСА.
3. И главное, иметь желание повышения своей квалификации.

Литература

1. *Куропятник И.Н.* Временная стабильность измерений элементного состава сталей при использовании вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» // *Материалы XVI Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2018. С. 132-135 (Этот сборник).*
2. *Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печуркин В.И., Селюнин Д.О.* Универсальный спектроаналитический штатив «Кристалл» // *Материалы XI Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2011,*
3. *Путьмаков А.Н.,* Диагностика неисправностей и юстировка спектроаналитического комплекса с МАЭС // *Материалы IV Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2003. с. 31-32.*

К ВОПРОСУ О НАРУШЕНИИ ЛОКАЛЬНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ ДУГОВОГО АРГОНОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА

А. С. Черевко, А. А. Морозова

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

E-mail: ascherevko@ya.ru

Введение

Атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном (АЭС с ДДП) в настоящее время успешно применяется при многоэлементном анализе природных объектов (горные породы, руды, минералы, почвы, материалы растительного и животного происхождения). По своим аналитическим возможностям и метрологическим характеристикам ДДП не уступает зарубежным аналогам: индуктивно-связанной плазме (ICP) и дуговому аргоновому трёхструйному плазмотрону (DCP). В то же время ДДП благодаря особенностям конструкции и высокой мощности (5 – 10 кВт) выгодно отличается от ICP и DCP возможностью одновременного определения большого числа элементов не только в растворах, но и непосредственно в порошкообразных пробах.

Имеются многочисленные публикации, где активно дискутируются вопросы механизма возбуждения аналита в ICP, DCP и ДДП. Общеизвестно мнение о нарушении локального термодинамического равновесия (ЛТР) в этих источниках света. Отклонение от ЛТР создаёт принципиальную основу для благоприятных аналитических свойств, а именно: высокая интенсивность ионной эмиссии и слабые матричные помехи. Это характерная черта всех низкотемпературных плазм, в том числе и плазмы ДДП. Однако состояние ЛТР плазмы, генерируемой ДДП, изучено недостаточно.

В работе [1] нами представлены результаты оценки степени нарушения ЛТР в аналитической зоне плазменной струи ДДП при заданном (оптимальном для аналитических целей) режиме работы плазменного генератора. Использован традиционный способ, основанный на проверке выполнения «Саха-Больцмановского» распределения возбуждённых состояний атомов и ионов определённого элемента. На рис. 1. представлены заселённости энергетических уровней, соответствующие 25 атомным и 26 ионным линиям железа. Из рисунка видно, что имеет место нарушение больцмановского равновесия только для низколежащих энергетических уровней железа. «Термальным пределом», для которого проявляется отклонение плазмы от равновесного состояния, является энергетический уровень $\leq 4,0$ эВ. Выше этого уровня атомы находятся в равновесии с основным состоянием иона через столкновительную ионизацию и рекомбинацию с электронами. Эти уровни поддерживают заселённость, очень близкую к равновесной. Однако все низколежащие уровни менее связаны с основным состоянием иона и таким

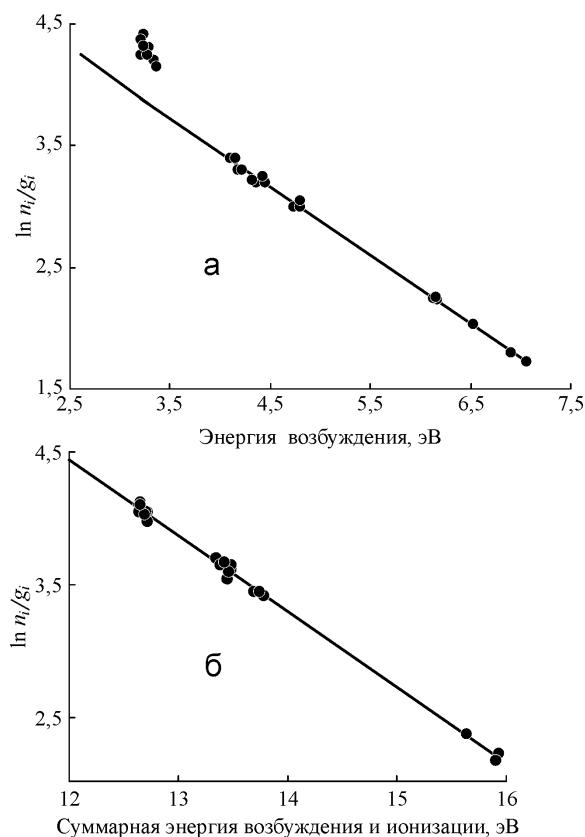


Рис. 1. Заселённость атомных (а) и ионных (б) энергетических уровней железа

образом, как показывает эксперимент, перезаселены по сравнению с ЛТР. Наиболее вероятной причиной этого является нарушение доминирующего влияния столкновительных процессов. Надо полагать, что радиационные процессы, роль которых в состоянии ЛТР плазмы незначима, начинают вносить заметный вклад в заселение основных и низколежащих уровней.

Настоящая работа является продолжением данного исследования.

Оценка роли радиационных процессов в нарушении равновесного состояния исследуемой зоны плазменной струи

Методология

Дальнейшие исследования не-ЛТР состояния плазмы ДДП проводили, используя метод, предложенный Raaymakers et. al. [2]. Для более полной оценки отклонения плазменных источников света от ЛТР вводится параметр b_i . Данный параметр (назовём его «неравновесным») определяется как отношение действительной (установленной экспериментально) заселённости уровня (n_i) и заселённости этого же уровня, вычисленного из уравнения Саха ($n_{i s}$). Таким образом, $b_i = n_i / n_{i s}$. Особенно важен параметр $b_1 = n_1 / n_{1 s}$ - отклонение основного состояния атома (как крайняя позиция низких уровней) от ЛТР. Различают два предельных состояния неравновесной плазмы. Если $b_1 > 1$, то плазма пребывает в ионизирующем режиме. Если $b_1 < 1$, то мы имеем дело с рекомбинирующей плазмой. Плазма определяется как ионизирующая, когда её энергетическое состояние благоприятно для ионного производства. Ясно, что в неравновесной ионизирующей плазме наблюдается избыток основных состояний атома относительно той атомной заселённости, которая предсказывается ЛТР системой (наш случай). Поскольку плотность уровня n_i пропорциональна интенсивности соответствующей линии [3,4], на практике вместо параметра b_i удобнее использовать параметр

$$b_r = (I_i / I_a)_{\text{экс}} / (I_i / I_a)_{\text{ЛТР}} , \quad (1)$$

где $(I_i / I_a)_{\text{экс}}$ - ион/атомное отношение интенсивностей линий рассматриваемого элемента, полученное экспериментально, а $(I_i / I_a)_{\text{ЛТР}}$ - ион/атомное отношение интенсивностей линий этого же элемента, вычисленное из уравнения Саха. Показано [5], что параметр b_r обратно пропорционален параметру b_i . При оценке неравновесного параметра b_r важно определить, что означает ЛТР ион/атомное отношение интенсивностей линий $(I_i / I_a)_{\text{ЛТР}}$ по отношению к плазме, которая заведомо является неравновесной. Суть данного понятия убедительно представлена в публикациях, посвящённых изучению неравновесного состояния ИСР плазмы [2,5,6,7]. Мы лишь в общих чертах остановимся на этом вопросе. «Для характеристики разряда, работающего при атмосферном давлении и находящемся в ЛТР, необходимо и достаточно измерить только один параметр – электронную плотность (n_e) или электронную температуру (T_e). Затем этот параметр полностью описывает уровни заселения как аргона, так и аналита» [2]. Поэтому ключевым моментом для «приписывания» ЛТР черт неравновесной плазме есть определение электронной плотности методом, не зависящим от предположения существования ЛТР (например, по Штарковому уширению H_β линии). Измеренное таким образом n_e используется для вычисления по уравнению Саха электронной температуры T_e и $(I_i / I_a)_{\text{ЛТР}}$, присущей некой гипотетической равновесной аргоновой плазме, имеющей подобную электронную плотность. Эта гипотетическая ЛТР плазма затем становится основой для сравнения с реальными заселённостями энергетических уровней, определёнными в исследуемой плазме экспериментально. Таким образом степень отклонения плазмы от ЛТР может быть установлена сравнением экспериментально измеренного с теоретическим ЛТР ион/атомным отношением интенсивностей линий того или иного элемента.

Экспериментальная часть. Оценка неравновесного параметра b_r

Опыты проводили, используя режим работы плазмотрона и условия регистрации спектров, описанные в работе [1]. Для оценки неравновесного параметра b_r выбраны элементы с различными ионизационными энергиями (Ca, Mg и Be), характеристика которых приведена в табл. 1. В плазму вдували смеси, приготовленные на основе спектрально чистого графитового порошка с добавлением оксидов исследуемых элементов.

Табл. 1. Характеристика атомных и ионных линий Ca, Mg, Be

Элемент и длина волны, нм	Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	$gA(x10^8 c^{-1})$	Ссылка
Ca I 422,67	2,93	6,11	6,54	[8]
Ca II 393,37	3,15		5,88	[8]
Mg I 285,21	4,34	7,64	14,85	[9]
Mg II 280,27	4,42		5,32	[9]
Be I 234,86	5,28	9,32	16,4	[10]
Be II 313,11	3,96		2,3	[10]

В задачу настоящего эксперимента не входило определение электронной плотности в плазменной струе ДДП по Штарковому уширению H_β линии. По техническим причинам это не представлялось возможным. Использовали известные эффективные значения n_e для аналитической зоны плазменной струи, равные $(1-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Однако электронную температуру рассчитывали по уравнению Саха для четырёх значений электронной плотности: $(5 \times 10^{14} \div 1 \times 10^{15} \div 5 \times 10^{15} \div 1 \times 10^{16}) \text{ см}^{-3}$. Это давало возможность проследить влияние неопределённости в выборе величины n_e на поведение неравновесного параметра. Таким образом, получили соответствующие значения для T_e : $(7317 \div 7736 \div 8919 \div 9546) \text{ К}$. Используя эти значения n_e и T_e рассчитывали величину ЛТР ион/атомного отношения для каждого из рассматриваемых элементов по уравнению Саха, представленному в виде [11]:

$$(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}} = 4,83 \times 10^{15} / n_e (A_{qp}g_q / \lambda_{qp})_{\text{ion}} (A_{qp}g_q / \lambda_{qp})_{\text{atom}} T^{3/2} 10^{-5040 (E_{\text{ion}} + E_{\text{qi}} - E_{\text{qa}}) / T} \quad (2)$$

Уравнение (2) легко получить путём комбинации уравнений Саха и Больцмана и подставив соответствующие константы.

В табл. 2 приведены результаты расчётов $(I_i / I_a)_{\text{ЛТР}}$, экспериментальные значения $(I_i / I_a)_{\text{экс}}$ и неравновесный параметр b_r для выбранных линий Ca, Mg и Be. Таблица показывает, что экспериментальное ион/атомное отношение интенсивностей этих элементов меньше вычисленного ЛТР ион/атомного отношения. Неравновесный параметр b_r для всех рассматриваемых элементов меньше единицы. При этом отклонение b_r от равновесного значения ($b_r = 1$) невелико, т.е. $0,084 \leq b_r \leq 0,95$ в зависимости от элемента и величины n_e . Следует подчеркнуть, что такая тенденция наблюдается для всех обозначенных значений электронной плотности, даже принимая во внимание грубый подход к установлению концентрации электронов в аналитической зоне исследуемой плазменной струи.

Обращает на себя внимание, что величина b_r зависит от потенциала ионизации рассматриваемого элемента. Так b_r для бериллия ($E_{\text{ion}} = 9,32 \text{ эВ}$) намного ближе к единице (т.е. к ЛТР), чем для магния ($E_{\text{ion}} = 7,64 \text{ эВ}$) и тем более для кальция ($E_{\text{ion}} = 6,11 \text{ эВ}$). Очевидная зависимость параметра b_r от энергии ионизации элемента предполагает, что причиной отклонения плазмы ДДП от равновесного состояния есть нарушение ионизационного равновесия. Автор работы [12], рассматривая механизм возбуждения аналита в ИСП, рассчитал скорости всех столкновительных и радиационных процессов для $n_e = 3,34 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и температуре $T_e = 8200 \text{ К}$. Вывод: отклонение от ЛТР в такой плазме происходит вследствие исключительного вклада в заселение основного состояния атома радиационного распада $X_q^* \rightarrow X_p + h\nu$ и радиационной рекомбинации $X_c + e^- \rightarrow X_p + h\nu$. В данной публикации выбранные значения n_e и T_e близки к тем, которые реализуются в

исследуемой нами плазменной струе. В связи с этим можно допустить, что полученные нами данные подтверждают основополагающее заключение работы [12]. При возбуждении спектров в ДДП электронные соударения и радиационные процессы одинаково важны. Предполагается, что в плазме ДДП перезаселение низколежащих уровней происходит вследствие радиационного распада из высоковозбуждённых уровней и радиационной рекомбинации.

Табл. 2. Экспериментальное и ЛТР ион-атомное отношение интенсивностей линий Ca, Mg, и Be; неравновесный параметр b_T

Элемент и длина волны, нм	$(I_i/I_a)_{\text{эксп}}$	$(I_i/I_a)_{\text{ЛТР}}$	b_T	$n_e, \text{см}^{-3}$
Ca I 422,67 Ca II 393,37	21,5	254,97	0,084	$5 \cdot 10^{14}$
		238,63	0,09	$1 \cdot 10^{15}$
		208,19	0,10	$5 \cdot 10^{15}$
		197,5	0,11	$1 \cdot 10^{16}$
Mg I 285,21 Mg II 280,27	2,46	10,61	0,23	$5 \cdot 10^{14}$
		11,18	0,22	$1 \cdot 10^{15}$
		12,88	0,19	$5 \cdot 10^{15}$
		13,66	0,18	$1 \cdot 10^{16}$
Be I 234,86 Be II 313,11	1,88	1,96	0,95	$5 \cdot 10^{14}$
		2,11	0,89	$1 \cdot 10^{15}$
		2,58	0,73	$5 \cdot 10^{15}$
		2,85	0,66	$1 \cdot 10^{16}$

Литература

1. Черевко А.С. Исследование степени нарушения локального термодинамического равновесия в аналитической зоне дугового аргонового двухструйного плазматрона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1- II. С. 42-47.
2. Raaymakers I.J.M/M., Boumans P.W.J.M., van der Sude B., Schram D.S. // Spectrochimica acta. 1983. V. 38B. №5/6. P. 697.
3. Drawin H,W. // High pressure – high temperature. 1970. V, 2. P. 359.
4. Walker Z., Blades M.W. // Spectrochimica acta. 1986. V.41B. № 8. P. 761.
5. Caughlin B.L., Blades M.W. // Spectrochimica acta. 1985. V.40B. №10/12. P 1539.
6. Shram D.C., Raaymakers I.J.M/M., van der Sude B., Schenkelaars H.J.W., Boumans P.W.J.M.// Spectrochimica acta. 1983. V.38B. № 11/12. P.1545.
7. Caughlin B.L., Blades M.W. // Spectrochimica acta. 1984. V. 39B. №12. P.1583.
8. Wiese W.L., Martin G.A. Wavelengths and transition probabilities for atoms and ions. Part II. Washington: NSRDS – NBS 68. 1980
9. Корлисс Ч., Бозман У. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов. Москва: Мир, 1968. 562 с.
10. Wiese W.L., Smith V.W., Glennon B.M. Atomic transition probabilities. V.1. Washington D.C.: U.S/ Department of Commerce. 1966.
11. Boumans P.W.J.M., de Boer F.J. // Spectrochimica acta. 1977. V.32B. P.365.
12. Lovett R.J. // Spectrochimica acta. 1982. V. 37B. №11. P. 969.

ПАМЯТИ Г. Н. АНОШИНА

С. Б. Заякина, С. М. Жмодик

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН)
E-mail: zayak@igm.nsc.ru

Доклад посвящён памяти Геннадия Никитовича Аношина, заслуженного деятеля науки РФ, доктора геолого-минералогических наук, главного научного сотрудника ИГМ СО РАН, профессора НГУ, академика РАЕН.



Геннадий Никитович родился 17 июля 1938 г. в городе Орле. Его детство и юношеские годы пришлись на тяжёлые военные и послевоенные годы. Учась в школе, он увлекся шахматами. К окончанию школы Геннадий Никитович достиг очевидных успехов: был дважды чемпионом Орловской области и г. Орла среди взрослых, входил в сборную РСФСР среди юношей, являлся чемпионом СССР среди юношей (в составе сборной команды РСФСР). Поэтому естественно, что ему хотелось вместе с учебой в ВУЗе продолжить занятия шахматами. Успешно закончив школу (четверки по сочинению и литературе, остальные 5), он поступает в МГУ, на геологический факультет. В своих воспоминаниях он писал: «Одним из ярчайших впечатлений моей насыщенной яркими событиями жизни является учёба на геологическом факультете МГУ в 1955 – 1960 г. В это время мне удалось получить фундаментальные знания практически по всем

естественным дисциплинам, но особенно по химии и физике и, конечно же, по основным дисциплинам геохимического цикла (геохимии, минералогии, кристаллохимии и кристаллографии, петрографии), что так пригодились в моей многолетней научной деятельности».

Г.Н. Аношин после окончания геологического факультета МГУ в 1960 г., где он специализировался на кафедре геохимии, созданной и руководимой лидером отечественной геохимии – академиком А.П. Виноградовым, по приглашению члена-корреспондента АН СССР Ф.Н. Шахова и рекомендации создателя и организатора Института геохимии СО АН СССР, впоследствии академика Л.В. Таусона, начал работать в Институте геологии, геофизики и минералогии СО АН СССР в лаборатории редких элементов, руководимой Ф.Н. Шаховым, который предложил ему заняться геохимией золота. Он сразу же сосредоточился на создании и развитии современных аналитических методов определения золота в большинстве геологических объектов. И уже, начиная с середины 60-х годов, в лаб. Ф.Н. Шахова был создан ряд современных методов определения кларковых содержаний золота в различных геологических материалах. Опубликованные работы по геохимии золота, выполненные в лаборатории Ф.Н. Шахова при его участии, сразу же получили широкое признание как у нас в стране, где они были пионерными, так и за рубежом. В результате этих работ Г.Н. Аношин в 1972 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию, а в 1977 г. вышла монография «Золото в магматических горных породах» (по данным нейтронно-активационного анализа), которая успешно цитируется до настоящего времени. В 1965 г. им совместно с сотрудниками ИНХ СО РАН в Докладах Академии наук опубликована статья «О химических формах золота в морской воде», которая впоследствии стала классической. В последующие годы им получены фундаментальные результаты по геохимии редких,

редкоземельных, платиновых и токсичных элементов, а также по геохимии и экогеохимии суперэкоксиканта – ртути.

Основные научные работы Г.Н. Аношина посвящены вопросам распространенности благородных и редких, в том числе редкоземельных, элементов, а также ртути и других тяжелых токсичных металлов, их поведению в различных геолого- геохимических процессах, а также проблемам, связанным с загрязнением различных компонентов окружающей среды, разработке и применения современных аналитических физических, физико-химических и химических методов в науках о Земле. Геннадий Никитович являлся автором свыше 300 (без тезисов) публикаций, в том числе 6 монографий. В 2001г. он защитил докторскую диссертацию по специальности геохимия.

Подход, при котором происходит взаимное сближение геохимика и аналитика, привёл Г.Н. Аношина к созданию и развитию нового перспективного научного направления, стоящего на стыке геохимии и аналитики – *аналитической геохимии* с её тонкими, прецизионными и высокочувствительными методами, которые позволяют с полной определенностью выявлять не только редкие и рассеянные, и что очень важно, *благородные элементы*, среди которых, конечно же, центральное место занимает золото; даёт возможность числом и мерой характеризовать природные процессы. Для развития этого направления в Институте была создана в 1987 г. первая в стране **лаборатория аналитической геохимии**, которой Геннадий Никитович руководил почти 20 лет. Затем в 1991 г. было создано принципиально новое научное подразделение **Аналитический центр ОИГГМ**, которым он руководил 10 лет в трудное для науки время, затратив много сил и энергии на сохранение существующих и развитие новых физических и физико-химических, методов анализа, являясь свыше 10 лет (1997-2010 гг.) членом Приборной комиссии СО РАН.

В 1991-2006 гг. он являлся членом Общих собраний РАН и СО РАН, Отделения ОГГГН и наук о Земле РАН. В 1992-2001 гг. – член Объединенного ученого совета наук о Земле СО РАН. С 1995г. он был членом Специализированного учёного совета при ОИГГМ СО РАН по специальностям «геохимия» и «минералогия и кристаллография». Он являлся членом Геофизического Союза США (с 1999 г.), членом Научного совета РАН по геохимии (с 1992 г.) С 1991 г. являлся членом Научного совета СО РАН, а с 2001 г. – членом Научного совета РАН по аналитической химии. С 1992 г. Аношин Г.Н. был членом редколлегии журналов, издаваемых СО РАН: «Геология и Геофизика», а с 2006 г. членом редколлегии международного журнала «Химия в интересах устойчивого развития».

В НГУ работал по совместительству с 1965 – 1970 гг., 1977 – 1983 гг. в должности преподавателя, 1987 – 1988 гг. ст. преподавателя, 1988 – 1991 гг. доцента кафедры минералогии, петрографии и геохимии, 1991 – 2001 гг. доцента кафедры минералогии и петрографии, С 2001 г.– профессор кафедры минералогии и петрографии. Читал курсы: «Методы исследования кристаллического вещества», «Нейтронно-активационный анализ в геохимии», «Геохимия» для студентов-геологов (1987-2002), «Аналитическая геохимия» (с 1987 г.) для геохимиков. Последний курс он читал одним из первых в стране. Им опубликована первая рабочая программа для студентов-геохимиков. В конце 2010 г. совместно с членом-корр. РАН В.С. Шацким он разработал программу для подготовки магистров по специальности «Геохимия». Он много времени отдавал работе со студентами. Является автором свыше 300 (без тезисов) публикаций, в том числе 6 монографий, а также научным и ответственным редактором более десяти монографий, в том числе, двух зарубежных.

Геннадий Никитович большое внимание уделял развитию различных методов анализа, в том числе приборной базы атомно-эмиссионного спектрального анализа, применению новых источников возбуждения спектров, внедрению компьютеризации всего процесса анализа и обработки результатов. С 1991 года началось активное сотрудничество с фирмой «ВМК-Оптоэлектроника». Первые сборки фотодиодных линеек были опробованы на наших приборах: вначале МФС-8 и ДФС 12, наиболее приемлемым и удобным в работе оказался

ДФС-458С, изготовленный Казанским оптическим заводом. Первая статья по результатам применения многоканального анализатора для сцинтилляционного анализа была опубликована нами в 1993 г. При финансовой поддержке гранта РФФИ №94 - 03 - 08697 «Диагностика и расчёт состава плазменного источника для атомно-эмиссионного и сцинтилляционного методов анализа» (руководитель проекта Заякина С.Б.) в 1995 г. был приобретён анализатор МАЭС-2. Исследования выполнялись на дуговом плазматроне ДГП-50, модернизированном А.П. Тагильцевым, который был приобретён институтом в конце 80-х годов прошлого столетия. Затем при активной поддержке Геннадия Никитовича в 2005 г. был получен грант Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Проект № 4818) (фонд Бортника), по которому фирмой «ВМК - Оптоэлектроника» был разработан и изготовлен плазматрон новой конструкции.

С 2004 года Геннадий Никитович регулярно принимал активное участие в работе Международных симпозиумах «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», выступая с интересными приглашенными докладами.

При финансовой поддержке ООО «ВМК - Оптоэлектроника» изданы 2 книги:

1. Учебное пособие в рамках Инновационной образовательной программы НГУ, «Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ в геологии и геохимии», которое в середине февраля 2012 г. получило гриф «УМО Минобрнауки РФ»;

2. Коллективная монография «Химический анализ в геологии и геохимии», охватывающая практически все основные современные аналитические методы, применяемые в геохимии. Редактор и составитель монографии Заслуженный деятель науки РФ, доктор геол.-мин. наук, профессор Г.Н. Аношин.

Он трудился над ней в течение нескольких лет, тщательно обдумывая структуру книги, заранее пригласил участвовать в ней многих авторов, в том числе и сотрудников ООО «ВМК - Оптоэлектроника». После сдачи рукописи в издательство Геннадий Никитович сказал: «Я очень рад и удовлетворен, что создал эту книгу, посвятив ее великим геохимикам Л.В. Таусону и Ф.Н. Шахову, которые были моими учителями, хотя и сильно устал». К сожалению, Геннадий Никитович немного не дожид до выхода этой книги.

Коллективная монография получила высокую оценку на 3-е Съезде аналитиков, Москва, 2017 г.

Геннадий Никитович прожил интересную, полную ярких событий жизнь, среди которых особо стоит выделить путешествия и работу в таких экзотических местах как Камчатка, Курильские острова, Сахалин, Приморье, Алтай, в том числе Горный Алтай, Кавказ, Карпаты и другие места нашей Родины, а также Исландия, Канарские острова, о. Св. Елена (на котором провёл свои последние годы и был похоронен Наполеон.) о. Тристан – да – Кунья.

Аношин Г.Н. являлся руководителем и ответственным исполнителем ряда российских и международных проектов: экологической экспертизы проекта Катунской ГЭС (1988-1991) в составе ВНК СО РАН под руководством акад. В.А. Коптюга, РФФИ (1994, 1996, 1997, 2000, 2001 и др.), Интеграционных проектов СО РАН и РАН (2002-2006), программы по геоэкологии и многоцелевому геохимическому картированию РФ (1991-1999), проекта глубоководного бурения океанического дна DSDP, национальной рабочей группы РФ в Международном проекте № 360 МПГК «Глобальные геохимические закономерности» (1993-2000), рабочей исследовательской группы НАТО «Глобальные и региональные циклы ртути: источники, потоки и балансы масс» (1994 - 1996).

Геннадий Никитович был разносторонне одаренным человеком – профессор, эксперт и специалист высокого класса. Но прежде всего он был доброжелательным, добропорядочным Человеком, всегда готовым прийти на помощь и достаточно легко решавшим не только шахматные, но и жизненные задачи.

Подписано в печать 01.08.2018. Формат (60x84) 1/8
Усл.-печ. л . 26,4 Тираж 200 экз. Заказ № 196
Отпечатано в Издательстве СО РАН

630090, Новосибирск, Морской просп., 2
тел. (383) 330-80-50
E-mail: psb@sibran.ru
<http://www.sibran.ru>