

**Адрес редакции:**

119991, Москва, ГСП-1,  
Ленинский пр-т, 49,  
ИМЕТ им. А. А. Байкова, Редакция  
журнала "Заводская лаборатория.  
Диагностика материалов®".

Тел./факс: (499) 135-62-75,  
тел.: (499) 135-96-56

**Внимание! В сети Интернет  
представлен новый сайт:**

<http://www.zldm.ru;>  
[E-mail: zavlabor@ultra.imet.ac.ru](mailto:zavlabor@ultra.imet.ac.ru)

Журнал включен в список изданий,  
рекомендованных ВАК при защите  
докторских диссертаций.

© 2012 ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»,  
«Заводская лаборатория.  
Диагностика материалов»  
Перепечатка материалов журнала «Заводская  
лаборатория. Диагностика материалов»  
допускается только с письменного  
разрешения редакции.  
При цитировании ссылка обязательна.



Логотип "Заводская лаборатория. Диагностика  
материалов®" является зарегистрированной тор-  
говой маркой ООО "ТЕСТ-ЗЛ". Все права охраня-  
ются законом.

# ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

## ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ,  
МАТЕМАТИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ, А ТАКЖЕ СЕРТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

### СОДЕРЖАНИЕ

<b>Карпов Ю. А.</b> Спектральный анализ в аналитическом контроле металлургического производства . . . . .	3
<b>Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г.</b> Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС . . . . .	7
<b>Васильева И. Е., Шабанова Е. В.</b> Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов . . . . .	14
<b>Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е.</b> Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением . . . . .	24
<b>Заксас Н. П.</b> Возможности двухструйного дугового плазмотрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа высокочистых веществ и биологических проб . . . . .	34
<b>Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А.</b> Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet . . . . .	39
<b>Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Семёнов З. В.</b> Идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС . . . . .	44
<b>Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н., Веряскин А. Ф.</b> Возможности и перспективы кинетического спектрального метода для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах . . . . .	50
<b>Гаранин В. Г., Рашенко В. В.</b> Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» . . . . .	54
<b>Смолин Д. В., Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Кузнецов С. Н.</b> Двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров . . . . .	58
<b>Боровиков В. М., Петроченко Д. В., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О.</b> Универсальный генератор «Везувий-3» . . . . .	62
<b>Путьмаков А. Н., Печуркин В. И., Попков В. А., Селюнин Д. О.</b> Универсальный спектроаналитический штатив «Кристалл» . . . . .	66
<b>Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Семёнов З. В., Шаталов И. Г., Панкратов С. В.</b> Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») . . . . .	69
<b>Шаталов И. Г., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Панкратов С. В.</b> Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС . . . . .	74
<b>Семёнов З. В., Неклюдов О. А., Строков И. И., Гаранин В. Г.</b> Автоматизация атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием видеоконтроля . . . . .	78
<b>Отмахов В. И., Петрова Е. В.</b> Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе . . . . .	82
<b>Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А.</b> Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе . . . . .	86
<b>Матвеева А. Г., Гапеева С. И.</b> Применение многоканального спектрометра «Колибри-2» для анализа литиевых соединений методом пламенной фотометрии . . . . .	90
<b>Вашенко П. В., Лабусов В. А., Лихачев А. В.</b> Восстановление распределения интенсивности излучения на поверхности многоэлементного твердотельного детектора . . . . .	94
<b>Шаяпов В. Р., Рогов А. Б., Румянцев Ю. М., Аюпов Б. М., Лабусов В. А., Зарубин И. А.</b> Изучение химического состава плазмы в процессах получения тонких пленок и покрытий с применением спектрометра «Колибри-2» . . . . .	96
<b>Кохановский А. Э.</b> Применение анализатора МАЭС для идентификации марок резиновых смесей . . . . .	98
<b>Аюпов Б. М., Шаяпов В. Р.</b> Использование спектрометра «Колибри-2» для исследования твердых тел . . . . .	101
<b>Петров А. М., Барановская В. Б., Карпов Ю. А.</b> Исследование неопределенности результатов анализа цветных и редких металлов дуговым атомно-эмиссионным методом с МАЭС . . . . .	104
<b>Сергиенко Д. А., Сергиенко Н. Д., Березиков Н. А., Саханская И. Н.</b> Государственные стандартные образцы состава серебра и золота . . . . .	108
<b>Кириянюк В. Г., Радченко Е. О., Мальцев А. В., Путьмаков А. Н.</b> Опыт анализа аффинированного и лигатурного золота на Новосибирском аффинажном заводе . . . . .	111
<b>Гаранин В. Г., Зарубин И. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Саушкин М. С.</b> Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» . . . . .	115
<b>Самоплас В. Н., Гаврилюков Н. Н.</b> Опыт эксплуатации модернизированного спектрометра ДФС-51 с МАЭС и генератором «Шаровая молния-250» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» . . . . .	124
<b>Сарычева Н. А., Кондрашева М. Е.</b> Модернизация вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 (Hilger Analytical) с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС . . . . .	128
<b>Литвиновская Н. М., Миняева В. И., Свистулин В. Н., Лубяной Д. А., Лубяная С. В.</b> Опыт применения МАЭС с программным обеспечением «Атом» и генератора «Шаровая молния-25» в химико-аналитической лаборатории ОАО «Кузнецкие ферросплавы» . . . . .	135

## Редакционная коллегия:

Главный редактор  
чл.-корр. РАН  
**Ю. А. КАРПОВ,**

чл.-корр. РАН  
**С. М. БАРИНОВ,**  
докт. хим. наук  
**Р. Л. БАРИНСКИЙ,**  
докт. физ.-мат. наук  
**В. Т. БУБЛИК,**  
чл.-корр. РАН  
**К. В. ГРИГОРОВИЧ,**

докт. техн. наук  
**В. Г. ГОРСКИЙ,**

чл.-корр. РАН  
**А. Г. ДЕДОВ,**

акад. РАН  
**Ю. А. ЗОЛОТОВ,**

докт. техн. наук  
**Л. К. ИСАЕВ,**

акад. РАН  
**В. В. КЛЮЕВ,**

докт. техн. наук  
**Ю. Г. МАТВИЕНКО,**

чл.-корр. РАН  
**Н. А. МАХУТОВ,**

докт. техн. наук  
**Е. М. МОРОЗОВ,**

чл.-корр. РАН  
**Д. А. НОВИКОВ,**

докт. техн. наук  
**А. И. ОРЛОВ,**

докт. физ.-мат. наук  
**Ю. Н. ПАРХОМЕНКО,**

**М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ**  
(зам. главного редактора),

чл.-корр. РАН

**О. А. ШПИГУН**

Журнал зарегистрирован  
в Комитете по печати РФ:  
№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую  
деятельность № 065155  
от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии  
Издательства "Фолиум"  
127238, Москва, Дмитровское ш., 58,  
тел.: (495) 482-55-90, 482-55-44

Подписано в печать 10.01.2012  
Формат 60 × 88 1/8. Бумага  
мелованная. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 9,7 Усл. кр.-отт. 12,2  
Уч.-изд. л. 12,0

Цена договорная

Корректор **И. М. Маргынова**

## СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

### АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель **О. А. ШПИГУН**

**Химические, физические и физико-химические методы анализа** — канд. техн. наук **В. Б. БАРАНОВСКАЯ**, докт. хим. наук **Р. Л. БАРИНСКИЙ**, проф. докт. хим. наук **Н. Н. БАСАРГИН**, канд. хим. наук **О. Д. ВЕРНИДУБ**, чл.-корр. РАН **К. В. ГРИГОРОВИЧ**, проф. докт. хим. наук **Ю. М. ДЕДКОВ**, канд. техн. наук **Н. П. ИЛЬИН**, чл.-корр. РАН **Ю. А. КАРПОВ**, докт. техн. наук **Ю. И. КОРОВИН**, проф. докт. хим. наук **С. И. ПЕТРОВ**, проф. докт. хим. наук **И. А. РЕВЕЛЬСКИЙ**, проф. докт. техн. наук **Р. М.-Ф. САЛИХДЖАНОВА**, докт. хим. наук **П. С. ФЕДОТОВ**, проф. докт. физ.-мат. наук **М. Н. ФИЛИППОВ**

Редактор отдела **Н. П. ГЕРЦЕН**

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель **Н. А. МАХУТОВ**

**Физические методы исследования и контроля** — проф. докт. физ.-мат. наук **В. Т. БУБЛИК** (председатель подсекции), канд. физ.-мат. наук **С. Г. БУГА**, докт. физ.-мат. наук **А. И. БЕЛОГОРОХОВ**, канд. физ.-мат. наук **В. Ю. ВВЕДЕНСКИЙ**, проф. докт. техн. наук **С. В. ДОБАТКИН**, чл.-корр. РАН **С. Г. КОННИКОВ**, проф. докт. хим. наук **Б. М. МОГУТНОВ**, докт. техн. наук **В. Г. ШЕВАЛДЫКИН**, проф. докт. техн. наук **Ю. Д. ЯГОДКИН** (зам. председателя)

Зам. главного редактора **М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ**

**Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность** — чл.-корр. РАН **Н. А. МАХУТОВ**, чл.-корр. РАН **С. М. БАРИНОВ**, проф. докт. техн. наук **Ж. М. БЛЕДНОВА**, проф. докт. техн. наук **Н. А. БОРОДИН**, проф. докт. техн. наук **Л. Р. БОТВИНА**, докт. техн. наук **А. Г. КАЗАНЦЕВ**, проф. докт. техн. наук **Ю. Г. МАТВИЕНКО**, проф. докт. техн. наук **В. М. МАТЮНИН**, проф. докт. техн. наук **Е. М. МОРОЗОВ**, докт. техн. наук **В. Н. ПЕРМЯКОВ**, проф. докт. техн. наук **И. А. РАЗУМОВСКИЙ**

Редактор отдела **М. Е. НОСОВА**

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель **Д. А. НОВИКОВ**

Проф. докт. техн. наук **Н. Н. БАХТАДЗЕ**, докт. техн. наук **В. Г. ГОРСКИЙ**, канд. техн. наук **М. В. ГУБКО**, канд. физ.-мат. наук **Э. М. КУДЛАЕВ**, канд. физ.-мат. наук **В. М. КУПРИЯНОВ**, канд. техн. наук **В. В. НОСОВ**, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук **А. И. ОРЛОВ**, проф. докт. техн. наук **Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ**, проф. докт. техн. наук **Н. В. СКИБИЦКИЙ**, канд. физ.-мат. наук **В. В. СТРИЖОВ**, докт. техн. наук **В. О. ТОЛЧЕЕВ**, проф. канд. физ.-мат. наук **Д. С. ШМЕРЛИНГ**

Редактор отдела **М. Е. НОСОВА**

### ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель **Л. К. ИСАЕВ**

**И. В. БОЛДЫРЕВ**, проф. докт. хим. наук **В. И. ДВОРКИН**, чл.-корр. РАН **А. Г. ДЕДОВ**, канд. техн. наук **Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ**, канд. техн. наук **В. И. ПАНЕВА**

Зам. главного редактора **М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ**

## СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© Ю. А. Карпов<sup>1</sup>

*Статья поступила 11 ноября 2011 г.*

*Был язык мой правдив,  
Как спектральный анализ.*

Арсений Тарковский

*Теория Бора о законах спектральных  
линий и электронных оболочек,  
включая их значение для химии, —  
это наивысшая музыкальность  
в области мысли.*

Альберт Эйнштейн

Металлургический комплекс — один из важнейших сегментов экономики России. Неотъемлемой частью этого комплекса, любой его технологии является аналитический контроль качества металлургической продукции от сырья до изделий. А важнейший метод контроля — спектральный анализ, основа развития которого — создание современных приборов, позволяющих реализовать потенциальные возможности этого универсального метода. Настоящий выпуск журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» посвящен 20-летию юбилею предприятия «ВМК-Оптоэлектроника» — одному из немногих успешных производителей отечественных приборов последних поколений.

Обратимся к истории спектрального анализа. Более корректное название этого метода — атомно-эмиссионный. Но в 1861 году, который считают годом рождения спектрального анализа после создания немецкими учеными Г. Кирхгофом и Р. Бунзеном спектрографа для аналитических целей, это был единственный метод, в котором идентификацию химических элементов осуществляли с помощью оптических спектров. Поэтому долгие годы атомно-эмиссионную спектроскопию называли спектральным анализом. В настоящее время с помощью различных способов воздействия на исследуемое вещество — температуры, бомбардировки пучками электромагнитного или корпускулярного излучения различных энергий — созданы десятки методов анализа, использующих различного рода спектры. Это атомно-абсорбционный анализ, масс-спектрометрия, оже-спектрометрия, рентгеноспектральный анализ, рамановская спектроскопия, электронная спектроскопия для количественного анализа и многие, многие другие. Эти методы с полным основанием можно отнести к спектральному анализу, но традиционно чаще всего так называют

атомно-эмиссионную спектроскопию, в том же смысле используется этот термин и в настоящей работе. В 30-х годах прошлого столетия начинается бурное развитие спектрального анализа во всем мире в первую очередь для анализа минерального сырья и экспресс-контроля металлургической продукции. В этот период появляются новые источники возбуждения, дифракционные решетки, детекторы излучения и созданные на их основе спектральные приборы. Следует отметить, что сначала спектральные приборы использовались только для качественного или полуколичественного анализа. Для количественного анализа потребовались методики измерений и их метрологическое обеспечение — стандартные образцы. Несмотря на очевидные успехи спектрального анализа, его развитие в России сдерживалось недостаточной мощностью производства приборов.

После окончания Великой Отечественной войны Правительством СССР было принято важное решение о перепрофилировании ряда предприятий, производивших оптику для артиллерии и других видов вооружений, на выпуск приборов для спектрального анализа. Одновременно в различных научных организациях начали проводиться фундаментальные и прикладные исследования в области спектрального анализа. Появились учебники, монографии, атласы спектров, многочисленные методики. Советская атомная спектроскопия стала одной из ведущих в мире. В геологии, горнодобывающей промышленности, металлургии атомно-эмиссионный (или спектральный) анализ становится основным методом контроля качества продукции благодаря экспрессности, универсальности, многоэлементности и высокой чувствительности. В 50–60-х годах несколько тысяч спектральных приборов были внедрены в производство. Они были конкурентоспособны на мировом рынке, поэтому импортных спектрометров в стране практически не было.

<sup>1</sup> ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия.

Однако конкурентные преимущества — это не пожизненная рента. В 60 – 70-х годах за рубежом начали появляться микропроцессоры и малогабаритные компьютеры, за ними — многоканальные спектрометры с компьютерной обработкой информации. Они превосходили отечественные приборы, началась эра импорта спектрального оборудования. В конце 80-х, начале 90-х годов прошлого столетия появилось еще одно новшество — фотодиодные линейки, которые позволили автоматизировать слабое звено спектрометров — систему детектирования сигналов. На смену фотопластинке пришла пластинка электронная, а с ней и спектральные приборы новых поколений. В это время, 20 лет назад и родилась «ВМК-Оптоэлектроника».

Прежде всего, организаторы новой фирмы создали отечественную электронную линейку — многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС). Затем грамотно провели маркетинг аналитических приборов и пришли к важному выводу — если действующие спектрометры модернизировать путем дополнения их МАЭС и соответствующим программным обеспечением, то эти приборы сразу становятся современными и обладают конкурентоспособными метрологическими характеристиками. Созданные «ВМК-Оптоэлектроникой» МАЭСы, условия их монтажа и сервиса были настолько хороши, что уже в течение первых пяти лет было модернизировано несколько сотен старых приборов. После этого были созданы новые приборы с оригинальными источниками возбуждения, дифракционными решетками, комплектующими деталями. Небольшой фирме оказалось под силу то, что не удалось сделать государственным гигантам — обеспечить страну современными спектральными приборами. Следует добавить, что производство приборов сопровождалось их высококвалифицированным обслуживанием и постоянной модернизацией.

В настоящем номере журнала описан и охарактеризован парк приборов «ВМК-Оптоэлектроники», который непрерывно и успешно пополняется. В то же время следует отметить, что задачи аналитического контроля в металлургическом комплексе еще далеко не исчерпаны и требуют специального рассмотрения.

Отметим, прежде всего, огромное разнообразие продукции металлургического комплекса России — это металлы, сплавы, функциональные материалы на основе (более 70 элементов Периодической системы) черных, цветных, редких и драгоценных металлов. Металлургический передел включает в себя множество стадий от первичной переработки минерального и вторичного сырья до получения чистых металлов, их соединений и сплавов, изделий, заготовок и конструкций. Непрерывно возрастают требования к химическому составу материалов и методам аналитического контроля — резко увеличилось количество регламентируемых компонентов и примесей, карди-

нально повысились требования к точности и чувствительности их определения. Эти требования диаметрально различны в черной и цветной металлургии. Недаром бессменный министр цветной металлургии СССР П. Ф. Ломако говорил, что у черной и цветной металлургии есть всего один общий компонент — слово «металлургия» в названии. Масштабы и наполнение аналитических служб металлургических предприятий зависят от исходного сырья, технологии, выпускаемой продукции и предъявляемых к ней требований.

Номенклатура и требования к продукции металлургического производства по химическому составу настолько разнообразны, что, казалось бы, их объединение в общий объект исследования невозможно. Однако при разумной классификации и отделении общего от частного материалы металлургического производства и их аналитический контроль можно рассматривать как единую систему с многочисленными подсистемами.

Основные отрасли металлургической промышленности и показатели качества продукции по химическому составу, подлежащие аналитическому контролю, представлены в таблице.

Рассмотрим эту информацию, а также роль спектрального анализа в решении возникающих задач.

Можно считать, что наиболее благополучна ситуация с аналитическим контролем в черной металлургии, так как эта отрасль отличается относительным консерватизмом технологий и требований к продукции. Лаборатории черной металлургии комплектуются небольшим набором средств и методов, обладающих высокой экспрессностью и хорошими метрологическими характеристиками. Это в первую очередь приборы атомно-эмиссионного анализа с источниками возбуждения в виде искры и индуктивно-связанной плазмы. Не случайно здесь нашли широкое применение и приборы «ВМК-Оптоэлектроники». Это рентгеноспектральные приборы для высокоточного определения легирующих элементов. Это комплекс приборов для определения газообразующих элементов — кислорода, азота, водорода, серы и углерода. Все эти приборы имеют необходимое метрологическое обеспечение и даже стандартные образцы в требуемом ассортименте в отличие от других отраслей металлургической промышленности.

Из нерешенных проблем аналитического контроля в черной металлургии следует отметить отставание в области методов контроля новых материалов, минерального и особенно вторичного сырья, несовершенство процедур пробоотбора на сырьевых переделах, отставание в разработке национальных стандартов от действующих методов анализа и, главное, недостаточное внимание к малой металлургии. Ведь наряду с заводами-гигантами с полным металлургическим циклом существует много небольших предприятий и це-

хов вторичной металлургии, машиностроительной, литейной промышленности. Чаще всего эти предприятия имеют устаревшие лаборатории и нуждаются в модернизации. В качестве примера приведем модное сейчас направление — утилизацию устаревших автомобилей. Как правило, она проводится путем переплавки после компактирования без аналитического контроля и сортировки. В результате этого в конечный металл попадают примеси цветных металлов, которые оказывают негативное влияние на качество конечных продуктов. А ценные цветные металлы в процессе утилизации не извлекаются. Так что и в черной металлургии, несмотря на видимое благополучие, аналитикам есть что делать. Следует отметить, что развитие аналитики в черной металлургии относится в первую очередь к сфере спектрального анализа.

Намного сложнее и хуже обстоят дела в цветной металлургии. Это связано прежде всего с несопоставимым с черной металлургией многообразием сырья, полупродуктов, металлов, сплавов. Требования по ассортименту регламентируемых компонентов и примесей во много раз выше, чем в черной металлургии; то же относится к метрологическим характеристикам аналитических методов. Поэтому перечень применяемых в цветной металлургии методов анализа (по сравнению с черной) дополняется атомной абсорбцией,

масс-спектрометрией, химическими, электрохимическими и физико-химическими методами анализа. Но главной особенностью аналитического контроля в цветной металлургии является необходимость разработки индивидуальных методик и стандартных образцов для каждого вида продукции и показателя качества. Задача для новых приборов спектрального анализа и их методического обеспечения — сочетание индивидуализации аналитических измерений с универсальностью приборов.

Особые классы материалов металлургического производства представляют редкоземельные и тугоплавкие редкие металлы, драгоценные металлы и их сплавы технического или ювелирного назначения. Эти группы материалов объединяет то, что они относятся к малотоннажному производству, обладают высокой стоимостью, должны контролироваться методами, сочетающими высокую чувствительность с высокой точностью. Национальными и зарубежными стандартами, стандартными образцами обеспечены только аффинированные драгоценные металлы, которые относятся к биржевым товарам. Сегодня существует потребность в создании специализированных приборов, методик и их метрологического обеспечения для анализа редких, драгоценных металлов, высокочистых веществ и функциональных материалов. Современ-

Виды металлургического производства	Показатели качества по химическому составу (содержанию)
Черная металлургия	<b>Основной компонент:</b> железо <b>Легирующие элементы:</b> кремний, никель, марганец, хром, титан, ванадий, молибден, вольфрам и др. <b>Газообразующие элементы:</b> углерод, сера, кислород, азот, водород <b>Примеси:</b> 5 – 30 элементов Периодической системы на уровне меньше 0,01 % масс.
Цветная металлургия: минеральное и вторичное сырье цветных металлов  цветные металлы, их сплавы и соединения	<b>Ценные компоненты:</b> тяжелые и легкие цветные металлы <b>Сопутствующие компоненты (пустая порода):</b> кремний, алюминий, железо, кальций и др. <b>Токсичные элементы:</b> мышьяк, ртуть, кадмий, радиоактивные элементы <b>Основные компоненты:</b> цветные металлы <b>Примеси:</b> 10 – 30 элементов Периодической системы в виде примесей (включая газообразующие) с содержанием от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ % масс.
Металлургия редких металлов: минеральное и вторичное сырье, продукты обогащения  чистые редкие металлы, их сплавы и соединения	<b>Основные компоненты:</b> редкоземельные и тугоплавкие редкие металлы <b>Сопутствующие компоненты:</b> токсичные элементы, радиоактивные элементы (уран, торий, радий) <b>Основные компоненты:</b> редкоземельные и тугоплавкие редкие металлы <b>Микропримеси:</b> 10 – 40 элементов Периодической системы (включая газообразующие) на уровне от 0,01 до $10^{-7}$ % масс.
Металлургия драгоценных металлов: минеральное, вторичное и техногенное сырье аффинированные металлы, их сплавы и соединения	<b>Основные компоненты:</b> золото, серебро, платиновые металлы <b>Сопутствующие и вредные компоненты</b> <b>Основные компоненты:</b> драгоценные, цветные и редкие металлы, легирующие элементы <b>Примеси:</b> 10 – 20 элементов Периодической системы (включая газообразующие) на уровне от 0,01 до $10^{-5}$ % масс.
Металлургия специальных и функциональных материалов: материалы для авиакосмической, судостроительной, атомной, электронной промышленности и др.	<b>Основные и легирующие элементы:</b> цветные, редкие, драгоценные металлы в широком интервале концентраций, включая многокомпонентные композиции и высокочистые вещества <b>Примеси:</b> 10 – 40 элементов-примесей на уровне от $10^{-7}$ до $10^{-9}$ % масс.

Требования менеджмента	Технические требования
4.1 Организация	5.1 Персонал
4.2 Система менеджмента	5.2 Помещения и условия окружающей среды
4.3 Управление документацией	5.3 Методы испытаний и калибровки, а также оценка пригодности методов
4.4 Анализ запросов, заявок и контрактов	5.4 Оборудование
4.5 Заключение субподрядов на проведение испытаний и калибровки	5.5 Прослеживаемость измерений
4.6 Приобретение услуг и запасов	5.6 Отбор образцов
4.7 Обслуживание заказчиков	5.7 Обращение с объектами испытаний и калибровки
4.8 Претензии	5.8 Обеспечение качества результатов испытаний и калибровки
4.9 Управление работами по испытаниям и/или калибровке	5.9 Ответственность о результатах
4.10 Улучшение	
4.11 Корректирующие действия	
4.12 Предупреждающие действия	
4.13 Управление записями	
4.14 Внутренние проверки	
4.15 Анализ со стороны руководства	

Перечень разделов ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2009, содержащих требования к аккредитованным лабораториям

ные (нетрадиционные) требования к показателям качества всех видов металлопродукции и методам ее аналитического контроля приведены ниже:

выполнение наряду с элементным вещественного анализа (фазового, состава включений, форм нахождения элементов и др.);

анализ покрытий, тонких слоев, пленок, композитных материалов;

анализ изделий из металлов;

расширение числа определяемых компонентов, в первую очередь сопутствующих компонентов и примесей;

повышение требований к метрологическим характеристикам методов аналитического контроля;

совместное применение комплекса различных современных методов анализа с целью непрерывного контроля правильности;

введение в методику аналитического контроля как ее неотъемлемую часть процедур пробоотбора и пробоподготовки;

повышение требований к экспрессности анализа;

обеспечение единства аналитических измерений, модернизации нормативной базы, фонда стандартов, применение международных документов;

кардинальное повышение требований квалификации кадров аналитиков всех уровней, обеспечение систематической переподготовки кадров;

обеспечение возможностей выполнения особо-сложных, нестандартных и уникальных исследований на базе центров коллективного пользования и других ведущих лабораторий.

Выполнение этих требований связано с решением целого комплекса приборостроительных, методических, метрологических, образовательных и организационных задач.

Все эти требования охватывает процедура аккредитации лаборатории по международному стандарту ИСО/МЭК 17025, включающему требования как к технической компетентности, так и к системе менеджмента (см. рисунок).

Аккредитация аналитических лабораторий в России началась в 1993 г. после утверждения Госстандартом Системы аккредитации аналитических лабораторий (центров). К настоящему времени в нашей стране аккредитовано более 5 тысяч лабораторий. Их аккредитация явилась главным объединяющим фактором всех прикладных аналитических лабораторий разного профиля. Компетентность аккредитованных лабораторий признается в России и за рубежом.

В настоящее время в России создается новая система аккредитации, которая заработает в 2012 г. Будем надеяться, что эта система возьмет все лучшее у системы-предшественницы и пойдет дальше, к широкому международному признанию.

Итак, еще множество аналитических задач ждет своего решения. Необходимы новые приборы и методики, позволяющие всесторонне охарактеризовать всю огромную гамму современных материалов металлургического производства, и роль спектрального анализа в этой проблеме остается определяющей.

УДК 543.423:543.08

## НОВЫЕ МНОГОКАНАЛЬНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС<sup>1</sup>

© В. А. Лабусов<sup>2,3</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>2,3</sup>, И. А. Зарубин<sup>2,3</sup>, В. Г. Гаранин<sup>3</sup>

*Статья поступила 17 октября 2011 г.*

Приведены схема и характеристики новых многоканальных спектрометров «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Экспресс» и «Аспект», построенных на основе современного средства измерения интенсивности спектральных линий — многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС), а также результаты их сравнения по рабочему спектральному диапазону и разрешению с многоканальными спектрометрами, созданными на базе существующих спектрографов и квантометров путем замены устаревших систем регистрации (фотопластинок и фотоэлектронных умножителей) на МАЭС.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; многоканальные спектрометры; анализаторы спектров; многоэлементные твердотельные детекторы; линейки фотодиодов.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) в настоящее время — один из наиболее информативных и оперативных многоэлементных методов анализа. Таким он стал благодаря широкому внедрению в область АЭСА многоканальных оптических спектрометров, большое количество которых создано на основе современного средства измерения интенсивности спектральных линий — многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) [1]. Спектрометры с МАЭС создавались на базе существующих или новых спектральных приборов. В первом случае в имеющийся в аналитической лаборатории прибор вместо традиционной системы регистрации спектров на основе фотопластинок или ФЭУ устанавливался МАЭС с последующей частичной оптимизацией оптической системы и конструкции прибора с целью расширения рабочего спектрального диапазона, увеличения разрешающей способности и светосилы, а также снижения уровня фона [2]. Во втором случае оптическая система многоканального спектрометра и многокристальная сборка МАЭС проектировались одновременно с полной оптимизацией их характеристик. В настоящее время в области атомно-эмиссионного анализа используется около 400 спектрометров с МАЭС. На рис. 1 представлена диаграмма распределения этого количества по типам спектральных приборов. Пять из них являются новыми — это «Гранд», «Колибри-2», «Экспресс», «Гранд-Эксперт» и «Аспект». Малогабаритный спектрометр «Колибри-2» создан по оптической схеме Черни – Тёрнера с плоской дифракционной решеткой и одной линейкой фотодиодов [3].

Цель настоящей работы — ознакомить специалистов с оптическими системами и характеристиками новых многоканальных спектрометров «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Экспресс» и «Аспект», созданных на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС, и сравнить их по рабочему спектральному диапазону и разрешению с многоканальными спектрометрами, разработанными на базе существующих спектрографов и квантометров.

Новые многоканальные спектрометры «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Экспресс» и «Аспект» созданы по оптической схеме Пашена – Рунге с отражательными неклассическими вогнутыми дифракционными решетками. Такая схема является оптимальной при использовании в качестве системы регистрации спектров анализаторов МАЭС, в которых фотоэлектрическое преобразование спектра осуществляется многокристальными сборками линеек фотодиодов [4]. Спектрометры «Гранд», «Экспресс» и «Аспект» предназначены для применения с источниками возбуждения спектров эмиссии анализируемых веществ в воздухе. Поэтому коротковолновая граница их рабочего спектрального диапазона определяется пропусканием УФ излучения воздухом и составляет 190 нм. В отличие от них корпус спектрометра «Гранд-Эксперт» вакуумирован, а источником возбуждения спектров является искровой разряд в аргоне. Поэтому его коротковолновая граница определяется необходимостью регистрации аналитических линий элементов в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) и в настоящее время достигает 140 нм. В состав спектрометров «Гранд», «Гранд-Эксперт» и «Экспресс» входит специальный стол для размещения штатива, генератора, автономной системы охлаждения, блока бесперебойного питания и другого дополнительного оборудования, на ножках столов установлены колеса для облегчения их перемещения.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 2010-8.

<sup>2</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>3</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.iae.nsk.su

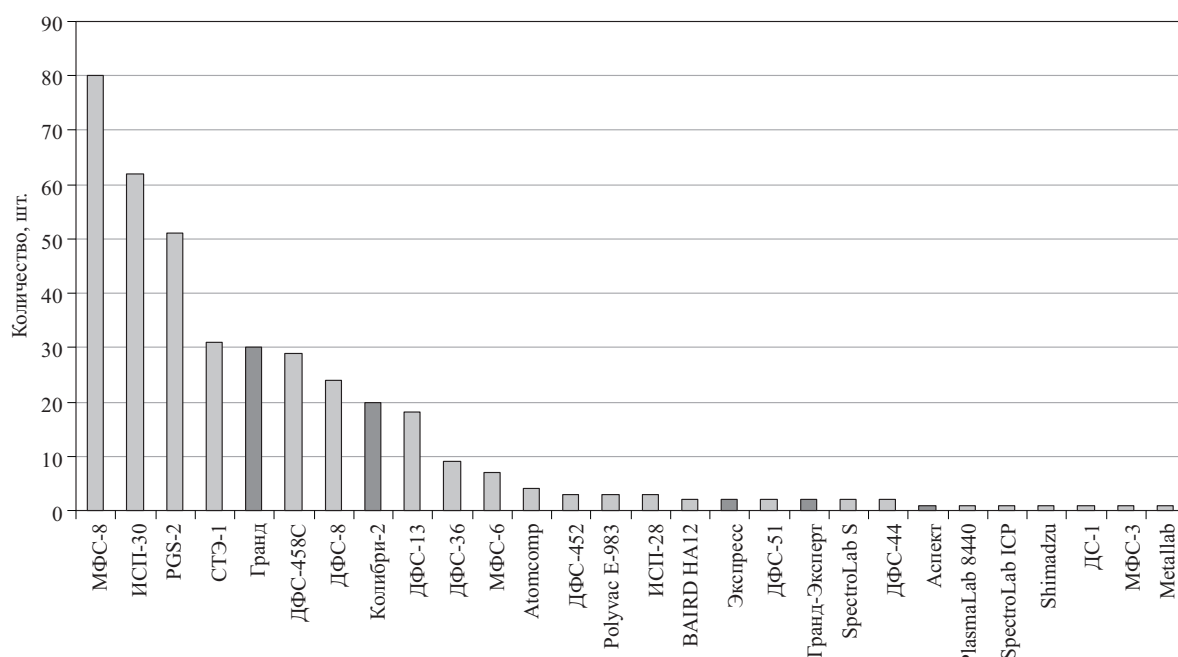


Рис. 1. Диаграмма распределения многоканальных спектрометров с МАЭС по типам спектральных приборов

**Спектрометр «Гранд»** предназначен для выполнения количественного и качественного спектрального анализа различных веществ и материалов (порошки, металлы, растворы) в заводских и исследовательских лабораториях.

Спектрометр создан на основе новой нарезной неклассической вогнутой дифракционной решетки с частотой штрихов 2400 штр./мм [5]. Схема спектрометра «Гранд» представлена на рис. 2. Спектр регистрируется двумя анализаторами МАЭС, каждый из которых содержит многокристальную сборку, блоки электронной регистрации и питания. Входная щель, вогнутая дифракционная решетка и чувствительные к излучению поверхности двух многокристаллических сборок расположены на круге Роуланда диаметром 1 м. Сборка с 12 линейками регистрирует спектральный диапазон 190 – 350 нм, а сборка с 8 линейками — 385 – 470 нм. Спектральный диапазон прибора может быть расширен до 900 нм с помощью спектрометра «Колибри-2» [6]. Блоки электронной регистрации МАЭС подключены к компьютеру через стандартный коммутатор Ethernet, что обеспечивает синхронизацию экспозиций анализаторов.

Составляющие оптической системы такие, как юстировочный узел с вогнутой дифракционной решеткой, многокристаллические сборки линеек фотодиодов и узел входной щели, устанавливаются на литой раме из специального алюминиевого сплава, которая затем помещается в алюминиевый корпус. Конструкция обеспечивает визуальный контроль освещенности входной щели и заполнения излучением заштрихованной части вогнутой дифракционной решетки. Сменные входные щели шириной 7; 15 и 30 мкм сформированы методом литографии на сапфировой подложке с

напылением алюминием. Выбрать для работы одну из них можно путем перемещения набора щелей в рамке с фиксатором. В рамке щели предусмотрен разъем для подключения волоконно-оптического кабеля, направляющего излучение на входную щель дополнительного спектрометра, например спектрометра «Колибри-2», с целью расширения спектрального диапазона в длинноволновую область.

В состав спектрометра, помимо полихроматора, входят специальный стол, оптический рельс и набор конденсоров. Высота оптической оси над рельсом соответствует стандарту отечественных спектральных приборов. Это позволяет использовать ранее разработанные штативы, например УШТ-4. Спектрометр в стандартном исполнении включает стол с быстръемными стальными панелями (рис. 3, а). Для дополнительной защиты от перепадов температуры, света и пыли прибор может комплектоваться внешним пластиковым корпусом, внутри которого создается повышенное давление и осуществляется вентиляция внутреннего рабочего пространства с помощью бесшумного вентилятора и пылеулавливателя.

Характеристики спектрометра приведены в таблице. При довольно высоком спектральном разрешении 0,012 нм общая масса спектрометра со столом составляет 80 кг. Приборы производятся в соответствии с ТУ 4434-932-11855928–2007 и поставляются с электродуговой установкой для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток», а также спектроаналитическим штативом «Глобула» или «Кристалл» с генератором «Шаровая молния» либо «Везувий-3». Спектрометр «Гранд» был использован на Усть-Каменогорском металлургическом ком-



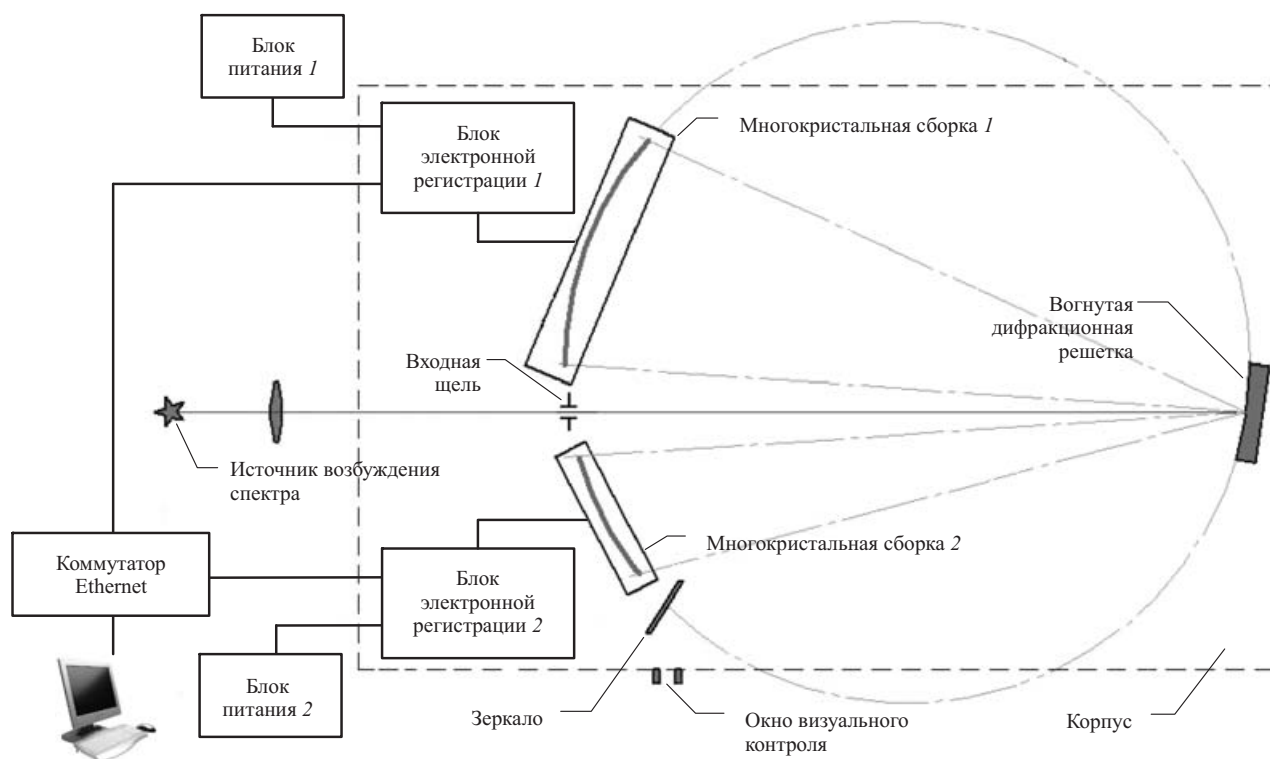


Рис. 2. Схема спектрометра «Гранд»

плексе ТОО «Казцинк» при определении примесей в продуктах свинцово-цинкового производства.

**Вакуумный спектрометр «Гранд-Эксперт»** предназначен для определения ряда элементов, имеющих в области вакуумного ультрафиолета аналитические линии. Прибор может быть использован для анализа сплавов на основе железа, меди, алюминия и других металлов, в том числе благородных.

В настоящее время довольно много анализаторов МАЭС применяются в аналитических лабораториях для регистрации спектральных линий ВУФ в таких приборах, как ДФС-51, Polivas и Spectrolab. Возбуждение спектров чаще всего осуществляется искрой в аргоне. Такие спектральные приборы используются, например, для определения S, P и C в сталях, что требует регистрации соответствующих аналитических линий ВУФ — 182,04; 177,5 и 193,09 нм. Опыт эксплуатации этих приборов показал, что находящиеся в их составе форвакуумные насосы создают в вакуумном объеме пары масла, которые, осажаясь на поверхности дифракционной решетки и других элементов оптической системы, могут привести к выходу спектрометра из строя.

Принимая во внимание, что в настоящее время стали доступны безмасляные спиральные вакуумные насосы с большим сроком службы и технология вакуумно-плотной сварки алюминиевых сплавов, был разработан спектрометр с расширенным рабочим спектральным диапазоном как в область вакуумного ультрафиолета, так и в длинноволновую. Расширение в область ВУФ достигнуто за счет размещения литой

рамы с элементами оптической системы спектрометра в вакуумно-плотном алюминиевом корпусе и использования безмасляной вакуумной системы, обеспечивающей давление остаточных газов около 1 Па. Вакуумный полихроматор охватывает область спектра 170 – 360 нм, которая регистрируется многокристалльной сборкой из 14 линеек фотодиодов. Сборка используется без кварцевого входного окна, что снижает уровень рассеянного излучения. Длинноволновая область 360 – 700 нм регистрируется в отдельном воздушном полихроматоре сборкой из 10 линеек. Схема обоих полихроматоров отличается от схемы «Гранд» (см. рис. 2) отсутствием окна визуального контроля, а также использованием для регистрации спектра только одного анализатора МАЭС (многокристалльной сборки 1, блока электронной регистрации 1, блока питания 1).

Возбуждение атомно-эмиссионных спектров металлических проб проводится с помощью генератора «Шаровая молния-250» в атмосфере высокочистого аргона в искровом штативе, установленном на входе вакуумного полихроматора. В штативе предусмотрено водяное охлаждение держателя вольфрамового электрода. Ввод излучения в воздушный полихроматор осуществляется с помощью волоконно-оптического кабеля.

Вакуумной системой и подачей аргона управляет микропроцессорный блок, который по командам компьютера и автономно управляет поддержанием вакуума, продувкой штатива во время ожидания и экспозиции, а также измерением давления в вакуумном кор-

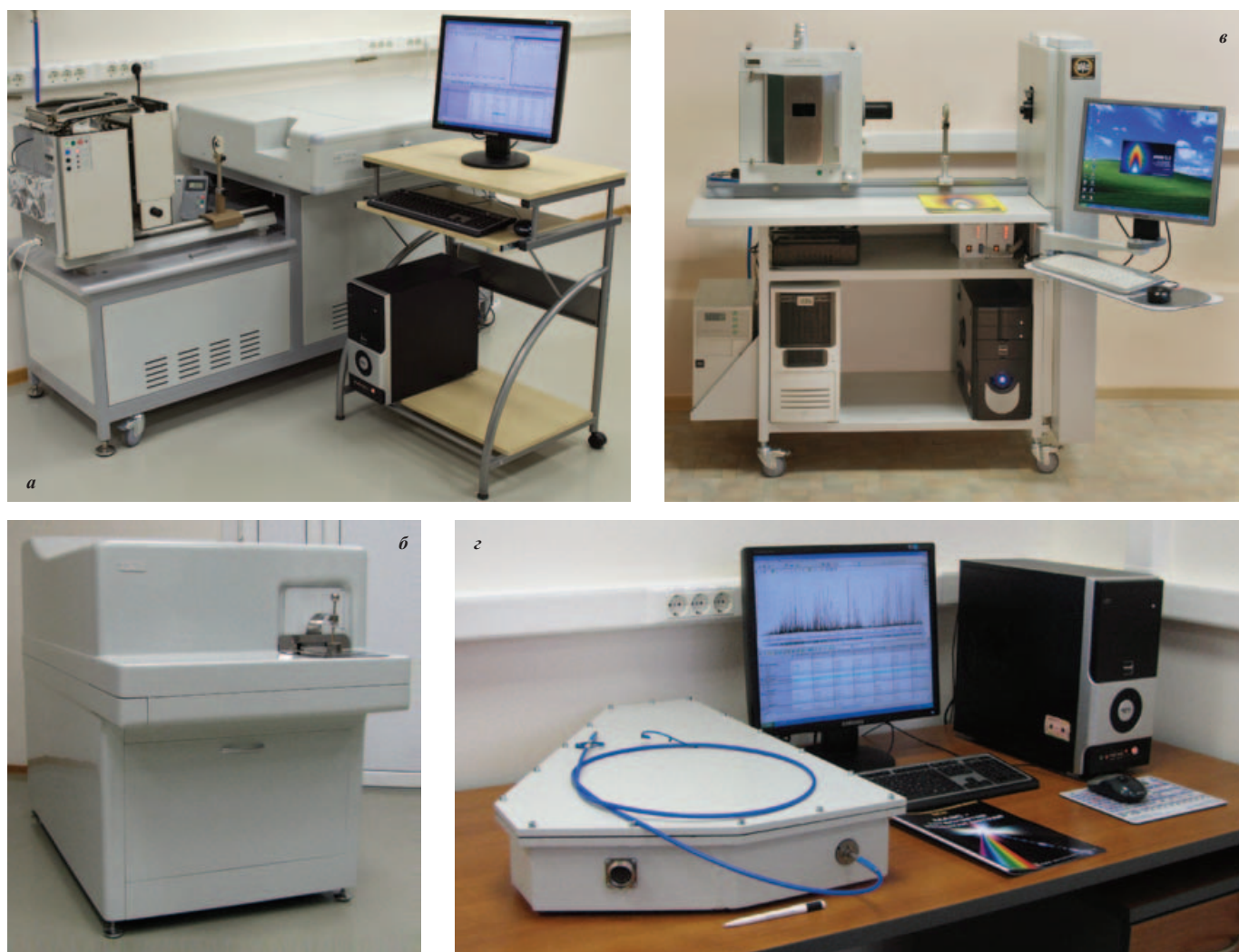


Рис. 3. Спектрометры «Гранд» с установкой для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» (а), «Гранд-Эксперт» (б), «Экспресс» со спектроаналитическим штативом «Кристалл» и генератором «Везувий-3» (в), «Аспект» (г)

#### Характеристики новых многоканальных спектрометров

Характеристика	Гранд	Гранд-Эксперт		Экспресс	Аспект
		Вакуумный полихроматор	Воздушный полихроматор		
Количество измерительных каналов	52240	36568	26120	52240	26120
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 – 350 385 – 470	170 – 360	360 – 700	190 – 367 390 – 545	190 – 445
Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, нм	0,012		0,04	0,016	0,022
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4		1,0	0,55	0,8
Вогнутая дифракционная решетка:			Нарезная		Голограммная
частота штрихов, штр./мм	2400		900	1800	2400
радиус кривизны, мм	1000		989	1000	500
рабочий порядок спектра			Первый		Первый
угол падения, град	26,5		21,45	20	35
направление угла блеска, нм	220		550	260	220
размер заштрихованной области, мм	60 × 50		66 × 40	66 × 40	50 × 40
Минимальное время экспозиции, мс	80		100	70	70
Габариты, мм	1700 × 750 × 920		1655 × 930 × 1150	1230 × 750 × 1400	700 × 490 × 120
Масса, кг	80		275	110	26

пусе и потока аргона через штатив. Для дозированной подачи аргона применяется специальный регулятор массового расхода аргона, откалиброванный в рабочих режимах искрового штатива от 0,2 до 3 л/мин. Линия подачи газа (медная трубка с минимальным количеством соединений) выполнена герметично. Компьютерное управление позволяет задать поток аргона для каждого режима работы (продувка, обжиг, экспозиция, ожидание), а также варьировать время в режиме ожидания. Показания вакуумного датчика давления и значения потока аргона фиксируются в каждом спектре в виде гистограммы, которую можно посмотреть в любое время в программе «Атом». Также фиксируются мгновенные значения тока разряда во время обжига и экспозиции.

Внешний вид спектрометра «Гранд-Эксперт» в пластиковом корпусе показан на рис. 3, б. Характеристики спектрометра приведены в таблице. Обратная линейная дисперсия вакуумного полихроматора составляет 0,4 нм/мм, воздушного — 1,1 нм/мм. Спектрометр производится в соответствии с ТУ 4434-934-11855928-2010.

Результаты применения спектрометра «Гранд-Эксперт» при определении состава металлов и сплавов изложены в работе [7].

**Спектрометр «Экспресс»** предназначен для спектрального анализа в стесненных условиях заводских и исследовательских лабораторий. Несущей конструкцией его оптической системы является корпус из листовой стали, сформированный путем лазерной резки, программно-управляемой гибки и сварки. Дополнительно жесткость конструкции корпуса усилена рамой из прямоугольных стальных труб и жестким креплением спектрометра к столу, изготовленному также из стальных прямоугольных труб. Оптический рельс выполнен из стального листа и весит 3 кг. Компьютер с монитором встроены в стол спектрометра. Такая компоновка прибора позволяет уменьшить площадь, необходимую для размещения прибора в лаборатории, и минимизировать его массу.

В спектрометре используется одна из решеток комплекта хорошо зарекомендовавших себя неклассических вогнутых дифракционных решеток спектрографов ДФС-458С. Базовой является решетка с 1800 штр./мм, которая обеспечивает одновременную регистрацию спектра в диапазонах 190 – 367 и 390 – 545 нм. В зависимости от решаемой аналитической задачи возможна поставка спектрометра с дифракционными решетками 600, 900, 1200 или 2400 штр./мм.

Схема спектрометра «Эксперт» отличается от схемы «Гранд» (см. рис. 2) отсутствием окна визуального контроля. Регистрация спектра осуществляется двумя многокристалльными сборками из 10 линеек фотодиодов, расположенных по дуге с радиусом 520 мм. В качестве входной щели используется отечественная стандартная оптическая щель с регулируемой

микрошириной. В таблице приведены характеристики спектрометра «Экспресс» с решеткой 1800 штр./мм. Масса спектрометра со штативом, генератором, автономной системой охлаждения, компьютером и блоком бесперебойного питания составляет 110 кг. Внешний вид спектрометра «Экспресс» показан на рис. 3, в. Вертикальное расположение полихроматора спектрометра существенно уменьшает площадь, необходимую для размещения прибора в лаборатории. Спектрометры «Экспресс» поставляются с такими же источниками возбуждения спектра, как и «Гранд».

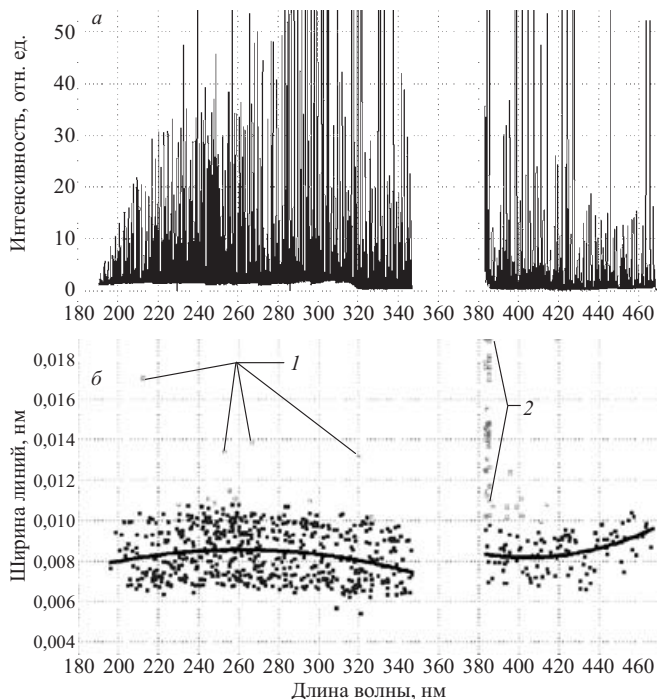
**Спектрометр «Аспект»** предназначен для спектрального анализа металлических образцов непосредственно в месте расположения объекта анализа — в литейных цехах и складах металлолома.

Легкий малогабаритный герметичный спектрометр «Аспект» создан на основе голографической вогнутой дифракционной решетки с компенсацией астигматизма с радиусом кривизны 501,2 мм и 2400 штр./мм (см. таблицу). Схема спектрометра отличается от схемы «Гранд» (см. рис. 2) отсутствием окна визуального контроля, а также применением для регистрации спектров одного МАЭС с многокристалльной сборкой из 10 линеек фотодиодов, расположенных по дуге с радиусом 260 мм. Излучение вводится в спектрометр с помощью волоконно-оптического кабеля. Рабочий спектральный диапазон спектрометра — 190 – 440 нм.

Для автоматической калибровки за входной щелью помещен электромеханический затвор, перекрывающий доступ излучения в спектрометр. Герметичный корпус спектрометра наполнен азотом. Это позволяет использовать многокристалльную сборку линеек фотодиодов без верхней крышки со стеклянным входным окном, что снижает уровень рассеянного излучения в спектре. Контроль герметизации осуществляется датчиком концентрации кислорода. Внешний вид спектрометра «Аспект» показан на рис. 3, г. Малые габариты спектрометра и волоконно-оптический ввод излучения в случае стационарного размещения спектрометра позволяют экономить рабочее пространство лаборатории. Спектрометр производится в соответствии с ТУ 4434-127-11855928-2010 и поставляется с искровым генератором и штативом в исполнении «пистолет», а также с такими же источниками возбуждения спектра, как и «Гранд».

Использование анализаторов МАЭС в качестве системы регистрации спектров в многоканальных спектрометрах (см. рис. 1) дает возможность корректного сравнения таких их характеристик, как спектральный диапазон и разрешение. Известно, что ширина спектральных линий атомно-эмиссионных спектров, возбуждаемых в электрической дуге, составляет 0,001 – 0,002 нм [8], что существенно меньше пределов разрешения спектральных приборов, применяемых в АЭСА. Поэтому ширина спектральных линий,

зарегистрированных такими приборами, определяется их разрешением. Программа «Атом» обеспечивает



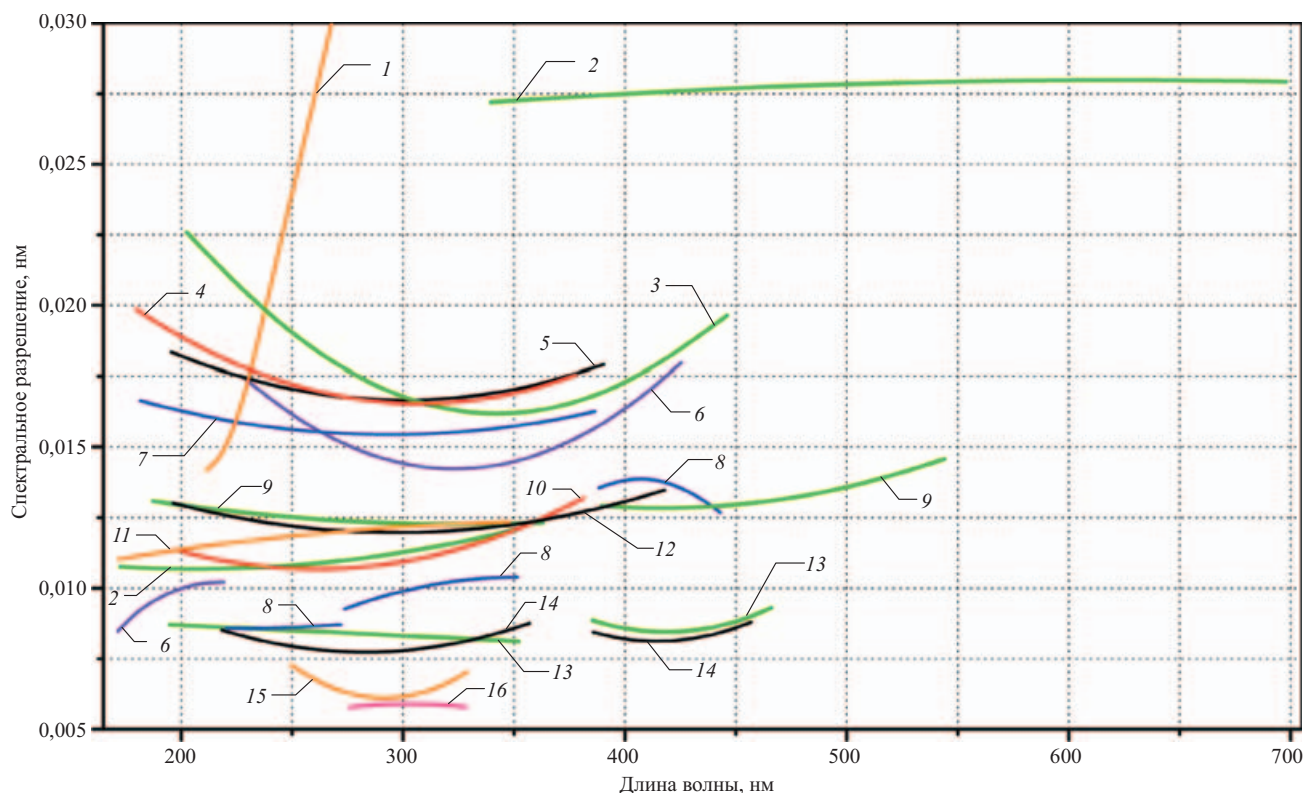
**Рис. 4.** Обзорный спектр металлического вольфрама (а) и зависимость ширины его спектральных линий на полувысоте от длины волны (б): 1, 2 — двойные (неразрешенные), молекулярные линии соответственно

оценку спектрального разрешения, характеризуемого шириной спектральной линии на полувысоте, в реальном времени.

Спектр вольфрама, полученный с помощью спектрометра «Гранд» при использовании дугового источника возбуждения спектров, приведен на рис. 4, а. На рис. 4, б представлена зависимость ширины спектральных линий на полувысоте от длины волны. Видно, что значения ширины линий лежат в пределах 0,006 – 0,011 нм. Разброс значений связан с разным положением спектральных линий относительно фотодиодов. Они аппроксимированы степенным полиномом второй степени методом наименьших квадратов. При этом использовались значения без учета двойных и молекулярных линий.

На рис. 5 для сравнения представлены зависимости спектрального разрешения от длины волны для некоторых многоканальных спектрометров во всем их рабочем спектральном диапазоне. Эти зависимости (аппроксимирующие кривые) получены таким же методом, как на рис. 4, б. Для призматических спектрографов ИСП-30 наблюдается только начало зависимости (см. рис. 5, график 1), так как из-за большой нелинейности дисперсии этого прибора предел спектрального разрешения резко увеличивается и, удваиваясь через 50 нм, уходит за пределы графика.

Ряд зависимостей имеет разрывы (графики 2, 6, 8, 9, 13, 14). Они обусловлены разными причинами. Так, регистрация рабочего спектрального диапазона в



**Рис. 5.** Зависимости спектрального разрешения многоканальных спектрометров от длины волны: 1 — ИСП-30; 2 — «Гранд-Эксперт»; 3 — «Аспект»; 4 — Atomcomp/ICAP; 5 — PGS-2; 6 — SpectroLab; 7 — Polyvac; 8 — СТЭ-1; 9 — «Экспресс»; 10 — ДФС-458С; 11 — ДФС-51; 12 — МФС-8; 13 — «Гранд»; 14 — ДФС-36; 15 — ДФС-8 (1200 штр./мм); 16 — ДФС-13 (1200 штр./мм)

спектрометрах «Гранд-Эксперт» (2) и SpectroLab (6) осуществляется двумя отдельными полихроматографами, в каждом из которых установлены вогнутая дифракционная решетка и многокристальная сборка линеек фотодиодов. Отличие значений спектрального разрешения двух участков спектра, зарегистрированных этими полихроматографами, обусловлено разным количеством штрихов на мм и соответственно разной дисперсией их дифракционных решеток. В спектрографе со скрещенной дисперсией СТЭ-1 (8) спектр регистрируется в третьем, четвертом и пятом порядках дифракции, отличающихся дисперсией, что приводит к существенному различию значений спектрального разрешения трех участков спектра соответственно. В приборах «Экспресс» (9), «Гранд» (13) и ДФС-36 (14) для регистрации спектра используются по две многокристальные сборки линеек фотодиодов, на стыках которых не регистрируется участок спектра 350 – 390 нм, редко используемый из-за наличия молекулярных циановых полос, возникающих при электрическом разряде в воздухе.

Новые многоканальные спектрометры «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Экспресс» и «Аспект» охватывают практически весь спектральный диапазон, используемый в АЭСА. Они превосходят многоканальные спектрометры, созданные на базе существующих спектральных приборов и имеющие близкие характеристики по спектральному диапазону и разрешению, светосиле, массе и габаритам. Например, близким с «Гранд» по разрешению и диапазону является ДФС-36, который существенно уступает ему по светосиле, массе и габаритам.

Таким образом, разработан и освоен в производстве предприятием «ВМК-Оптоэлектроника» ряд новых многоканальных спектрометров — «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Экспресс» и «Аспект», отличающихся высокой светосилой, хорошим спектральным разрешением, низкими массой и габаритными харак-

теристиками. Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа, созданные на их основе, являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-06 в Госреестре средств измерения РФ) и используются в аналитических лабораториях предприятий России и Казахстана.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **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.
2. **Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В.** Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 26 – 28.
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. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 35 – 39.
4. **Лабусов В. А.** Многокристальные сборки многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 13 – 17.
5. **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.
6. **Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А.** Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 86 – 89.
7. **Гаранин В. Г., Зарубин И. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Саушкин М. С.** Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 115 – 123.
8. **Зайдель А. Н.** Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965. — 322 с.

УДК 543.423

## ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

© И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова<sup>1</sup>

*Статья поступила 18 октября 2011 г.*

Рассмотрены основные научные события, связанные с созданием атомно-эмиссионного анализа и его применением в геохимии. Описаны методики дугового атомно-эмиссионного определения 49 элементов, разработанные и применяемые в лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН для выполнения геолого-геохимических и геоэкологических работ на спектральных установках, модернизированных фирмой «ВМК-Оптоэлектроника». Показано, что аналитические возможности дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в решении геолого-геохимических задач не исчерпаны и для дальнейшего улучшения качества результатов необходимо совершенствование способов обработки спектральных данных, использующих информационные модели управления.

**Ключевые слова:** дуговой атомно-эмиссионный анализ; геохимия.

Характерная особенность современного естествознания, как известно, состоит в быстром развитии наук, изучающих атом и использующих атомистический подход в исследованиях. На рубеже XIX – XX веков проводником идей и методов атомистики при изучении геологических процессов стал В. И. Вернадский. Он ввел понятие о всеобщем повсеместном рассеянии химических элементов во всех геологических объектах, что явилось основой новой науки об истории атомов Земли за период более чем 2,5 млрд лет, науки о распространенности и миграции химических элементов в геосферах и присвоил ей термин «геохимия», предложенный в 1838 г. немецким химиком К. Ф. Шёнбейном. Таким образом, геохимия, по Вернадскому, — это не «химия Земли», не конгломерат данных петрографии, литологии, минералогии и т.д., а самостоятельная наука с особой методологией, оригинальными задачами и методами исследования. Из всех наук о Земле геохимия в наибольшей мере связана с аналитической химией. Не случайно ее зарождение и становление совпали во времени с созданием атомно-эмиссионной спектроскопии (1859 г.) и открытием Периодического закона Д. И. Менделеева (1869 г.). С 1860 по 1907 г. с помощью атомно-эмиссионного анализа солей из природных вод, минералов, продуктов обогащения руд были открыты 24 новых химических элемента (табл. 1). Геохимия как самостоятельная отрасль знания сформировалась благодаря исследованиям В. И. Вернадского, Ф. У. Кларка, А. Е. Ферсмана, В. М. Гольдшмидта и других ученых. С тех пор определение элементного, фазового и изотопного состава горных пород, руд, минералов, почв,

осадков, растений — необходимое условие и основное средство решения фундаментальных и прикладных задач геохимии [1 – 3].

Современная геохимия решает фундаментальные задачи определения относительной и абсолютной распространенности элементов и изотопов в Земле и на ее поверхности; изучения распределения и перемещения элементов в различных частях Земли (коре, мантии, гидросфере и т.д.) для выяснения законов и причин неравномерного распределения элементов; анализа распределения элементов и изотопов в космосе и на планетах Солнечной системы (космохимия); изучения геологических процессов и веществ, производимых живыми или вымершими организмами (биогеохимия). Прикладная геохимия приобрела практическое применение при поисках минерального сырья, решении проблем охраны окружающей среды, особенно в борьбе с техногенным загрязнением. Анализ законов распределения химических элементов в ландшафтах представляет медицине исходные данные для выяснения причин заболеваний, связанных с дефицитом или избытком элементов в почвах, водах, атмосфере, продуктах питания [3, 4].

Геохимические объекты анализа (образцы природных и техногенных сред) находятся в газообразном, жидком, твердом состояниях и характеризуются максимально широкими вариациями макро- и микроэлементного состава. Данные о содержаниях химических элементов, их форм нахождения и изотопного состава в геохимических пробах являются первичной или исходной геохимической информацией (ИГИ). Химический анализ без погрешностей невозможен, поэтому любой результат содержит случайную и систематическую составляющие погрешности. Их характеристиками являются:

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН; e-mail: vasira@igc.irk.ru

**Таблица 1.** Научные события, связанные с созданием атомно-эмиссионного анализа и применением метода в геохимии [1 – 3], перечень открытий новых химических элементов при его использовании

Годы	Новый элемент	Объект, из которого выделен элемент	Исследователи
<b>1854 – 1859</b>	<b>Р. В. Бунзен и Г. Р. Кирхгоф изучают спектры пламени, окрашиваемые солями разных металлов, конструируют спектроскоп, делают вывод о возможности количественно определять состав сложных смесей по их спектру в пламени паяльной трубки и обосновывают возможность открытия неизвестных элементов. Эти исследования привели к созданию метода оптического атомного спектрального анализа. Начало инструментализации аналитической химии</b>		
1860	Cs	Минеральные воды источников курорта Баден-Баден в Саксонии, минерал лепидолит	Р. В. Бунзен, Г. Р. Кирхгоф
1861	Rb	Пыль сернокислотного производства	У. Крукс
1863	In	Цинковая обманка из Фрейберга	Ф. Рейх и И. Рихтер
1868	He	Спектр солнечных протуберанцев	Д. Н. Локиер
<b>1869</b>	<b>Д. И. Менделеев открывает Периодический закон</b>		
1875	Ga	Пиренейская цинковая обманка	П. Э. Лекок де Буабодран, Д. И. Менделеев предсказал в 1870 г. как «эка-алюминий»
1878	Yb	Оксид Er	Ж. Ш. Г. де Мартиньяк
1879	Sc	Минерал тортвейтит из руд Норвегии	Л. Нильсон, Д. И. Менделеев предсказал в 1870 г. как «эка-бор»
	No, Tm	Оксид Y	П. Т. Клеве и Ш. Сорэ
	Sm	Минерал самарскит, Урал	Г. Розе, П. Э. Лекок де Буабодран, Ж. Ш. Г. де Мартиньяк
1880	Gd	Минерал гадолинит	П. Э. Лекок де Буабодран, Ж. Ш. Г. де Мартиньяк
1882	Pr, Nd	Смесь оксидов (минерал «Дидим» (?), 1843 г.)	К. А. фон Вельсбах, Б. Браунер
1886	Ge	Новый минерал Ag — аргиродит	К. Винклер, Д. И. Менделеев предсказал (1871) как «эка-силиций»
	Dy, Tb	Оксид Ho	П. Э. Лекок де Буабодран, К. Г. Мосандер
<b>1889</b>	<b>Ф. У. Кларк ввел понятие и рассчитал числа, выражающие среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере и др. геохимических или космохимических системах. Позднее А. Е. Ферсман назвал эти числа «Кларки элементов»</b>		
1894	Ar	Воздух	Д. У. Стретт (лорд Релей) и У. Рамзай
1895	Ne	Минерал клевеит	У. Рамзай
1898	Ne, Kr, Xe	Жидкий воздух	У. Рамзай и М. У. Траверс
1901	Eu	Самариевая земля	У. Крукс, Э. А. Демарсе (выделил в 1896 г.)
1907	Lu	Оксид Yb	Ж. Урбен, К. А. фон Вельсбах, Ч. Джеймс
<b>1904</b>	<b>В. И. Вернадский ввел понятие о всеобщем повсеместном рассеянии химических элементов во всех геологических объектах</b>		
1923	Атомно-эмиссионный анализ внедрен на сталелитейных заводах в Англии для сортировки металлов как качественный метод		
1925	В. Герлах опубликовал статью «О корректной реализации и интерпретации количественного спектрального анализа» и впервые обосновал и сформулировал способ гомологических пар спектральных линий или способ внутреннего стандарта		
1929 – 1931	Б. Б. Ломакин и П. Шейбе практически одновременно предложили эмпирическую формулу для построения градуировочной зависимости, связывающую интенсивность спектральной линии элемента с его содержанием в исследуемой пробе		
<b>1926</b>	<b>Н. И. Сафронов и А. П. Соловов начали использовать спектральный метод при геологических поисковых работах на Sn, W, Au</b>		
<b>1929</b>	<b>Под руководством А. К. Русанова была организована первая отечественная спектрально-аналитическая лаборатория во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС)</b>		
1932	В МГУ под руководством Г. С. Ландсберга начаты работы по внедрению атомно-эмиссионного спектрального анализа на металлургических заводах, разработаны первые отечественные стилоскопы		
1935	В Ленинграде под руководством Д. С. Рождественского и В. К. Прокофьева созданы серийные спектральные приборы		
<b>1936</b>	<b>В. В. Недлер предложил способ просыпки порошков в горизонтальную дугу</b>		
1938	Г. Р. Гаррисон опубликовал наиболее полные таблицы спектральных линий		
<b>1939</b>	<b>Первый этап создания Иркутской школы по спектроскопии и анализу минерального сырья</b>		
	Я. Д. Райхбаум «Количественное определение вольфрама в минеральных фракциях и минералах методом сравнения спектральных энергий» (Заводская лаборатория, № 6). Исследование выполнено для горизонтальной дуги В. В. Недлера		
1947	Президиум АН СССР принял решение о преобразовании Лаборатории геохимических проблем им. В. И. Вернадского в Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ АН СССР, директор академик А. П. Виноградов)		
<b>1957</b>	<b>В составе Сибирского отделения Академии наук СССР для координации геолого-геохимических исследований и аналитических методов изучения геологических объектов Сибири организован Институт геохимии СО АН СССР, директор академик Л. В. Таусон (в настоящее время ИГХ СО РАН, директор академик М. И. Кузьмин)</b>		

точность (правильность и прецизионность), отражает степень близости результата (анализа, измерения, испытания) к опорному значению, т.е. близость к нулю его погрешности (случайной и систематической);

правильность, отражает степень близости среднего значения, полученного на основании серии измерений к опорному значению, т.е. близость к нулю систематической погрешности;

прецизионность, отражает степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Для геохимических исследований важнейшей характеристикой аналитического результата является также предел обнаружения — минимальное содержание компонента, которое может быть определено конкретной методикой с заданной доверительной вероятностью. Желательно, чтобы предел обнаружения был примерно в два раза меньше, чем кларк элемента в изучаемом типе пробы.

Основные требования к ИГИ можно подразделить на:

методические — определение (желательно одновременно) в каждой пробе макро- и микроэлементов в самых разнообразных по составу объектах, каждого элемента от содержаний ниже кларка до десятков процентов;

технологические — выполнение большого количества однотипных определений для конкретной геохимической задачи, перенастройка аналитического инструментария на анализ проб различного типа с наименьшими материальными и временными затратами;

метрологические — обеспечение достоверности получаемой геохимической информации за счет минимизации погрешностей результатов анализа и улучшения пределов обнаружения элементов при анализе разнообразных объектов.

Трудности обеспечения соответствия результатов определения валовых содержаний элементов этим требованиям обусловлены огромным разнообразием объектов исследования. Они также присущи и определению форм нахождения химических элементов, при выполнении которого применяют фазовый химический анализ (последовательное разделение и концентрирование форм нахождения элемента) с последующим определением элементного состава каждой фракции.

Качество результатов анализа существенно влияет на правильность оценки основных геохимических параметров: геохимического фона; природного рассеяния или дисперсии; параметров связи между содержаниями химических элементов или их форм. Метрологические характеристики аналитических данных и способы их подготовки для обработки определяют правильность выводов [5, 6]. Имеющаяся практика анализа геохимических материалов лишь по аб-

солютным значениям концентраций элементов (без учета их погрешности) приводит к появлению многочисленных недостоверных геохимических аномалий, что дискредитирует методы геохимических поисков. Снизить уровень погрешности оценки геохимических параметров возможно двумя способами: повышая точность результатов лабораторного анализа и увеличивая объем опробования в пределах выделенных аномальных площадей. При этом второй способ более трудоемкий и дорогостоящий.

Таким образом, при выполнении геолого-геохимических и геоэкологических работ основная задача аналитика сводится к разработке методов, способов и методик анализа, обеспечивающих высокую производительность и точность результатов, определяемую геохимической задачей, при одновременном измерении в широких диапазонах содержаний большого числа элементов в пробах переменного состава.

Дуговой атомно-эмиссионный анализ (ДР АЭА), ранее «спектральный анализ», стал постоянно использоваться и получил свое развитие в работах крупнейших геохимиков В. И. Вернадского, В. М. Гольдшмидта, Л. Аренса, А. П. Виноградова и др. С 30-х годов прошлого столетия, начиная с работ Н. И. Сафронова и А. П. Соловова, развитие прикладной геохимии неразрывно связано с использованием ДР АЭА при поисковых геологических работах [3]. И сегодня атомно-эмиссионный анализ не утратил своего значения при выполнении таких исследований, так как обеспечивает пределы обнаружения большинства типоморфных элементов на уровне и ниже кларковых содержаний, а также высокую геохимическую информативность данных как о валовом содержании, так и формах присутствия элемента в пробе. ДР АЭА реализуется при испарении проб из канала электрода и введении порошков в плазму по способу вдувания-продувки, оптимален при анализе твердых непроводящих веществ, обеспечивает экспрессность получения и небольшую стоимость результатов, так как позволяет одновременно определять широкий круг элементов от кларковых содержаний до рудных.

Основные этапы развития ДР АЭА связаны с работами Я. Д. Райхбаума и его соратников, учеников и последователей, проводившимися в лабораториях Иркутского государственного университета, Иргиредмета и Института геохимии им. А. П. Виноградова СО АН СССР [1, 7, 8]. В настоящее время научное и практическое направление деятельности лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН — развитие теории, совершенствование методического, метрологического и программного обеспечения при автоматизации и компьютеризации атомно-эмиссионного анализа геохимических объектов и создание стандартных образцов состава природных и техногенных сред с целью улучшения точности результатов, обеспечения достоверности



геохимической информации и повышения производительности аналитических работ.

Развитие микроэлектроники и компьютерных технологий привело к интенсивному развитию техники атомной спектроскопии. В аналитических лабораториях происходит замена традиционных спектрографов многоканальными спектрометрами, использующими для регистрации спектров вместо фотопластинок и фотопленок линейки и матрицы твердотельных детекторов изображения. Такая модернизация обеспечивает автоматизацию рутинных атомно-эмиссионных методик и приводит к улучшению качества аналитических результатов. Получение данных в электронной форме существенно облегчает подготовку аналитических материалов для создания баз данных, геологических и геохимических построений.

В ИГХ СО РАН в целях модернизации атомно-эмиссионного анализа проведено оснащение спектрометров высокостабильными электродуговыми установками для возбуждения атомов в плазме разряда и анализаторами МАЭС для фотоэлектрической записи спектров (фирма «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск) [9, 10]. В лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов (ОСА и СО) функционируют три спектральных комплекса для выполнения ДР АЭА порошковых проб. Спектральная установка с вертикальной дугой, общей для дифракционных спектрографов ДФС-8, ДФС-13 и PGS-2, модернизирована тремя многоканальными анализаторами МАЭС и генератором «Шаровая молния», что обеспечило переход на фотоэлектрическую регистрацию и стабилизацию условий получения спектров. На новую приборную базу переведены методики количественного атомно-эмиссионного определения микроэлементов в горных породах, почвах, рыхлых и донных отложениях, использующие модификаторы и внутренние стандарты: Ag, B, Ge, Cu, Mo, Pb, Sn, Zn и Tl [11]; Ni, Co, V, Cr, Sc, Ba, Sr и Ga [12 – 14]; W [15]; La, Ce, Nd, Yb и Y [16].

Для спектральной установки (спектрограф ДФС-458 с анализатором МАЭС и генератором «Везувий-2») разработаны атомно-эмиссионные методики количественного определения Au, Ag, As, Sb, Pt и Pd в золотосодержащих рудах и нерастворимом углеродистом веществе [17, 18]; микроэлементов в створках диатомовых водорослей [19], макроколичеств палладия и меди в углеродсодержащих сорбентах [20]; 12 – 16 микроэлементов в природных и обогащенных кварцитах, диоксиде кремния, различных сортах кристаллического кремния без и с использованием сорбционного концентрирования примесей на графитовый порошок [21 – 24]. По заказу ООО «Усолье-Сибирский Силикон» разработана и аттестована методика определения 22 примесей в трихлорсилане и четыреххлористом кремнии — исходных продуктах производства поликремния (КХА ФР.1.31.2010.07881), которая внедрена в практику производственной лаборатории

предприятия [25]. Высокие измерительные способности методики были подтверждены участием в международных сличительных испытаниях (тема КООМЕТ 475/RU/09). При использовании физического моделирования вещества проведены исследования по оптимизации условий получения спектров при содержании в пробах до 80 – 90 % отн. органических соединений, что позволило определить более 35 элементов в сапропелях донных осадков озера Котокель, железо-марганцевых и железо-кобальтовых конкрециях Черного моря [26].

На основе теории информации, методов многомерного статистического анализа и статистики объектов нечисловой природы разработана концептуальная информационная модель компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров как последовательное решение вычислительных и классификационных аналитических задач (рис. 1) [27]. Сформированы табличные форматы представления справочной и экспериментальной спектральной информации. Даны алгоритмические описания модели аналитического параметра спектральной линии (АП) с учетом ее спектрального окружения и хемометрического способа выбора оптимального варианта АП; регрессионных моделей, адаптированных к спектральным данным для построения градуировочных зависимостей различной размерности; рангового критерия для их сравнения и хемометрического способа выбора модели градуировки оптимального типа и структуры; эвристических моделей оценки соответствия макросостава анализируемой пробы и градуировочных образцов.

Предложенная информационная модель используется при разработке интегрированного программного продукта для выполнения компьютерной обработки спектров «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) [28]. Схема взаимодействия элементов ИПП АРДЭС и этапы разработки методик и выполнении анализа проб представлены на рис. 2. Принципиальной особенностью ИПП АРДЭС является использование моделей многомерных градуировочных зависимостей с изменяемой структурой данных таких, как множественная линейная регрессия — матричный МНК; регрессии на главных компонентах, проекций на латентные структуры. Применение многомерных градуировок при удовлетворительном качестве обучения гарантирует снижение погрешности результата в первую очередь для вклада систематической составляющей за счет учета спектральных и неспектральных помех, а также улучшение пределов обнаружения элементов [29, 30]. Анализ главных компонент используется для выявления скрытых (латентных) факторов в структуре исследуемых данных и нахождения числа главных компонент.

В моделях многомерных градуировок структура аналитических данных описана непересекающимися подмножествами признаков. Для выбора оптималь-

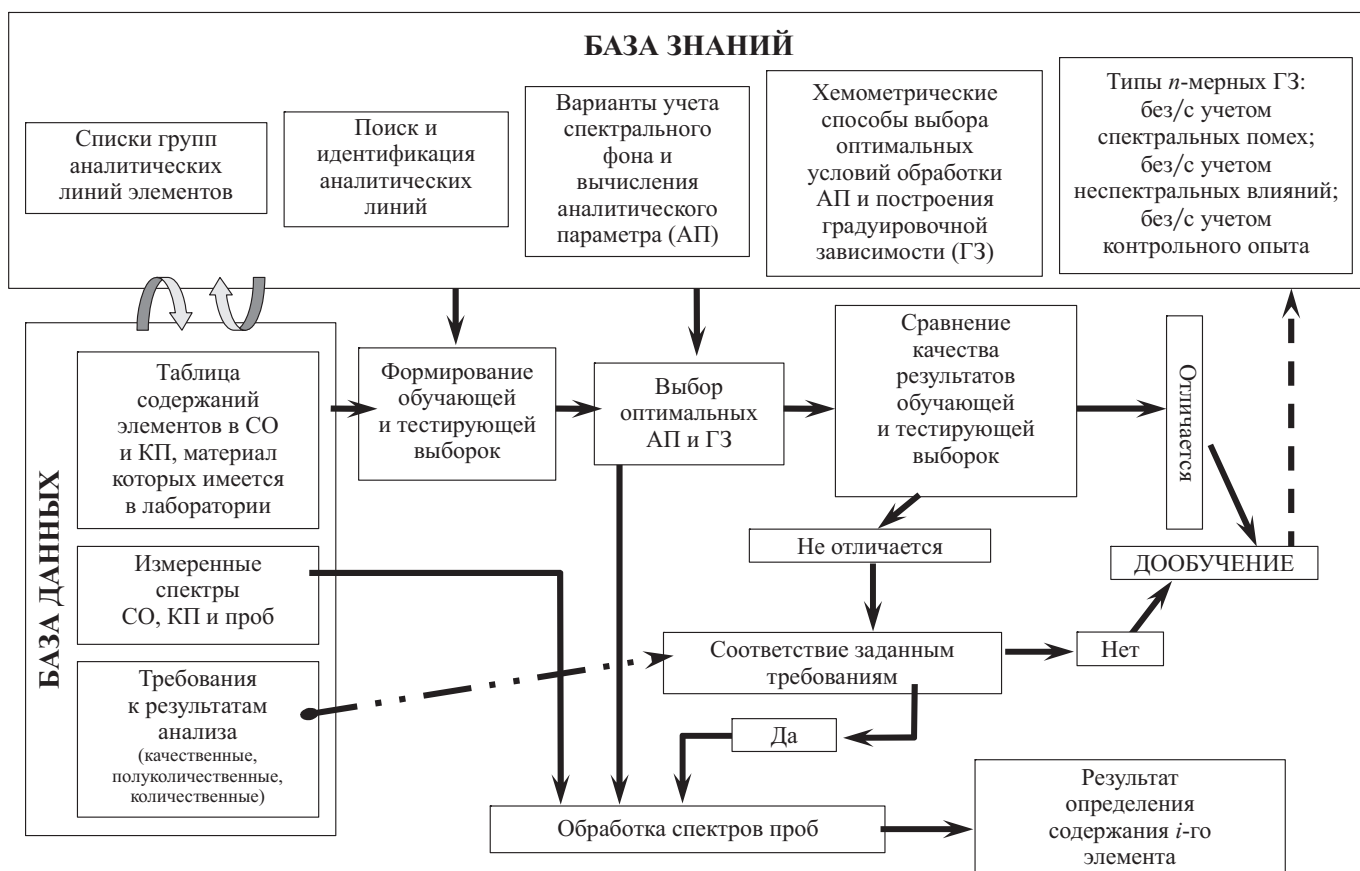


Рис. 1. Концептуальная модель и схема функционирования системы компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров [27]

ных параметров моделей обработки спектральной информации используется метод обратного распространения ошибки. Поиск оптимизационных критериев, соответствующих логически обоснованному решению конкретной задачи аналитического процесса, осуществляется при минимизации случайных и систематических погрешностей на этапах обучения (индекс  $train$ ) и тестирования ( $test$ )

$$\begin{cases} \sum \text{погрешностей}_{train} = E_{train} \rightarrow \min, \\ \sum \text{погрешностей}_{test} = E_{test} \rightarrow \min, \\ E_{train} + E_{test} \rightarrow \min \leq \text{допуск}. \end{cases}$$

Для сравнения вариантов и выбора оптимальной модели или алгоритма используются модификации кластеризованной ранжировки, позволяющие свести многокритериальную задачу к однокритериальной [29–31]. Для описания качества градуировочных моделей из числа рассматриваемых вариантов  $n$ -мерных градуировок использована оценка «размах относительной систематической погрешности на интервале определяемых содержаний». В рекомендациях по моделированию структуры таблиц экспериментальных данных показано, что в структуру обучающей выборки из спектров набора градуировочных образцов необходимо включать как частные признаки, отражающие спектральные и несектральные эффекты:

интенсивности нескольких линий аналита, откорректированные на присутствие молекулярных полос; линии интерферирующих микроэлементов; линии макроэлементов, отвечающие за матричные эффекты [29, 30].

С целью учета спектральных и несектральных эффектов изучены условия применения  $n$ -мерных градуировок при прямом атомно-эмиссионном определении бора и фосфора в природных кварцитах, обогащенном кварце, поликристаллическом и металлургическом кремнии по единым градуировочным зависимостям. Для учета матричных влияний и спектральных помех использованы многомерные градуировки проекций на латентные структуры с различной размерностью. Это привело к снижению пределов обнаружения бора и фосфора до  $2 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-5}$  % масс. соответственно, несмотря на отсутствие этапов химической пробоподготовки и концентрирования примесей. Правильность получаемых результатов подтверждена методами ИСП-МС и ИНАА [32].

Спектральный комплекс для дугового атомно-эмиссионного анализа твердых порошковых образцов по способу вдувания-просыпки включает спектрометр ДФС-458 с МАЭС и программой «Атом», установку «Поток» со встроенным электродуговым генератором «Шаровая молния». Проведена оценка аналити-

ческих возможностей нового оборудования и выполнены конструкционные доработки для повышения его надежности. Выбраны оптимальные условия получения и регистрации атомно-эмиссионных спектров природных и техногенных проб. Разработана и аттестована методика количественного химического анализа (КХА) геологических проб методом АЭА по способу вдувания-просьпки ФР.1.31.2008.05150 [33], в которой обработка спектров выполняется в ИПП АРДЭС. Улучшение пределов обнаружения в 2–10 раз получено для 11 элементов из 17 аттестованных, результаты соответствуют III–IV категориям Классификации методов лабораторного анализа по точности результатов (ОСТ МПР 41-08-212-04). Для оценки качества обучения и тестирования при разработке методики проведено определение сурьмы в стандартных образцах разнообразного состава (горные породы, руды, осадки, зола энергетических углей) (рис. 3, а, б). Сравнение способов обработки одних и тех же спектров при использовании линейной градуировки в программе «Атом» и многомерной градуировки в ИПП АРДЭС демонстрирует улучшение правильности результатов в последнем варианте (см. рис. 3, в). Отмечена хорошая стабильность результатов (рис. 4), полученных по разработанной методике, при анализе стандартных образцов состава: современные рыхлые отложения (СГХМ-3 — определение лития), гранита (СГ-3 — бора), кварцевого диорита (СКД-1 — фосфора) и золотосодержащей руды (СЗР-4 — сурьмы). Методика использована для получения новых данных по геохимии пород и руд золоторудных месторождений «Погромное» (Восточное Забайкалье), «Озерное» (Бурятия) и др.

Для повышения надежности аналитических исследований при поисково-оценочных геолого-разведочных работах были усовершенствованы и внедрены в лаборатории ФГУП «Читагеологоразведка» методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота, платины и палладия в горных породах и рудах по способу вдувания-просьпки. Использование МАЭС при регистрации спектров и кремнийорганического сорбента ПСТМ-3 для концентрирования металлов из кислотных растворов позволило улучшить точность результатов по сравнению с методиками, использующими для сорбции активированный уголь БАУ. Пределы количественного определения составили для Au, Pd 0,001 г/т и Pt — 0,01 г/т [34].

На средства гранта РФФИ по техническому заданию ИГХ СО РАН фирма «ВМК-Оптоэлектроника» разработала и изготовила высокоскоростной анализатор МАЭС с четырьмя линейками фотодиодов с временным разрешением 1–4 мс для спектрографа СТЭ-1 и установки «Поток». Программное обеспечение «Атом» было доработано для выполнения сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа. Для базовой экспозиции 4 мс выполнена оценка аналитических возможностей нового спектрального оборудо-

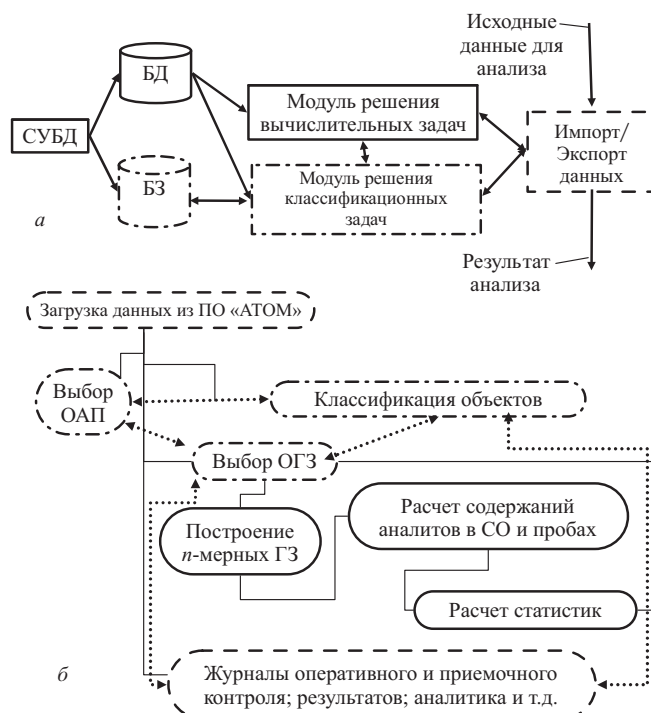
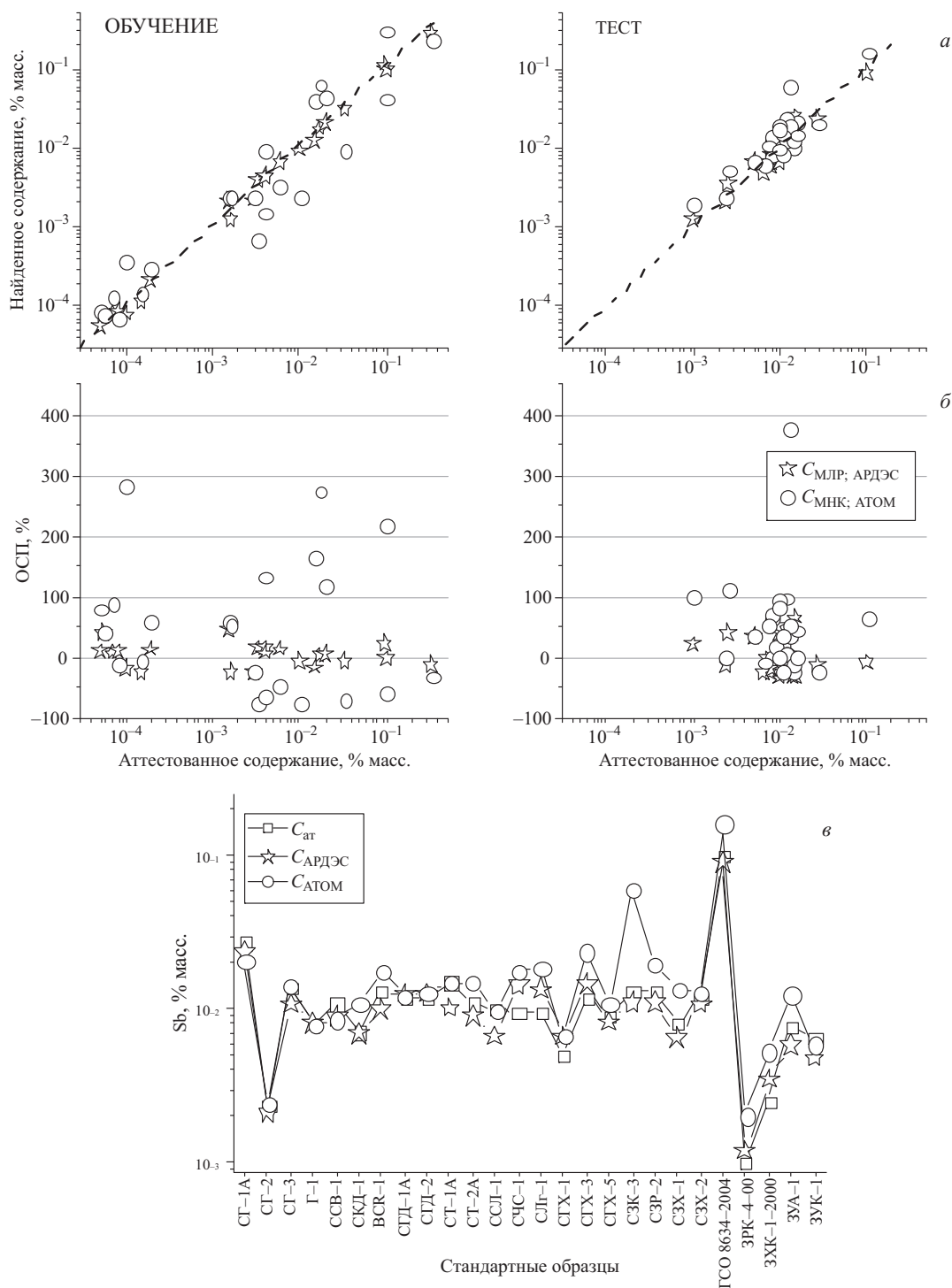


Рис. 2. ИПП АРДЭС: а — схема взаимодействия элементов программы; б — этапы разработки методики и ее выполнения при анализе проб (СУБД — система управления базами данных; БД — база данных; БЗ — база знаний)

вания и предложены методики определения валовых содержаний и описания распределений частиц Au и Ag, Pt и Pd по крупности. Рассчитанные метрологические характеристики оценок размеров частиц и валовых содержаний показали, что результаты сцинтилляционного анализа являются полуколичественными при удовлетворительной сопоставимости с данными пробирного анализа, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии. Сформулированы направления дальнейшего развития компьютерных способов обработки последовательностей сцинтилляционных спектров на основе теоретического развития и экспериментального уточнения модели сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа [35–37].

Результаты исследований, выполненных после модернизации спектрального оборудования для дугового АЭА с использованием приборов фирмы «ВМК-Оптоэлектроника», приведены в табл. 2. Для большинства из 53 определяемых элементов достигнутые пределы определения в геохимических образцах разнообразного состава сопоставимы с их кларками. Контроль результатов по стандартным образцам и межлабораторный контроль с привлечением методов РФА, ААА, ИСП-МС продемонстрировали улучшение метрологических характеристик результатов анализа и повышение производительности аналитических работ. Также гарантию надежности результатов ДР АЭА, выполняемых в лаборатории ОСА и СО ИГХ СО РАН, подтверждает участие в 10 раундах Международной программы профессионального тестирования геоаналитиче-



**Рис. 3.** Результаты определения сурьмы в стандартных образцах разнообразного состава, полученные классическим МНК (программа «Атом») и многомерной градуировкой по методике ФР.1.31.2008.0515 (ИПП АРДЭС): *а* — корреляционные зависимости; *б* — величины относительной систематической погрешности (ОСП); *в* — аттестованные и найденные содержания сурьмы в природных и техногенных стандартных образцах разнообразного состава

ских лабораторий GeoPT, которую с 1995 года проводит Международная ассоциация геоаналитиков (IAG). Число участников Программы GeoPT составляет более 80 лабораторий стран Европы, Азии, Америки, Африки и Австралии. Сравнение количественных и приближенно-количественных (ПК АЭА) результатов, полученных с использованием различных аналитических методик со средними значениями содержаний

аналитов, которые установлены по данным межметодного контроля, свидетельствует о хорошем качестве рутинного анализа, грамотных методических подходах при разработке методик и широких возможностях современного ДР АЭА [38].

Предвидя компьютеризацию атомно-эмиссионного анализа, Я. Д. Райхбаум писал: «Повышение правильности анализа — учет и исключение влияния пе-

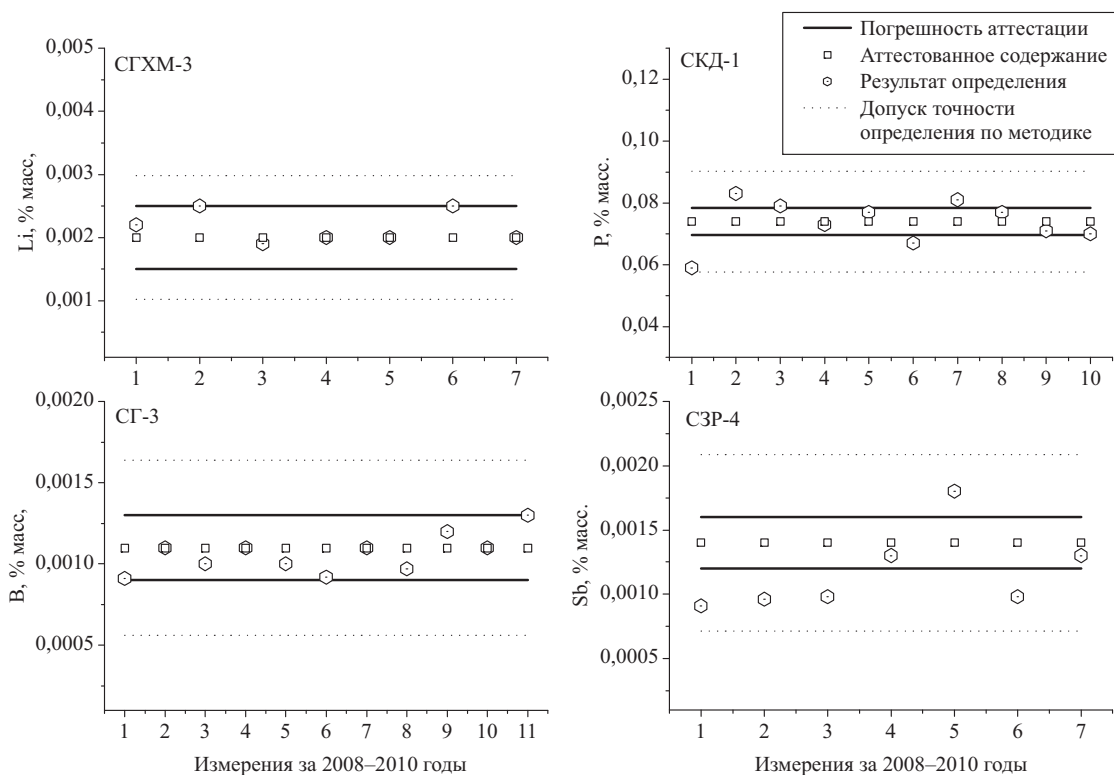


Рис. 4. Результаты определения аналитов в СО разнообразного состава по методике ФР.1.31.2008.0515 (ИПП АРДЭС) в течение 2008 – 2010 гг.

рекрестных помех и форм нахождения определяемого элемента в пробе — должно основываться на теории метода. Недостаточность теоретических представлений определила разработку и применение в спектральном анализе эмпирических и полуэмпирических приемов снижения величины систематических ошибок. К таким приемам относятся: а) рациональный выбор стандартных образцов для градуировки аналитического устройства; б) специальная подготовка проб для усреднения их состава и свойств; в) использование внутреннего стандарта; г) способ добавок; д) совершенствование самого аналитического устройства, применение специальных источников возбуждения спектров. Каждый из этих приемов имеет свои преимущества и ограничения. В настоящее время возможности этих приемов в значительной степени исчерпаны и требуется разработка новых способов улучшения правильности спектрального анализа. Поиск таких способов связан прежде всего ... с привлечением методов кибернетики и теории информации» [8]. Сформированные иркутскими спектроскопистами под руководством Я. Д. Райхбаума направления теоретических, экспериментальных и методических исследований в области ДР АЭА, включающие моделирование аналитических процессов, изучение формы и свойств аналитического сигнала, применение теории информации в атомно-эмиссионном анализе, развиваются при дальнейшей автоматизации и компьютеризации метода.

Применение МАЭС в геологии гораздо скромнее, чем в металлургии и атомной промышленности, несмотря на то что Россия по-прежнему остается добывающей страной. Традиционно в российской школе атомной спектроскопии большое внимание уделялось дуговым источникам возбуждения спектра (ИВС). В СССР были созданы первые устройства для способа дувания-просыпки. Дуговые ИВС являются наиболее экономичными и экологичными по сравнению с большинством других источников низкотемпературной плазмы, остаются вне конкуренции с индуктивно-связанной плазмой. Однако сегодня лаборатории стоят перед выбором: применять дуговой или ИСП атомно-эмиссионный анализ. К сожалению, использование дугового разряда в современных спектрометрах крайне затруднено из-за отсутствия компьютерной обработки данных, обеспечивающей требуемые погрешности результатов анализа.

Совершенствование ДР АЭА связано с новыми способами обработки спектральной информации [39]. Трансформация накопленных за полтора века опыта и знаний в атомной спектроскопии, математике и кибернетике в информационные модели управления, включающие элементы искусственного интеллекта и адекватно описывающие процессы в дуговом разряде, и последующая реализация таких моделей в коммерческих программных продуктах способны сегодня изменить положение в дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в целом. Таким образом, аналитические возможности дуговой атомно-эмиссионной спектро-

**Таблица 2.** Кларки элементов и диапазоны их определения ( $C_{\min}$ ;  $C_{\max}$ )\* в геохимических образцах с использованием различных методов ДР АЭА

Элемент	Кларк в литосфере, г/т	Способ испарения из канала электрода				Способ вдувания-просьпки	
		ПК АЭА фотопластинка, визуальная интерпретация	МАЭС (Везувий или Шаровая молния)		МАЭС (установка «Поток»)		
			29 элементов [17, 21, 26]	25 элементов [11 – 16]	26 элементов [26, 33] и F	Сцинтилляция [35 – 37]	
Si	305400	1	0,1 – 400000	—	—	—	
Al	78300	10	(5)**100 – 200000	—	—	—	
Mg	13900	1	0,1 – 250000	—	—	—	
Ca	28700	10	6 – 350000	—	—	—	
Fe	35400	1	0,3 – 500000	—	—	—	
Na	24500	10	1 – 150000	—	—	—	
K	28200	500	—	—	—	—	
Ba	590	10	5 – 340000	(2) 80 – 7000	—	—	
Sr	290	30	20 – 200000	(0,6) 180 – 5000	—	—	
Li	30	10	—	—	10 – 300	—	
P	810	20	50 – 150000	—	50 – 5000	—	
B	9	10	2 – 5000	2 – 150	2 – 500	—	
Mn	690	1	(0,1) 10 – 500000	—	50 – 3000	—	
Ti	4700	10	(1) 10 – 150000	—	—	—	
Ni	44	1	1 – 10000	5 – 2500	5 – 200	—	
Co	12	1	0,7 – 3000	1 – 1950	0,5 – 200	—	
V	95	10	2 – 10000	2 – 500	3 – 300	—	
Cr	70	10	5 – 13000	4 – 500	7 – 340	—	
W	1,3	10	—	0,2 – 1000	0,7 – 2000	—	
Mo	1	1	1 – 6000	0,3 – 50	0,5 – 50	—	
Sn	3	1	1 – 30000	0,5 – 350	2 – 50	—	
Be	2	0,1	1 – 1000	0,8 – 25	—	—	
Sc	14	1	1 – 300	0,6 – 1950	—	—	
Ga	17	1	1 – 1000	4 – 150	1 – 50	—	
Pb	15	1	1 – 50000	0,8 – 700	5 – 500	—	
Cu	30	1	1 – 50000	5 – 500	5 – 5000	—	
Zn	60	20	20 – 30000	10 – 1000	20 – 1 %	—	
Ag	0,06	0,02	0,03 – 15	0,03 – 50	0,02 – 10	0,05 – 15	
Au	0,004	1	1 – 500	—	1 – 30	0,004 – 10	
Pt	0,005	10	—	—	—	0,03 – 10	
Pd	0,01	5	—	—	—	0,002 – 13	
Te	0,002	20	—	—	—	—	
Sb	0,5	10	50 – 10000	—	0,5 – 200	—	
As	1,7	50	70 – 80000	—	0,5 – 5000	—	
Tl	1,3	3	3 – 300	0,12 – 20	0,3 – 100	—	
Ge	1,3	1	1 – 300	0,8 – 10	0,2 – 50	—	
In	0,07	1	—	—	3 – 100	—	
Bi	0,2	1	1 – 3000	—	0,3 – 100	—	
Cd	0,13	10	3 – 2000	—	0,3 – 100	—	
Zr	160	1	(0,8) 30 – 1000	—	—	—	
Hf	3	3	—	—	—	—	
Nb	20	5	10 – 100000	—	—	—	
Ta	3,4	70	—	—	—	—	
La	44	10	7 – 1000	1,8	—	—	
Ce	75	50	—	5,8	—	—	
Gd	6	10	—	—	—	—	
Nd	30	50	—	1,6	—	—	
Yb	3,4	1	—	0,5	—	—	
Y	34	1	5 – 1000	0,6	—	—	
U	3,5	50	—	—	—	—	
Th	11	20	—	—	—	—	
Hg	0,08	—	—	—	10 – 100	—	
F	720	—	—	—	50 – 5000	—	

\* Диапазон содержаний указан без использования процедуры разбавления.

\*\* В скобках указаны границы определения по методике [21] или [14].

метрии в решении геолого-геохимических задач не исчерпаны и по сей день.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эмиссионный спектральный анализ / Под ред. Я. Д. Райхбаума. — Новосибирск: Наука, 1976. — 280 с.
2. Популярная библиотека химических элементов. В 2 кн., 2-е изд. / Под ред. И. В. Петрянова-Соколова. — М.: Наука, 1977. — 480 с.; 520 с.
3. Геохимические методы поисков рудных месторождений. Ч. 1. / Под ред. В. В. Поликарпочкина. — Новосибирск: Наука, 1981. С. 3 – 37.
4. Прогнозно-поисковая геохимия — современное состояние и перспективы развития (к 100-летию со дня рождения профессора А. П. Соловова / Под ред. А. А. Кременецкого, А. А. Матвеева. — М.: ИМГРЭ, 2008. — 510 с.
5. Юфа Б. Я. Метрологическое обеспечение качества работ при региональных геохимических исследованиях. — Л.: ВСЕГЕИ, 1979. — 54 с.
6. Боярко Г. Ю. Количественная оценка погрешности подсчета прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых / Разведка и охрана недр. 2010. № 11. С. 11 – 15.
7. Лончих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Хохлов В. В. Спектральный анализ при поиске рудных месторождений. — Л.: Недра, 1969. — 296 с.
8. Райхбаум Я. Д. Физические основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1980. — 158 с.
9. 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.
10. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Васильев И. Л. Применение МАЭС для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 150 – 156.
11. Методика КХА СТП ИГХ-004-08. Методика выполнения измерений массовой доли бора, меди, цинка, германия, молибдена, серебра, олова, галлия, свинца в горных породах, донных отложениях и почвах методом атомно-эмиссионного анализа / Чумакова Н. Л., Кузнецова А. И., Зарубина О. В. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 2008.
12. Методика КХА СТП ИГХ-006-08. Методика выполнения измерений массовой доли скандия, ванадия, хрома, кобальта, никеля, галлия, стронция, бария, бериллия методом атомно-эмиссионного анализа / Кузнецова А. И., Чумакова Н. Л., Зарубина О. В., Русакова В. А. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 2008.
13. Русакова В. А., Кузнецова А. И. Применение многоканального анализатора МАЭС при определении Cr, Ni, Co, Sc, Ga, Ba, Sr в горных породах и почвах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 1. С. 16 – 21.
14. Кузнецова А. И., Русакова В. А. Контроль правильности определения кларковых содержаний Ba и Sr атомно-эмиссионным методом с регистрацией спектров на многоканальном анализаторе МАЭС / Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 4. С. 178 – 183.
15. Чумакова Н. Л. Автоматизация методики количественного атомно-эмиссионного определения вольфрама в геологических объектах / Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 4. С. 1 – 4.
16. Чумакова Н. Л., Смирнова Е. В. Определение лантана, церия, неодима, иттербия и иттрия в геологических пробах с использованием многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 3. С. 3 – 8.
17. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Прямое атомно-эмиссионное определение серебра и золота в геологических образцах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 10. С. 10 – 16.
18. 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. В печати.
19. Vasilyeva I. E., Shabanova E. V., Pakhomova N. N., Erova E. N. Atomic emission determination of microelemental composition of diatoms / Chinese Journal of Geochemistry. 2006. Vol. 25. Suppl. P. 201 – 202.
20. Трофимов Б. А., Малькина А. Г., Сапожников А. Н., Васильева И. Е., Шмидт А. Ф., Курохтина А. А., Ваккульская Т. И., Хуцишвили С. С. Полимеризация ацетилена в водных растворах PdCl<sub>2</sub> – CuCl: новые каталитически активные палладий-медь-содержащие углеродные материалы / Доклады РАН. 2010. Т. 341. № 3. С. 356 – 360.
21. СТП ИГХ-015-01. Методика КХА. Мультикремний, кремний кристаллический, диоксид кремния, кварц и трихлорсилан. Методика выполнения измерений массовых долей примесей атомно-эмиссионным методом / Васильева И. Е. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 2001.
22. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Сокольников Ю. В. и др. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства / Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 1. С. 24 – 34.
23. Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Непомнящих А. И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. 2005. Т. 71. № 1. С. 11 – 18.
24. Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Васильев И. Л., Непомнящих А. И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов / Заводская лаборатория. 2005. Т. 71. № 2. С. 9 – 15.
25. Методика КХА ФР.1.31.2010.07881. СТП ИГХ-021-2010. Трихлорсилан и кремний четыреххлористый. Методика определения массовых долей примесей сорбционно-атомно-эмиссионным методом / Васильева И. Е., Пройдакова О. А., Шабанова Е. В. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 2010.
26. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Анализ природных и синтетических образцов с высоким содержанием органического вещества методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии / Тезисы VIII Всероссийской конференции по охране окружающей среды «Экоаналитика-2011». — Архангельск, 2011. С. 27.
27. Васильева И. Е. Система компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров в анализе твердых природных и техногенных образцов: автореф. дис. ... докт. техн. наук. — М.: Гиредмет, 2006. — 46 с.
28. Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (Свидетельство № 2006610490 от 1 февраля 2006 г.).
29. Shabanova E. V., Vasilyeva I. E. Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry / Progress in Chemometric research. // Ed. A. Pomerantsev. — NY.: NOVA Science Publishers, 2005. P. 137 – 149.
30. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Моделирование структуры данных при использовании многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектроскопии / Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 1. С. 23 – 32.
31. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Васильев И. Л. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества / Заводская лаборатория. 2001. Т. 67. № 5. С. 60 – 66.
32. Шабанова Е. В., Васильева И. Е. Использование многомерных градуировок для атомно-эмиссионного определения бора и фосфора в продуктах производства кремния / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 3. С. 353 – 362.

33. Методика КХА ФР.1.31.2008.05150. СТП ИГХ-020-2007. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просьпки / Шабанова Е. В., Васильева И. Е. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 2007.
34. Васильева И. Е., Пожидаев Ю. Н., Власова Н. Н., Воронков М. Г., Филипченко Ю. А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 1. С. 16 – 24.
35. 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.
36. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Кунаев А. Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201 – 213.
37. 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(2). С. 24 – 33.
38. Кузнецова А. И., Зарубина О. В., Кажарская М. Г., Матвеева Л. Н. Определение Ag, В, Sn атомно-эмиссионным методом в образцах международной программы тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) / Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 2. С. 96 – 105.
39. Васильева И. Е. Дуговой АЭА твердых образцов как задача искусственного интеллекта / Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 5. С. 512 – 526.

УДК 543.423

## ДУГОВОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ ПРОБ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАЭС С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

© Е. В. Шабанова, А. Е. Бусько, И. Е. Васильева<sup>1</sup>

*Статья поступила 7 октября 2011 г.*

Рассмотрены возможности применения дугового сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высокоскоростным анализатором МАЭС для определения валовых содержаний Au, Ag, Pt и Pd и распределения их частиц по крупности в образцах горных пород, руд и технологических пробах. На основе изучения статистических свойств аналитических сигналов выбраны оптимизированные условия получения спектров и способы их обработки. Пределы определения для Au, Ag, Pt и Pd составили 0,004; 0,05; 0,03 и 0,0013 г/т соответственно. Представлены новые данные о гранулометрическом составе частиц Au, Ag, Pt и Pd с размерами более 2 мкм в материале 14 стандартных образцов горных пород и руд разнообразного состава.

**Ключевые слова:** дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ; МАЭС с высоким временным разрешением; геологические образцы; золото; серебро; платина; палладий.

Развитие методов анализа минерального сырья связано с повышением информативности и достоверности данных при определении как валовых содержаний от кларковых до рудных, так и макросостава отдельных фаз или форм нахождения элементов в пробе. Сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ (САЭА) порошковых проб по способу вдувания-просьпки способен предоставить из одного спектра пробы информацию о валовом содержании и минеральных фазах с размером частиц более 2 мкм, в состав которых входят благородные металлы (БМ) без их предварительного выделения и какой-либо химической обработки, кроме измельчения. Также использование

САЭА делает возможным оценку элементного состава индивидуальных частиц.

Теоретические основы и аппаратура сцинтилляционного метода были разработаны иркутскими спектроскопистами под руководством Я. Д. Райхбаума [1 – 3]. Дисперсная проба состоит из порошка, частицы которого при средней крупности не более 75 мкм представлены минералами и самородными элементами. При непрерывном введении пробы в дуговой электрический разряд по способу вдувания-просьпки каждая частица при пролете через плазму нагревается и испаряется. Атомы элементов, из которых она состоит, возбуждаются в плазме и высвечиваются. Наблюдаемая вспышка (аналитический сигнал) регистрируется как импульс интенсивности на длине волны спектральной линии элемента, из которого состоит

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН, г. Иркутск, Россия; e-mail: shev@igc.irk.ru



частица, в течение некоторого интервала времени. Интенсивность и продолжительность импульса пропорциональны количеству атомов, высвечиваемых при возбуждении, скорости испарения частицы, т.е. зависят от ее размера и макросостава (температуры плавления вещества, из которого состоит частица), времени нахождения частицы в плазме (скорости вдувания). В способе вдувания-просьпки сложно контролировать и управлять парообразованием частиц пробы в плазме. Дисперсность и химический состав частиц оказывают существенное влияние на скорость и полноту испарения определяемого элемента. Именно по этой причине результаты анализа при хорошей воспроизводимости могут иметь большие систематические погрешности. Правильность (снижение систематической погрешности) результатов анализа может быть повышена путем улучшения использования тех сведений, которые содержатся в аналитическом сигнале. Простейшим способом является деление сигнала на части (или во времени, или в пространстве) с последующим измерением каждой части сигнала [4]. В сцинтилляционном анализе при делении на кратковременные ( $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  с) импульсы интегрального аналитического сигнала (продолжительность 10 – 100 с) на определенной длине волны интенсивность спектрального фона мала, и отношение сигнала к шуму увеличивается, поэтому теоретически предел обнаружения химического элемента может снижаться в 100 – 1000 раз [1].

Статистическая модель сцинтилляционного метода описывает процесс пуассоновским распределением из предположения, что каждая частица имеет сферическую форму и в плазме разряда дает одну вспышку, импульсы не зависят друг от друга, и вероятность одновременно появления нескольких вспышек пренебрежимо мала [1]. В САЭА импульсы вспышек, получаемые при регистрации, соответствуют количеству отдельных частиц, проходящих через плазму, т.е. имеет место равенство  $N_{\text{частиц}} \approx N_{\text{вспышек}}$ . Таким образом, аналитический сигнал при сцинтилляционном способе регистрации является суммой всех импульсов, зарегистрированных на конкретной (заданной) длине

волны, т.е.  $\sum_{i=1}^{N_{\text{вспышек}}} I_i$ , где  $I_i$  — излучение от каждой  $i$ -й

частицы. На практике параллельно с аналитическим сигналом происходит регистрация шумов — ложных вспышек, причинами появления которых являются как приборные помехи, так и вариации состава проб. Для выделения полезных сигналов в качестве фильтра вводится нулевой порог [1, 2]. После регистрации суммарного аналитического сигнала и исключения шумов полученные величины интенсивностей используются для построения градуировочных зависимостей и решения обратной задачи — определения валовых содержаний аналитов.

Ранее для регистрации сцинтилляций (вспышек) на спектральные приборы устанавливали фотоэлектрические приставки с различным числом фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) с временем базовой экспозиции 5 мс и более. С помощью интеграторов, дискриминаторов, пересчетных устройств, микроЭВМ производились счет импульсов и измерение их интенсивностей. Один ФЭУ предназначался для измерения интенсивности фона, другие — вспышек на длинах волн аналитических линий. Использование ФЭУ позволило определять золото по способу вдувания-просьпки порошков в плазму дугового разряда с содержания 0,03 г/т при  $s_r \geq 30\%$  [1], серебра, платины и палладия — 0,01; 0,1 и 0,004 г/т соответственно [2]. Применение более высокотемпературной плазмы дугового двухструйного плазмотрона тоже не позволило достичь пределов определения, соответствующих кларковым содержаниям БМ, был сделан вывод, что «дальнейшее снижение пределов обнаружения и повышение точности измерений связано с выбором оптимальных условий анализа и совершенствованием измерительной схемы регистрации аналитического сигнала» [3].

По заказу ИГХ СО РАН фирма «ВМК-Оптоэлектроника» разработала многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС для спектрографа СТЭ-1, обеспечивающий регистрацию последовательностей спектров в некотором диапазоне длин волн с высоким временным разрешением (1 – 4 мс) [5]. В состав анализатора входит термостабилизированная многокристальная сборка из четырех линеек фотодиодов (количество фотодиодов в линейке — 2612, размеры фотодиода — 12,5 мкм × 4 мм). Новые аппаратные решения потребовали совершенствования программного обеспечения. Некоторые особенности регистрации и обработки сцинтилляционных спектров реализованы в программе «Атом» [6, 7].

Традиционно используемые в САЭА методические приемы анализа порошковых проб были адаптированы к разработанному оборудованию [8, 9]. Цель настоящей работы — уточнение аналитических возможностей новой спектральной установки и оптимизация предложенной методики дугового сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа для определения валовых содержаний БМ и распределения их частиц по крупности в горных породах, рудах и технологических пробах. Для решения этих задач и улучшения пределов определения Au, Ag, Pt и Pd изучены статистические свойства аналитических сигналов при выборе условий получения спектров и способов их обработки. Рекомендованные условия выполнения анализа протестированы при определении валовых содержаний Au, Ag, Pt и Pd и оценке распределений по крупности их частиц в стандартных образцах различного состава.

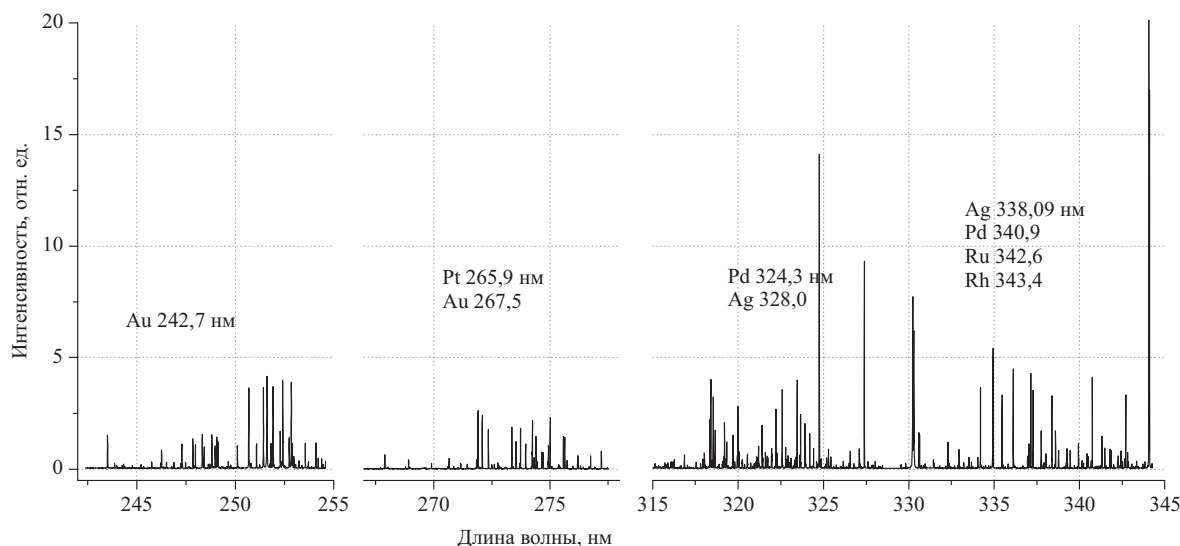


Рис. 1. Спектральные диапазоны, зарегистрированные при базовой экспозиции 4 мс

**Аппаратура и программное обеспечение.** Спектральная установка для САЭА включает установку «Поток» для введения проб в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки со встроенным электродуговым генератором «Шаровая молния», который обеспечивает высокий КПД и стабилизацию тока независимо от состояния электродов, скорости и равномерности подачи порошков [7]. Высокоскоростной анализатор МАЭС, состоящий из четырех высокочувствительных фотодиодных линеек, установлен вместо кассеты на спектрограф СТЭ-1 с трехлинзовой системой освещения. Каждая линейка регистрирует спектральный диапазон, в котором находятся аналитические линии золота, серебра, платины и палладия (рис. 1). Для линий Au и Pt обратная дисперсия — 0,37 нм/мм, Ag и Pd — 0,47 нм/мм. Ограничением данного оборудования является десятикратное сужение на каждой линейке регистрируемого спектрального диапазона при уменьшении базовой экспозиции записи спектра до 1 мс (увеличении временного разрешения). Объем сохраненной информации при регистрации одной последовательности спектров увеличивается в зависимости от величины базовой экспозиции в 2,5 – 3 раза [8]. Поэтому в настоящем исследовании все спектры регистрировались при базовой экспозиции 4 мс. Обработка спектров (расчет количества и интенсивностей вспышек, построение градуировок и вычисление их статистических параметров) осуществлялась в программе «Атом», определение величины нулевого порога, установление зависимости интенсивности импульса от размера частиц, нахождение значений интенсивности верхних границ пяти классов крупности частиц и описание распределения частиц по размерам — Excel.

**Объекты анализа.** Изучение статистических свойств сигналов и характеристик градуировочных графиков проводилось по спектрам большого числа стандартных образцов состава горных пород, руд,

продуктов их переработки и проб, проанализированных пробирным методом, который зарегистрирован в различных операционных условиях (табл. 1). Образцы с минимальным содержанием БМ подобраны в соответствии с кларками этих элементов, г/т: 0,06 Ag; 0,004 Au; 0,005 Pt; 0,01 Pd [10].

**Условия получения и регистрации сцинтилляционных спектров.** Для компьютерной обработки спектров при использовании МАЭС с высоким временным разрешением в каждом спектре регистрировали группы линий аналитов и контрольных линий интерферентов для учета спектральных помех, а также группы реперных линий, чтобы обеспечить надежный поиск положения линий аналитов и интерферентов (табл. 2). Температура плавления для платины и палладия значительно выше, чем для золота и серебра, поэтому исследование было разделено на две методические задачи определения: 1) золота и серебра; 2) платины и палладия.

Условия получения и регистрации сцинтилляционных спектров приведены в табл. 3. В случае регистрации Au- и Ag-частиц исследовали дугу постоянного и переменного тока. Переключение анода и катода при постоянном токе осуществлялось через каждые 3,5 с для того, чтобы поступающий в дуговой разряд порошок не «налипал» на электрод, являющийся анодом. Аналитическая навеска составила 150 мг [8]. Несмотря на то что для определения золота такая масса является непредставительной, увеличение числа параллельных измерений приближало навеску к представительной пробе.

**Определение валовых содержаний Au и Ag, Pt и Pd.** Для отсекающего сплошного фона, зависящего от особенностей регистрируемого диапазона длин волн и макросостава образца, и после исключения из последовательности спектров вспышек крупных частиц рассчитывали значения нулевых порогов для каждой

Таблица 1. Перечень использованных стандартных образцов

Образец	Номер по реестру	Аттестованное или рекомендованное содержание, г/т			
		Au	Ag	Pt	Pd
ССВ-1	ГСО 6104–91, РФ	Нет данных	0,03	Нет данных	
СГ-1А	ГСО 520–84П, РФ	0,001	0,10 ± 0,05	—»—	
СГ-2	ГСО 812–85, РФ	0,0007	0,11	—»—	
СГ-3	ГСО 3333–85, РФ	Нет данных	0,06	—»—	
Кв-1	СОП ИГХ СО РАН	—»—	Нет данных	—»—	
СКД-1	ГСО 6103–91, РФ	—»—	0,075	—»—	
СГД-2А	ГСО 8670–2005, РФ	0,004	0,09	—»—	
СТ-1А	ГСО 519–84П, РФ	0,05	0,1	—»—	
СТ-2А	ГСО 8671–2005, РФ	0,0027	0,05	—»—	
503–6*	Проба горной породы	0,01	Нет данных	—»—	
506–5*	То же	0,004	—»—	—»—	
ОХ-1	31–90 СОП ВНИИ-1	0,45 ± 0,16	—»—	—»—	
НР-4	34–90 СОП ВНИИ-1	9,6 ± 1,5	4,23 ± 0,61	—»—	
ЗСХ-2	37–90 СОП ВНИИ-1	0,13 ± 0,05	28,17 ± 0,69	—»—	
<b>СЗХ-1</b>	<b>ГСО 1790–80, РФ</b>	<b>0,9 ± 0,1</b>	0,31 ± 0,05	—»—	
<b>СЗХ-2</b>	<b>ГСО 1791–80, РФ</b>	<b>2,0 ± 0,1</b>	0,62 ± 0,06	—»—	
<b>СЗХ-3</b>	<b>ГСО 2740–83, РФ</b>	<b>0,9 ± 0,1</b>	0,31 ± 0,02	—»—	
<b>СЗХ-4</b>	<b>ГСО 2741–83, РФ</b>	<b>1,6 ± 0,2</b>	0,53 ± 0,06	—»—	
СЗР-4	ГСО 8816–2006, РФ	2,13 ± 0,05	0,360 ± 0,003	—»—	
<b>СЗР-2</b>	<b>ГСО 2738–83, РФ</b>	<b>4,6 ± 0,2</b>	1,1 ± 0,1	—»—	
КЧС-10	СОП ИГХ СО РАН	Нет данных		5,3 ± 0,8	5,3 ± 0,8
КЧС-50	То же	—»—		1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2
СЧС-1	ГСО 8549–04, РФ	0,10 ± 0,02	0,1 ± 0,02	0,00122 ± 0,00049	0,0013 ± 0,00026
СЛг-1	ГСО 8550–04, РФ	2,5 ± 0,3	0,47 ± 0,08	0,0022 ± 0,00046	0,0023 ± 0,00056
ГСО 8634–2004	ГСО 8634–2004, РФ	6,4 ± 0,7	17,0 ± 0,9	Нет данных	
<b>Ж-3</b>	<b>ГСО 928–76, РФ</b>	<b>0,12 ± 0,02</b>	2,6	1,16 ± 0,11	5,64 ± 0,3
<b>ВТ-1</b>	<b>ГСО 926–76, РФ</b>	<b>0,26 ± 0,04</b>	2,6	2,55 ± 0,34	6,4 ± 0,45
<b>ВП-2</b>	<b>ГСО 927–76, РФ</b>	<b>0,27 ± 0,05</b>	(2,15 ± 0,37)	2,64 ± 0,34	6,63 ± 0,45
<b>КМ-1</b>	<b>ГСО 1701–79, РФ</b>	<b>3,8 ± 0,3</b>	Нет данных	8,58 ± 0,35	37,6 ± 4,2
ПФ СОП 3–90	СОП ИГУ НИИПФ	0,21 ± 0,01	—»—	10 ± 0,7	0,1
ПФ СОП 2–90	То же	0,64 ± 0,03	—»—	30 ± 2,1	0,3
ПФ СОП 1–90	—»—	1,94 ± 0,08	—»—	91 ± 6,4	0,9
СОГ-13-4	СОП УГТУ-УПИ	1,01 ± 0,12	1,01 ± 0,12	1,01 ± 0,12	1,01 ± 0,12
СОГ-13-2	То же	96 ± 3	96 ± 3	96 ± 3	96 ± 3
<b>ОВН Au</b>	<b>USZ 22–98, МНР</b>	<b>3,70 ± 0,28</b>	Нет данных		

**Примечание.** Жирным шрифтом выделены СО, для которых в паспортах или публикациях других авторов существует информация о размерах золотых частиц.

\* Содержание золота в пробе установлено по результатам пробирного анализа.

линии анализа отдельно в соответствии с алгоритмом [8] по 3σ-критерию:

$$Pr_0 = 3СКО, \quad (1)$$

где СКО — среднее квадратическое отклонение аналитического параметра, вычисленное по 10–20 спектрам выгорания стандартных образцов разнообразного состава (см. табл. 1), в которых содержание аналита ниже его кларковых значений: СГД-2А (габбро эссекитовое); ССВ-1 (святоносит); СГ-1А (альбитизированный гранит); СГ-2 (алескитовый гранит); СГ-3 (щелочной агапитовый гранит); Кв-1 (кварцит). Спектры, неоднократно зарегистрированные для разных режимов работы установки «Поток», обрабатывали,

используя два алгоритма выделения слабых сигналов из сцинтилляционных спектров — стандартный и расширенный [6].

Для двух линий золота (табл. 4) и линии серебра Ag I 338,289 нм вычисленные значения нулевых порогов при разных способах получения и обработки сцинтилляционных спектров совпадают между собой, тогда как для линии серебра Ag I 328,068 нм меньше фоновых шумов при переменном токе. Нулевые пороги на линиях платины и палладия при обработке спектров расширенным алгоритмом имеют значения ниже по сравнению с полученными после обработки стандартным алгоритмом.

После нахождения значений нулевых порогов для всех исследуемых линий БМ строили градуировочные

Таблица 2. Аналиты и интерференты, их регистрируемые спектральные линии

Элемент	Аналит		Интерферент		
	Температура плавления, °С	Степень ионизации, длина волны, нм	Элемент, степень ионизации, длина волны, нм	Содержание, с которого проявляется влияние, % масс.	Элемент, степень ионизации, длина волны контрольной линии, нм
Au	1064	I 267,595	W II 267,586	0,1	W I 272,435
			U II 267,591	0,1	—*
			Ta II 267,59	Нет данных	Ta II 271,467
			Nb II 267,594	0,1	Nb II 316,34
			Fe I 267,616	Нет данных	Fe I 267,906
Ag	962	I 242,795 I 328,068 I 338,289	Mn I 328,0763	0,1	Mn I 325,841
			Cr II 338,268	0,3	—*
			Sb II 338,309	0,5	Sb I 326,758
			Moлекулярная полоса SiO <sub>2</sub>	0,1	Moлекулярная полоса CN
Pt	1772	I 265,945	Fe I 265,924	10	Fe I 267,906
			Ru I 265,962	0,3	—*
Pd	1554	I 324,27	Ni I 324,306	0,1	—*
			Ti II 324,199	0,1	Ti II 338,376
			Fe I 324,2486	Нет данных	Fe I 267,906

\* Линии-аналоги интерферентов не исследовались, так как в используемых образцах содержание мешающих элементов не превышало значение, с которого появлялось влияние.

Таблица 3. Условия получения и регистрации сцинтилляционных спектров (базовая экспозиция 4 мс)

Аналит	Режим работы генератора «Шаровая молния» и установки «Поток»			Режим работы высокоскоростной МАЭС, устанавливаемый в программе «Атом»	
	Ток	Сила тока, А	Скорость подачи пробы в плазму, мг/с	Полная экспозиция (время непрерывной регистрации), с	Количество спектров, шт.
Au, Ag	Постоянный по 3,5 с Переменный	22	8,8	16	4000
Pt, Pd					

графики (спектры СО из табл. 1). Их статистические характеристики (диапазон определяемых содержаний, СКО градуировки, угол наклона градуировочного графика) сравнивали для режимов постоянного и переменного тока при использовании двух алгоритмов обработки слабых сцинтилляционных сигналов — стандартного и расширенного. Все градуировочные графики аппроксимировали линейной зависимостью

$$\lg I = a + b \lg C, \quad (2)$$

где  $I$  — интенсивность;  $C$  — содержание аналита;  $a$ ,  $b$  — коэффициенты, вычисленные методом наименьших квадратов в программе «Атом». Исходя из теории атомно-эмиссионного анализа, угол наклона градуировочного графика, близкий 45°, подтверждает оптимальность условий получения и регистрации аналитического сигнала. Свидетельством правильности выбранной градуировочной модели и наличия малых случайных погрешностей является среднеквадратическое отклонение (СКО) градуировки  $s_{\text{градуировки}}$  [11]. Эта величина отражает усредненную повторяемость результатов по всей градуировке, и чем ближе рассчитанное значение СКО градуировки к нулю, тем точнее

выполненное предсказание. СКО градуировки вычисляется по формуле

$$s_{\text{градуировки}} = \sqrt{\frac{(m-2)s_{\text{ад}}^2 + (N-m)\bar{s}_{\text{повт}}^2}{N-2}}, \quad (3)$$

где  $N = \sum_{j=1}^m n_j$  — общее число спектров всех СО;  $n_j$  — число параллельных спектров  $j$ -го СО;  $j$  — номер СО ( $1 \leq j \leq m$ );  $m$  — число СО;

$$\bar{s}_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{m-2} \sum_{j=1}^m n_j (\lg \bar{I}_j - \lg \hat{I}_j)^2$$
 — дисперсия адекватности;  $\lg \bar{I}_j$ ,  $\lg \hat{I}_j$  — логарифмы усредненной и расчетной интенсивности для  $j$ -го СО;

дисперсия адекватности;  $\lg \bar{I}_j$ ,  $\lg \hat{I}_j$  — логарифмы усредненной и расчетной интенсивности для  $j$ -го СО;

$$s_{\text{повт}}^2 = \frac{1}{N-m} \sum_{j=1}^m (n_j - 1)s_j^2$$
 — средневзвешенная дисперсия повторяемости;  $s_j^2$  —

средневзвешенная дисперсия повторяемости;  $s_j^2$  — выборочная дисперсия, найденная по текущим измерениям в  $j$ -м СО. В соответствии с этими критериями для каждого типа тока и для каждой используемой ли-

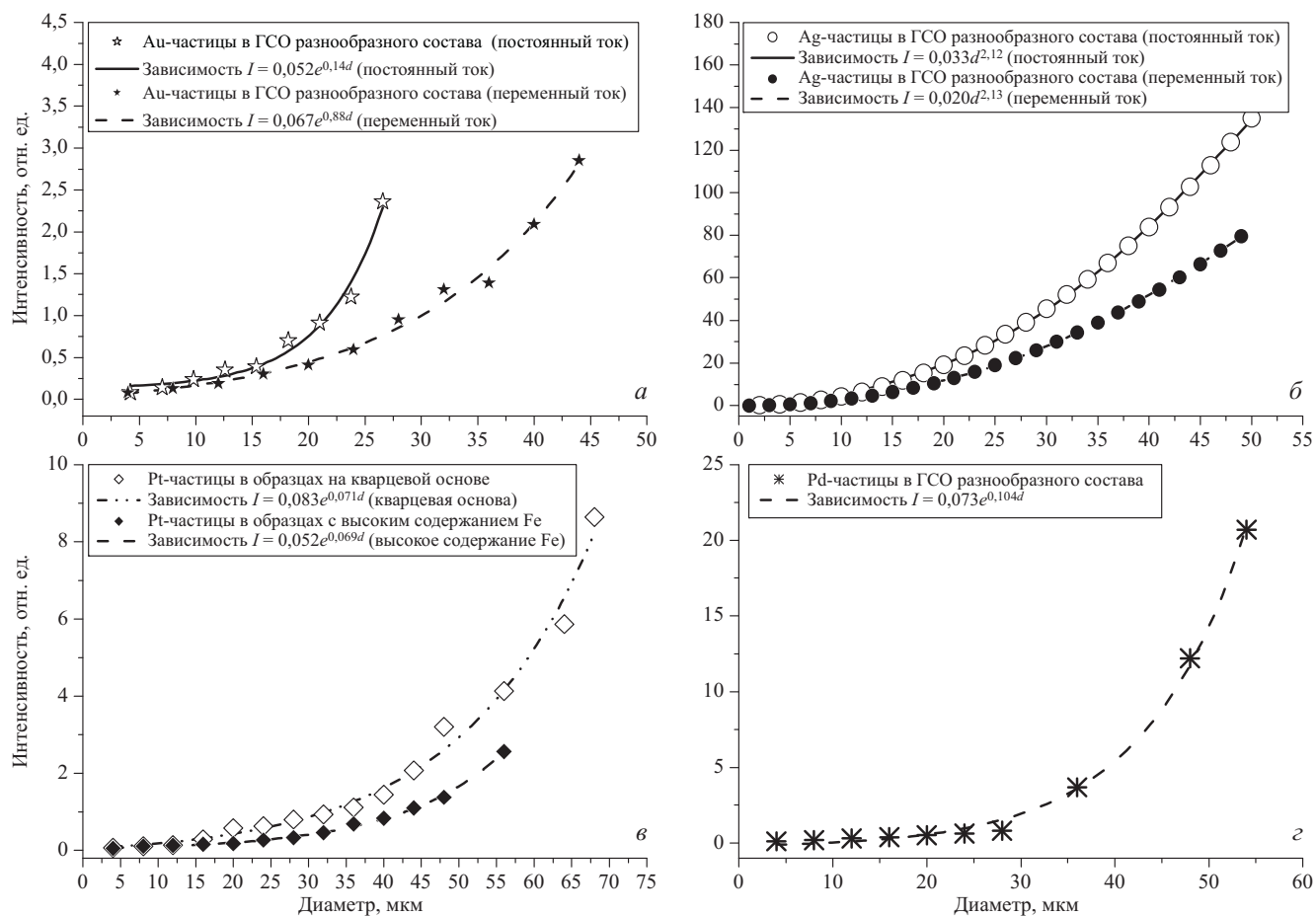


Рис. 2. Зависимость интенсивности импульса частиц от их диаметра: а — Au-частицы (линия Au I 267,595 нм); б — Ag-частицы (линия Ag I 328,068 нм); в — Pt-частицы (линия Pt I 265,945 нм); г — Pd-частицы (линия Pd I 324,270 нм)

нии аналита выбраны наилучшие алгоритмы обработки сцинтилляционных сигналов.

Из данных табл. 5 следует, что при определении золота и серебра наилучшие статистические характеристики присущи градуировочным графикам, построенным по сцинтилляционным спектрам, которые получены при переменном токе и обработаны расширенным алгоритмом, тогда как характеристики градуировочных графиков для линий платины и палладия оказались лучше для сцинтилляционных спектров, обработанных расширенным и стандартным алгоритмами соответственно.

**Оценка крупности частиц определяемых элементов.** Практическое применение сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ получил для

оценки состава фаз размером более 2 мкм, представленных частицами самородных металлов: золота, серебра и элементов платиновой группы или их минералов. Для определения размеров фаз установлены зависимости интенсивности импульсов частиц золота, серебра, платины и палладия от их диаметра по сцинтилляционным спектрам, полученным при постоянном и переменном токе. Алгоритм установления функциональной зависимости длительности импульса от размера частиц подробно описан в работе [9]. Там же показаны рассчитанные зависимости длительности импульса от размера частиц для золота и серебра, полученные при постоянном токе. Для нахождения зависимости «сигнал – крупность» в режиме переменного тока использован этот же алгоритм. Зависимости ин-

Таблица 4. Значения нулевых порогов, вычисленные для разных способов получения и обработки сцинтилляционных спектров

Аналит, степень ионизации, длина волны, нм	Стандартный алгоритм		Расширенный алгоритм	
	Постоянный ток	Переменный ток	Постоянный ток	Переменный ток
Au I 267,595	0,07	0,07	0,07	0,07
Au I 242,795	0,20	0,20	0,20	0,20
Ag I 328,068	0,095	0,075	0,11	0,095
Ag I 338,289	0,11	0,11	0,095	0,095
Pt I 265,945	Не исследован	0,044	Не исследован	0,035
Pd I 324,270	—>—	0,096	—>—	0,078

тенсивности импульсов частиц золота и серебра от их диаметра рассчитаны по сцинтилляционным спектрам, полученным при постоянном и переменном токе (рис. 2, а, б). Экспоненциальные зависимости для золота и степенные для серебра демонстрируют более медленный рост интенсивности импульсов при увеличении диаметра частиц в случае использования переменного тока по сравнению с постоянным. Зависимость интенсивности импульсов частиц платины от их диаметра свидетельствует о значительном влиянии макросостава проб на их распределение (см. рис. 2, в). Для частиц палладия этот эффект явно не выражен (см. рис. 2, г).

Найденные функциональные зависимости использованы для вычисления верхних пороговых значений интенсивности для каждого класса крупности частиц. Их величины были внесены в программу «Атом», чтобы классифицировать и подсчитать количество импульсов от Au-, Ag-, Pt- и Pd-частиц в каждом из пяти произвольно установленных диапазонов крупности: 2 – 6; 6 – 10; 10 – 16; 16 – 22; >22 мкм.

**Оценка правильности результатов определения валовых содержаний и распределения по крупности частиц аналитов.** Правильность определения валовых содержаний аналитов оценивалась для рекомендованных условий обработки слабых сцинтилляционных сигналов по СО разнообразного состава, спектры которых получены при постоянном и переменном токе. Каждый рабочий файл содержал спектры СО для градуировки и тестирования. Результаты определения золота и серебра, платины и палладия в стандартных образцах из тестовых выборок с декабря 2009 г. по май 2011 г. приведены в табл. 6.

Для образцов с содержанием золота от 0,004 до 0,5 г/т для каждого единичного определения проводили четыре параллельных независимых измерения из навесок массой 150 мг, а при больших содержаниях золота единичное определение составляло два параллельных измерения, что подтверждают рекомендации [1].

Использование в анализе переменного тока позволяет снизить нижнюю границу определения золота. Найденные содержания золота по сцинтилляционным спектрам, полученным при переменном токе, ближе к аттестованным или рекомендованным значениям по сравнению с результатами, полученными для постоянного тока. Если общее количество зарегистрированных частиц колеблется от 10 – 15 до 40 – 50, то доверительные интервалы (см. табл. 6, столбец 4) не превышают погрешность аттестации СО. При регистрации большего количества частиц доверительные интервалы не превышают норму контроля точности результатов для проб с «мелким» золотом [12]. Исключение составили образцы СЗР-2 и ГСО 8634–2004. Для них количество зарегистрированных при переменном и постоянном токе частиц отличается более чем на 50 %. Эффект объясняется тем, что эти образцы характеризуются высоким содержанием мешающих элементов, а именно: в СЗР-2 Fe > 7 % масс., ГСО 8634–2004 содержит 0,2 % масс. W. Минеральные фазы этих элементов тоже дают сцинтилляционные сигналы. При одновременном наблюдении вспышек частиц Au и Fe или Au и W оказываются недостаточными разрешающие возможности используемого спектрального прибора: разрешение во времени — 4 мс, по длине волны — 0,37 нм/мм, вспышки других минеральных фаз считаются как вспышки золота. Использование нулевого порога в качестве фильтра недостаточно в данных ситуациях для надежной классификации вспышек от минеральных фаз разного состава. Снижения влияния на результат анализа ошибок 2-го рода, возникающих при счете частиц, можно достичь увеличением разрешающей способности спектрометра по  $\Delta\lambda$ ,  $\Delta t$  и/или дополнительной математической обработкой сцинтилляционных спектров с применением корреляционного анализа [8]. Полученные распределения частиц золота в материале различных СО при использовании постоянного и переменного тока повторяются для каждого образца удовлетворительно и демонстрируют увеличение доли

**Таблица 5.** Статистические характеристики градуировочных графиков (ГГ) для линий Au, Ag, Pt и Pd, полученные при разных способах регистрации и обработки спектров

Аналит, степень ионизации, длина волны, нм	Ток	Алгоритм обработки сигналов аналита	Количество образцов, участвующих в каждой градуировке	Диапазон содержаний, г/т		СКО градуировки		Угол наклона ГГ	
				$C_{\min}$	$C_{\max}$	min	max	min	max
Au I 267,595	Постоянный	Расширенный	9	0,01	9,6	0,21	0,27	39	48
	Переменный	<b>Расширенный</b>	12	0,004	9,6	0,17	0,30	36	40
Ag I 328,068	Постоянный	Расширенный	11	0,05	17	0,14	0,18	39	43
	Переменный	<b>Расширенный</b>	11	0,05	17	0,12	0,22	38	43
Ag I 338,289	Постоянный	Стандартный	12	0,05	17	0,15	0,21	42	47
	Переменный	<b>Стандартный</b>	10	0,1	17	0,14	0,25	41	47
Pt I 265,945	Переменный	<b>Расширенный</b>	8	0,03	9,0	0,20	0,22	37	39
Pd I 324,270	Переменный	<b>Стандартный</b>	12	0,0013	12	0,17	0,25	44	46

**Примечание.** Жирным шрифтом отмечены рекомендуемые алгоритмы обработки слабых сцинтилляционных сигналов.

**Таблица 6.** Содержание золота и серебра, платины и палладия в СО-тестовых выборках, полученное при использовании постоянного (1) и переменного (2) тока, среднее количество Au- и Ag-, Pt- и Pd-частиц и их распределение по диаметрам (число единичных определений  $n = 4 + 12$ )

СО	Тип тока	Содержание, г/г		Среднее количество зарегистрированных частиц по единичным определениям		Распределение частиц по диаметрам (мкм), % отн.													
		Найдено	Атгестовано	Ag	Найдено	Au	Au						Ag						
							Атгестовано	Найдено	Ag	Au	2-6	6-10	10-16	16-22	>22	2-6	6-10	10-16	16-22
СТ-1А	1	0,050	0,10	0,08 ± 0,007	0,08 ± 0,01	7 ± 3	2624 ± 220	100	0	0	0	0	0	0	99,8	0,2	0	0	
	2			0,010 ± 0,004	0,08 ± 0,02	7 ± 2	2768 ± 205	100	0	0	0	0	0	0	99,9	0,1	0	0	
СТ-2А	1	0,0027	0,05	0,024 ± 0,006	0,09 ± 0,01	10 ± 3	2218 ± 271	98,7	1,3	0	0	0	0	0	99,7	0,2	0,1	0	
	2			0,008 ± 0,003	0,06 ± 0,01	10 ± 3	3256 ± 252	100	0	0	0	0	0	0	99,9	0,1	0	0	
СГД-2А	1	0,004	0,09	0,020 ± 0,005	0,09 ± 0,01	12 ± 3	2716 ± 201	100	0	0	0	0	0	0	99,7	0,26	0,04	0	
	2			0,008 ± 0,003	0,07 ± 0,01	10 ± 2	2836 ± 172	100	0	0	0	0	0	0	99,7	0,26	0,04	0	
ССВ-1	1	Нет данных	0,03	0,021 ± 0,005	0,06 ± 0,01	7 ± 1	14 ± 1	98,5	1,5	0	0	0	0	0	92,7	7,3	0	0	
	2			0,01 ± 0,005	0,04 ± 0,01	11 ± 2	12 ± 2	97,2	2,8	0	0	0	0	0	93,9	6,1	0	0	
СКД-1	1	→	0,075	0,028 ± 0,008	0,060 ± 0,020	12 ± 2	2486 ± 223	100	0	0	0	0	0	0	99,9	0,1	0	0	
	2			0,075 ± 0,124	0,060 ± 0,004	10 ± 2	2283 ± 252	99,4	0,6	0	0	0	0	0	99,9	0,1	0	0	
ОХ-1	1	0,45 ± 0,16	Нет данных	0,47 ± 0,07	0,66 ± 0,04	47 ± 5	2933 ± 146	63	28	3,2	2,4	3,4	3,4	85,3	13,3	1,1	0,22	0,08	
	2			0,45 ± 0,06	0,81 ± 0,07	43 ± 4	3629 ± 162	59,3	17,4	12,1	6,6	4,6	4,6	88,5	10,3	0,95	0,2	0,05	
ЗСХ-2	1	0,13 ± 0,05	28,17 ± 0,69	0,13 ± 0,04	25,9 ± 3,6	26 ± 5	3059 ± 211	81,4	14,1	3,16	0,34	1	0,9	1	0,9	1	8,6	21,1	68,4
	2			0,13 ± 0,03	30,4 ± 1,4	21 ± 4	3927 ± 345	81,8	9,1	5,55	2,9	0,65	0,37	0,43	2,4	14,4	2,4	14,4	82,4
СЗХ-1	1	0,9 ± 0,1	0,31 ± 0,05	1,1 ± 0,2	0,39 ± 0,03	57 ± 6	1566 ± 48	67,9	22,6	3,4	3	3,1	94,9	4,6	0,44	0,05	0,01		
	2			0,9 ± 0,2	0,39 ± 0,03	43 ± 3	1901 ± 60	63	20,4	10,2	4	2,4	97,3	2,3	0,35	0,04	0,01		
СЗХ-2	1	2,0 ± 0,1	0,62 ± 0,06	2,3 ± 0,3	0,63 ± 0,06	89 ± 10	1424 ± 62	65	22,6	5,9	2,6	3,9	93,2	6,2	0,49	0,08	0,03		
	2			2,2 ± 0,3	0,78 ± 0,04	77 ± 5	1913 ± 47	55,9	21,7	11,8	6	4,6	89,9	9,3	0,66	0,11	0,03		
СЛг-1	1	2,5 ± 0,3	0,47 ± 0,08	2,4 ± 0,3	0,36 ± 0,04	47 ± 4	1461 ± 75	50,6	30,2	8,5	3,5	7,2	96,7	2,4	0,65	0,12	0,13		
	2			2,5 ± 0,3	0,35 ± 0,07	45 ± 7	1668 ± 86	45,5	20,4	15	9,5	9,6	95,9	3,2	0,57	0,24	0,09		
СЧС-1	1	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,09 ± 0,04	0,14 ± 0,02	16 ± 4	3056 ± 122	82,3	7,6	3,8	1,3	5,0	99,5	0,37	0,08	0,02	0,03		
	2			0,11 ± 0,01	0,13 ± 0,02	17 ± 2	3646 ± 174	74,2	8,8	9,2	5,5	2,3	99,5	0,38	0,09	0,02	0,01		
СЗР-2	1	4,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	5,4 ± 0,6	1,4 ± 0,1	324 ± 28	1565 ± 102	74,4	22,9	1,4	0,68	0,62	33,3	61,5	4,9	0,17	0,13		
	2			3,7 ± 0,6	1,6 ± 0,1	203 ± 27	1761 ± 82	66,5	24	6,3	2	1,2	30,5	65,5	3,71	0,26	0,03		
ГСО 8634-2004	1	6,4 ± 0,7	17,0 ± 0,9	16,1 ± 1,3	16,9 ± 1,7	529 ± 20	1448 ± 38	49	41	4,5	2,8	2,7	1,7	3,4	15,7	37,1	42		
	2			17,6 ± 1,9	19,2 ± 1,5	795 ± 46	1932 ± 52	48,1	32,8	14,6	3,3	1,2	0,5	1,4	12,2	42,9	43		
НР-4	1	9,6 ± 1,5	4,23 ± 0,61	10,1 ± 0,9	1,83 ± 0,12	165 ± 10	1423 ± 66	48,1	34,3	6,3	4,3	7	33,8	49,6	13,3	2,42	0,88		
	2			10,2 ± 0,9	2,25 ± 0,17	148 ± 8	1589 ± 94	42,4	22,8	17,6	10,1	7,1	25,2	57,9	13,8	2,2	0,9		
СЧС-1	1	0,00122 ± 0,00049	0,00130 ± 0,00026	<0,03	0,0017 ± 0,0005	15 ± 12	8 ± 5	100	0	0	0	0	0	93,4	4,0	2,6	0	0	
	2			<0,03	0,00230 ± 0,00056	10 ± 9	8 ± 4	100	0	0	0	0	0	97,3	0	2,7	0	0	
ПФ СОП 3-90	1	10 ± 0,7	0,1	6,3 ± 1,4	0,34 ± 0,10	40 ± 14	15 ± 8	93,3	1,7	0,8	0,8	3	80,5	0	6,5	6,5	6,5		
	2			31,2 ± 4,6	0,40 ± 0,10	67 ± 20	199 ± 20	78,8	3,9	3,3	3,2	10,8	30,8	34,8	27,6	4,3	2,5		
ПФ СОП 1-90	1	91 ± 6,4	0,9	95 ± 12	1,1 ± 0,2	147 ± 32	435 ± 37	70,9	2,8	3,1	5,9	17,3	42,7	43,3	12,1	0,8	1,1		
	2			1,35 ± 0,25	5,7 ± 0,6	96 ± 28	2370 ± 94	99,6	0,1	0,3	0	0	1,2	3,4	25,8	35,3	34,3		
ВТ-1	1	2,55 ± 0,34	6,40 ± 0,45	2,3 ± 0,4	6,9 ± 0,4	77 ± 15	2141 ± 131	95,7	0,7	0,8	1,1	1,7	14,6	21,5	31,9	15,6	16,4		
	2			1,93 ± 0,31	6,0 ± 0,3	172 ± 23	2467 ± 15	93,5	0,3	0,6	2,4	3,2	1,7	5,1	17,1	26,3	49,8		
КМ-1	1	8,58 ± 0,35	37,6 ± 4,2	8,4 ± 1,2	34,4 ± 5,6	409 ± 100	1735 ± 70	88,8	1,2	0,9	0,7	8,4	3,1	16,7	14,5	11,4	54,3		
	2			1,4 ± 0,2	0,94 ± 0,40	68 ± 13	352 ± 35	90,0	2,2	4,0	1,8	1,8	51,2	28,5	16,3	2,5	1,5		
СОГ-13-4	1	1,01 ± 0,12	1,01 ± 0,12	95 ± 8	99 ± 9	778 ± 130	1869 ± 126	69,9	11,0	8,8	3,4	6,9	21,1	20,7	26,9	11,1	20,2		
	2			96 ± 3	96 ± 3														

**Примечание.** Для стандартных образцов, выделенных жирным шрифтом, среднее количество зарегистрированных частиц рассчитано для массы 600 мг, для остальных СО — 300 мг.

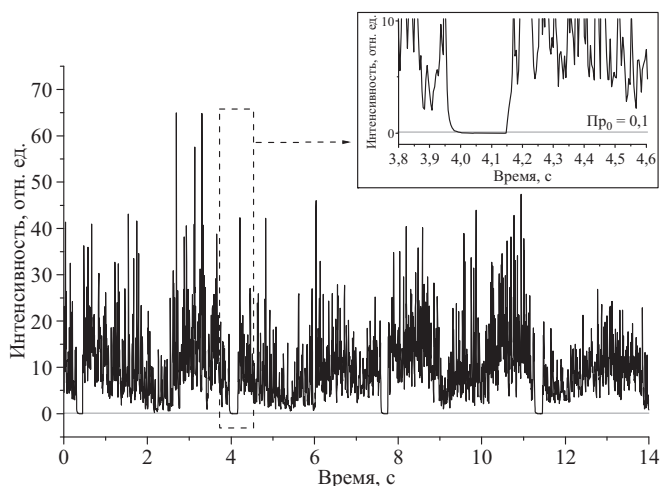


Рис. 3. «Мертвые» зоны при использовании постоянного тока

крупных Au-частиц в пробах с рудными содержаниями золота.

Результаты определения серебра, найденные по сцинтилляционным спектрам, полученным при постоянном и переменном токе, тоже отличаются между собой несущественно и имеют удовлетворительную точность во всем интервале определяемых содержаний (см. табл. 6). Для среднего числа зарегистрированных Ag-частиц по единичным определениям при постоянном и переменном токе наблюдается расхождение (8 – 30 % отн.), тогда как вычисленные распределения частиц по крупности для спектров, полученных при переменном и постоянном токе, не имеют существенных расхождений. Разница в счете частиц может быть связана с тем, что в пробах обычно присутствуют сотни и тысячи Ag-частиц, так как серебро более распространенный элемент, чем золото. При постоянном токе количество наблюдаемых частиц меньше, так как проба просыпается между электродами в отсутствие разряда. В последовательности спектров выгорания серебряных частиц наблюдаются «мертвые» зоны (рис. 3), когда возбуждение атомов Ag-частиц не происходит. Таким образом, использование переменного тока при определении серебра имеет преимущество.

Результаты определения платины и палладия, полученные для переменного тока, тоже имеют удовлетворительную точность во всем интервале опреде-

Таблица 7. Кларки и нижние границы определения Au, Ag, Pt и Pd в дуговом САЭА с различными способами регистрации спектра

Аналит	Кларк, г/т [10]	$C_{\min}$ , г/т	
		ФЭУ	МАЭС
Ag	0,06	0,01 [2]	0,05
Au	0,004	0,03 [1]	0,004
Pt	0,005	0,10 [2]	0,03
Pd	0,01	0,005 [2]	0,0013

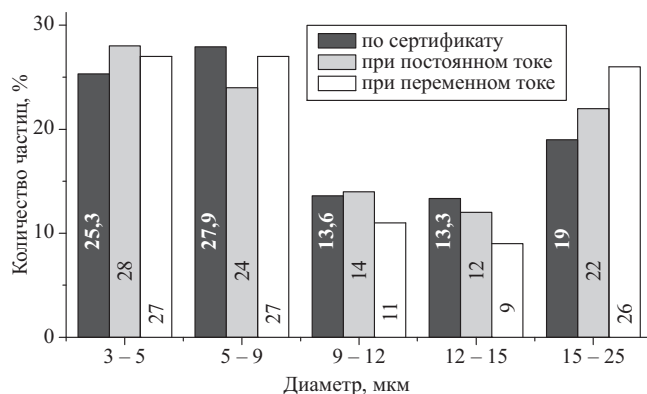


Рис. 4. Диаграмма распределения Au-частиц в СО ОВН-Au при разных способах получения спектра

ляемых содержаний при использовании в единичном определении двух – четырех независимых измерений (см. табл. 6).

Предположения, на которых основана модель сцинтилляционного анализа, о том, что все частицы БМ сферические, высвечиваются в плазме только один раз и не одновременно, в реальных условиях полностью не выполнимы для любого спектрального оборудования [1]. Поэтому точность оценки размеров в значительной степени зависит от соответствия установленных распределений частиц по классам крупности в образцах, для которых такие данные аттестованы или опубликованы. В паспортах почти всех стандартных образцов крупность частиц не указана, за исключением СО ОВН-Au, а в эксперименте материал каждого образца характеризуется индивидуальным распределением по диаметрам частиц БМ крупнее 2 мкм. Поэтому для СО ОВН-Au сопоставили распределения золотых частиц по размерам, рассчитанные для разных способов регистрации спектров (рис. 4). Наиболее близкие к паспортным данным оценки (отличие менее 10 % отн.) наблюдаются для распределения частиц, полученных при переменном токе и расширенном алгоритме обработки сцинтилляционных сигналов, что подтверждает правильность предложенных приемов выполнения сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа.

При использовании в анализе дуги переменного тока и выбранных способов обработки сцинтилляционных спектров диапазоны определяемых содержаний оказались наибольшими при минимальных значениях нижних границ валовых определений Au, Ag, Pt и Pd (табл. 7). Сравнение нижних границ определения аналитов, полученных при использовании для регистрации сцинтилляций МАЭС и ФЭУ, между собой и со средними содержаниями этих элементов в литосфере указывает на существенное расширение аналитических возможностей современного САЭА с высокоскоростной МАЭС. Фактически достигнуты теоретически предсказанные пределы определения золота,



палладия и серебра, сопоставимые с кларками этих элементов.

Таким образом, при изучении статистических свойств сцинтилляционных аналитических сигналов были выбраны условия их получения и регистрации, способы и алгоритмы обработки спектров. Оптимизация этих процедур дугового САЭА обеспечила снижение пределов определения валовых содержаний золота — 0,004 г/т, палладия — 0,0013 г/т, серебра — 0,05 г/т и платины — 0,03 г/т и их приближение к теоретически предсказанным значениям. Полученные пределы определения, несмотря на то что переводение проб в раствор и отделение БМ от макрокомпонентов пробы не требуются, сопоставимы с пределами обнаружения методов, широко используемых в анализе минерального сырья таких, как экстракционно-атомно-абсорбционная, сорбционно-атомно-эмиссионная или экстракционно-атомно-эмиссионная спектрометрия. Это преимущество делает возможным прямое определение золота, серебра и платиновых металлов в трудноскрываемых горных породах и рудах сложного состава.

Прецизионность и правильность определения валовых содержаний Au, Ag, Pt и Pd в рекомендованных условиях получения и обработки сцинтилляционных спектров подтверждены результатами анализа стандартных образцов разнообразного состава.

Представленные новые данные о гранулометрическом составе частиц Au, Ag, Pt и Pd с размерами, превышающими 2 мкм, в материале 14 стандартных образцов горных пород и руд разнообразного состава могут быть использованы для контроля правильности оценки распределения частиц аналитов в дуговом САЭА порошковых проб.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Райхбаум Я. Д. Физические основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1980. — 159 с.
2. Прокопчук С. И. Применение сцинтилляционного способа анализа для определения серебра, мышьяка, платины, палладия в геологических пробах / Материалы III региональной конференции «Аналитика Сибири-90». Ч. 1. — Иркутск, 1990. С. 72 – 73.
3. Прокопчук С. И., Сайченко А. Н., Лончих С. В. Сцинтилляционный спектральный анализ с двухструйным плазмотроном в качестве источника возбуждения спектров / XIX Всесоюзный съезд по спектроскопии: Спектральный анализ. Ч. 5. — Томск, 1983. С. 237 – 239.
4. Danzer K., van Staden J. F., Burns D. T. Concepts and applications of the term «dimensionality» in analytical chemistry / Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74. N 8. P. 1479 – 1487.
5. Селюнин Д. О., Лабузов В. А., Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Бабин С. А. Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 21 – 25.
6. Шаталов И. Г., Косых В. П., Лабузов В. А., Неклюдов О. А. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 38 – 43.
7. Сайт ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vmk.ru/produce.htm> (дата обращения: 01.10.2011).
8. 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.
9. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Кунаев А. Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201 – 213.
10. Большая советская энциклопедия [Электронный ресурс]. URL: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/95893> (дата обращения: 01.10.2011).
11. Орлов А. Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. — Л.: Недра, 1986. — 215 с.
12. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. — М.: ВИМС, 2005. — 24 с.

УДК 543.423

## ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХСТРУЙНОГО ДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ

© Н. П. Закас<sup>1</sup>*Статья поступила 17 октября 2011 г.*

Рассмотрены возможности двухструйного дугового плазматрона высокой мощности для атомно-эмиссионного спектрального анализа высокочистых веществ и разнообразных биологических проб. Слабые матричные влияния позволяют применить унифицированный подход к анализу проб разного состава и использовать образцы сравнения на основе графитового порошка. На конкретных примерах показаны достоинства и ограничения этого подхода.

**Ключевые слова:** двухструйная дуговая плазма; высокочистые вещества; биологические пробы; матричные влияния; спектроскопический буфер.

В 60 – 70-х годах прошлого столетия было разработано большое количество двухструйных дуговых плазматронов (ДДП) постоянного тока, предназначенных для анализа растворов [1, 2]. Впоследствии они практически полностью были вытеснены плазматронами с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) — эффективным источником возбуждения спектров. Однако ДДП, позволяющий проводить прямой атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) анализ порошковых проб, до сих пор остается незаменимым инструментом при решении широкого круга аналитических задач. Возможность анализа без предварительного разложения проб и перевода их в раствор остается привлекательной для аналитиков, поскольку вероятность потерь аналитов и загрязнения пробы уменьшается. Кроме того, для труднорастворимых проб процедура анализа существенно упрощается.

Разработанный В. С. Энгельштом и Ж. Жеенбаевым в середине 70-х годов ДДП высокой мощности (10 – 15 кВт) [3] более двух десятилетий применялся преимущественно для прямого анализа геологических проб и минерального сырья [4, 5]. Использование зоны после слияния плазменных струй позволяло проводить анализ термостойких материалов и обеспечивало пределы обнаружения (ПО) элементов на уровне 0,01 мкг/г и выше при введении в плазму 200 – 300 мг пробы. Изучая процесс испарения частиц в аналитических зонах ДДП (до и после слияния плазменных струй), А. С. Черевко на примере разных минералов показала, что полнота испарения частиц зависит от структуры, химического состава и дисперсности порошковой пробы [6], а зона после слияния струй обеспечивает более эффективное испарение проб.

Однако существует большой круг задач, требующих анализа малого количества пробы. Например,

анализ концентратов микропримесей, некоторых биологических и экологических проб. Показано, что для этих целей наиболее целесообразно использование зоны до слияния струй, обеспечивающей ПО элементов на том же уровне, что и зона после слияния при введении в плазму только 20 мг пробы [7]. Хотя эффективность испарения проб в этой зоне несколько хуже, чем в зоне после слияния, многие материалы были успешно в ней проанализированы. В настоящей работе показаны возможности ДДП-АЭС для анализа высокочистых веществ и биологических проб при использовании зоны до слияния плазменных струй.

Схема электродного блока плазматрона представлена на рисунке. Формирование плазменных струй происходит в плазменных головках, расположенных под углом 120°. Анализ проводили при следующих условиях: сила тока — 85 А, расходы плазмообразующего и транспортирующего газов (аргон) — 4,0 и 0,7 л/мин соответственно, зона регистрации — 4 – 5 мм ниже места слияния струй. Зону до слияния струй фокусировали при помощи линзы F-150 (изображение 1:1) на щель спектрографа PGS-2. Спектр излучения выбранного участка ( $h = 1$  мм) регистрировали многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) производства «ВМК-Оптоэлектроника». МАЭС управляется программным пакетом «Атом», позволяющим полностью автоматизировать обработку спектров: проводить измерение интенсивности спектральных линий с учетом фона, построение градуировочных графиков, вычисление концентраций определяемых элементов, статистическую обработку результатов анализа.

Навеску образцов сравнения и проб помещали в стаканчик из оргстекла и «взмучивали» в устройстве для подачи проб с помощью искры, создаваемой между центральным и кольцевым электродами над по-

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: zak@niic.nsc.ru

верхностью порошка. Взмученная проба подавалась в плазму транспортирующим газом.

В работе использовали образцы сравнения (ОС) на основе графитового порошка (ГП), содержащего 15 % масс. NaCl, с концентрацией примесей в диапазоне 0,01 – 100 мкг/г.

### Анализ высокочистых веществ

Проблема ОС является одной из ключевых при анализе твердых проб. В работе авторы ориентировались на образцы сравнения на основе графитового порошка, поскольку государственные ОС на основе ГП с разным набором примесей выпускаются Уральским государственным техническим университетом и имеются в продаже [8]. Кроме того, ввести тот или иной элемент в графитовый порошок не представляет особой сложности.

Использование ОС на основе ГП для анализа проб разного состава возможно лишь в том случае, если отсутствует влияние матрицы на аналитический сигнал элементов в ГП. При разработке методик прямого анализа порошковых проб оксидов индия, теллура, вольфрама [9 – 11], а также металлического галлия [12] выбирался минимальный коэффициент разбавления пробы спектроскопическим буфером (ГП + NaCl), при котором влияние матрицы на аналитический сигнал элементов в ГП не обнаруживается. Галлий, температура плавления которого составляет 29,6 °С, легко смешивается с графитовым порошком при нагревании под ИК лампой. Концентрация NaCl в разбавленной пробе и ОС составляла 15 % масс. Как показано в работе [7], NaCl не только усиливает интенсивность атомных линий, но и ослабляет влияние матричных элементов. Разработанные методики прямого анализа позволяют определять одновременно более 30 примесей в пробах с ПО 0,02 – 20 мкг/г при введении в плазму 20 мг разбавленной буфером пробы. ПО примесей могут быть снижены при увеличении навески анализируемой пробы.

Аналогичный подход применяется и при использовании дуги постоянного тока с испарением пробы из кратера графитового электрода [13], однако коэффициенты разбавления проб при этом значительно больше из-за существенно более сильных матричных влияний. В табл. 1 приведены коэффициенты разбавления проб буфером и пределы обнаружения примесей, полученные в плазме и дуге постоянного тока, для оксидов индия и теллура, а также металлического галлия. Хотя при навеске пробы 20 мг плазма и дуга обеспечивают довольно близкие ПО примесей в ГП (0,01 – 10 мкг/г), в исследуемых материалах ПО примесей, полученные в плазме, более чем на порядок величины ниже, чем в дуге благодаря меньшим коэффициентам разбавления пробы.

Следует отметить, что при анализе оксида вольфрама преимущества плазмотрона перед дугой были выявлены только для таких примесей, как Mo и Re [11]. При использовании дуги эти элементы образуют

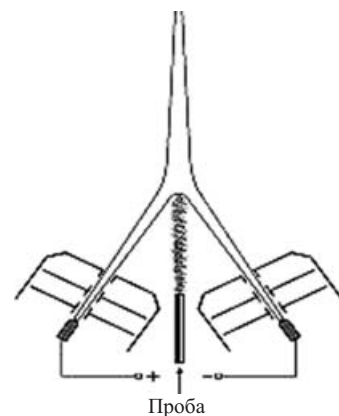


Схема электродного блока плазмотрона

труднолетучие соединения с вольфрамом в кратере электрода и практически не поступают в дуговой разряд, в то время как другие элементы, фракционно испаряясь, дают свободные от наложений вольфрама спектры. В плазме даже при 10-кратном разбавлении оксида вольфрама сильные спектральные наложения затрудняют проведение многоэлементного анализа.

Разработанные методики прямого анализа просты и экспрессны, но значения ПО примесей не всегда удовлетворяют требованиям потребителей. Для снижения пределов обнаружения примесей в 10 – 20 раз разработаны способы концентрирования примесей путем отделения основы [9, 10, 12]. Чтобы сохранить ряд важных примесей, частично или полностью теряющихся при полной отгонке основы, применено неполное отделение основы. Концентратами микропримесей являлись остатки галлия, индия и оксида теллура, для анализа которых также использовали описанные выше методики прямого анализа.

Применение ОС, имитирующих основной состав пробы, существенно упрощает анализ. Такой подход применен для анализа диоксида германия (GeO<sub>2</sub>), используемого в синтезе сцинтилляционных монокристаллов германата висмута.

Для приготовления ОС использовали высокочистый GeO<sub>2</sub>, предварительно проанализированный в дуге постоянного тока после отделения основы и концентрирования примесей на ГП [14]. Во избежание длительной и трудоемкой процедуры непосредственного введения примесей в GeO<sub>2</sub>, ОС на основе ГП смешивали с GeO<sub>2</sub> в соотношении 1:1. Таким образом, основа приготовленных ОС содержала 50 % масс. GeO<sub>2</sub>, 42,5 % масс. ГП и 7,5 % масс. NaCl. Пробоподготовка заключалась в смешивании анализируемой

Таблица 1. Коэффициенты разбавления пробы и ПО примесей, полученные в плазме и графитовой дуге

Материал	Коэффициент разбавления		Пределы обнаружения, мкг/г	
	Плазма	Дуга	Плазма (20 мг)	Дуга (20 мг)
Ga	4	100	0,05 – 20	1 – 500
TeO <sub>2</sub>	2	25	0,02 – 10	0,2 – 150
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	50	0,05 – 20	0,5 – 250

пробы с буфером (С + 15 % масс. NaCl) в соотношении 1:1.

Рассчитанные по  $3\sigma$ -критерию пределы обнаружения 35 примесей в  $\text{GeO}_2$  находятся на уровне 0,01 – 10 мкг/г при введении в плазму 50 мг пробы. ПО ряда примесей в  $\text{GeO}_2$ , полученные прямым ДДП-АЭС методом, а также методами ИСП-АЭС и ИСП-МС после автоклавного растворения  $\text{GeO}_2$  [15], приведены в табл. 2. Отметим, что скорость растворения  $\text{GeO}_2$  сильно зависит от соотношения кристаллических  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций,  $\alpha$ -модификация является трудно-растворимой [16]. Как видно из табл. 2, ДДП-АЭС обеспечивает ПО многих примесей на уровне или ниже, чем ИСП методы, хотя модернизированный спектрограф PGS-2, используемый в данном эксперименте, значительно уступает ИСП-АЭС спектрометру, применяемому в работе [15], по своей разрешающей способности и спектральному диапазону. Так, наиболее чувствительная линия Ba I 455,40, используемая при ИСП-АЭС анализе, находится за пределами спектрального диапазона спектрометра PGS-2, а линия В I 249,77 лежит на «крыле» линии Ge I 249,80. ПО этих элементов могут быть значительно улучшены при использовании более совершенного спектрометра.

Таким образом, ДДП-АЭС позволяет реализовать простые и экспрессные методики анализа высокочистых веществ с метрологическими характеристиками,

**Таблица 2.** Пределы обнаружения примесей в  $\text{GeO}_2$ , полученные разными методами, мкг/г

Элемент	ДДП-АЭС	ИСП-АЭС*	ИСП-МС**
Ag	0,008	—	0,04
Al	0,15	1	1
As	5	—	47
B	2	0,8	0,8
Ba	0,4	0,1	0,1
Be	0,02	—	0,0006
Ca	2,5	2	—
Cd	0,04	—	0,04
Co	0,06	—	0,03
Cr	0,2	1	1
Cu	0,1	0,2	0,2
Fe	0,3	2	—
Ga	0,04	—	0,9
Hg	0,6	—	0,07
Mg	0,1	0,2	0,2
Mn	0,02	0,5	0,5
Mo	0,03	—	0,005
Ni	0,04	1	1
Pb	0,15	—	0,15
Sn	0,15	—	0,05
Ti	0,15	0,5	0,5
Tl	0,1	—	0,00005
V	0,05	0,7	0,7
Zn	0,3	0,2	0,2

\* Анализируемый раствор содержал 1 % Ge.

\*\* Анализируемый раствор содержал 0,1 % Ge.

сопоставимыми с характеристиками современных методов анализа. Однако следует иметь в виду, что предложенный подход не универсален и может иметь ограничения при анализе материалов, обладающих высокой термостойкостью или имеющих сложный спектр, как было показано в работе [11] на примере оксида вольфрама.

### Анализ биологических проб

*Анализ растений.* В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН плазмотрон был впервые применен для прямого анализа биологических проб, имеющих сложную органическую и органоминеральную матрицу. В растительных материалах содержание органической и минеральной составляющей варьируется в широких пределах. Так, в исследуемых растениях содержание Ca и Si изменялось от сотых долей процента до нескольких десятков, крахмала — от 0,5 до 70 % масс. Из-за отсутствия соответствующих образцов сравнения для анализа разнообразных растительных материалов были также использованы ОС на основе ГП.

В работе [17] влияние органической матрицы на аналитический сигнал элементов в ГП изучено на примере крахмала — основного органического компонента картофеля и многих злаковых культур. Показано, что 10, а для некоторых элементов и 20 % масс. крахмала не оказывают влияния на интенсивность аналитических линий в плазме, в дуге же в присутствии 10 % масс. крахмала наблюдается двух – пятикратное снижение интенсивности. Такое сильное влияние крахмала в дуге обусловлено его взаимодействием с кислородом воздуха и выделением газообразных продуктов, выносящих пробу из зоны возбуждения. В плазме из-за меньшей концентрации кислорода воздуха, вытесняемого аргоном, и постепенного ввода пробы разложение крахмала идет менее бурно, и продукты реакции удерживаются в зоне возбуждения.

Опытным путем установлено, что достаточно 10-кратного разбавления пробы буфером, чтобы подавить влияние органической и минеральной частей проб и использовать ОС на основе ГП. Правильность такого подхода была подтверждена отсутствием значимой систематической погрешности при анализе отраслевых (Министерства сельского хозяйства РФ) стандартных образцов состава зерна кукурузы (ОСО 10-86-98), соломы овсяной (ОСО 10-87-98), зерна риса (ОСО 10-90-98), а также государственных стандартных образцов состава зерен пшеницы (ГСО 3171-85) и злаковой травосмеси (ГСО 3170-85) [18].

*Анализ биологических проб.* Биологические пробы животного происхождения имеют разный минеральный и органический состав. Основу органов животных составляют белки, жиры и углеводы, костной ткани — гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , коллаген и другие органические вещества. На основании

**Таблица 3.** Концентрация элементов в лиофилизованной плазме крови мышей, мкг/г

Объект анализа	Ca	Mg	Fe	Zn	Cu	Co
Плазма крови мышей:						
контрольная группа ( $n = 19$ )	1200 ± 310	460 ± 120	75 ± 28	27 ± 9,4	12 ± 3,4	<2
экспериментальная группа ( $n = 16$ )	1300 ± 340	670 ± 190	160 ± 50	29 ± 8,5	11 ± 5,0	18 ± 8,2

изучения влияния разнообразных биологических матриц на аналитический сигнал элементов в ГП разработаны методики прямого анализа органов животных [17], костной ткани [19], цельной крови [20], сыворотки и плазмы крови [21]. Показано, что 10-кратного разбавления пробы буфером достаточно для устранения влияния органических матриц на аналитический сигнал, а для костной ткани, содержащей ~30 % масс. органических веществ, — 4-кратного разбавления.

Для определения основных биогенных элементов крови (Fe, P, Ca, Mg, Cu, Zn) разработаны две методики. Первая методика предназначена для анализа порошка крови, полученного после лиофильной сушки, вторая — жидкой крови после упаривания аликвоты крови на ГП и прокалывания остатка при 400 °С. Методики применяются в медико-биологических исследованиях с маленькими экспериментальными животными, для анализа требуется всего 20 – 50 мкл крови. Кроме основных элементов крови, возможно определение и других при их повышенном содержании. В табл. 3 приведены результаты анализа лиофилизованной плазмы крови лабораторных мышей. Контрольная группа имела стандартный рацион питания, а в рацион экспериментальной вводилась добавка хлорида кобальта. Кобальт является важным микроэлементом, участвующим в биосинтезе витамина В<sub>12</sub> и активации энзимов. Как видно из табл. 3, плазма экспериментальных мышей содержит высокие концентрации кобальта и значительно завышенные по сравнению с контрольной группой концентрации железа, что, вероятно, связано с вытеснением железа из эритроцитов кобальтом. В целом было выявлено негативное влияние повышенных концентраций кобальта на организм животных. Отметим, что в данном эксперименте имелось в наличии всего 2 – 3 мг пробы, использование других методов, требующих разложения пробы, было проблематично.

Методика анализа органов животных также нашла применение в медико-биологических исследованиях. В качестве примера можно привести результаты анализа органов крыс, получающих пищевую добавку природного цеолита клиноптилолита Na<sub>6</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>30</sub> · 24H<sub>2</sub>O. В медицинской практике препараты на основе природных цеолитов, имеющих высоко упорядоченную структуру пор и обладающих четко выраженными адсорбционными свойствами, используют для выведения вредных веществ из организма. В табл. 4 приведены концентрации кадмия в объединенных органах контрольной группы крыс и экспериментальной, получающей добавку цеолита. При

**Таблица 4.** Концентрация кадмия и алюминия в органах крыс, мкг/г

Орган	Контрольная группа	Экспериментальная группа
<b>Кадмий</b>		
Печень	3,2	4,3
Почки	3,0	2,1
Желудок	6,4	1,2
<b>Алюминий</b>		
Печень	0,24 ± 0,02*	0,28 ± 0,02
Почки	1,2 ± 0,1	1,9 ± 0,2
Мозг	0,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1
Легкие	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Желудок	2,1 ± 0,1	17 ± 1,8
Тонкий кишечник	1,4 ± 0,1	12 ± 2,1
Толстый кишечник	1,1 ± 0,1	36 ± 5,7
Кость	9,0 ± 0,4	8,4 ± 0,5

\*  $n = 10$ ;  $P = 0,95$ .

относительном стандартном отклонении результатов анализа 5 – 12 % значимое различие в содержании кадмия получено для тканей желудка: у экспериментальных крыс его содержание в 5 раз меньше, чем в контрольной группе. С другой стороны, наряду с уменьшением концентрации кадмия в желудке происходит накопление алюминия в органах желудочно-кишечного тракта (см. табл. 4). Как видно, содержание алюминия в желудке, тонком и толстом кишечнике экспериментальных крыс в 8 – 30 раз больше, чем в контрольной группе. Хотя алюминий не относят к токсичным элементам, он может быть токсичным в избыточных количествах и очень опасным при накоплении даже в малых количествах в мозге. В кислой среде желудка существует риск dealюминирования цеолита и накопления алюминия в органах. Для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные эксперименты.

Несмотря на универсальный подход к анализу разных проб, каждый из исследуемых объектов вносит свои коррективы в методику анализа. Было установлено, что условия, выбранные для анализа ГП, обеспечивают правильность результатов при анализе печени, почек, сердца, но дают заниженные концентрации элементов при анализе мозга и мышечных тканей, имеющих в 5 – 10 раз больший размер частиц (100 – 200 мкм) и большую термическую устойчивость. Проблема была решена путем снижения расходов транспортирующего газа, что обеспечило увеличение времени пребывания пробы в зоне возбуждения и более эффективное испарение пробы.

При анализе костной ткани (средний размер частиц составлял 30 мкм) систематическое занижение результатов анализа получено только для таких элементов, как Ba, Mg и Sr. Эти элементы наиболее прочно связаны с минеральной составляющей кости, и занижение их концентраций обусловлено неполным испарением  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Чтобы обеспечить более эффективное испарение кости, первоначально проводили предварительную обработку пробы азотной кислотой с последующим прокаливанием, но впоследствии, снижая расход транспортирующего газа, выбрали условия, обеспечивающие полное испарение  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Таким образом, ДДП-АЭС метод позволяет проводить прямой многоэлементный анализ самых разных биологических проб с использованием единых ОС на основе ГП и не требует применения других реактивов, кроме графитового порошка и NaCl. Важным достоинством метода является также маленький расход аргона, не превышающий 5 л/мин. Благодаря возможности анализа малых навесок проб (5 – 10 мг) метод нашел применение в медико-биологических экспериментах. Методики прямого анализа обеспечивают пределы обнаружения микроэлементов на уровне 0,1 – 10 мкг/г.

Все представленные в данной работе результаты получены на плазматроне старой конструкции. В настоящее время проводятся испытания нового плазматрона, разработанного фирмой «ВМК-Оптоэлектроника». Плазматрон на базе спектрометра «Гранд» [22] имеет новую конструкцию головок и более удобную систему их юстировки, включает системы питания с использованием современной твердотельной элементной базы, регулирования газовых потоков и автоматической подачи пробы, управляемые с помощью компьютера, что должно обеспечить большую точность и надежность результатов анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson G. W., Taylor H. E., Skogerboe R. K. Determination of trace elements in natural waters by the d.c. argon plasma, multi-element atomic emission spectrometer (DCP-MAES) technique / Spectrochim. Acta. Part B. 1979. Vol. 34. P. 197 – 212.
2. Decker R. J. Some analytical characteristics of a three electrode d.c. argon plasma source for optical emission spectrometry / Spectrochim. Acta Part B. 1980. Vol. 35. P. 19 – 31.
3. Жеенбаев Ж. Ж., Энгельшт В. С. Двухструйный плазматрон. — Фрунзе: Илим, 1983. — 202 с.
4. Черевко А. С., Симонова В. И., Юделевич И. Г., Ульянова В. П., Кузнецова И. И. Атомно-эмиссионное определение редкоземельных элементов в геологических объектах с использованием аргонового дугового двухструйного плазматрона / ЖАХ. 1989. Т. 44. № 2. С. 298 – 306.
5. Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S., Pikalov V. V., Tagiltsev A. P., Zheenbaev Z. Z. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim Acta Part B. 1984. Vol. 39. P. 777 – 785.
6. Черевко А. С. Механизм испарения частиц порошкового анализируемого материала в разряде дугового аргонового двухструйного плазматрона / ЖАХ. 2011. Т. 66. № 7. С. 722 – 731.
7. Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне / ЖАХ. 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
8. Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей: синтез, аттестация, применение / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 285 – 294.
9. Заксас Н. П., Комиссарова Л. Н., Шелпакова И. Р. Анализ индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазматрона / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 89 – 92.
10. Заксас Н. П., Комиссарова Л. Н., Шелпакова И. Р. Атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистого диоксида теллура с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 240 – 244.
11. Комиссарова Л. Н., Моисеенко Е. П., Заксас Н. П., Сапрыкин А. И. Прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ оксида вольфрама с использованием дуги постоянного тока и двухструйной дуговой плазмы / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 73 – 81.
12. Shelpakova I. R., Zaksas N. P., Komissarova L. N., Kovalevskij S. V. Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron / J. Anal. At. Spectrom. 2002. Vol. 17. P. 270 – 273.
13. Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р. Унифицированный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы / Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298 – 306.
14. Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 1. С. 7 – 10.
15. Носендашев В. К., Безруков Л. Б., Корноухов В. Н., Харченко С. В., Главин Г. Г., Овчинников С. В. Анализ образцов германия и диоксида германия методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии / ЖАХ. 2009. Т. 64. № 3. С. 274 – 282.
16. Тананаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. — М: Химия, 1967. — 451 с.
17. Заксас Н. П., Султангазиева Т. Т., Корда Т. М. Использование двухструйного дугового плазматрона для определения микроэлементного состава порошковых биологических проб / ЖАХ. 2006. Т. 61. № 6. С. 632 – 637.
18. Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. А. Экспрессное определение микроэлементов в растительных образцах с использованием дугового плазматрона / Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 2. С. 381 – 385.
19. Zaksas N. P., Sultangazieva T. T., Gerasimov V. A. Determination of trace elements in bone by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Anal. Bioanal. Chem. 2008. Vol. 391. P. 687 – 693.
20. Zaksas N. P., Gerasimov V. A., Nevinsky G. A. Simultaneous determination of Fe, P, Ca, Mg, Zn and Cu in whole blood by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Talanta. 2010. Vol. 80. P. 2187 – 2190.
21. Tolmacheva A. S., Zaksas N. P., Buneva V. N., Vasilenko N. L., Nevinsky G. A. Oxidoreductase activities of polyclonal IgGs from the sera of Wistar rats are better activated by combinations of different metal ions / J. Mol. Recognit. 2009. Vol. 22. P. 26 – 37.
22. 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.

УДК 543.423

## ВЫСОКОСКОРОСТНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС С ИНТЕРФЕЙСОМ GIGABIT ETHERNET<sup>1</sup>

© Д. О. Селюнин, С. А. Бабин, В. А. Лабусов<sup>2,3</sup>*Статья поступила 17 октября 2011 г.*

Разработана структурная схема для построения высокоскоростных анализаторов МАЭС с использованием интерфейса Gigabit Ethernet, предназначенных для решения задач сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа. Минимальное время экспозиции таких анализаторов будет составлять 3 мс при одновременном чтении до 50 линеек фотодиодов в сборке. Создан высокоскоростной анализатор МАЭС для спектрометра «Гранд» с минимальным временем экспозиции 3 мс, который содержит 12 линеек фотодиодов, расположенных по дуге с радиусом 500 мм.

**Ключевые слова:** спектроскопия с временным разрешением; атомно-эмиссионный спектральный анализ; сцинтилляция; многоэлементные твердотельные детекторы.

В настоящее время при проведении атомно-эмиссионного спектрального анализа широко используются многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) [1]. Они созданы на основе многокристальных сборок линеек фотодиодов БЛПП-369М1, сигнал с которых преобразуется в цифровую форму в блоке электронной регистрации. Данные с этого блока передаются для дальнейшей обработки и хранения в компьютер. Многокристальная сборка содержит до 24 линеек, каждая линейка — 2612 фотодиодов. Считывание выходных сигналов фотодиодов линеек производится последовательно посредством 16-битного аналого-цифрового преобразователя (АЦП). При этом минимальное время экспозиции зависит линейно от количества используемых в сборке линеек. Так, для сборки из 24 линеек фотодиодов минимальное время экспозиции составляет около 160 мс. Однако для решения ряда задач, например, определения низких содержаний элементов в геологических пробах методом сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа (САЭСА), требуется снижение времени экспозиции до единиц миллисекунд [2].

Для проведения САЭСА разработан анализатор МАЭС со сборкой из четырех линеек фотодиодов для спектрометра СТЭ-1 [3]. Минимальное время экспозиции этого анализатора при считывании сигналов со всех фотодиодов сборки составляет 4 мс, а с первых 250 фотодиодов каждой линейки — 1 мс. В нем применена параллельная схема чтения сигналов с линеек сборки — сигнал с каждой линейки оцифровывается своим АЦП, оцифровка сигналов всех линеек сборки

происходит одновременно. Это снижает минимальное время экспозиции, но увеличивает объем передаваемых данных за единицу времени. Для передачи данных в компьютер применен типовой интерфейс анализатора МАЭС, основанный на протоколе Fast Ethernet. Пропускная способность этого интерфейса теоретически составляет 100 Мбит/с. Однако на практике удалось добиться только 60 Мбит/с, что ограничило количество линеек четырем при времени аналого-цифрового преобразования 1,25 мкс. Использование анализатора (Институт геохимии имени А. П. Виноградова, г. Иркутск) позволило снизить пределы обнаружения Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh в рудах [4, 5]. Дальнейшее снижение пределов обнаружения и увеличение количества одновременно определяемых элементов возможны при использовании спектрометра с большей светосилой, рабочим спектральным диапазоном и разрешающей способностью, чем СТЭ-1. Такими характеристиками обладает спектрометр «Гранд», в котором регистрация спектра осуществляется двумя анализаторами МАЭС со сборками из 12 и 8 линеек фотодиодов [6]. Увеличение количества линеек в схеме с параллельным чтением приводит к росту объема передаваемых данных за единицу времени. Так, анализатор с 12 линейками при времени аналого-цифрового преобразования 1 мкс создает пиковый поток данных в 192 Мбит/с и требует более быстрой действующего интерфейса, чем Fast Ethernet.

Цель настоящей работы — информировать специалистов о разработке структурной схемы для построения высокоскоростных анализаторов МАЭС с параллельным считыванием сигналов линеек фотодиодов в сборке с использованием интерфейса Gigabit Ethernet, а также создании высокоскоростного анализатора МАЭС с минимальным временем экспозиции

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 2010-8.

<sup>2</sup> Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>3</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.iae.nsk.su

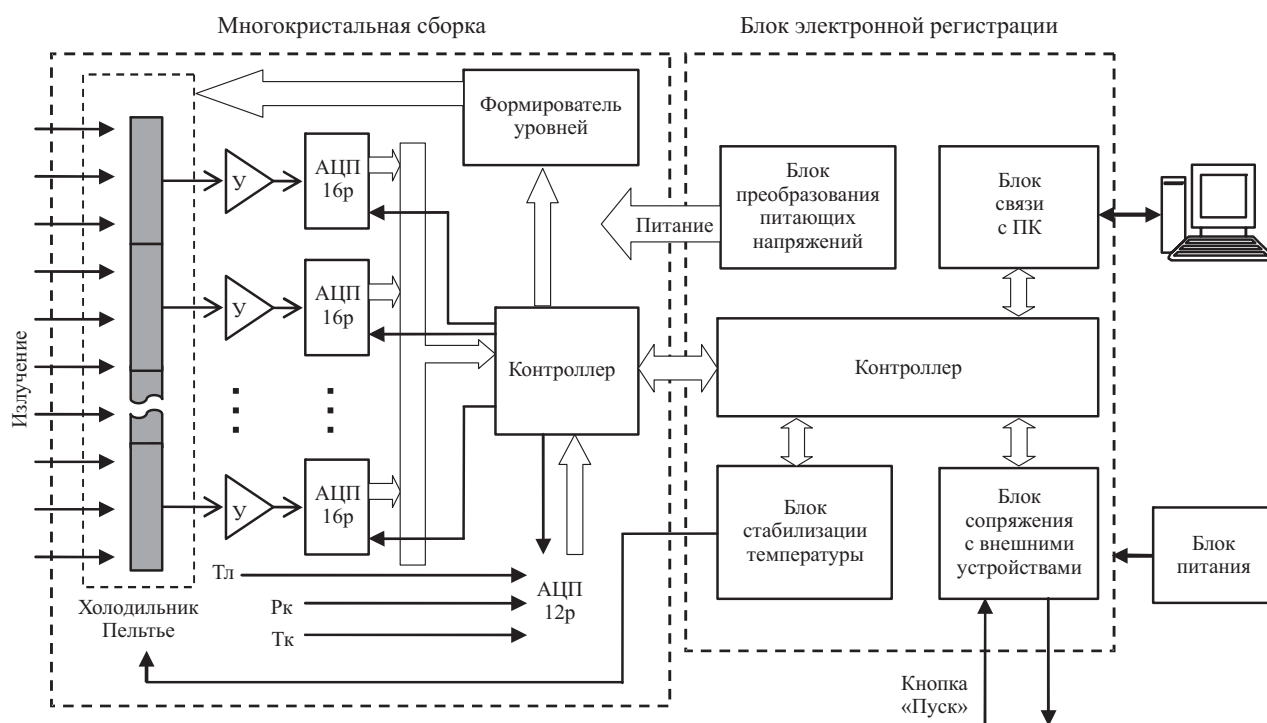


Рис. 1. Структурная схема анализатора с параллельной схемой чтения

3 мс, содержащего 12 линеек фотодиодов, которые расположены по дуге с радиусом 500 мм.

При разработке высокоскоростных анализаторов МАЭС необходимо использовать параллельную схему чтения сигналов с линеек сборки, как было опробовано в работе [3]. В этом случае время считывания сигнала с любого количества линеек равно времени считывания с одной линейки. Чтение сигналов фотодиодов линейки происходит в два этапа [7]. Сначала за время  $t_{tr}$  накопленные в интеграторах линейки заряды, генерированные фотодиодами, одновременно переносятся на входные емкости усилителей. Затем выходы усилителей последовательно соединяются с общим выходом линейки с помощью коммутатора. Усиление сигналов и их оцифровка осуществляются внешними операционным усилителем и АЦП. Продолжительность второго этапа составляет  $\tau L$ , где  $\tau$  — период аналого-цифрового преобразования сигнала;  $L$  — количество считываемых фотодиодов. Минимальное время экспозиции для прибора, созданного по параллельной схеме чтения,  $T_{\min} = \tau L + t_{tr}$ . Для базовой линейки анализатора МАЭС БЛПП-369М1 времена  $t_{tr}$  и  $\tau$  могут быть снижены до 350 и 1 мкс соответственно без ухудшения отношения сигнал – шум прибора. В итоге минимальное время экспозиции прибора, состоящего из любого количества таких линеек, составляет 3 мс. Дальнейшее снижение времени экспозиции возможно за счет уменьшения количества считываемых фотодиодов в линейках, например  $T_{\min} = 1$  мс при  $L = 650$ . Однако частичное чтение линеек затруднено при САЭСА вследствие того, что в каждой линейке

сборки в этом случае считываются одинаковые участки от первого до  $L$ -го фотодиода.

Структурная схема высокоскоростных анализаторов МАЭС представлена на рис. 1. Анализатор состоит из многокристалльной сборки (МС), блока электронной регистрации (БЭР) и компьютера с программным обеспечением (ПО) «Атом» для проведения атомно-эмиссионного анализа. Многокристалльная сборка включает линейки фотодиодов, которые расположены на едином основании, охлаждаемом холодильниками Пельтье, а также электронику для считывания и оцифровки сигналов линеек. БЭР состоит из контроллера, блоков связи с персональным компьютером (ПК), стабилизации температуры и сопряжения с внешними устройствами. Сигнал с каждой линейки усиливается своим усилителем и преобразуется в цифровую форму своим АЦП. Оцифрованные данные мультиплексируются контроллером многокристалльной сборки и передаются в БЭР. Помимо этого контроллер МС генерирует управляющие сигналы для чтения линеек и считывает показания с датчиков давления и температуры многокристалльной сборки. Контроллер БЭР формирует команды для контроллера МС, отправляет оцифрованные данные, используя блок связи с ПК, а также предоставляет данные для блоков стабилизации температуры и сопряжения с внешними устройствами. Блок связи с ПК, используя интерфейс анализатора МАЭС, обеспечивает связь между контроллером БЭР и компьютером. Блок стабилизации температуры регулирует ток в холодильниках Пельтье в зависимости от показаний датчиков температуры. Блок сопряжения с внешними устройствами предназначен для управле-



ния шторкой входной щели, запуска источника возбуждения спектра, а также ввода в ПК сигнала запуска процесса анализа с кнопки «Пуск».

Выше было отмечено, что скорость передачи данных по интерфейсу Fast Ethernet ниже требуемой для высокоскоростного анализатора, поэтому необходимо использовать более быстрый интерфейс, удовлетворяющий следующим критериям: пропускная способность не менее 192 Мбит/с, наличие гальванической развязки, длина кабеля связи не менее 10 м. Требование гальванической развязки связано с использованием в качестве источника возбуждения спектров электрической дуги, создающей высокий уровень электромагнитного излучения. В каналах связи, не имеющих гальванической развязки, при этом возникают наведенные токи, которые ухудшают надежность связи и могут служить причиной выхода из строя оборудования. Требование по длине кабеля введено для удобства взаимного расположения анализатора МАЭС и компьютера в аналитических лабораториях.

Интерфейсы передачи данных можно разделить на внутренние интерфейсы компьютера, которые также называют локальными шинами, и внешние — порты. Среди внешних можно выделить интерфейсы для подключения периферийного оборудования (принтеры, сканеры, различные накопители, камеры) и предназначенные для организации связи между узлами локальных сетей, например компьютерами. К первым относятся такие интерфейсы, как USB и Firewire. Они удовлетворяют требованиям по пропускной способности, но не имеют гальванической развязки и предназначены для работы с кабелем длиной меньше 10 метров. Среди интерфейсов локальных сетей можно выделить интерфейсы InfiniBand, HIPPI-800, Gigabit Ethernet, Myrinet 2000, Giganet cLAN, QsNetII. Они обладают скоростью передачи от 800 Мбит/с и выше, имеют гальваническую развязку, максимальная длина кабеля связи составляет несколько десятков метров. Интерфейс Gigabit Ethernet — дальнейшее развитие Fast Ethernet — является самым распространенным среди приведенных интерфейсов локальных сетей. Микросхемы, реализующие этот интерфейс, выпускаются множеством производителей. Эти факторы определили выбор Gigabit Ethernet в качестве интерфейса высокоскоростных анализаторов МАЭС.

Стандарт Gigabit Ethernet состоит из двух уровней — физического (PHY) и канального (MAC). Уровень MAC предназначен для отправки и приема пакетов (кадров Ethernet), обеспечения проверки их целостности, адресации узлов сети Ethernet, уровень PHY — для преобразования пакетов, предоставляемых уровнем MAC, в сигналы, передаваемые по линии связи. В качестве линии связи может выступать или витая пара медных проводов (1000BASE-T), или оптоволоконный кабель (1000BASE-SX/LX). Линией связи интерфейса Gigabit Ethernet анализатора МАЭС

была выбрана витая пара из-за удобства ее применения и достаточной помехоустойчивости.

В сетях Ethernet для взаимодействия между узлами сети удобно использовать семейство протоколов TCP/IP, которое состоит из двух уровней: сетевого и транспортного [8]. Протоколы транспортного уровня предназначены для передачи данных между приложениями (программами) различных узлов сети. Транспортный уровень состоит из протоколов TCP и UDP. Протокол TCP предназначен для надежной передачи потока данных. Надежность обеспечивается механизмом повторных передач поврежденных данных и упорядочиванием данных, пришедших в неверном порядке. Протокол UDP предназначен для передачи отдельных порций данных — дейтаграмм, доставка которых адресату не гарантирована. При необходимости надежность обеспечивается приложением, использующим протокол UDP. Основным протоколом сетевого уровня является протокол IP, который предназначен для единообразной передачи данных, предоставляемых протоколами UDP и TCP, в кадрах протоколов локальных сетей. Протокол IP работает с кадрами большинства имеющихся сетевых интерфейсов, в том числе и Gigabit Ethernet.

Современные анализаторы МАЭС поддерживают протоколы TCP/IP. На рис. 2 представлены протоколы семейства TCP/IP в анализаторе МАЭС и во взаимодействующем с ним компьютере. В анализаторах МАЭС сетевой интерфейс и протоколы TCP/IP реализованы с помощью одной или нескольких специализированных микросхем. В компьютере сетевой интерфейс выполнен в виде сетевого адаптера, а протоколы семейства TCP/IP являются частью операционной системы (ОС). Для организации взаимодействия между ПК и анализатором МАЭС используется протокол анализатора МАЭС. Он создан на основе протоколов транспортного уровня (UDP и TCP) и осуществляет управление работой анализатора МАЭС в зависимости от команд ПК и передачу оцифрованных данных из анализатора МАЭС в ПК. Использование семейства протоколов TCP/IP в анализаторах МАЭС дает ряд преимуществ. Поскольку протоколы TCP/IP являются частью ОС, то для взаимодействия с анализатором МАЭС не требуется разработка специализированного драйвера — используется стандартный механизм ОС TCP и UDP сокет. Транспортный уровень протоколов TCP/IP скрывает технические особенности построения сети и применяемый сетевой интерфейс от использующих его приложений, поэтому переход к другому сетевому интерфейсу, например с Fast на Gigabit Ethernet, не приведет к изменениям в библиотеке `BMKhardware.dll`.

Высокоскоростной анализатор МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet построен по приведенной выше архитектуре взаимодействия с ПК. Для передачи команд и данных используется протокол UDP. Упрощенная принципиальная схема БЭР высокоскоростного

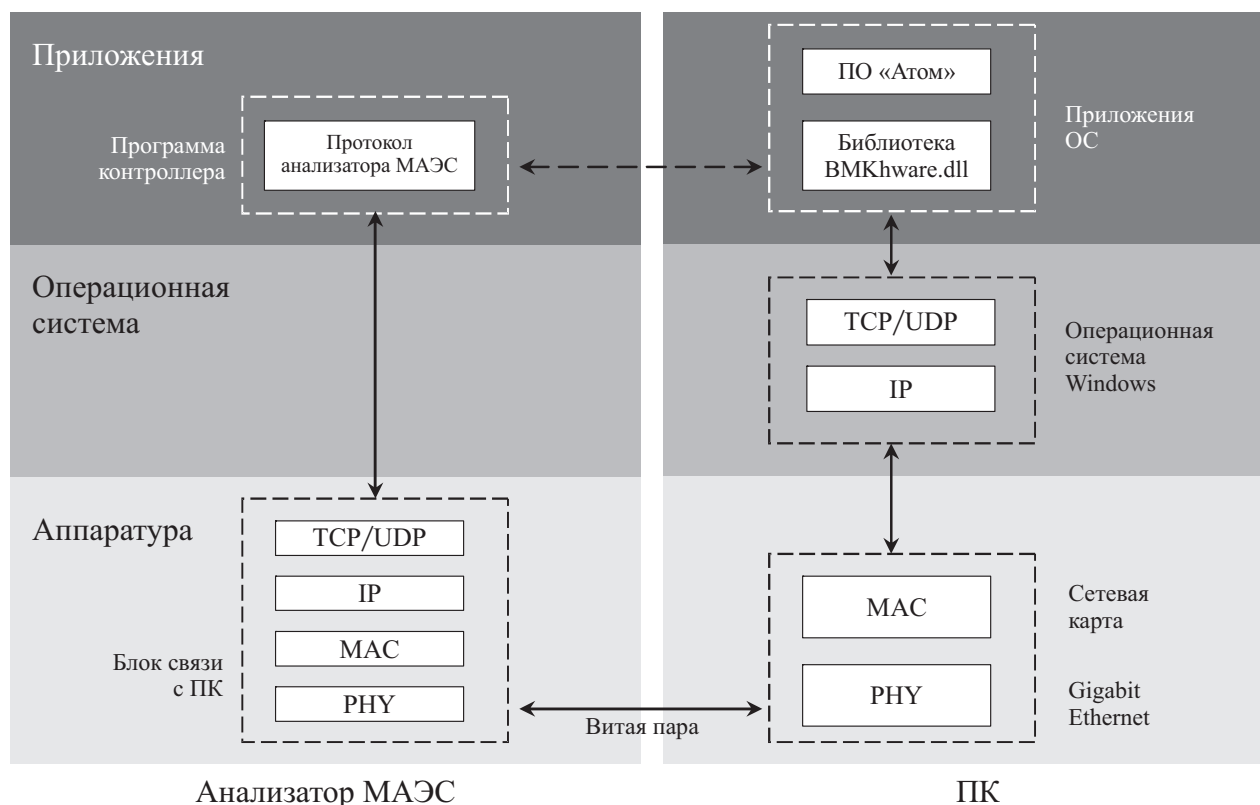


Рис. 2. Схема реализации семейства протоколов TCP/IP в анализаторе МАЭС и ПК

анализатора МАЭС представлена на рис. 3. Она состоит из программируемой логической интегральной схемы (FPGA), микропроцессора (DSP), памяти (DDR SDRAM), микросхемы физического уровня интерфейса Gigabit Ethernet (PHY), трансивера локальной шины (LVDS), цифро-аналогового преобразователя (DAC) и электроники взаимодействия с внешними устройствами (External IO). Микросхемы FPGA и PHY реализуют аппаратную составляющую блока связи с ПК — сетевой интерфейс Gigabit Ethernet и протоколы TCP/IP. На рис. 3 показаны логические модули, из которых состоит FPGA. Микропроцессор предназначен для выполнения функций контроллера БЭР и реализации программной составляющей блока связи с ПК (протокола анализатора МАЭС). DAC является частью блока стабилизации температуры и управляет током холодильников Пельтье. Электроника External IO, состоящая из транзисторов и оптрона, выполняет функции блока сопряжения с внешними устройствами. В БЭР оцифрованные данные из многокристальной сборки поступают через интерфейс LVDS, буферизуются (модуль Data\_fifo), разбиваются на UDP пакеты (модуль Packet\_generator) и передаются модулю UDP. Модуль UDP, взаимодействуя с модулями IP и MAC, создает Ethernet пакеты и отправляет их по сети посредством микросхемы PHY. Передача UDP пакетов командного соединения инициализируется процессором DSP, который записывает готовые данные для UDP пакета в кольцевой буфер (модуль UDP\_buffer), расположенный во внешней области памяти процес-

сора. Модуль UDP считывает данные из UDP\_buffer и, взаимодействуя с модулями IP, MAC и микросхемой PHY, производит отправку данных по сети. Для поочередного разделения доступа модулей Packet\_generator и UDP\_buffer к модулю UDP введен модуль UDP\_arbitier. Принятые по сети пакеты командного соединения последовательно обрабатываются модулями MAC, IP, UDP, после чего данные UDP пакета записываются в UDP\_buffer. Микропроцессор считывает данные из UDP\_buffer и выполняет содержащиеся в них команды. Полностью аппаратная реализация протоколов TCP/IP, а также модулей, связанных с передачей оцифрованных данных, позволила добиться высокой производительности. Тестирование показало, что максимальная скорость передачи данных посредством протокола UDP составляет около 950 Мбит/с. Такой интерфейс может передавать данные с 50 линеек фотодиодов при их параллельном чтении.

Таким образом, разработана структурная схема для построения высокоскоростных анализаторов МАЭС с параллельным считыванием сигналов линеек фотодиодов в сборке с использованием интерфейса Gigabit Ethernet. По этой схеме создан экспериментальный образец высокоскоростного анализатора МАЭС, который содержит 12 линеек фотодиодов, расположенных по дуге с радиусом 500 мм. Анализатор в составе спектрометра «Гранд» используется в Институте геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН для определения низких

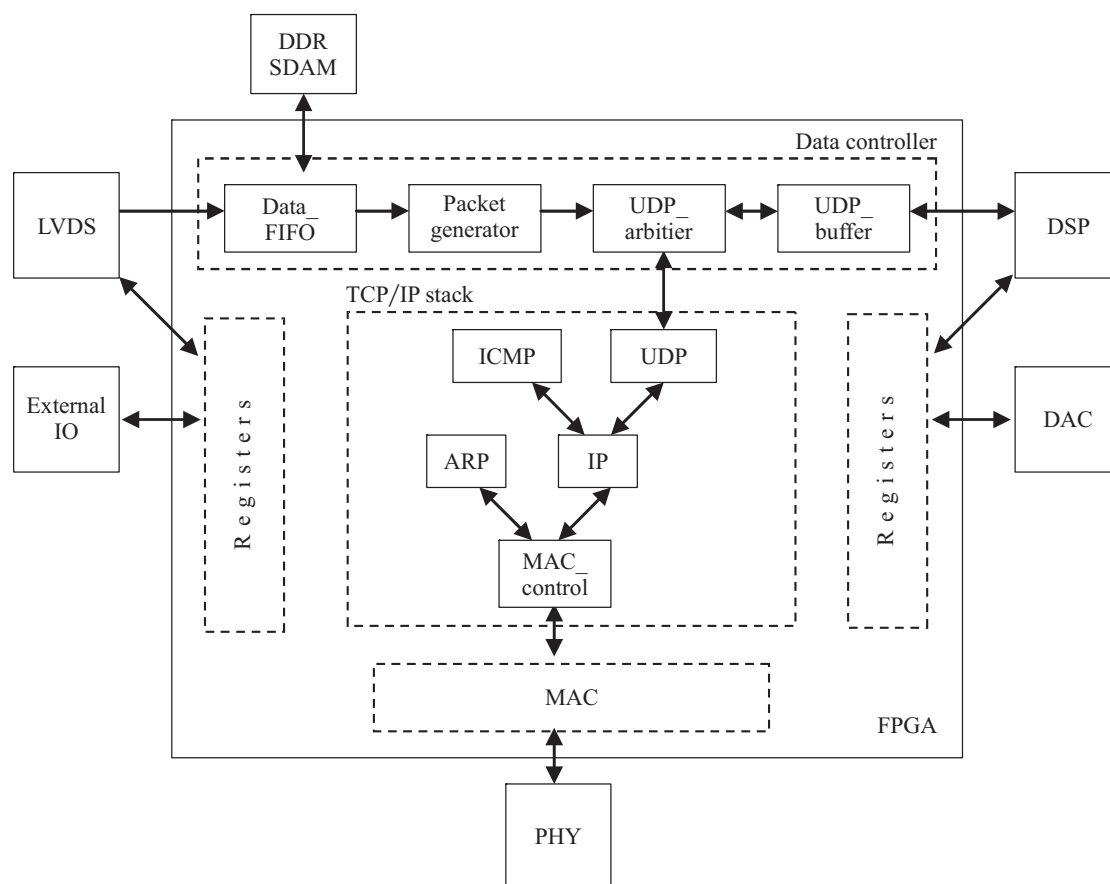


Рис. 3. Упрощенная принципиальная схема БЭР анализатора МАЭС

содержаний элементов в геологических пробах методом САЭС.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Райхбаум Я. Д. Физические основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1980. — 159 с.
3. Селюнин Д. О., Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Бабин С. А. Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 21 – 25.
4. Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Кунаев А. Б., Бусько А. Е. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 186 – 200.
5. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Кунаев А. Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201 – 213.
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(2). С. 7 – 13.
7. Лабусов В. А., Бехтерев А. В. Линейки фотодиодов — базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 7 – 12.
8. Олифер В. Г., Олифер Н. А. Компьютерные сети. Принципы, технологии, протоколы. — СПб.: Питер, 2006. — 958 с.

УДК 543.423

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОС В АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРАХ, ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС<sup>1</sup>

© О. В. Пелипасов<sup>2</sup>, В. А. Лабусов<sup>2,3</sup>, З. В. Семёнов<sup>2,3</sup>*Статья поступила 29 ноября 2011 г.*

В атомно-эмиссионных спектрах, возбуждаемых в воздухе и зарегистрированных анализаторами МАЭС, найдены молекулярные полосы излучения двухатомных молекул CN, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, OH, C<sub>2</sub>, NO, а также полосы поглощения O<sub>2</sub>. Значения длин волн линий молекулярных полос введены в базу данных спектральных линий программы «Атом» и использованы для профилирования спектральных приборов.

**Ключевые слова:** электронный спектр; атомно-эмиссионный спектр; тонкая структура двухатомной молекулы; отождествление молекулярных спектров.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) является одним из наиболее широко используемых методов определения элементного состава веществ и материалов. При возбуждении атомно-эмиссионных спектров в атмосфере воздуха, например электрическим разрядом, наряду с атомарными и ионными спектральными линиями элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева наблюдаются молекулярные спектры [1, 2]. При этом это могут быть не только спектры молекул, присутствующих в воздухе (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), но и возникающих в плазме разряда радикалов (CN, NO, NH, OH), а также молекул, образованных с участием атомов, которые входят в состав анализируемой пробы.

За свой вид молекулярные спектры получили название полосатых спектров. Они представляют собой совокупность более или менее широких полос. Каждая полоса образована настолько близко расположенными спектральными линиями, что при использовании спектрометра со средней разрешающей способностью они сливаются, приобретая вид одной широкой полосы. Если же спектр излучения молекулы получен с помощью спектрометра с большой разрешающей способностью, то каждая полоса распадается на ряд отдельных близко расположенных линий, называемых тонкой или вращательной структурой полосы. Полосы обычно имеют резкий край, называемый кантом полосы.

Молекулярные спектры, обусловленные переходами из одного электронно-колебательно-вращательного состояния молекулы в другое, называются электронно-колебательно-вращательными или сокращенно электронными. Электронные спектры расположе-

ны в видимой и ультрафиолетовой областях спектра наряду с атомарными и ионными линиями элементов. Они часто мешают поиску и измерению интенсивности аналитических линий элементов, иногда приводя к невозможности работы в некоторых спектральных интервалах, например, в области 350–390 нм из-за спектра CN. Их мешающее влияние усугубляется при использовании автоматических алгоритмов обработки спектров, например, реализованных в программе «Атом», входящей в состав многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС [3]. Так, наличие большого количества спектральных линий CN на некоторых кристаллах линеек фотодиодов не позволяет проводить их автоматическое профилирование (определение зависимости длины волны от номера фотодиода). Это связано с отсутствием значений этих линий в базе данных спектральных линий программы «Атом» в отличие от линий элементов Периодической таблицы Д. И. Менделеева.

Вопросам отождествления молекулярных спектров посвящены работы [4–9]. Однако длины волн спектральных линий вращательной структуры приведены с недостаточной точностью и не в полном объеме. Существуют базы данных по молекулярной спектроскопии [10–16], содержащие сведения о спектрах поглощения в микроволновом и ИК диапазонах, вероятностях переходов и других данных. Однако база данных, содержащая сведения об электронных спектрах молекул, авторами не найдена.

Обладая информацией о длинах волн и интенсивностях спектральных линий, можно решать ряд прикладных задач. К таким задачам относятся автоматическое профилирование спектрометра с МАЭС, измерение температуры молекул [17–19], концентрации некоторых элементов [20] и др. Погрешность значений длин волн спектральных линий молекулярных полос не должна превышать погрешности определе-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 2010-8.

<sup>2</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>3</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: pelipasov@gmail.com

ния длин волн спектральных линий современными многоканальными спектрометрами — 0,001 нм.

Цель настоящей работы — идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС, а также создание базы данных по молекулярным спектрам в программе «Атом» для использования спектральных линий молекул.

Для поиска молекулярных полос использовали эмиссионные спектры, зарегистрированные анализаторами МАЭС в основном на спектрометре «Гранд», который обладает наилучшим соотношением разрешение — одновременно регистрируемый спектральный диапазон [21]. Разрешение этого спектрометра при ширине входной щели 15 мкм составляет 0,012 нм. Погрешность измерения длины волны спектральных линий — 0,001 нм. В качестве источников возбуждения спектров использовали дуговой генератор с универсальным штативом [22], электродуговую установку для анализа порошковых проб способом просыпки-вдувания «Поток» [23], двухструйный дуговой плазмотрон и источник с индуктивно-связанной плазмой.

Идентификацию (отождествление) молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах осуществляли визуальным сравнением известных спектров [9] молекул с зарегистрированными анализаторами МАЭС, а также сопоставлением длин волн кантов с табличными значениями [4]. После совпадения спектров как по длинам волн кантов, так и по внешнему виду полосы можно считать идентифицированной.

Погрешность приведенных в литературе значений длин волн спектральных линий молекул оценивали путем ввода этих значений в базу данных спектральных линий программы «Атом» и проведения операции профилирования. При использовании для профилирования спектрометра «Гранд» значений атомарных линий, например вольфрама, известных с точностью 0,0001 нм, погрешность профилирования составляет 0,001 нм. Поэтому если погрешность профилирования с помощью спектральных линий молекул существенно превышает это значение, то она сравнима с погрешностью значений используемых длин волн. Погрешность профилирования будем характеризовать максимальным отклонением длин волн наблюдаемых спектральных линий, введенных в базу данных программы «Атом».

### Идентификация молекулярных полос

#### CN

Наиболее часто в АЭСА наблюдаются интенсивные полосы радикала CN при использовании углерода в виде порошка или приставного электрода. При возбуждении пробы без углерода интенсивность полос этого радикала сравнима с полосами других молекул. Полосы имеют фиолетовое оттенение (спад интенсив-

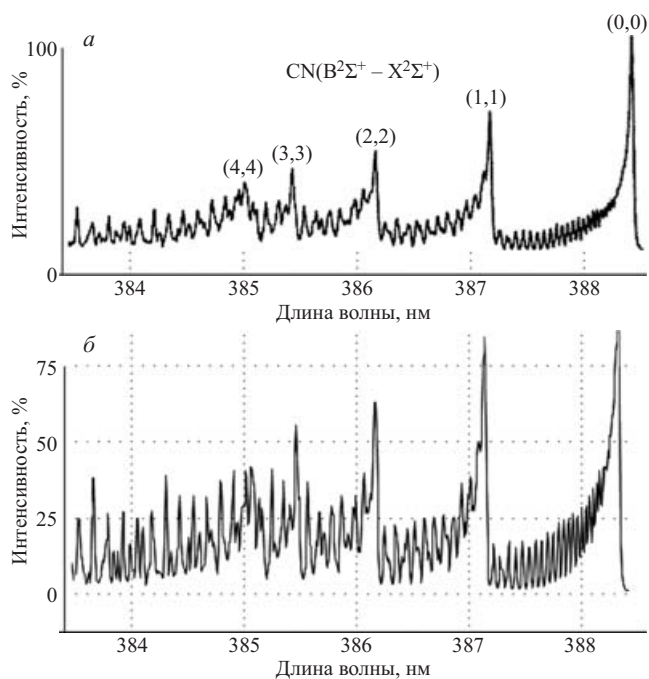


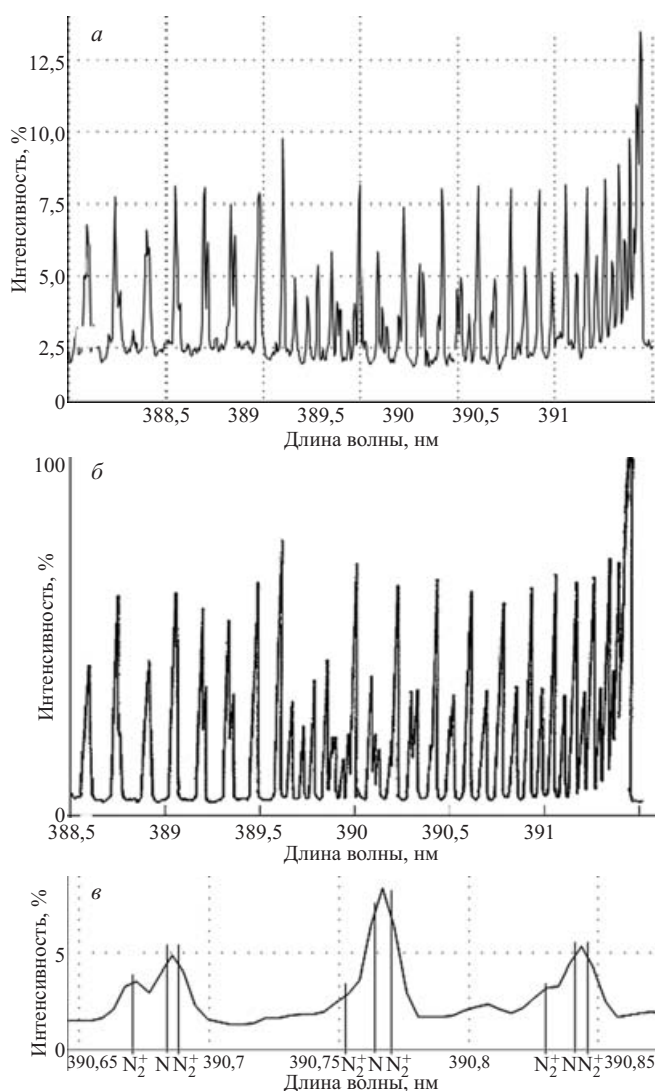
Рис. 1. Фрагменты спектра радикала CN, приведенного в работе [9] (а) и зарегистрированного анализатором МАЭС (б)

ности спектральных линий полосы в коротковолновую область спектра). На рис. 1 представлены фрагменты спектров с полосами CN, приведенного в работе [9] и зарегистрированного МАЭС. Видно их сходство. Ниже приведены длины волн кантов двухатомной молекулы CN в диапазоне 387 – 470 нм:

Табличное значение $\lambda$ , нм [4]	Измеренное значение $\lambda$ , нм
460,61	460,621
457,80	457,830
455,31	455,398
453,19	453,176
451,48	451,467
450,22	450,234
419,72	419,697
418,10	418,081
416,78	416,677
415,81	415,799
415,24	415,221
388,34	388,325
387,14	387,128

Погрешность табличных значений длин волн [4] превышает 0,08 нм.

Длины волн вращательной структуры радикала CN [24 – 27] были введены в базу спектральных линий программы «Атом» и использованы для профилирования спектрометра «Гранд» по линиям CN. Наименьшая погрешность профилирования получена с использованием значений длин волн, приведенных в работе [24], и составила 0,003 нм в диапазоне длин волн 380,0 – 388,4 нм.

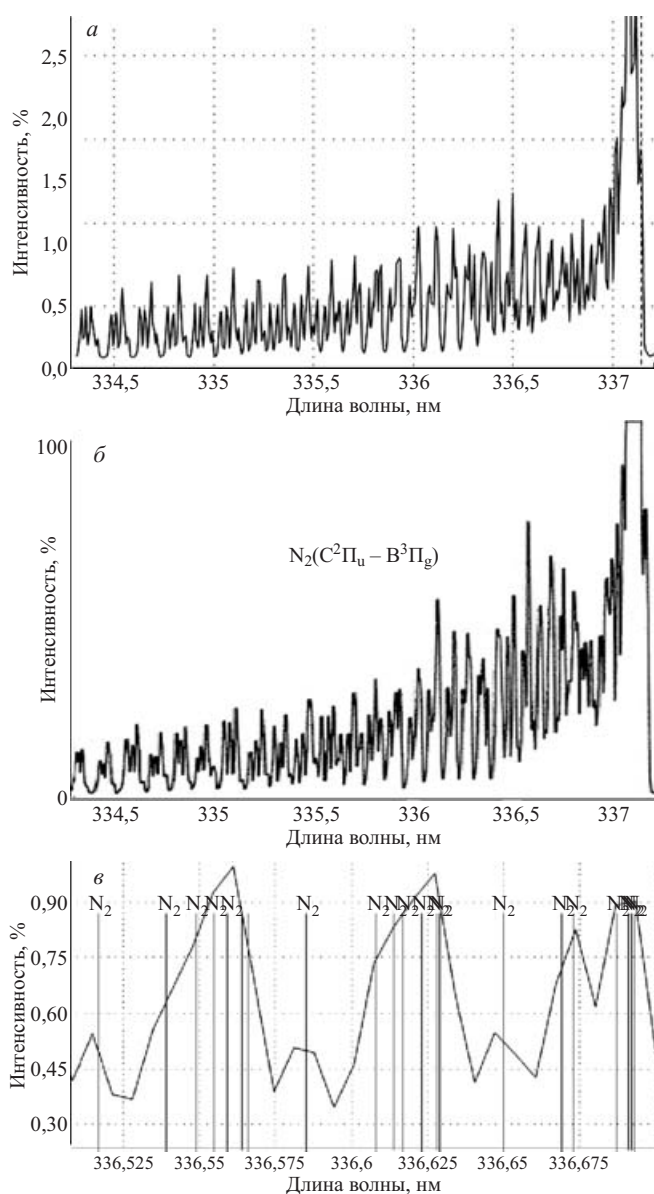


**Рис. 2.** Фрагменты тонкой структуры первой отрицательной системы молекулы  $N_2^+$ : *a* — спектр, зарегистрированный анализатором МАЭС; *б* — приведенный в работе [9]; *в* — увеличенный участок спектра *a*

### $N_2$ и $N_2^+$

Нейтральная молекула азота имеет множество систем полос в области 200 – 470 нм. В эмиссионных спектрах наиболее часто наблюдаются первая и вторая положительная системы молекулы  $N_2$  и первая отрицательная система  $N_2^+$ . Длины волн вращательных линий молекул  $N_2^+$  и  $N_2$  приведены в работе [28], их экспериментальные значения даны с погрешностью 0,001 нм, а расчетные — 0,0001 нм.

На рис. 2, *a*, *б* показаны участки спектра  $N_2^+$ , зарегистрированного МАЭС и приведенного в работе [9], а также увеличенный фрагмент рис. 2, *a*. Вертикальные линии на рис. 2, *в* — длины волн спектральных линий базы программы «Атом», введенные из работы [28]. Можно заметить, что вращательные линии тонкой структуры не разрешены. Несмотря на то что значения длин волн хорошо согласуются с зарегистриро-



**Рис. 3.** Фрагменты тонкой структуры второй положительной системы молекулы  $N_2$ : *a* — спектра, зарегистрированного анализатором МАЭС; *б* — приведенный в работе [9]; *в* — увеличенный участок спектра *a*

ванными, оценка их погрешности с помощью операции профилирования была невозможна из-за малого количества разрешенных линий.

На рис. 3, *a*, *б* представлены фрагменты спектра  $N_2$ , зарегистрированного и приведенного в работе [9]. Наблюдается их сходство. Вращательные линии, как и для молекулы  $N_2^+$ , не разрешены (см. рис. 3, *в*).

### ОН

Молекулярные полосы эмиссии ОН (гидроксил) наблюдаются в области 280 – 330 нм. Полосы имеют красное отгнение (спад интенсивности спектральных линий полосы в длинноволновую область спектра). На рис. 4 представлены обзорный спектр ОН, полученный с помощью источника возбуждения спектров на

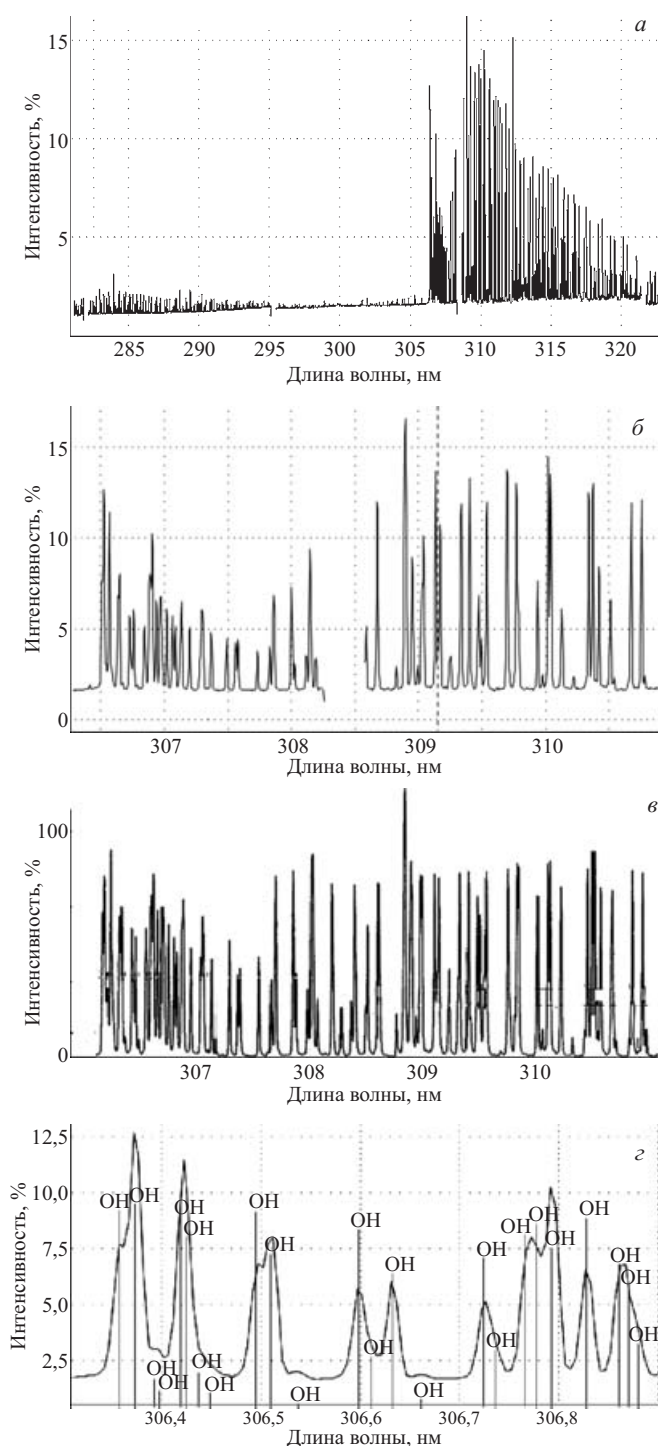


Рис. 4. Молекулярные полосы OH: а — обзорный спектр, зарегистрированный анализатором МАЭС; б — его фрагмент; в — приведенный в работе [9]; г — участок спектра б

основе индуктивно-связанной плазмы, и его фрагменты. В дуговых источниках возбуждения спектров эти полосы также наблюдаются, но со значительно меньшей интенсивностью.

В работе [29] приведены интенсивности и длины волн спектральных линий молекулы с погрешностью 0,0001 нм в области 305 – 310 нм. Так как спектральные линии вращательной полосы не разрешены (см. рис. 4, г), то проверка их погрешности путем проведе-

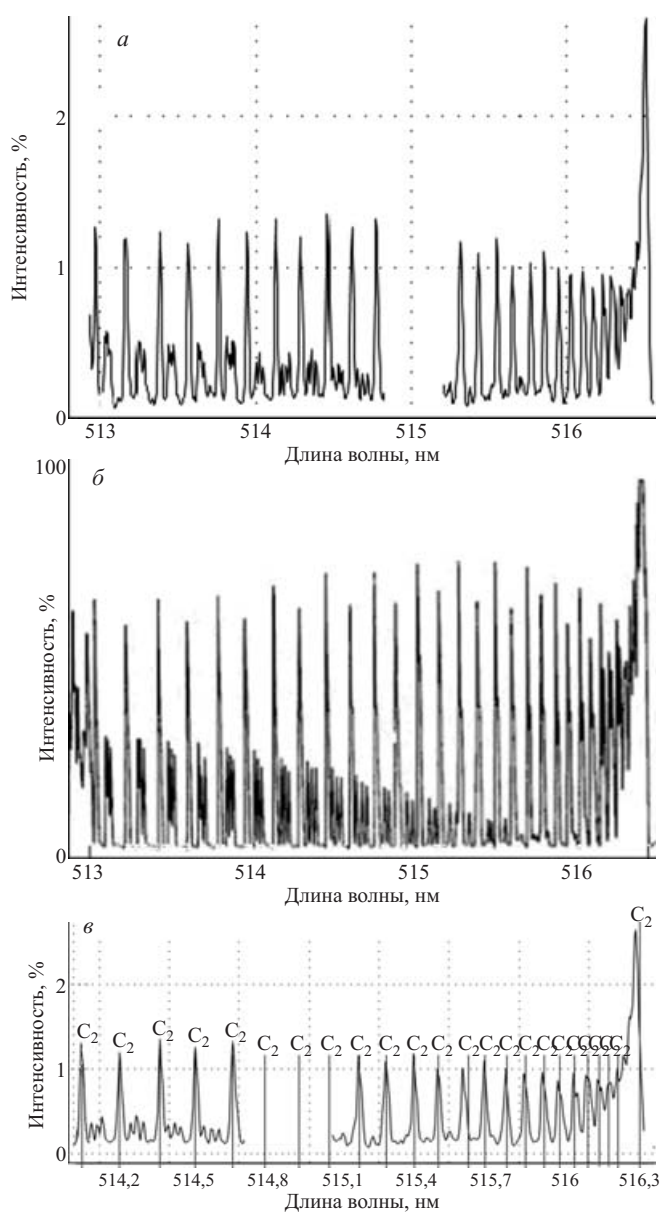


Рис. 5. Фрагменты молекулярной полосы молекулы  $C_2$ : а — спектр, зарегистрированный анализатором МАЭС; б — приведенный в работе [9]; в — зарегистрированный анализатором МАЭС с линиями из работы [24]

ния профилирования спектрального прибора невозможно.

### $C_2$

Молекулярные полосы  $C_2$  системы Свана наблюдаются в области 470 – 520 нм (рис. 5, а, б). В работе [24] проведен расчет длин волн вращательных спектральных линий молекулы в области 495 – 516 нм, погрешность полученных значений составляет 0,0015 нм. При внесении значений длин волн из работы [24] в базу спектральных линий программы «Атом» (см. рис. 5, в) и проведении операции профилирования погрешность профилирования составила 0,001 нм, что свидетельствует о более низкой погрешности значений, полученных в [24].

## NO

В области 200 – 270 нм наблюдается  $\gamma$ -система полос оксида азота NO [4]. Спектры имеют фиолетовое оттенение с двойными полосами и двойными кантами и перекрывают друг друга, что усложняет идентификацию. На рис. 6 представлены обзорный спектр молекулярных полос NO с введенными в базу данных программы «Атом» кантами полос, а также увеличен-

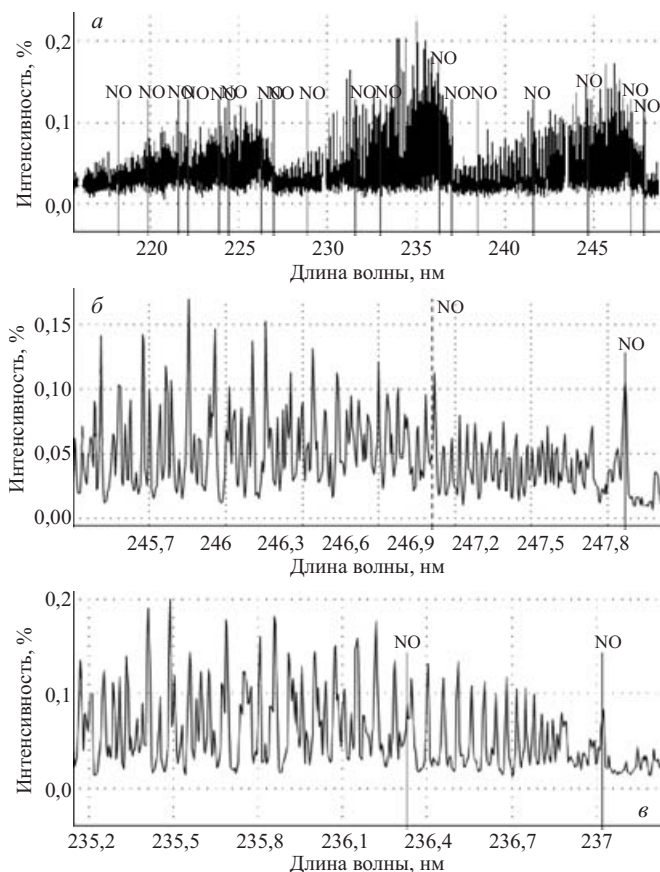


Рис. 6. Фрагменты молекулярных полос молекулы NO, зарегистрированные анализатором МАЭС: а — общий вид спектра; б, в — увеличенные участки полос с линиями из работы [4]

ные фрагменты молекулярных полос. Видно, что полосы содержат большое количество спектральных линий. Согласно работе [30], в этой области длин волн могут также присутствовать системы  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  молекулы NO и эмиссионные линии  $O_2$  системы Шумана – Рунге.

 $O_2$ 

Вблизи границы вакуумного ультрафиолета наблюдаются полосы поглощения  $O_2$ , которые ограничивают рабочий спектральный диапазон при возбуждении спектров в атмосфере воздуха. На рис. 7, а представлены полосы поглощения  $O_2$ , зарегистрированные анализатором МАЭС на спектрометре «Гранд». Эти полосы с красным оттенением принадлежат к системе Шумана – Рунге и при нагреве воздуха могут простираться до 240 нм [4]. В работе [31] приведен спектр поглощения молекулярного кислорода (см. рис. 7, б). При сопоставлении этих спектров наблюдается их сходство.

В заключение отметим следующее. В атомно-эмиссионных спектрах проб, возбуждаемых в воздухе и зарегистрированных анализаторами МАЭС, найдены молекулярные полосы излучения двухатомных молекул CN,  $N_2$ ,  $N_2^+$ , OH,  $C_2$ , NO, а также полосы поглощения  $O_2$ . В базу данных спектральных линий программы «Атом» включены длины волн молекул: CN — измеренные значения длин волн всей фиолетовой системы в диапазоне 350 – 420 нм с погрешностью 0,001 нм, рассчитанные значения из работы [24] в диапазоне 380,0 – 388,4 нм с погрешностью 0,003 нм, значения длин волн линий кантов всей фиолетовой системы в диапазоне 350 – 460 нм с погрешностью 0,02 нм;  $N_2$ ,  $N_2^+$  — рассчитанные значения длин волн из работы [28] в области от 250 до 500 нм с погрешностью 0,0001 нм; OH — рассчитанные значения длин волн и интенсивностей из работы [29] в области 305 – 310 нм с погрешностью 0,0001 нм;  $C_2$  — рассчитанные значения длин волн из работы [24] в об-

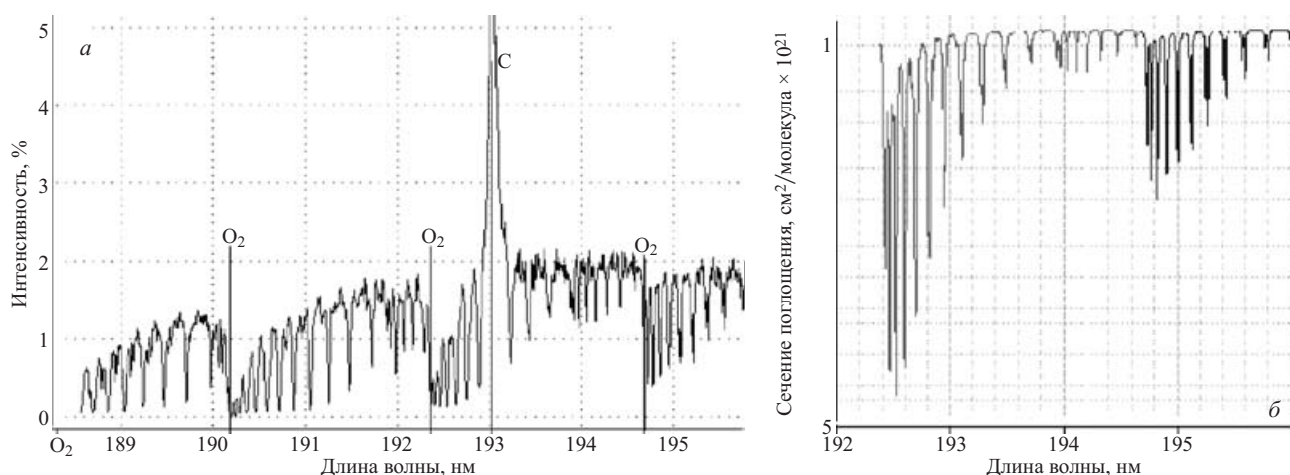


Рис. 7. Спектр поглощения молекулы  $O_2$  вблизи границы вакуумного ультрафиолета: а — фрагмент спектра с линиями из работы [4]; б — зависимость сечения поглощения молекулы от длины волны [31]



ласти 495–516 с погрешностью 0,0015 нм; NO — рассчитанные значения длин волн кантов из работы [4] в области 200–270 нм с погрешностью 0,02 нм; O<sub>2</sub> — рассчитанные значения длин волн кантов из работы [4] в области 189–198 нм с погрешностью 0,02 нм.

В базу данных спектральных линий программы «Атом» включены также значения длин волн кантов молекул NH, CH, CO из работы [4] во всей исследуемой области спектра с погрешностью 0,02 нм, которые не были обнаружены, но согласно [1, 2, 4, 9] могут наблюдаться в атомно-эмиссионных спектрах.

Введенные в базу данных программы «Атом» значения длин волн могут быть использованы для профилирования спектрометров с МАЭС, измерения температуры молекул в плазме разряда, а также измерения концентраций некоторых элементов.

Требуется снижение погрешности значений длин волн спектральных линий молекул CN, NO, C<sub>2</sub> до значений ниже 0,001 нм, а также дополнение значений длин волн идентифицированных молекул в неохваченном спектральном диапазоне.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Alkemade C. Th. J., Herrmann R.** Fundamentals of Analytical Flame Spectroscopy. — Bristol, UK: Hilger, 1979.
2. **Zizak G.** Flame Emission Spectroscopy: Fundamentals and Applications CNR-TeMPE, Italy 2000 (unpublished).
2. **Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селонин 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.
4. **Пирс Р., Гейдон А.** Отождествление молекулярных спектров. — М.: ИЛ, 1949. — 240 с.
5. **Герцберг Г.** Спектры и строение двухатомных молекул. — М.: Иностранная литература, 1949. — 404 с.
6. **Герцберг Г.** Электронные спектры и строение многоатомных молекул. — М.: Мир, 1969. — 772 с.
7. **Герцберг Г.** Спектры и строение простых свободных радикалов. — М.: Мир, 1974. — 208 с.
8. **Ельяшевич М. Я.** Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1962. — 892 с.
9. **Очкин В. Н.** Спектроскопия низкотемпературной плазмы. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 472 с.
10. URL: <http://www.cfa.harvard.edu/> Банк молекулярной спектроскопии HITRAN (дата обращения 20.10.2011).
11. URL: <http://ara.abct.lmd.polytechnique.fr/> Банк молекулярной спектроскопии GISA (дата обращения 20.10.2011).
12. URL: <http://spectra.iao.ru/> Банк молекулярной спектроскопии ИАО СО РАН (дата обращения 20.10.2011).
13. URL: <http://www.chem.msu.su/> Банк молекулярной спектроскопии РАДЭН (дата обращения 20.10.2011).
14. URL: <http://kurucz.harvard.edu/> Банк молекулярной спектроскопии Harvard USA (дата обращения 20.10.2011).
15. **Parkinson W. H.** Atomic and Molecular Data for Space Astronomy Needs, Analysis, and Availability / Lecture Notes in Physics. 1992. Vol. 407. P. 149–158.
16. **Dubernet M. L.** Virtual atomic and molecular data centre / J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer. 2010. Vol. 111. P. 2151–2159.
17. **de Izara C.** UV OH spectrum used as a molecular pyrometer / J. Appl. Phys. 2000. Vol. 33. P. 1697–1704.
18. **Pelleriny S., Cormier J. M., Richard F., Musiol K., Chappelle J.** A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum / J. Appl. Phys. 1996. Vol. 29. P. 726–739.
19. **Se Youn Moon, Kim D. B., Gweon B., Choe W.** Temperature measurement of an atmospheric pressure arc discharge plasma jet using the diatomic (B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, violet system) molecular spectra / J. Appl. Phys. 2009. 053307. P. 105–108.
20. **Васильева И. Е., Кузнецов А. М., Смирнова Е. В.** Алгоритмы поиска кантов молекулярных полос при автоматизированном способе атомно-эмиссионного определения фтора / ЖАХ. 1998. Т. 53, № 2. С. 144–151.
21. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гарагин В. Г.** Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 7–13.
22. URL: <http://www.vmk.ru/prod-globula.htm> / Сайт фирмы ВМК «Оптоэлектроника» (дата обращения 03.11.2011).
23. **Гарагин В. Г., Мандрик Е. М.** Автоматизированная установка «Поток» для атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания / Материалы IX международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». — Новосибирск, 2006. С. 92.
24. **Гыйбадуллин Н. Ш., Карманов В. В., Данышина Е. В., Халтурин В. Г.** Отождествление электронных спектров двухатомных молекул на примере свободных радикалов CN и C<sub>2</sub> / Журнал научные исследования и инновации. 2010. Т. 4. № 4. С. 32–41.
25. **Prasad C. V. V., Bernath P. F.** Fourier transform Jet Emission Spectroscopy of the B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> Transition of CN / J. Mol. Spectrosc. 1992. N 151. P. 459–473.
26. **Sang Kuk Lee.** Analysis of Fourier Transform Jet Emission Spectra of CN (B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> – X<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>) / Bull. Korean Chem. Soc. 1994. Vol. 15. N 5. P. 349–353.
27. **Ingleman Rolf Jr.** The ν=0 and +1 Sequence Bands of CN Violet System Observed During the Flash Photolysis of Br CN / J. Mol. Spectr. 1974. Vol. 49. N 3. P. 106–116.
28. **Калинин С. К.** Атлас спектра воздуха. — Алма-Ата: Наука, 1978. — 87 с.
29. **de Izara C.** Computer simulation of the uv OH band spectrum / Int. J. Modern Physics. 2000. Vol. 11. N 5. P. 987–998.
30. **Andrel P., Barinov Yu. A., Faure G., Shkol'nik S. M.** Modelling radiation spectrum of a discharge with two liquid non-metallic (tap-water) electrodes in air at atmospheric pressure / J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. Vol. 44. N 37. P. 5203.
31. **Yoshino K., Esmond J. R., Cheung A. S. C., Freeman D. E., Parkinson W. H.** High resolution absorption cross sections in the transmission window region of the Schumann-Runge bands and Herzberg continuum of O<sub>2</sub> / Planet. Space Sci. 1992. Vol. 40. N 2–3. P. 185–192.

УДК 543.423.1:54.08

## ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ КИНЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ<sup>1</sup>

© С. Б. Заякина<sup>2</sup>, Г. Н. Аношин<sup>2,3</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>4,5</sup>, А. Ф. Веряскин<sup>4,5</sup>*Статья поступила 24 октября 2011 г.*

Наиболее развивающееся направление в современной геологии связано с изучением природных наночастиц благородных металлов. Изучение нахождения благородных металлов в горных породах и рудах в виде наночастиц требует разработки новых прецизионных инструментальных методов анализа. Кинетический спектральный способ определения распределения частиц благородных металлов по массе и концентрации искомым элементов в дисперсной пробе является дальнейшим развитием известного сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа на основе применения новой системы регистрации спектров, которая дает принципиально новые возможности для исследования веществ. В работе представлены результаты исследования этим методом проб золотосульфидных месторождений Восточного Казахстана. Показано, что предложенный способ регистрации дает мощный инструмент геохимикам не только для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о формах нахождения элементов в пробе.

**Ключевые слова:** благородные металлы; наночастицы; сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ; кинетический спектральный способ.

В области физических и химических наук значительные усилия направлены на исследования, связанные с определением, а также созданием условий и процессов, при которых образуются и стабильно существуют наночастицы благородных металлов (БМ). В современной геологии одно из наиболее развивающихся направлений связано с изучением природных наночастиц БМ. Наночастицы и «нанопроцессы» играют значительную роль в различных геологических процессах [1]. Большое внимание исследователей к наноразмерной форме нахождения элементов в природе не случайно еще и потому, что этот класс «соединений» оказался наиболее слабо изученным.

Данные о составе и структуре наночастиц позволяют получить новую информацию о геологических процессах и условиях формирования полезных ископаемых. В геологических процессах до сих пор не определены условия транспорта, отложения, рассеяния и концентрирования различных типов наночастиц (кластеры благородных металлов и углерода; нанокompозиты с благородными металлами в виде «спла-

ва» или «ядро – оболочка»; элементоорганические соединения и другие). Изучение нахождения благородных металлов в горных породах и рудах в виде наночастиц требует разработки новых прецизионных инструментальных методов анализа.

Способ регистрации атомно-эмиссионных спектральных линий БМ от отдельных частичек пробы, так называемый сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ (СЭСА), разработан в самом начале 60-х годов прошлого века (Б. Бинек, Я. Д. Раймбаум, С. И. Прокопчук и др.). Этот метод является одним из наиболее перспективных и экспрессных способов определения благородных металлов и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах. Основная область применения при поисковых геолого-геохимических и биогеохимических работах традиционного СЭСА — приближенно-количественные определения. Этот метод по ряду причин (особенно ввиду отсутствия серийных приборов) не нашел еще широкого применения в аналитических лабораториях.

Разработанный нами кинетический спектральный способ (КСС) определения распределения частиц БМ по массе и концентрации искомым элементов в дисперсной пробе [2] является дальнейшим развитием метода СЭСА [3] на основе применения новой системы регистрации спектров, которая дает принципиально новые возможности для исследования вещества.

Способ КСС реализован на спектрографе ДФС-8 с решеткой 1200 шт./мм (обратная дисперсия 0,3 нм/мм), в кассетной части которого была установ-

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05-01130а.

<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии им. акад. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия;  
e-mail: zayak@igm.nsc.ru

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия.

<sup>4</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, Новосибирск, Россия.

<sup>5</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия.

лена фотодиодная линейка [4]. Программа «Атом», обеспечивающая проведение атомно-эмиссионного анализа, позволяет по результатам измерений построить графики зависимости интенсивности линии определяемого элемента от номера спектра (времени поступления пробы в плазму). Для съемок применяли малую скорость расхода пробы (10 мг/с). Скорость транспортирующего газа была равна 1 л/мин.

Отличия разработанного КСС перед традиционным СЭСА описаны в работе [4] и состоят в следующем:

регистрируется весь спектральный диапазон и имеется возможность корректно учитывать фон, что существенно уменьшает влияние основы;

регистрируется весь диапазон интенсивностей спектральных линий;

анализ ведется в атмосфере аргона, высокая температура плазменного факела ДДП обеспечивает более полное сгорание частиц пробы и уменьшает влияние размера частиц на результаты анализа;

регистрация спектрального диапазона, включающего аналитические спектральные линии всех искоемых элементов, позволяет вести одновременное определение концентраций этих элементов;

последовательная регистрация набора спектров пробы (1000 спектров и более) одновременно во всем рабочем спектральном диапазоне обеспечивает регистрацию аналитических спектральных линий всех искоемых элементов в течение времени ввода пробы. Время регистрации одного спектра в 20 раз меньше, чем указанное в патенте RU 2248556 С2 (Аполицкий В. Н., 20.03.2005).

Измерение интенсивности аналитических линий в каждом спектре с учетом фона под линией позволяет построить графики изменения концентраций искоемых элементов от времени поступления пробы в плазму с помощью предварительно полученных градуировочных зависимостей. Использование этих зависимостей с учетом массы пробы, вводимой в плазму за время регистрации одного спектра, позволяет расчетным путем определить массу отдельных частиц БМ и концентрацию искоемых элементов в микропорции пробы ( $10^{-5}$  г).

В работе представлены результаты исследования проб золотосульфидных месторождений Восточного Казахстана. Образцы представлены из двух золото-сульфидных месторождений в зонах прожилково-вкрапленной минерализации в черносланцевых толщах Западно-Калбинского золотоносного пояса в Восточном Казахстане. Это месторождение — Суздаль, пробы которого SU-23 и SU-24 — сульфидизированный песчаник; SU-27 и SU-29 — брекчированный сульфидизированный углеродистый алевропелит; SU-13, SU-17/х и SU-113/3 — прокварцованная брекчированная сульфидизированная порода.

Второе месторождение «Большевик» представлено образцом Б-8, сульфидизированный углеродистый сланец. Время экспозиции одного спектра 6 мс, регистрировали 1000 спектров.

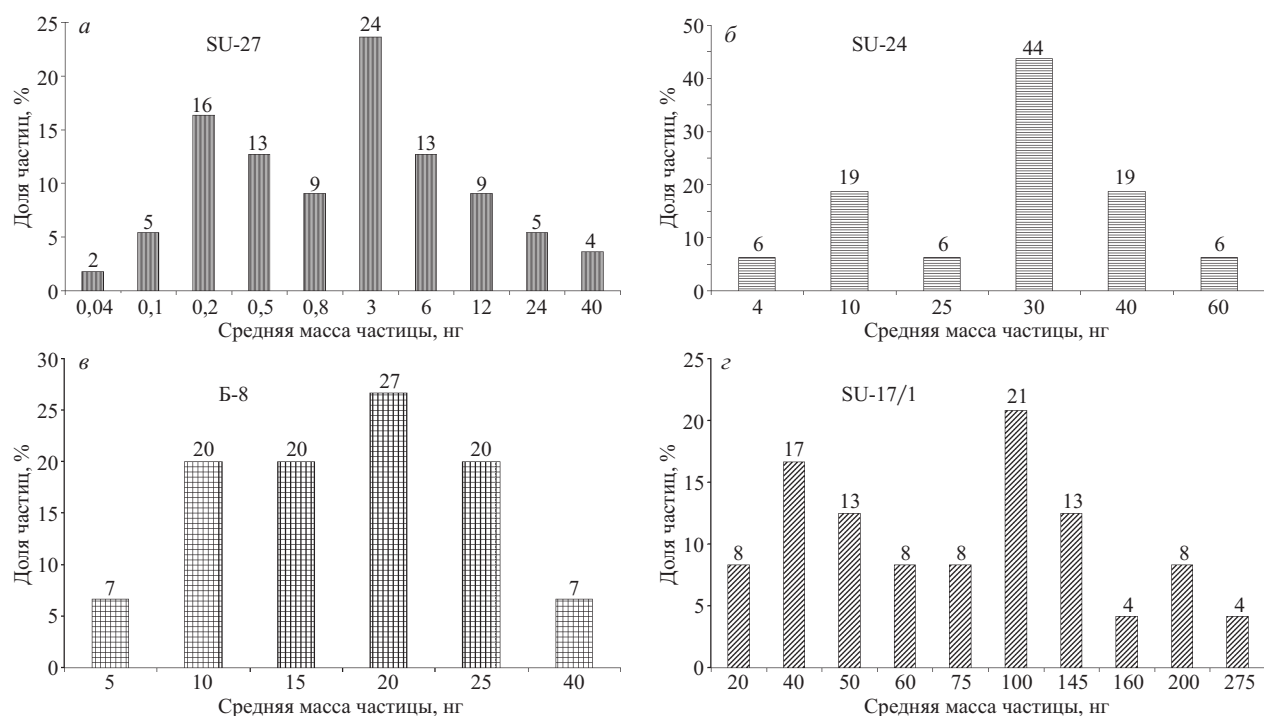
Ниже приведены рассчитанные массы частиц золота в пробе SU-27 (брекчированный сульфидизированный углеродистый алевропелит):

Номер частицы	Масса золота, нг	Номер частицы	Масса золота, нг
1	0,24	27	0,26
2	0,71	28	0,43
3	2,46	29	6,30
4	9,74	30	5,28
5	118,29	31	5,48
6	58,16	32	4,34
7	81,08	33	22,28
8	8,47	34	7,07
9	1,61	35	9,47
10	41,12	36	0,43
11	46,97	37	1,45
12	3,04	38	50,04
13	0,93	39	14,1
14	0,41	40	12,1
15	1,24	41	55,0
16	1,54	42	2,92
17	1,46	43	0,47
18	0,88	44	0,64
19	0,55	45	6,38
20	0,46	46	4,52
21	1,69	47	3,16
22	1,56	48	6,58
23	2,40	49	10,13
24	1,00	50	9,20
25	0,46	51	7,69
26	0,73	52	6,44
Σ масс частиц			561,35 нг
Средняя концентрация, ppm:			10,77 ± 0,15
кинети́ческим способом			
атомно-абсорбционным методом			10,6 ± 0,9
атомно-эмиссионным методом			10,5 ± 0,5

Суммируя массу всех частиц золота в этой пробе и учитывая расход пробы за время экспозиции 1000 спектров, можно рассчитать среднюю концентрацию золота в пробе. Оказалось, что в пределах погрешности результаты, полученные по методу КСС, хорошо совпадают с результатами других методов.

Для проверки правильности разработанного метода одновременно с кинетическим способом было проведено прямое атомно-эмиссионное определение золота в этих пробах по нескольким аналитическим линиям. Результаты приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены результаты определения средней концентрации золота в описываемых пробах, полученных разными методами. В пределах погрешности метода результаты определения кинетическим методом хорошо совпадают с результатами прямого атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализов. Это может говорить об отсутствии системати-



**Рис. 1.** Гистограмма распределения крупности золота в пробе: а — SU-17/1; б — SU-24 (сульфидизированный песчаник); в — Б-8 (брекчия из обломков углеродистых сланцев); г — SU-17/1 (прокварцованная брекчированная сульфидизированная порода)

ческой погрешности определения масс отдельных частиц золота предлагаемым кинетическим способом.

На рис. 1 показаны гистограммы распределения крупности золота в исследуемых пробах.

Программное обеспечение «Атом» позволяет проследить характер поступления в плазму всех элементов, содержащихся в пробе. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности спектральных линий золота, кобальта, тантала, железа и хрома от времени поступ-

ления пробы в плазму. По этим кривым можно выявить корреляцию изменения интенсивности спектральных линий с составом пробы, а также установить минеральную форму вхождения БМ.

Таким образом, предложенный способ регистрации дает инструмент для изучения распределений частиц в исследуемом объекте, по данным гистограммы можно судить о массе частиц и концентрации в них БМ. Одновременная регистрация спектра пробы дву-

**Таблица 1.** Результаты прямого атомно-эмиссионного анализа проб, г/т

Проба	Au, 267,595, нм	Au, 274,8253, нм	Au, 242,795, нм	Среднее	$s_p$ , %
SU-23	40,4 ± 12,5	45,4 ± 13,6	43,6 ± 12,6	43,1 ± 2,1	5
SU-24	32,7 ± 8,8	31,0 ± 5,6	32,1 ± 2,7	31,9 ± 0,7	2
SU-29	29,9 ± 1,8	25,6 ± 1,8	27,7 ± 1,5	27,7 ± 2,1	7
SU-27	10,0 ± 1,0	11,1 ± 1,1	10,5 ± 0,2	10,5 ± 0,5	10
SU-13	55 ± 11	55 ± 13,7	54,5 ± 15,3	54,9 ± 0,3	1
SU-17/x	112 ± 11	115 ± 11	112 ± 8	113 ± 2	1,5
SU-113/x	25,1 ± 6,3	23,4 ± 4,4	26,8 ± 6,1	25,1 ± 1,4	5

**Таблица 2.** Сравнение результатов определения содержания золота в пробах различными методами, г/т

Проба	KCC	Атомно-эмиссионный	Атомно-абсорбционный	$s_p$ , %
SU-13	53,8 ± 2,5	54,9 ± 0,3	54,8 ± 1,6	1,1
SU-23	46,2 ± 0,9	43,1 ± 2,1	41,1 ± 1,2	5,9
SU-24	31,3 ± 0,5	31,9 ± 0,7	32,2 ± 1,0	1,4
SU-27	10,7 ± 0,9	10,5 ± 0,5	10,6 ± 0,9	1,0
SU-29	29,6 ± 0,3	27,7 ± 2,1	26,9 ± 0,8	4,9
SU-17/x	107,4 ± 2,5	113 ± 2	112 ± 3	2,7
SU-113/3	27,8 ± 1,6	25,1 ± 1,4	27,0 ± 0,8	1,8

мя способами дает мощный инструмент геохимикам не только для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о формах нахождения элементов в пробе. Для дальнейшего развития данного способа необходимо усовершенствование системы регистрации спектров, позволяющее существенно уменьшить время экспозиции одного спектра до долей миллисекунд, а также разработать программное обеспечение метода, необходимое для автоматического расчета сигналов от отдельных частиц пробы.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИГМ Сибирского отделения РАН К. Р. Ковалеву и Ю. А. Калинину за предоставленные образцы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жмодик С. М., Аношин Г. Н., Заякина С. Б. и др. Наука и нанотехнологии / Материалы научной сессии Президиума СО РАН. — Новосибирск. 2007. С. 208 – 226.
2. Патент РФ № 2357233. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы / Заякина С. Б., Лабусов В. А., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н. Заявитель и патентообладатель ООО «ВМК-Оптоэлектроника» — № 2007124240/28(026399); заявл. 27.06.2007; опубл. 27.05.2009. Бюл. № 15.
3. Прокопчук С. И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии / Под ред. Л. Л. Петрова. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. — 64 с.
4. Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Лабусов В. А., Верякин А. Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 100 – 106.
5. Аношин Г. Н., Заякина С. Б. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ в геологии и геохимии: учебное пособие. — Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2011. — 200 с.

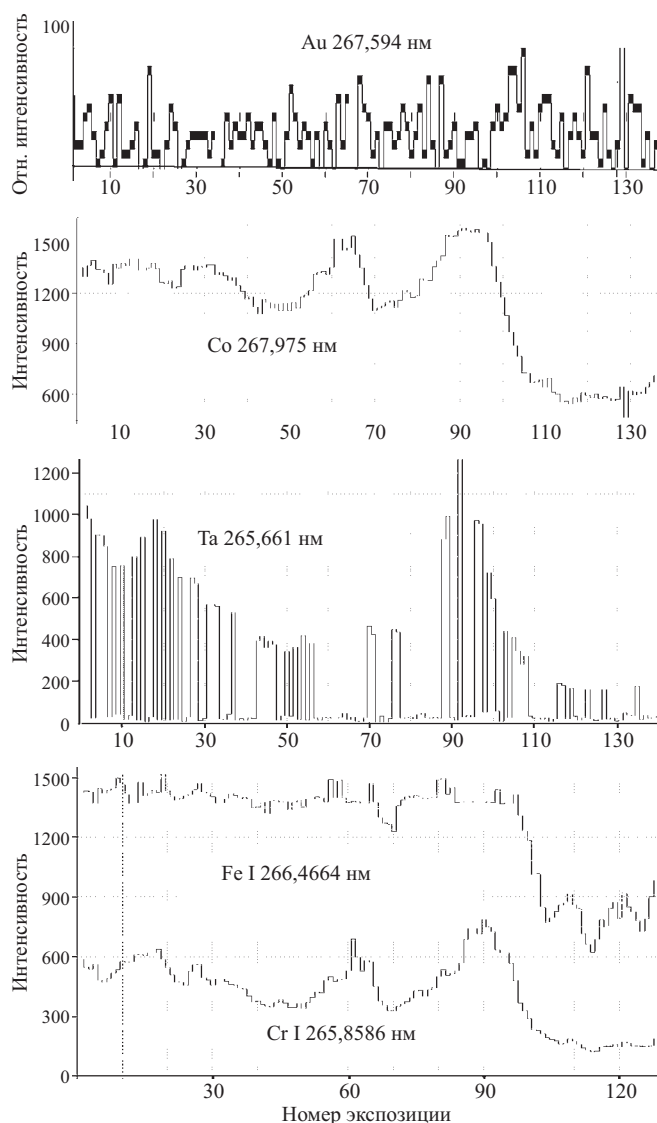


Рис. 2. Зависимости интенсивностей спектральных линий Au 267,594 нм, Co 267,975 нм, Ta 265,661 нм, Fe I 266,4664 нм и Cr I 265,8586 нм от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму)

УДК 543.423

## ПРОГРАММИРУЕМЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ ДЛЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ»

© В. Г. Гаранин, В. В. Ращенко<sup>1</sup>

Статья поступила 25 октября 2011 г.

Дан обзор генераторов дугового и искрового электрических разрядов серии «Шаровая молния» для атомно-эмиссионного спектрального анализа, выпускаемых предприятием «ВМК-Оптоэлектроника». Перечислены основные требования к современным генераторам, приведены функциональные схемы генераторов «Шаровая молния» и дано их краткое описание.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный анализ; генератор; дуговой разряд; искровой разряд; метод просыпки-вдувания.

Для атомно-эмиссионного спектрального анализа требуются источники возбуждения атомно-эмиссионного спектра. Наиболее распространенным способом возбуждения спектра является электрическая дуга. Как нагрузка электрическая дуга имеет сложную вольтамперную характеристику (ВАХ) с характерным спадающим участком в диапазоне малых токов (приблизительно до 15 А). ВАХ дуги зависит от целого ряда параметров, таких, например, как температура, материал и форма электродов, величина аналитического промежутка, а также концентрация паров анализируемой пробы в промежутке.

В работе [1] рассмотрены основные приложения и типы аналитических разрядов, а также проведено сравнение схемотехнических решений первых моделей генератора «Шаровая молния» с электрическими источниками возбуждения спектров для атомно-эмиссионного анализа отечественного производства. Для устойчивого горения дуги и, следовательно, получения стабильной экспозиции генератор электрической дуги предпочтительно строить по схеме источника тока с возможностью регулирования его величины. Генератор тока, нагрузочная характеристика которого показана на рис. 1, позволяет удерживать дугу в строго определенной точке на любом участке ее вольтамперной характеристики, тогда как генератор напряжения не может обеспечить устойчивого горения дуги на спадающем участке. Напряжение холостого хода  $U_{xx}$



Рис. 1. Расположение рабочей точки дугового разряда

генератора должно с запасом превышать максимальное напряжение дугового промежутка во всем диапазоне рабочих токов, чтобы исключить срыв дуги при ее случайной флуктуации.

Многообразие видов и методик спектрального анализа [2, 3] требует от генератора возможности выбора режима его работы в широких пределах. В числе варьируемых параметров должны быть величина рабочего тока, полярность дуги, длительность и частота повторения импульсов для работы в импульсных режимах. В «дуговом» режиме генератор работает, как правило, на постоянном либо переменном токе амплитудой до 40 А. Импульсный режим работы используется для получения «искрового» спектра, который формируется коротким (до 50 – 100 мкс) импульсом высокой амплитуды (50 – 250 А). Импульсы с длительностью более 100 мкс дают смешанный спектр, в котором присутствуют как искровая, так и дуговая составляющие. Современные нормы по электромагнитной совместимости электрических приборов требуют применения в импульсных источниках питания активных корректоров коэффициента мощности.

В настоящее время «ВМК-Оптоэлектроника» выпускает два типа спектроаналитических генераторов серии «Шаровая молния» — универсальный дуговой/искровой генератор ШМ-250 и дуговой генератор ШМ-40, а также электродугую установку для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» со встроенным в нее генератором ШМ-40. В статье изложено современное состояние спектроаналитических генераторов серии «Шаровая молния».

**Универсальный дуговой/искровой генератор ШМ-250** может работать как в режиме дугового разряда с током до 40 А, так и в режиме генерации искровых импульсов с током до 250 А. Генератор вырабатывает импульсы прямоугольной формы произвольной

<sup>1</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

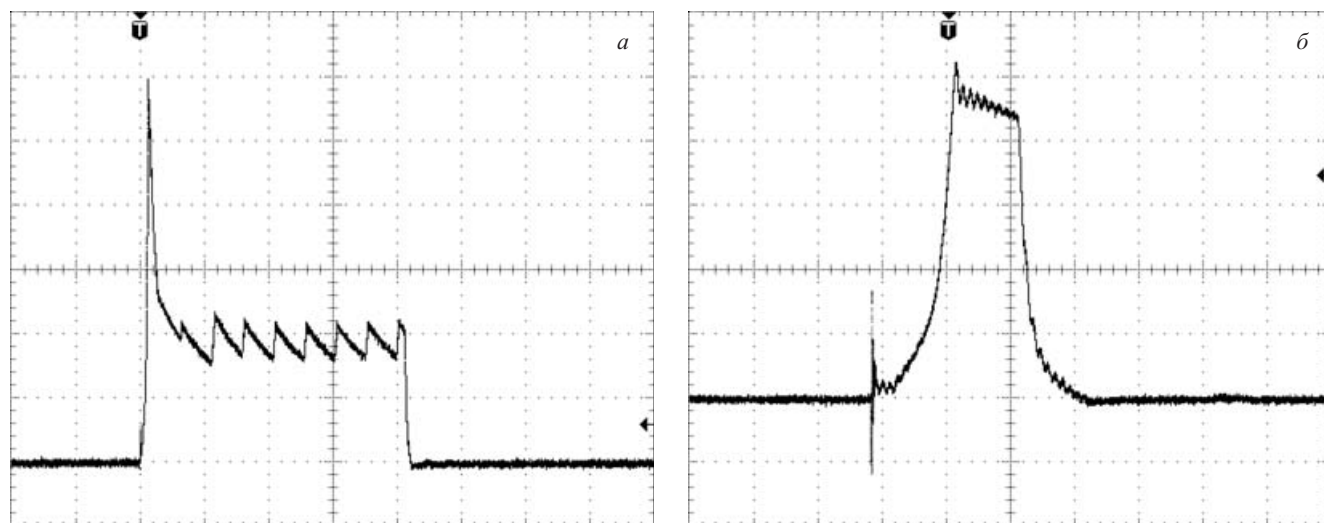


Рис. 2. Осциллограммы тока искрового разряда: *a* — разряд сложного профиля с начальным всплеском и полочкой (50 А/дел, 100 мкс/дел); *б* — простой искровой разряд (50 А/дел, 10 мкс/дел)

длительности и частоты повторения. Режим работы задается из управляющей программы и может иметь несколько ступеней с разными параметрами в процессе одной экспозиции. Основные параметры генератора ШИМ-250 приведены ниже:

Пределы регулирования тока в дуговом режиме, А. . . . .	1 – 40
Пределы регулирования тока в искровом режиме, А. . . . .	40 – 250
Частота повторения импульсов, имп/с . . . . .	1 – 1000
Скважность прерывистого тока, % . . . . .	1 – 100
Нестабильность выходного тока, % от макс. . . . .	0,1
Максимальная мощность, Вт . . . . .	2000
Напряжение питающей сети 50 Гц, В . . . . .	170 – 240
Общий КПД, %, не менее. . . . .	85

При работе в дуговом режиме задаются такие параметры, как тип дуги, полярность, величина тока, частота повторения импульсов и скважность (для прерывистого режима). В искровом режиме задаются длительность импульса, полярность, частота повторения, а также имеется возможность задавать сложный профиль искрового импульса установкой амплитуды начального всплеска тока и «полочки» импульса. На рис. 2 приведены примеры осциллограмм импульсов тока искрового разряда. Функциональная схема генератора показана на рис. 3.

Сетевое напряжение 220 В, 50 Гц через помехоподавляющий фильтр 1 поступает на блок активного корректора коэффициента мощности 2. Корректор обеспечивает «мягкое» потребление мощности из сети, а также расширяет диапазон питающего напряжения, что важно в условиях нестабильного энерго-снабжения. Выход корректора нагружен на блок инверторной развязки 3. Он представляет собой промежуточный преобразователь на транзисторах IGBT, обеспечивающий трансформаторную развязку между заземленной нагрузкой и питающей сетью. Кроме того, преобразователь имеет схему ограничения тока, необходимую для подзарядки импульсного конденса-

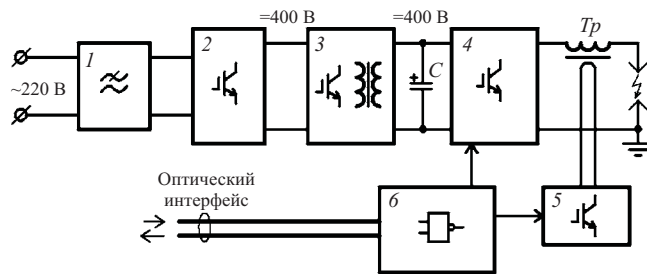


Рис. 3. Функциональная схема генератора ШИМ-250

тора *C*. Постоянное напряжение величиной 400 В поступает на формирователь импульсов 4, который представляет собой транзисторный мост, работающий в режиме широтно-импульсной модуляции (ШИМ) со стабилизацией тока, и позволяет формировать импульсы заданного тока произвольной полярности. Формирователь может работать в широком диапазоне токов — как для «длинноимпульсного» дугового режима (от 1 до 40 А), так и для «короткоимпульсного» искрового (от 40 до 250 А) с длительностью искрового разряда от 5 до 2000 мкс. По сравнению с существующими генераторами дуги с токоограничивающими балластными резисторами токовый ШИМ стабилизатор дает более крутую нагрузочную характеристику (см. рис. 1) и существенно более высокий КПД, так как в нем отсутствуют «балластные» потери.

Инициация разряда в аналитическом промежутке происходит с помощью поджигового импульсного трансформатора, расположенного внутри генератора. Иницирующий импульс поджига нужной полярности, зависящий от полярности рабочего импульса, формируется в блоке поджига 5. Управление всеми узлами генератора осуществляет плата управления 6, которая включает в себя микропроцессор, логический блок и оптический передатчик для связи с компьютером посредством оптического кабеля. При-



Рис. 4. Внешний вид генератора ШМ-250



Рис. 6. Внешний вид генератора ШМ-40

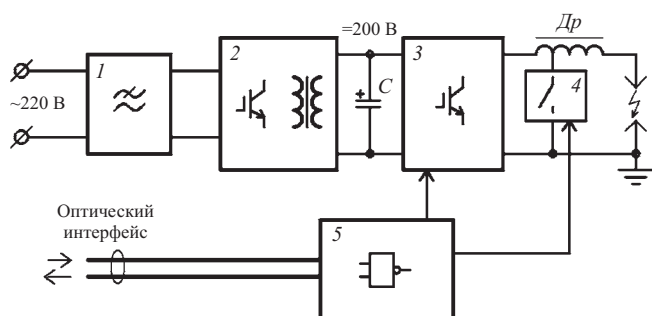


Рис. 5. Функциональная схема генератора ШМ-40

менение оптики исключает возникновение сбоев в работе компьютера, которые могут вызвать импульсные помехи. Внешний вид генератора ШМ-250 представлен на рис. 4.

**Дуговой генератор ШМ-40** предназначен для получения в аналитическом промежутке дугового разряда постоянного, переменного и прерывистого тока заданной полярности в диапазоне от 1 до 40 А. Частота переменного тока может программно меняться в диапазоне от 0,5 до 500 Гц. Форма тока может быть как прямоугольной с произвольной скважностью, так и синусоидальной с произвольным углом отсечки (имитация тиристорного фазового регулятора в генераторе УГЭ-4 [4]). Частота повторения импульсов в режиме однополярного импульсного тока может меняться от 1 до 1000 имп/с. Управление генератором осуществляется из программы, в которой имеется возможность задавать многоступенчатый режим с различными параметрами, что снижает необходимость вмешательства оператора в процедуру анализа.

С 2010 г. выпускается усовершенствованный вариант генератора ШМ-40 (рис. 5). В нем применен активный корректор коэффициента мощности 2, который совмещен в устройстве с развязывающим трансформатором. Применение корректора позволило значительно расширить диапазон питающего напряжения сети и снизить импульсную нагрузку на сеть, при-

сущую инверторным источникам питания. Постоянное напряжение с выхода корректора амплитудой около 200 В через сетевой фильтр фильтруется конденсатором  $C$  и поступает на формирователь выходных импульсов 3, построенный по мостовой схеме, аналогичной схеме ШМ-250. Дроссель широтно-импульсного стабилизатора  $Dr$  совмещен в генераторе ШМ-40 с трансформатором поджига. Высоковольтный иницирующий импульс формируется путем кратковременного замыкания и размыкания электронного ключа 4. Выброс напряжения, образующийся в аналитическом промежутке при размыкании ключа, достаточен, чтобы в нем произошел пробой с последующим подхватом дугового разряда. Управление узлами генератора осуществляется от общей платы управления 5, которая имеет связь с компьютером через оптический интерфейс.

В новом варианте генератора ШМ-40 (рис. 6) реализован алгоритм измерения напряжения на аналитическом промежутке во время экспозиции. Это дает оператору дополнительную возможность контроля такого параметра, как мощность дуги. Основные электрические параметры генератора приведены ниже:

Пределы регулирования выходного тока, А . . . . .	1 – 40
Частота повторения импульсов, имп/с . . . . .	1 – 1000
Скважность прерывистого тока, % . . . . .	1 – 100
Нестабильность выходного тока, % от макс . . . . .	0,1
Напряжение питающей сети 50 Гц, В . . . . .	150 – 240
Максимальная мощность, Вт . . . . .	2000
Общий КПД, %, не менее . . . . .	85

**Электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток».** Схемотехника генератора дугового разряда типа ШМ-40 с некоторыми изменениями применена в установке «Поток», предназначенной для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания. Эта установка является комплексным прибором и предназначена для проведения рутинного анализа большого количества порошковых проб в условиях заводской лаборатории. Помимо формирования дугового разряда с такими же параметрами, как у ШМ-40, она обеспечивает автоматическую калибровку положения электродов перед каждой экспозицией, а также равно-



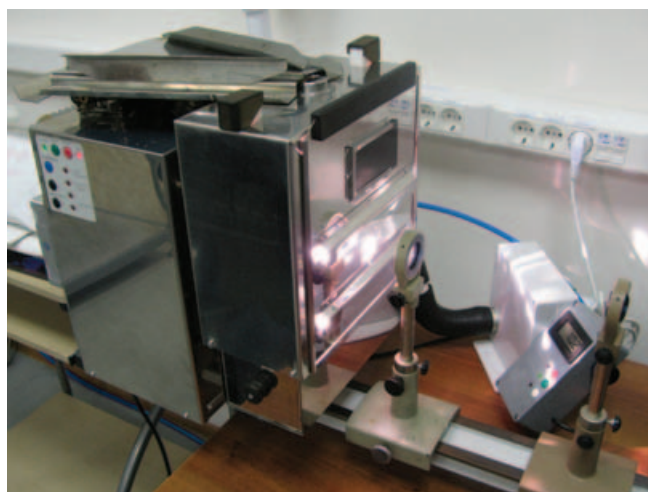


Рис. 7. Внешний вид установки «Поток»

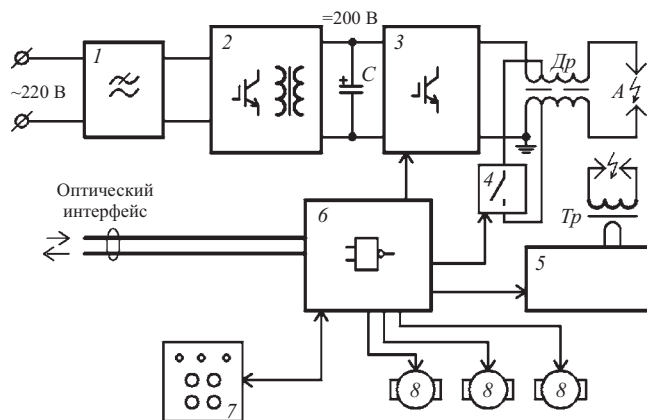


Рис. 8. Функциональная схема установки «Поток»: 1 — сетевой фильтр; 2 — корректор коэффициента мощности с трансформаторной развязкой; 3 — формирователь импульсов; 4 — электронный высоковольтный ключ; 5 — дезинтегратор; 6 — плата управления; 7 — пульт ручного управления; 8 — двигатели калибратора и транспортеров

мерную подачу порошковой пробы в зону горения во время экспозиции. На рис. 7 показан внешний вид установки, а на рис. 8 — ее функциональная схема.

Отличия от генератора ШМ-40 коснулись его выходной части. Оба электрода аналитического промежутка *A* в установке выполнены изолированными от корпуса. Это дало возможность применить симметричную схему поджига и вдвое уменьшить высокое напряжение на каждом из электродов относительно корпуса. В электрическую часть прибора входит также узел дезинтегратора 5, который совместно с повышающим трансформатором *Tr* представляет собой генератор маломощных высоковольтных разрядов, создающих ударную звуковую волну в зоне падения порошковой пробы для повышения ее однородности. В выпускаемых в настоящее время установках «Поток» вместо ранее применявшихся шаговых двигателей подачи пробы использованы коллекторные двигатели постоянного тока 8 с понижающими редукторами. Это

позволило убрать микровибрацию и рассыпание некоторых видов пробы на транспортной ленте.

**Электромагнитная совместимость генераторов.** Специфика работы с генераторами электрического разряда требует принятия особых мер для обеспечения их электромагнитной совместимости. Высоковольтный разряд является сильным источником помех, нарушающим работу высокоточного оборудования, в том числе компьютеров. Основное излучение помехи происходит в момент поджига дуги, а источником этой помехи служит как аналитический зазор штатива, так и провода, соединяющие штатив с генератором. Чтобы свести к минимуму уровень этой помехи, аналитические штативы имеют замкнутый металлический заземленный корпус, а подводящие провода в генераторах «Шаровая молния» выполнены в виде симметричной пары коаксиальных кабелей с заземленными оплетками и снабжены дополнительным

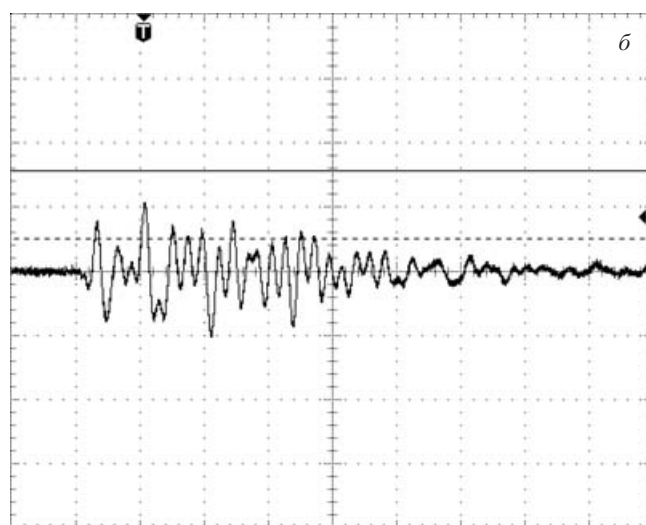
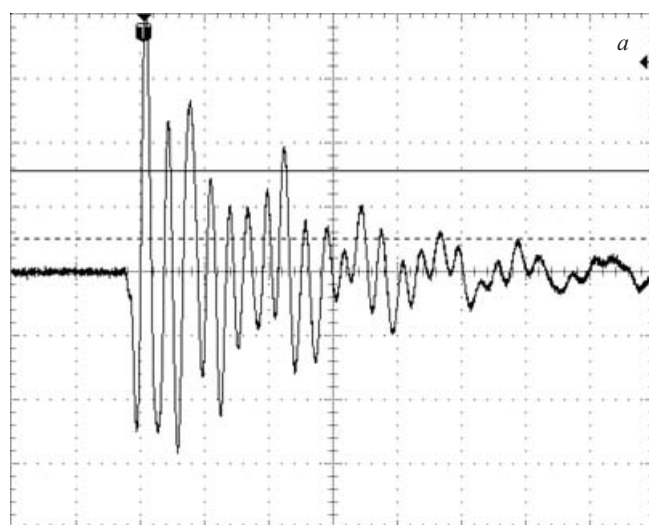


Рис. 9. Зависимость сигнала помехи от времени (100 нс/дел) при использовании: а — обычной двухпроводной линии; б — симметричной коаксиальной схемы

фильтром синфазной помехи. Для сравнения на рис. 9 приведены зависимости сигнала помехи (в отн. ед.) от времени, возникающей в момент электрического пробоя аналитического зазора при использовании обычной двухпроводной линии (рис. 9, а) и симметричной коаксиальной схемы (рис. 9, б). Видно, что симметричная схема подключения обеспечивает существенное снижение уровня электромагнитных помех.

Таким образом, создано семейство программируемых генераторов для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния». В настоящее время эти генераторы широко применяются на предприятиях при анализе различных материалов, для прямого анализа состава чугунов, сталей, металлов и сплавов на основе меди, алюминия, свинца и других металлов в аргоновых и воздушных штативах [5 – 8]. Управление осуществляется от компьютера и не требует участия оператора при смене режимов генерации во время работы с разными методиками анализа. Все генераторы «Шаровая молния» позволяют изменять режим генерации (полярность, амплитуда тока, частота) в ходе одной экспозиции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В. Г., Мандрик Е. М. Программируемый генератор для возбуждения спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 29 – 34.
2. Буравлев Ю. М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. — Донецк: ДонГУ, 2000. — 437 с.
3. Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д. и др. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ. Т. 2. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — 716 с.
4. «Универсальный генератор с электронным управлением УГЭ-4». Техническое описание и инструкция по эксплуатации. — М.: Внешторгиздат, 1980. — 128 с.
5. Якимова Н. Ю., Мартынкина Е. А. Оптимизация программного продукта «Атом» для проведения качественного и полуквантитативного анализа на анализаторе МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 64 – 68.
6. Липко С. В., Кюн А. В., Книжник А. В. Усовершенствование методик спектрального анализа первичного алюминия и алюминиевых сплавов с использованием генератора «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спецвыпуск. С. 86 – 88.
7. Самопляс В. Н., Гаврилюков Н. Н. Опыт эксплуатации модернизированного спектрометра ДФС-51 с МАЭС и генератором «Шаровая молния-250» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 124 – 127.
8. Гаранин В. Г., Зарубин И. А., Лабусов В. А. и др. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 115 – 123.

УДК 543.423

## ДВУХИМПУЛЬСНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ<sup>1</sup>

© Д. В. Смолин<sup>2,3</sup>, В. А. Лабусов<sup>2,4</sup>, В. Г. Гаранин<sup>2</sup>, С. Н. Кузнецов<sup>4</sup>

*Статья поступила 17 октября 2011 г.*

Описан двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров, обеспечивающий возможность проведения анализа твердых проб любого типа — металлов, минералов, стекол и других с использованием многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС. Показано увеличение интенсивности спектральных линий определяемых элементов более чем на порядок при задержке между импульсами от 1 до 60 мкс. Определена оптимальная для проведения анализа плотность энергии лазерного излучения 100 – 150 Дж/см<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия; абляция; твердотельный YAG: Nd лазер с электрооптической модуляцией добротности; двухимпульсный режим облучения.

Большое количество публикаций [1 – 4], посвященных лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2010-8.

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

<sup>3</sup> ООО «МЕЗОН», г. Бердск, Новосибирская обл., Россия.

<sup>4</sup> Институт автоматизации и электротехники СО РАН, Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.ru

(ЛАЭС), отражает возросший за последние десятилетия интерес к этой области. Прежде всего это связано со значительным техническим прогрессом, достигнутым в области лазерных источников и систем регистрации, что привело к созданию широкого спектра коммерчески доступных лазерных атомно-эмиссионных спектрометров, пригодных как для качественно-

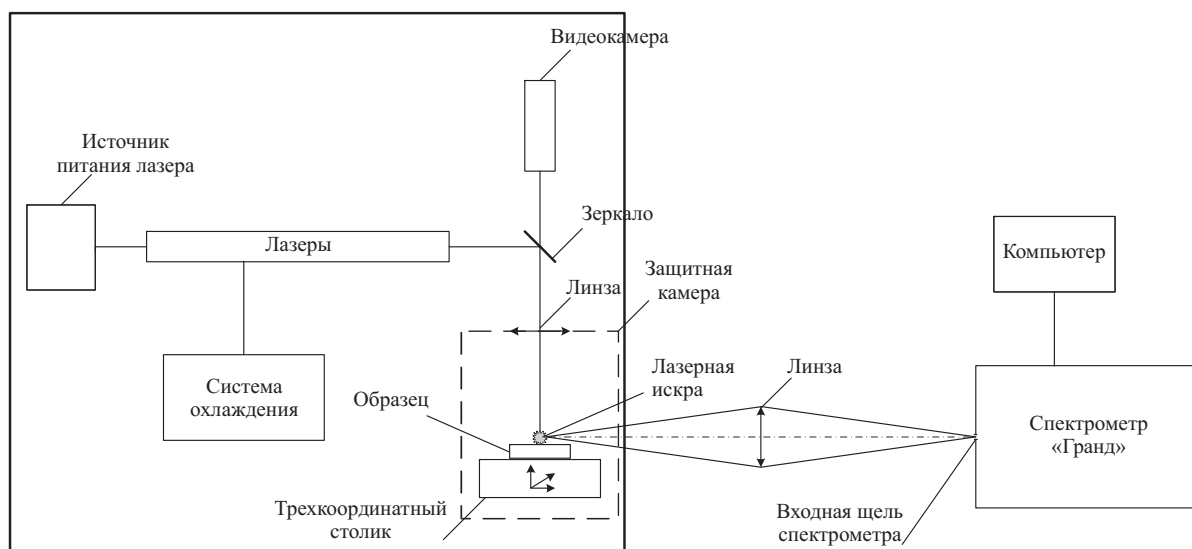


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

го, так и количественного анализа. Несомненным преимуществом возбуждения спектров с помощью лазера является возможность проведения анализа химического состава любых веществ и материалов как токопроводящих (металлы и сплавы), так и диэлектриков (стекло, керамика, пластмассы, порошки) без дополнительной подготовки пробы. Способность лазерного луча к фокусировке на небольшую площадь и абляция малого количества вещества дают возможность провести микроанализ включений и выполнить двухмерное сканирование поверхности практически без разрушения пробы. Все это делает метод ЛАЭС востребованным в области криминалистики, судебной экспертизы, контроля качества материалов на производстве и при полевых геологических исследованиях. К недостаткам метода ЛАЭС можно отнести то, что его чувствительность по многим элементам уступает дуговому возбуждению и находится на уровне искровых методик. Поэтому ЛАЭС скорее дополняет, нежели полностью заменяет существующие методики. Аналитические лаборатории заинтересованы в этом оборудовании, но в большей степени как дополнительной опции к установке, имеющейся в их распоряжении. Однако коммерческие системы ЛАЭС, как правило, являются замкнутыми системами, т.е. генератор спектров и спектрометр составляют единое целое. Для решения задачи модернизации существующих систем спектрального анализа «ВМК-Оптоэлектроника» разработала собственный лазерный источник возбуждения спектров, совместимый с любым спектрометром, оснащенным многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС.

Цель работы — информировать специалистов о разработке двухимпульсного лазерного источника возбуждения атомно-эмиссионных спектров, ознакомить с его характеристиками и их влиянием на интенсивность спектральных линий определяемых элементов.

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Генератор спектров представляет собой твердотельный YAG: Nd лазер с электрооптической модуляцией добротности. Лазер состоит из двух каналов, излучение которых совмещено в пространстве и разнесено во времени для реализации так называемого «двухимпульсного» режима облучения. Энергия импульса в обоих каналах лазера одинакова, поэтому в дальнейшем при описании условий эксперимента будет иметься в виду суммарная энергия двух импульсов, а под одноимпульсным режимом — одновременная работа обоих каналов. Технические характеристики источника приведены ниже:

Напряжение питания . . . . . 220 – 240 В  
(10 А, 50/60 Гц)  
Потребляемая мощность, Вт, не более . . . . . 1500

**Оптические параметры**

Длина волны, нм . . . . . 1064  
Максимальная энергия, мДж . . . . . 600  
(300 мДж на каждый канал)  
Максимальная средняя мощность, Вт . . . . . 6  
Частота повторения импульсов . . . . . От одиночного до 20 Гц  
Длительность импульса, нс . . . . . <10  
Интервал между импульсами  
в двухимпульсном режиме, мкс . . . . . До 100  
Размер пятна в плоскости облучения, мкм . . . . . 300 – 1000,  
регулируемый  
Лазер-целуказатель . . . . . Диодный,  
1 мВт, 650 нм

**Параметры системы визуализации и позиционирования**

Увеличение микроскопа, крат . . . . . 16  
Оптическое разрешение микроскопа, л/мм . . . . . Не менее 50  
Максимальный размер  
видеоизображения, пикселей . . . . . 1600 × 1200  
Диапазон сканирования  
по координатам X и Y, мм . . . . . Не менее 20 × 20  
Максимально допустимые габариты пробы, мм . . . . . 60 × 80 × 30  
Система охлаждения . . . . . Одноконтурная воздушно-водяная  
Система управления . . . . . От персонального компьютера



Рис. 2. Внешний вид лазерного источника возбуждения спектров

Габаритные размеры, мм. . . . . 550 × 250 × 500  
 Масса, кг. . . . . 43 (нетто), 52 (брутто)

Внешний вид лазерного источника показан на рис. 2. Программное обеспечение генератора осуществляет синхронизацию с многоканальным спектрометром высокого разрешения «Гранд», в состав которого входят два многоканальных анализатора атомно-эмиссионных спектров МАЭС, и позволяет проводить автоматизированное сканирование поверхности исследуемых образцов, а также сохранение в памяти компьютера видеоизображения с привязкой к цифровым спектрам [5].

Исследуемый образец помещался на трехкоординатный столик в рабочую камеру. Перемещение столика по вертикали осуществляется ручным способом, а по двум координатам в горизонтальной плоскости — с помощью электроприводов. Перемещением образца по вертикали добивались четкого изображения поверхности образца. Изображение можно было наблюдать как непосредственно с помощью бинокулярного микроскопа, так и на экране монитора компьютера с помощью видеокамеры. Выбор места анализа на поверхности образца осуществляется автоматизированным перемещением в горизонтальной плоскости.

Поскольку процесс плазмообразования существенно зависит от режима возбуждения, изучались зависимости интенсивности спектральных линий от параметров лазерного источника. Эксперимент пока-

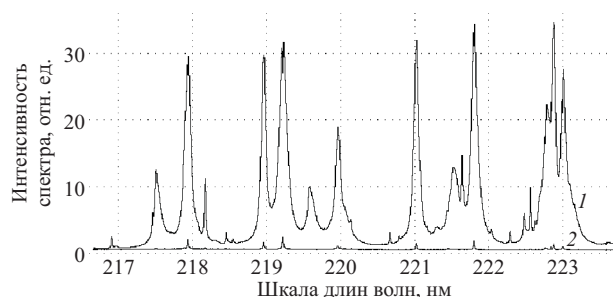


Рис. 3. Сравнение атомно-эмиссионных спектров при одновременном воздействии обоих каналов лазера (1 — нижний спектр) и при интервале между ними 10 мкс (2 — верхний спектр)

зал, что интенсивность спектральных линий значительно возрастает, если облучать образец последовательно импульсами, разделенными интервалом в несколько микросекунд. На рис. 3 приведен атомно-эмиссионный спектр образца бронзы при одновременном воздействии обоих каналов лазера (нижний спектр) и при интервале между ними 10 мкс (верхний спектр). Видно, что интенсивность спектральных линий при возбуждении разнесенными во времени импульсами возрастает более чем на порядок. Аналогичное поведение наблюдалось на всех исследуемых образцах и на всех аналитических линиях элементов. Этот эффект хорошо известен и подробно описан в литературе [1 – 4]. Целью настоящей работы не являлось исследование природы этого явления, но, опираясь на работы [6, 7], можно утверждать, что при атмосферных условиях интенсивность спектральных линий при «двухимпульсном» возбуждении возрастает за счет более эффективной абляции материала. При этом скорость абляции возрастает до значений, достижимых только в условиях вакуума [7]. Это можно объяснить тем, что первый импульс пачки создает локальную зону пониженного давления, тем самым кардинально меняя условия для воздействия второго импульса. В пользу этой «вакуумной» гипотезы говорит и то, что в динамическом спектре после второго импульса не наблюдается линий азота [6].

На рис. 4 показана зависимость интенсивности аналитических линий алюминиевого сплава от временного интервала между импульсами лазера. Начиная с 1 мкс интенсивность линий резко возрастает и существенно не меняется вплоть до максимально возможного для данного прибора интервала в 60 мкс, т.е. разряженная область, созданная первым импульсом цуга, существует как минимум 60 мкс. В работе [7] время жизни зоны пониженного давления при аналогичных параметрах лазерного излучения (длительность импульса 10 нс и плотность энергии порядка 100 Дж/см<sup>2</sup>) оценивается в 250 мкс. Более детальное исследование различных аналитических линий элементов исследованных образцов выявляет наличие локальных максимумов в зависимостях их интенсивности от времени интервала между импульсами. Однако

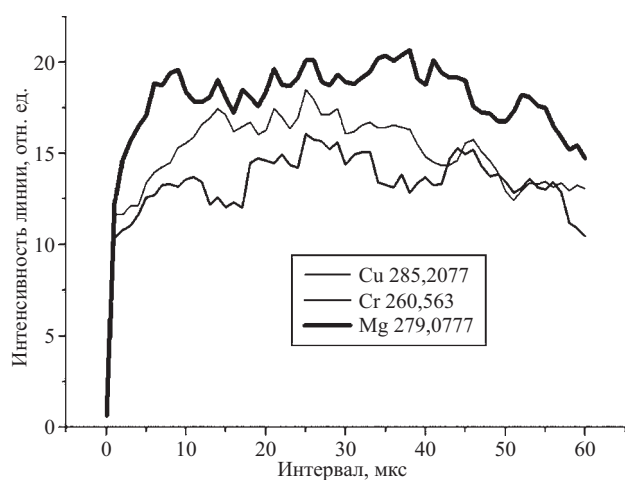


Рис. 4. Зависимость интенсивности аналитических линий алюминиевого сплава от временного интервала между импульсами лазера. Энергия 600 мДж, диаметр пятна облучения 300 мкм

они не носят системного характера и качественно не меняют общую картину, поэтому можно утверждать, что с практической точки зрения подойдет любой интервал между импульсами от 1 до 60 мкс.

Зависимости интенсивности спектральных линий от энергии импульсов носят более сложный характер и не поддаются простому аналитическому описанию. Наиболее наглядной выглядит картина зависимости интенсивности линий от плотности энергии при изменении размера пятна лазера в плоскости облучения. На рис. 5 представлена зависимость интенсивности линии основы стального образца от плотности энергии при фиксированных значениях энергии и изменении диаметра пятна от 300 до 1000 мкм. Из рисунка можно заключить, что начиная с порогового значения порядка 10–20 Дж/см<sup>2</sup> интенсивность линии монотонно возрастает вплоть до плотностей энергии 100–150 Дж/см<sup>2</sup>, затем входит в насыщение, величина которого зависит от полной энергии импульса. Поскольку в спектре линии при плотностях энергии лазера выше 100 Дж/см<sup>2</sup> не наблюдается признаков самопоглощения, можно предположить, что достигнута предельная степень абляции материала. С точки зрения практики анализа плотности энергии 100–150 Дж/см<sup>2</sup> являются оптимальными, т.е. при работе с размером зоны облучения 1000 мкм нужно установить максимальную энергию лазера в 600 мДж, а при уменьшении пятна до 300 мкм лучше понизить энергию до 100 мДж и увеличить частоту повторения в шесть раз, нежели продолжать работать с энергией 600 мДж. Это даст более интенсивный сигнал при той же суммарной экспозиции.

Таким образом, разработан двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных

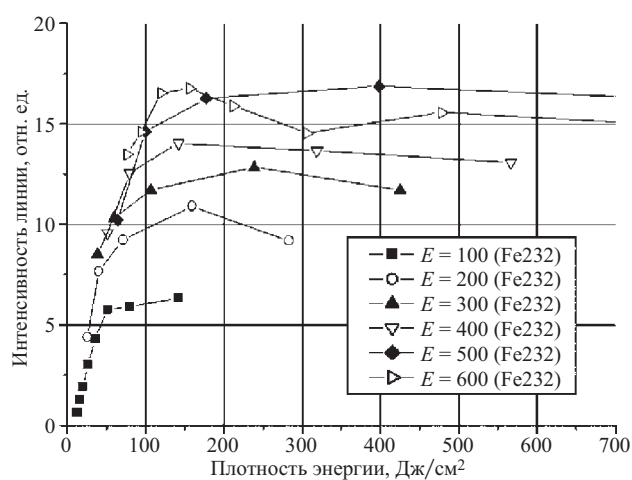


Рис. 5. Зависимость интенсивности линии основы стального образца от плотности энергии при фиксированных значениях энергии и изменении диаметра пятна от 300 до 1000 мкм

спектров. Показано увеличение интенсивности спектральных линий определяемых элементов более чем на порядок при задержке между импульсами >1 мкс. Для проведения анализа рекомендовано использовать плотности энергии лазерного излучения от 100 до 150 Дж/см<sup>2</sup>. Источник пригоден для проведения анализа твердых проб любого типа — металлов, минералов, стекол и других с использованием многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Буравлев Ю. М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. — Донецк: ДонГУ, 2000. — 437 с.
2. Cremers D. A., Radziemski L. J. Handbook of Laser Induced Breakdown Spectroscopy. — John Wiley & Sons Ltd., 2006. — 313 p.
3. Miziolek A. W., Palleschi V., Schechter I. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. — Cambridge University Press, 2006. — 640 p.
4. Singh J. P. and Thakur S. N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. — Elsevier Science Publishing, 2007. — 424 p.
5. Семёнов З. В., Неклюдов О. А., Строков И. И., Гаранин В. Г. Автоматизация атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием видеоконтроля / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 78–81.
6. Першин С. М. Нелинейный рост эффективности взаимодействия второго импульса с мишенью при возбуждении плазмы пучком импульсов Nd: YAG лазера / Квантовая электроника. 2009. Т. 39. С. 63–67.
7. Климентов С. М., Гарнов С. В., Конов В. И., Кононенко Т. В., Пивоваров П. А., Царькова О. Г., Брайтлинг Д., Даусингер Ф. Роль низкорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами / Сб. научн. тр. / ИОФАН. Т. 60. 2004. С. 13–28.

УДК 543.423

## УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ГЕНЕРАТОР «ВЕЗУВИЙ-3»

© В. М. Боровиков<sup>1,2</sup>, Д. В. Петроченко<sup>2</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>, Д. О. Селюнин<sup>1,2</sup>

Статья поступила 24 октября 2011 г.

Сообщается о разработке универсального генератора «Везувий-3». Описаны функциональная схема, режимы работы и органы управления генератора. Приведены особенности работы генератора в режимах переменного, прерывистого и комбинированного разрядов, а также сообщается о возможностях одиночного импульсного разряда. Даны рекомендации по применению режимов генератора для анализа различных материалов.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; источник возбуждения спектров; дуговой разряд; комбинированный разряд; импульсный разряд.

Дуговой и искровой электрические разряды занимают ведущее место в качестве источников возбуждения спектра для атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС) металлических и порошковых проб. Такие генераторы, созданные в XX веке, работали на частоте сети питания 50 Гц и использовали балластный резистор для задания (регулировки) тока дуги. Как следствие, они имели большие габариты, низкий КПД, высокую чувствительность выходного тока к нестабильности питающего напряжения сети и изменениям межэлектродного расстояния. Развитие силовой полупроводниковой техники в 1990-х годах позволило создать генераторы, работающие на частотах более 20 кГц и использующие активные регуляторы тока. Такие генераторы имеют малые габариты, высокий к.п.д. (до 90 %), низкую чувствительность выходного тока к нестабильности питающего напряжения сети и изменениям межэлектродного расстояния. Эти принципы были реализованы в генераторе «Везувий» [1]. Более совершенный генератор «Везувий-2» отличался от предшественника наличием встроенного микроконтроллера и искрового режима возбуждения спектра [2]. Управление осуществлялось от компьютера или кнопок, расположенных на передней панели, и позволяло быстро задать режим работы: тип и параметры разряда (величина тока, период, скважность и т.д.). В генераторах «Везувий» и «Везувий-2» в качестве регулирующего элемента тока дуги применялся магнитный усилитель, который имел недостаточно высокое быстродействие для формирования коротких импульсов тока. Прогресс в развитии полупроводниковой техники и растущие потребности в новых источниках возбуждения для АЭС анализа стимулировали разработку нового генератора «Везувий-3».

Цель настоящей статьи — ознакомить читателя с устройством и возможностями генератора «Везувий-3».

На рис. 1 приведен внешний вид генератора «Везувий-3», подключенного к штативу «Кристалл», а на рис. 2 — его функциональная схема. Конструктивно генератор выполнен в виде блоков стабилизации тока, а также поджига, связанных между собой двумя кабелями (силовым и управления). Блок стабилизации тока осуществляет генерацию и стабилизацию тока для выбранного типа разряда, а блок поджига обеспечивает высоковольтный разряд для пробоя аналитического промежутка. Блок поджига размещается внутри корпуса спектроаналитического штатива (УШТ, ИВС, «Кристалл» и т.д.), что снижает уровень излучаемых генератором электромагнитных помех, а также исключает необходимость использования высоковольтных кабелей. Блок стабилизации тока состоит из источника низковольтного питания ИП, блока управления БУ, входного выпрямителя ВВ с корректором коэффициента мощности сети ККМ, генератора тока с инвертором ГТ, разделительного трансформатора РТ, конвертора тока КТ.

Источник низковольтного питания обеспечивает питание внутренние схемы генератора и штатива. Входной выпрямитель с корректором коэффициента мощности сети преобразуют переменное напряжение сети 220 В, 50 Гц в постоянное напряжение 360 В.

Включение в сеть переменного тока нелинейной нагрузки, какой является генератор с преобразованием частоты, приводит к тому, что потребляемый такой нагрузкой ток имеет импульсный характер с большим содержанием высоких гармоник, из-за которых возникают проблемы взаимного влияния при работе различного оборудования. Наличие ККМ во входном выпрямителе устраняет этот недостаток. Потребляемый из сети ток становится синусоидальным, что приводит к снижению уровня помех, отправляемых в сеть. В результате прибор удовлетворяет требованиям электромагнитной совместимости в соответствии с ГОСТ Р 51317.3.2–2006 [3]. Кроме того, это снижает нагрузку на питающую сеть при работе и обеспечивает генератор стабильным питанием при изменении входного

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия; e-mail: putmakov@vmk.ru

напряжения от 150 до 250 В, что существенно снижает требование к параметрам питающей сети.

Генератор тока с инвертором преобразует постоянное напряжение 360 В в регулируемое переменное с частотой 20 кГц. Ток через разделительный трансформатор, предназначенный для гальванической развязки аналитического промежутка от сети питания, поступает на вход конвертора тока, где он выпрямляется и преобразуется в постоянный, переменный или прерывистый ток дуги, соответствующий заданному.

Блок управления предназначен для обеспечения связи с компьютером, обработки нажатий кнопок на панели управления, включения генерации тока в соответствии с заданным режимом работы, а также отображения информации на жидкокристаллическом дисплее (ЖК-дисплей). По команде «Пуск», поданной с панели управления или от компьютера, включается дуговой или комбинированный разряд с заданными пользователем параметрами. Этот набор параметров называется «Режим работы генератора», который может состоять из одной, двух или трех ступеней. Ступень задает на некоторый отрезок времени параметры разряда, полный список которых приведен в таблице. Таким образом, параметры дуги или комбинированного разряда могут смениться три раза за время одного запуска генератора.

Блок управления контролирует нештатные ситуации: открытие штатива, короткое замыкание электродов, отключение автоматов сети питания, перегрев



Рис. 1. Генератор «Везувий-3» со штативом «Кристалл»

генератора. Информация о них отображается на ЖК-дисплее панели управления и на мониторе компьютера. Для облегчения установки необходимого зазора аналитического промежутка в штативе предусмотрена генерация звукового и светового сигналов при замыкании электродов.

Управление генератором осуществляется от компьютера (компьютерное) или кнопками на передней панели генератора (ручное). Выбор управления осу-

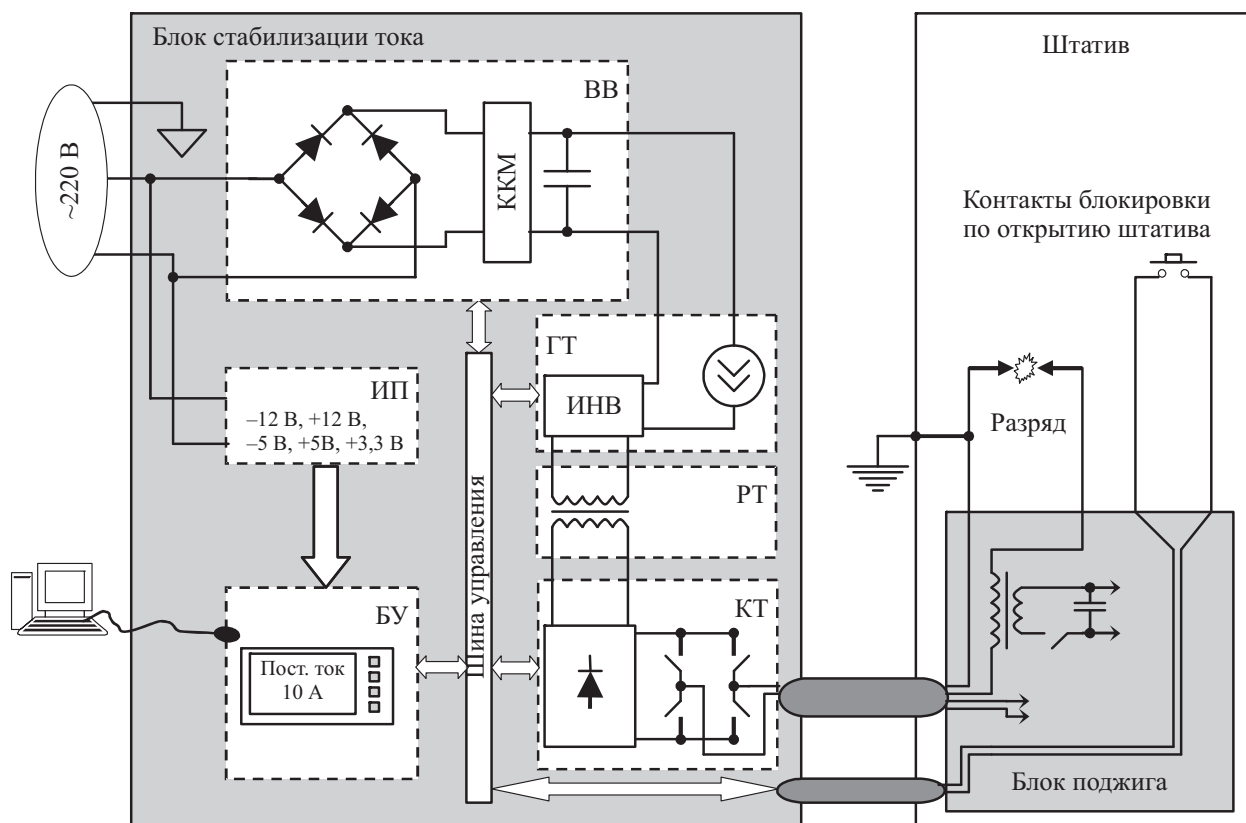


Рис. 2. Функциональная схема генератора «Везувий-3»

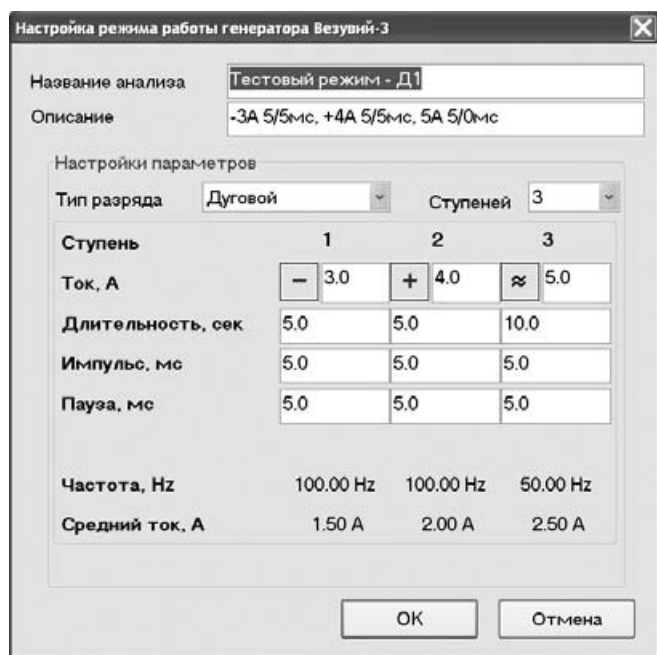


Рис. 3. Вид окна «Настройка режима работы генератора «Везувий-3»»

ществляется кнопкой «Комп/Руч» на передней панели. Компьютерное управление позволяет работать с генератором непосредственно из программного пакета для атомно-эмиссионного анализа «Атом» [4], а также записывать режимы работы для ручного и дистанционного управления в энергонезависимую память генератора. Связь с компьютером осуществляется посредством широко распространенного интерфейса Ethernet-100 и семейства протоколов TCP/IP. Это позволяет подключить к одной сетевой карте компьютера (с помощью коммутатора Ethernet) генератор и анализатор МАЭС [5] и осуществить их запуск одной командой, что обеспечивает синхронность работы этих приборов.

Интерфейс пользователя позволяет создавать новые, редактировать и удалять уже существующие режимы работы генератора посредством окна «Настройка режима работы генератора» (рис. 3). Измеренный ток дуги во время анализа отображается на экране компьютера и на ЖК-дисплее генератора. К каждому спектру, полученному во время анализа, добавляется информация о работе генератора: текущий режим ра-

боты, измеренные ток и напряжение в аналитическом промежутке, температура внутри генератора. Это помогает при выяснении причин получения неудовлетворительных результатов анализа. Кроме этого, возможно сохранение в отдельном файле всего процесса изменения рабочего тока и напряжения в разрядном промежутке, а также динамики нагрева элементов схем генератора с периодом 0,5 с в течение одного анализа. Эту информацию можно представить в виде графиков с помощью опций, заложенных в программе «Атом», что помогает в изучении физических процессов возбуждения пробы.

Ручное управление осуществляется при помощи кнопок и ЖК-дисплея на панели управления и предоставляет возможность автономной работы генератора. Кнопка «Выбор режима» позволяет выбрать один из 8 режимов анализа. Номер выбранного режима отображается на ЖК-дисплее. Режимы должны быть предварительно записаны в энергонезависимую память генератора. Кнопка «Старт» позволяет начать выполнение выбранного режима работы, а кнопка «Стоп» — остановить его. Функции последних двух кнопок дублируются контактами разъема на задней панели генератора, что позволяет управлять пуском и остановкой генератора дистанционно и обеспечивать синхронность работы с другими устройствами. В процессе анализа на ЖК-дисплее отображается информация о типе разряда и измеренном значении тока.

Управление генератором «Везувий-3» непосредственно из программы «Атом» и сохранение в каждом зарегистрированном спектре режимов работы генератора помогают ускорить нахождение оптимальных условий возбуждения спектра анализируемой пробы. Большинство разработанных методик для количественного анализа порошковых проб, металлов и сплавов были разработаны в прошлом веке с учетом возможностей имеющихся тогда генераторов. Установка первых генераторов «Везувий» на предприятиях атомной промышленности для испарения порошковых проб из кратера графитового электрода в дуге постоянного тока особых затруднений не вызывала. Более высокую стабильность поддержания тока при токах более 10 А без использования блока балластных резисторов и бесшумность работы генератора оценили пользователи. Возможность изменения параметров разряда во время работы генератора, реализованная в

#### Параметры разряда

Параметр	Дуговые разряды			Комбинированный разряд
	Постоянный ток	Переменный ток	Прерывистый ток	
Полярность	+/-	Нет	+/-	—
Амплитуда выходного тока, А	1 – 25	1 – 25	1 – 25	5 – 25
Длительность ступени, с	0,1 – 1000	0,1 – 1000	0,1 – 1000	0,1 – 1000
Длительность разряда Т <sub>и</sub> , мс	Нет	0,5 – 1000	0,5 – 1000	0,5 – 1000
Длительность паузы Т <sub>п</sub> , мс	0	0 – 1000	0,5 – 1000	3 – 1000
Напряжение искры, В	Нет	Нет	Нет	300 – 1000



первых генераторах «Везувий», получила развитие в последующих разработках и теперь используется во многих методиках.

В новых генераторах существенно отличается форма переменного тока, которая имеет прямоугольный вид с короткими фронтами нарастания тока и его выключения, а также широкий диапазон изменения частоты и скважности генерируемых токов. При установке  $T_p = 0$  изменение направления тока происходит за микросекунды и не требует поджигающего высоковольтного разряда при смене полярности тока, что делает такой режим работы практически бесшумным. При анализе порошковых проб такой режим обеспечивает стабильный во времени разряд и лучшую воспроизводимость параллельных измерений.

*Режим прерывистого тока* существенно расширяет аналитические возможности дугового разряда. Так, при анализе некоторых порошковых проб чередование импульсов тока длительностью 100 – 500 мс и коротких пауз — 1 – 10 мс позволяет исключить выбрасывание пробы из кратера электрода. В таком режиме газы, образующиеся при горении дуги, во время коротких пауз выходят из кратера, при этом отпадает необходимость использования специальных электродов с отверстием у основания кратера.

Для анализа компактных металлических проб рекомендуем использовать режим прерывистого тока или комбинированный разряд с длительностью токового импульса 0,5 – 1,0 мс и паузой 2 – 10 мс с токами 10 – 25 А. Большая величина тока в импульсе позволяет определять низкие содержания примесных элементов, а малая длительность импульсов и их стабильность дают возможность без перегрева и переплавления проб определять концентрации легирующих элементов в сплавах. Предложенный способ возбуждения расширил возможности определения микропримесей в легкоплавких металлах, таких как свинец, олово и их сплавы. Данный способ возбуждения обеспечивает определение большинства микропримесей от 0,0001 % масс., что невозможно при использовании высоковольтной искры, которая традиционно использовалась для этого анализа.

*Комбинированный разряд* отличается от прерывистого дугового и искрового тем, что каждый импульс прерывистого тока начинается с разряда накопительной емкости, как в искре, а заканчивается дуговым разрядом с заданным током. При установке  $T_i = 0,5$  мс разряд становится искровым, а интенсивность разряда определяется энергией, запасенной в конденсаторе. Например, напряжение на накопительном конденсаторе  $U_C = 1000$  В обеспечивает ток в разрядном промежутке около 100 А (фронт нарастания тока около 0,1 мс). Данный режим позволяет снизить влияние размера пробы и ее теплопроводности на правильность определения элементов. Изменение напряжения  $U_C$  в диапазоне 300 – 1000 В позволяет варьировать величиной энергии, запасенной в емкости, бо-

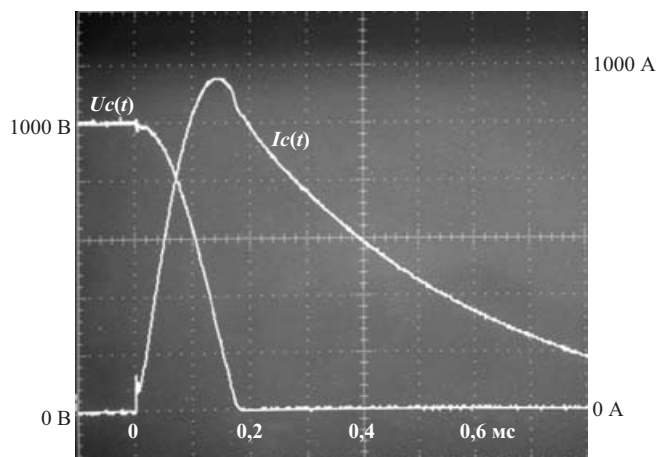


Рис. 4. Осциллограмма напряжения на конденсаторе  $U_C$  и тока  $I_C$  импульсного разряда при  $U_C = 1000$  В и  $C = 100$  мкФ

лее чем в 10 раз без переключения индуктивностей и емкостей. Повышение напряжения на емкости обеспечивает больший ток в искровой части разряда и большую интенсивность спектра, особенно в коротковолновой части спектра.

Постоянный контакт с пользователями позволяет учесть их запросы при совершенствовании генератора. В 2011 г. в генераторе введена дополнительная опция — режим одиночного импульсного разряда (с энергией до 50 Дж), с помощью которого можно проводить анализ газов в металлах. На рис. 4 представлена осциллограмма напряжения на конденсаторе  $U_C$  и тока  $I_C$  импульсного разряда при  $U_C = 1000$  В и  $C = 100$  мкФ. Как видно из осциллограммы, импульс тока достигает максимума 900 А через 0,15 мс. Интенсивности зарегистрированных спектральных линий, полученные от одного импульсного разряда, достаточны для определения концентрации водорода в металлах. Экземпляр такого генератора установлен на Новосибирском авиационном заводе им. Чкалова. Первые опыты показали хорошую воспроизводимость и линейную зависимость интенсивности линии водорода 656,285 нм от концентрации в диапазоне от 0,005 до 0,05 % масс.

В заключение отметим, что универсальный генератор «Везувий-3» позволяет формировать разряды дуги постоянного, прерывистого и переменного токов, а также комбинированного разряда с изменением параметров разрядов в процессе возбуждения пробы. В настоящее время несколько десятков генераторов успешно работают на предприятиях различных отраслей промышленности и в исследовательских институтах. Большое разнообразие в выборе режимов работы генератора расширяет возможности АЭС анализа с дуговыми и искровыми способами возбуждения спектров, что позволяет улучшить метрологические характеристики методик, а также помогает аналитику в изучении физических процессов горения анализируемой пробы в электрической дуге.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Боровиков В. М., Путьмаков А. Н. Аналитические возможности дугового генератора «Везувий» / Тез. докл. 15-й Уральской конф. по спектр. — г. Заречный: Изд-во УГТУ — УПИ, 2001. — 279 с.
2. Боровиков В. М., Петрович Д. В., Пищенко С. М., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О. Универсальный источник возбуждения спектров для атомно-эмиссионного спектрального анализа «Везувий-2» / Аналитика и контроль. 2005. № 2. С. 125 – 128.
3. ГОСТ Р 51317.3.2–2006. Совместимость технических средств электромагнитная. Эмиссия гармонических составляющих тока техническими средствами с потребляемым током не более 16 А (в одной фазе). Нормы и методы испытаний. — М.: Стандартинформ. — 28 с.
4. Гаранин В. Г., Неклюдов И. А., Петрович Д. В., Семенов З. В., Шаталов И. Г., Панкратов С. В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 69 – 74.
5. 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. № 2. С. 125 – 128.

УДК 543.423

## УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЙ ШТАТИВ «КРИСТАЛЛ»

© А. Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>, В. И. Печуркин<sup>1</sup>, В. А. Попков<sup>1</sup>, Д. О. Селюнин<sup>1,2</sup>*Статья поступила 25 октября 2011 г.*

Сообщается о разработке универсального спектроаналитического штатива «Кристалл». Приведены особенности конструкции штатива, новых держателей электродов и механизмов их перемещения. Показаны несколько возможностей точной установки аналитического зазора: по теневой картинке на промежуточной диафрагме, фиксированного по калибру и полуавтоматического с помощью шагового двигателя. Отмечена совместимость некоторых разработанных узлов с элементами существующих штативов советского производства.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; спектроаналитический штатив; держатели электродов.

В настоящее время в составе большинства комплексов атомно-эмиссионного анализа используются универсальные штативы, разработанные в прошлом веке. Они проработали в лабораториях несколько десятилетий и многие из них выработали свой ресурс. Эти штативы не выпускают и купить запасные части к ним невозможно. Большинство атомно-эмиссионных спектрометров советского производства были укомплектованы штативами УШТ-4, «Аркус», ШТ-23. Штатив УШТ-4 — самый распространенный и наиболее удачный из них. Он входил в комплект поставки генератора УГЭ-4 и комплектовался различными приспособлениями, позволяющими проводить анализ порошковых, металлических и жидких проб. Несмотря на многие достоинства этого штатива, он обладал рядом недостатков: в нем использована сложная механика с переключателем направления движения для управления перемещением держателей электродов; юстировочный узел конденсора неудобный и обеспечение правильной настройки осветительной схемы входной

щели спектрометра составляло определенную сложность; не отличается надежностью и контактная группа, которая обеспечивает включение освещения штатива и цепей блокировки генератора.

Еще одним распространенным в России штативом для возбуждения спектров в дуге был UBI-2, которым комплектовался спектрометр PGS-2 (производства ГДР). Он обладает рядом достоинств: наличие проекции электродов на промежуточной диафрагме и регулятора интенсивности вытяжной вентиляции, удобный механизм юстировки осветительной схемы входной щели, хороший доступ к деталям камеры штатива благодаря второй дверце с обратной стороны штатива. Однако в этом штативе был неудобный узел держателей электродов. С учетом достоинств и недостатков штативов предыдущих конструкций разработан новый универсальный штатив «Кристалл» (рис. 1) с лучшими техническими и эксплуатационными характеристиками.

Некоторые его узлы совместимы с узлами, используемыми в существующих штативах советского производства: габаритные размеры конденсора, диаметр патрубка для подключения вытяжной вентиляции, способ крепления к оптическому рельсу. Способ

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия; e-mail: putmakov@vmk.ru

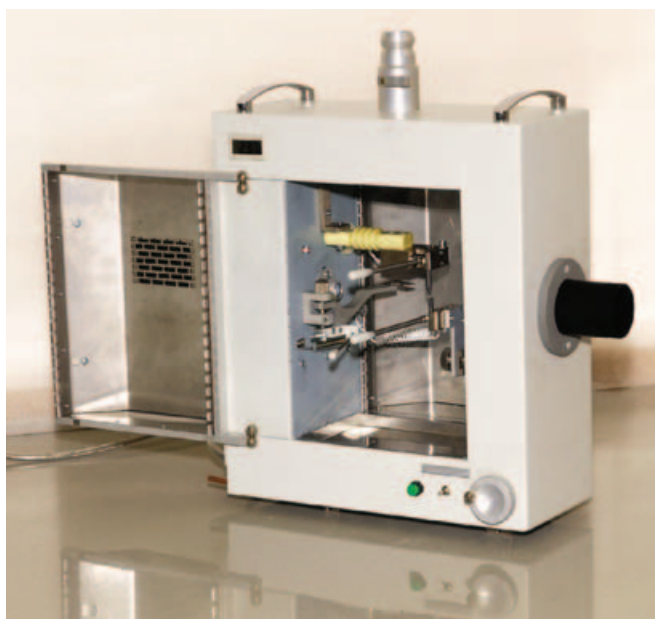


Рис. 1. Штатив «Кристалл» (с открытой дверцей)

крепления сменных электрододержателей нижнего электрода такой же, как в УШТ-4, и теперь держатель от УШТ-4 можно использовать в новом штативе и наоборот. В задней части штатива предусмотрен отсек для размещения блока поджига генератора, как и в большинстве существующих штативов.

В корпусе штатива использована технология прецизионного лазерного раскроя, гибки и сварки, что позволило значительно уменьшить массу штатива («Кристалл» — 13,5 кг, УШТ-4 — 43 кг) при сравнимом внутреннем объеме камеры. При ширине корпуса всего 160 мм объем камеры увеличен за счет выпуклых дверок с двух сторон штатива. Это конструктивное решение обеспечило хороший доступ ко всем внутренним узлам и юстировочным элементам штатива. Двойные стенки дверок улучшают тепло- и звукоизоляцию штатива. Внутренняя стенка дверок выполнена из тонкой нержавеющей стали и имеет пружинящие контакты по периметру, которые обеспечивают хороший электрический контакт с корпусом штатива. Это обеспечивает хорошую защиту прецизионной электроники системы регистрации спектрометров от электромагнитного излучения, которое возникает при высоковольтном пробое аналитического промежутка.

Для освещения внутреннего объема штатива и формирования изображения электродов на промежуточной диафрагме спектрометра применены современные яркие светодиоды, имеющие значительно больший ресурс работы и коэффициент полезного действия по сравнению с лампами накаливания. Освещение и электрическая схема управления штативом питаются от генератора (напряжение +12 В) или другого автономного источника.



Рис. 2. Держатели электродов для стержневых (а) и компактных проб (б) в штативе

Другие особенности конструкции:

- все подводящие кабели от генератора и шланги от блока водяного охлаждения выведены с нижней части задней панели штатива, что улучшает эксплуатационные свойства устройства;

- цифровой термометр на панели штатива информирует о температуре охлаждающей жидкости;

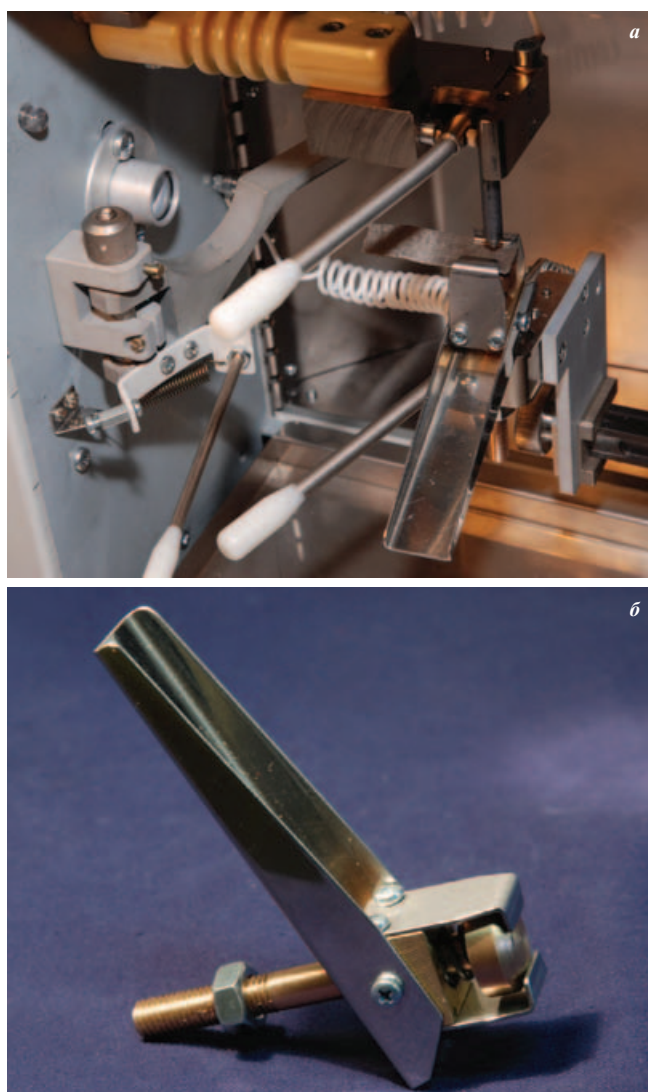
- для регулировки воздушного потока на патрубке вытяжной вентиляции установлен регулятор тяги с фитингом для подключения измерителя;

- для удобства обслуживания внутри штатива установлен съемный поддон из нержавеющей стали;

- установка конденсора на оптическую ось спектрометра производится по двум координатам с помощью юстировочного винта по вертикали, ручным перемещением по горизонтали и жесткой фиксацией винтами на лицевой панели.

Одним из недостатков предыдущих конструкций штативов являлось смещение разряда с оптической оси спектрометра при установке в штатив электродов другого диаметра (например, угольные электроды имеют диаметр 6 мм, а медные — 8 мм), да и сам зажим имеет сложную конструкцию и неудобен в работе. Разработана конструкция держателей, свободных от перечисленных недостатков. Держатель для стержневых электродов с диаметром от 2 до 12 мм представлен на рис. 2, а.

В конструкции верхнего держателя предусмотрена установка фитингов для легко съемного подключения гибких шлангов при подаче охлаждающей жидкости. Корпуса держателей выполнены из медного сплава, имеющего хорошую тепло- и электропроводность, а рычаги ручек — из тонкостенной нержавеющей трубки с установкой в месте прижима подставного электрода керамической шайбы, что минимизирует нагрев ручек. Для компактных металлических проб фиксированного диаметра, характерных для литейного производства, разработан держатель с эксцентриковым зажимом, что ускоряет процесс установки и



**Рис. 3.** Специальный пружинный зажим для тонкой ленты или крупной стружки в штативе (а) и отдельно (б)

сьема проб (рис. 2, б). Пробы могут иметь диаметр от 6 до 60 мм. Для анализа ленты или широкой стружки

имеется приспособление — специальный пружинный зажим с хорошим отводом тепла от пробы (рис. 3).

Перемещение верхнего держателя возможно в двух координатах, перпендикулярных оптической оси спектрометра, только при выполнении операций юстировки. Перемещение нижнего держателя с пробой возможно по трем координатам в пределах 50 мм, причем перемещение в двух координатах, перпендикулярных оптической оси, возможно во время горения дуги одновременно, без переключений. Перемещение по вертикали производится с помощью шагового двигателя, а по горизонтали — механически с помощью винтовой пары. Предусмотрено автоматическое перемещение пробы вниз по вертикали на фиксированное расстояние на 1; 2 или 0,2 мм (устанавливается с помощью переключателей на плате управления) при кратковременном нажатии кнопки на панели штатива для точной установки межэлектродного промежутка. Для фиксированной установки межэлектродного промежутка в 1 или 2 мм имеется калибр, который автоматически убирается при закрытии дверцы штатива. Также предусмотрен контроль правильности установки электродов по теневой картинке на промежуточной диафрагме. Четкое изображение электродов обеспечивается осветительной линзой и ярким светодиодом.

Таким образом, отметим эксплуатационные преимущества штатива «Кристалл»: свободный доступ ко всем узлам и местам регулировки; три способа установки и контроля аналитического зазора; многообразие зажимов для проб и электродов; малый вес штатива при большом внутреннем объеме; наличие регулятора интенсивности вытяжной вентиляции с возможностью подключения измерителя потока; использование одного низковольтного питания +12 В для схем управления и освещения штатива; возможность использования конденсоров и держателей электродов от существующих штативов семейства УШТ; легко-съемный поддон из нержавеющей стали; наличие водяного охлаждения штатива и электрододержателей.

УДК 543.423:543.08

## ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА (ПРОГРАММА «АТОМ»)

© В. Г. Гаранин, О. А. Неклюдов, Д. В. Петроченко,  
З. В. Семёнов, И. Г. Шаталов, С. В. Панкратов<sup>1</sup>

*Статья поступила 22 октября 2011 г.*

Приведены основные свойства и функции современного программного обеспечения «Атом», являющегося важной составляющей частью анализатора МАЭС и применяющегося в спектральных лабораториях для получения результатов и повышения уровня автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; программное обеспечение; многоканальные спектрометры; анализатор МАЭС; автоматизация.

Трудно себе представить современный АЭС анализ без информационных технологий. Идентификация и измерение интенсивностей большого количества спектральных линий, построение и коррекция градуировочных зависимостей, статистическая обработка результатов — и все это в рутинном режиме. Анализ подразумевает использование большого количества таблично заданных данных — аналитические линии химических элементов, содержания в комплексах стандартных образцов, допуски на содержание (марочники), нормативные документы на аналитические характеристики методики измерения. Этот вид деятельности человека словно специально создавался с учетом применения вычислительной техники.

Программный пакет «Атом» (рис. 1) [1, 2], работающий в операционной системе Microsoft Windows, является основным инструментом при проведении спектрального анализа в лабораториях, использующих анализатор МАЭС [3]. Развитие программы началось с первой половины 90-х годов с 16-битной версии под Windows 3.1. Программа состояла фактически из одного исполняемого файла, но уже в первых версиях были заложены основные характерные черты, которые остаются неизменными и по сей день: продуманный и дружелюбный интерфейс; гибкие настройки, позволяющие проводить неоднократную обработку сохраненных данных; изменение параметров вычислений и добавление аналитических линий. Были выделены основные объекты, которые постоянно присутствуют на экране: спектр, градуировочный график и таблица, содержащая все зарегистрированные пробы, выбранные аналитические линии и результаты анализа. Остальные возможности программы, выполненные в виде дополнительных инструментов и режимов, строятся вокруг этой модели.

Программа непрерывно развивается: реализуются пожелания химиков-аналитиков, инженеров-методистов, постоянно модернизируется приборный парк, совершенствуются информационные технологии. Главные критерии, которыми руководствуются разработчики: удобство в работе, надежность, универсальность, возможности интеграции и обмена данными с распространенными и специализированными программами, применение передовых технологий разработки. Современная версия программы имеет многоуровневую модульную объектно-ориентированную архитектуру для эффективного управления сложностью проекта в целом и независимой разработки отдельных компонент.

Использование возможностей современных компьютеров позволило:

обеспечить независимость разных этапов обработки данных, разрешающую после регистрации спектров многократно повторять расчеты, изменяя отдельные параметры для достижения наилучших метрологических показателей;

предложить разные варианты статистической обработки и контроля результатов в соответствии с алгоритмами методики анализа и требованиями ГОСТ;

автоматизировать трудоемкие для ручных расчетов процедуры;

учесть особенности спектрального анализа, в частности эффективно использовать фракционное поступление элементов в плазму дуги, выполнять коррекцию спектральных наложений и несектральных межэлементных влияний;

предложить гибкие варианты компактного и расширенного представления результатов на экране и при печати;

сохранять результаты в базе данных и передавать в другие программы;

<sup>1</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия;  
e-mail: vs@vmk.ru

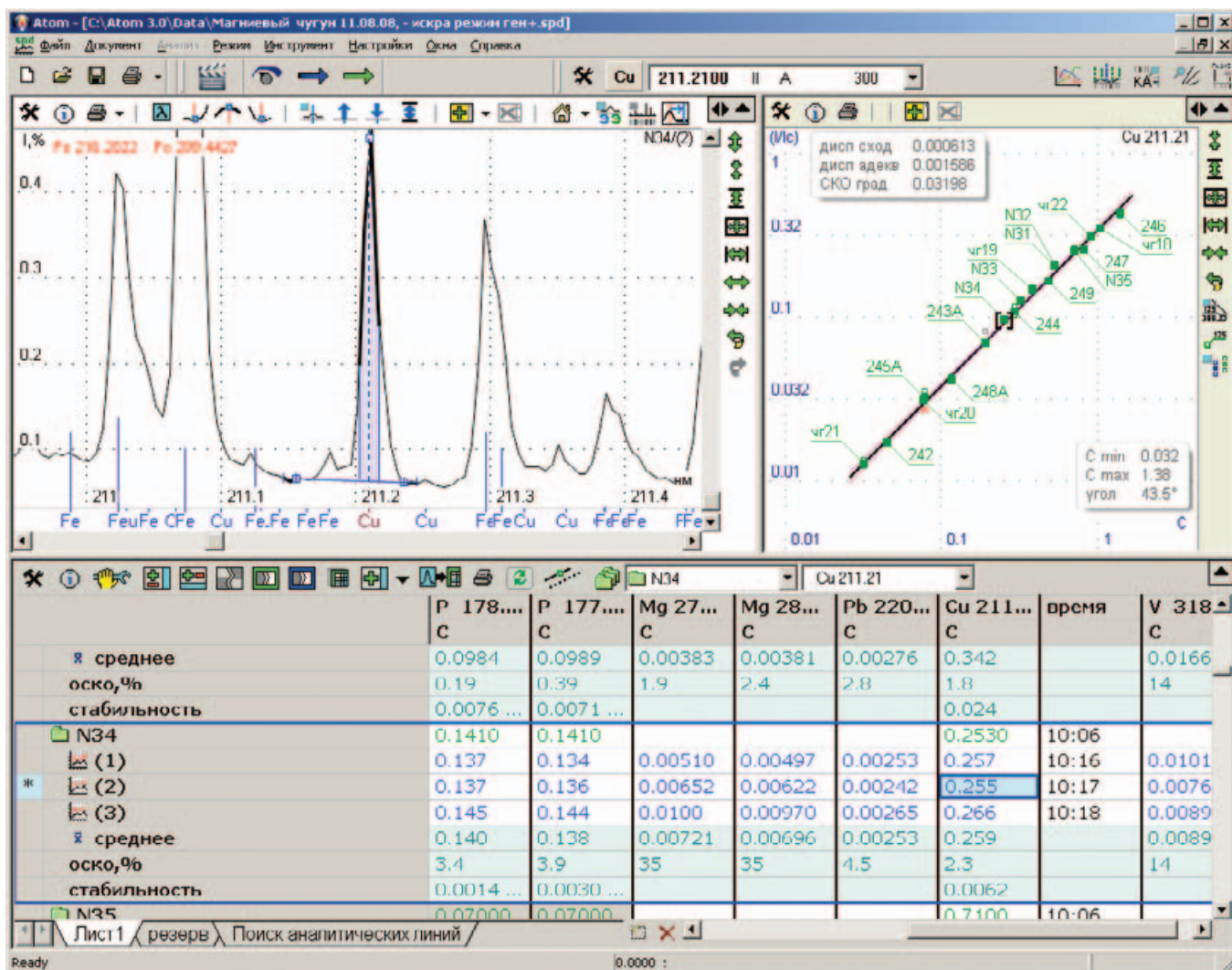


Рис. 1. Основное окно программы «Атом»

реализовать вычислительно емкие алгоритмы обработки спектральной информации.

В основе количественного спектрального анализа лежит зависимость между аналитическим сигналом (абсолютной  $I_{\lambda}$  или относительной  $I_{\lambda}/I_{\text{ср}}$  интенсивностью аналитической спектральной линии) и концентрацией определяемого элемента в пробах. При определении аналитического сигнала одним из основных преимуществ анализатора МАЭС по сравнению с ФЭУ является возможность оценить спектральный фон под линией [4], а по сравнению с ручной обработкой спектра на фотопластинке — автоматизация измерительных процедур.

Основная формула для расчета интегральных интенсивностей линий с учетом фона

$$I_{\lambda} = \sum_1^l i_{\lambda+\phi} - \frac{l}{m} \sum_1^m i_{\phi}, \quad (1)$$

где  $l$  — число фотоячеек, вовлеченных в расчет интенсивности ( $i_{\lambda+\phi}$  — сигнал одной фотоячейки);  $m$  —

число фотоячеек, по которым ведется расчет фона ( $i_{\phi}$  — сигнал одной фотоячейки).

Такая методика расчета значения  $I_{\lambda}$  позволяет устранить источники погрешности, связанные с вариацией непрерывного спектрального фона и темнового сигнала фотоячеек анализатора МАЭС.

Интенсивности аналитических линий затем используются для расчета параметров градуировочных зависимостей и вычисления концентраций определяемых элементов. Чаще всего методики анализа предусматривают построение градуировочных графиков в координатах  $\lg I_{\lambda} - \lg C$  или  $\lg I_{\lambda}/I_{\text{ср}} - \lg C$ . Для аппроксимации градуировочных графиков полиномом первой или второй степени применен метод наименьших квадратов.

Анализатор МАЭС регистрирует большой участок спектра целиком, основными информационными элементами для программы являются спектр и заданные в нем для расчетов спектральные линии. Множество сгруппированных по пробам/образцам спектров составляют один анализ, а множество линий позволяет получить информацию для каждого спектра.

Применительно к количественному анализу спектральные линии подразделяются на:

аналитические — для вычисления концентраций определяемых элементов;

линии сравнения — для учета возможных изменений при возбуждении и регистрации спектров;

«реперные» — для контроля и коррекции возможных смещений спектра относительно детектора;

контрольные — для учета межэлементного влияния и подтверждения достоверности результатов анализа.

Пробы в свою очередь подразделяются на:

образцы сравнения, по которым можно построить градуировочный график;

рабочие, для которых вычисляется концентрация;

контрольные образцы, предназначенные для определения стабильности градуировочного графика и при необходимости изменения его параметров;

контрольные, применяемые для учета «холостого опыта» и/или смещения спектра;

пробы со спектрами выгорания, которые используются для учета фракционного поступления элементов в разряд.

Программа позволяет обращаться к сохраненным данным и обрабатывать их в любое удобное время. Можно оперативно изменить назначение спектра или спектральной линии и без повторной регистрации спектров выполнить новые расчеты, сравнить разные серии градуировочных образцов, выбрать оптимальные аналитические линии, подобрать линии сравнения и т.д. Возможно открыть несколько файлов данных одновременно и оперативно переключаться между ними, проводить сравнение результатов, переносить и копировать спектры между открытыми документами, а также многое другое.

*Общие задачи с получением результатов анализа:*

количественный анализ на основе градуировочных графиков, построенных по образцам сравнения или стандартным образцам состава;

количественный анализ на основе ранее полученных градуировочных графиков с контролем и коррекцией градуировочных зависимостей по контрольным пробам;

полуколичественный анализ по методу «появления линий» или методу «трех линий»;

сохранение всех данных и всей информации по анализу с возможностью полного пересчета на всех этапах анализа в любое время.

*Расчетные задачи:*

коррекция спектральных наложений;

коррекция межэлементного влияния;

суммирование концентраций по группе элементов;

объединение нескольких аналитических линий одного элемента для расширения рабочего диапазона концентраций;

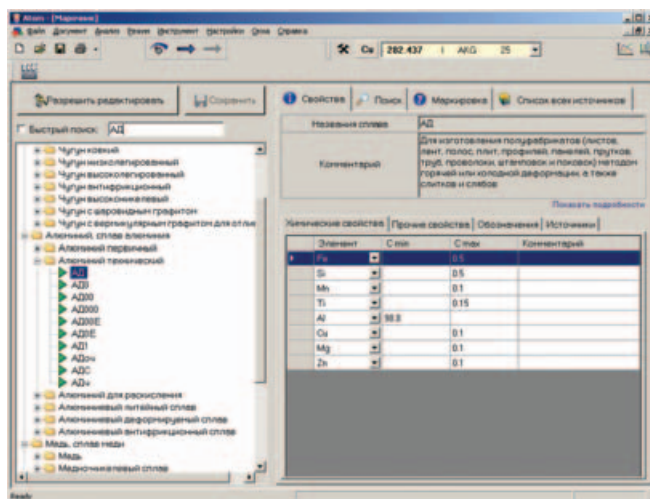


Рис. 2. Окно режима «Марочник»

использование разных статистических весов образцов сравнения при расчете параметров градуировочной зависимости (взвешенной регрессии);

применение коэффициентов концентрирования/разбавления при расчете содержания элементов;

учет холостого опыта отдельно для рабочих проб и образцов сравнения;

учет времени поступления элементов в плазму;

ограничение выдачи результатов с учетом интенсивностей аналитических линий или содержаний других элементов.

*Вспомогательные задачи:*

использование нормативов внутреннего контроля качества результатов для соблюдения приписанной точности анализа;

сравнение найденных содержаний элементов с базой данных марок сплавов (рис. 2) и вывод найденных названий;

ведение базы данных образцов сравнения;

автоматизированный подбор пары «аналитическая линия — линия сравнения».

Пример на рис. 3 показывает результаты проверки нескольких десятков тысяч пар линий, для которых были рассчитаны интенсивности и градуировочные зависимости, что позволяет инженеру выбрать для анализа наиболее удачную пару линий с наилучшими метрологическими характеристиками;

поиск спектральных линий, потенциально попадающих под заданный участок спектра, — возможные мешающие линии;

сравнительное исследование — сопоставление проб по тесту Стьюдента для выявления статистически значимых отличий;

автоматизация рутинных процедур анализа (режим с упрощенным интерфейсом «Лаборант», импорт списков проб, последовательное автоматическое перечисление рабочих проб по заданному шаблону и др.).

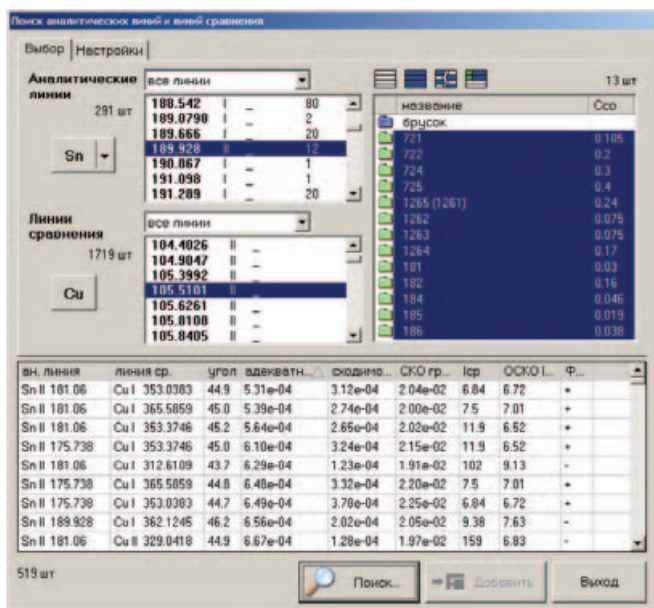


Рис. 3. Инструмент «Поиск аналитических линий и линий сравнения»

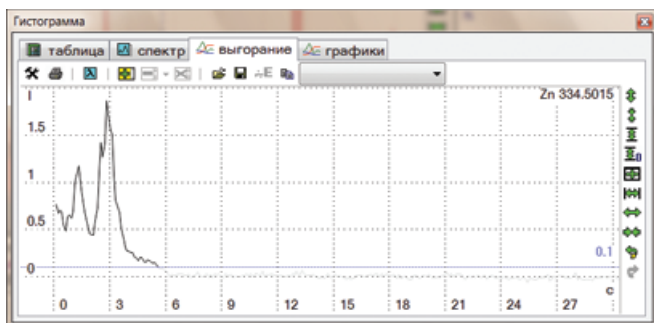


Рис. 4. Пример графика выгорания Zn из пробы графитового порошка

Представление данных и результатов:

- визуализация спектров в любом масштабе в виде графика интенсивности от длины волны;
- сопоставление нескольких спектров в одном окне;
- дополнительное представление спектра в виде «фотопластины»;

- возможность «подписать» любую спектральную линию или участок спектра;

- просмотр динамики поступления элементов в плазму в виде диаграмм (рис. 4). Пример на рис. 4 показывает динамику испарения цинка из пробы графита, размещенной в кратере графитового электрода. Хорошо видно, что цинк полностью испарился за первые несколько секунд и дальнейшая регистрация спектра для него будет только увеличивать погрешность регистрации;

- вывод на принтер результатов измерений, таблицы анализа, спектров, градуировочных графиков; полнофункциональный предварительный просмотр данных перед печатью; печать нескольких участков спектра на одной странице;



Рис. 5. Режим «Автоматическое профилирование»

- вывод текущих результатов рутинного анализа на матричный принтер в экспрессном режиме;

- сохранение и передача результатов во внутреннюю и внешнюю базы данных;

- работа с сохраненными во внутренней базе данных результатами (сортировка, поиск, фильтрация, контроль стабильности измерений, построение и анализ карт Шухарта).

Широкое применение анализаторов МАЭС на спектрометрах разных типов потребовало адаптации программы для использования с различными способами возбуждения спектров:

- распространенные генераторы дуги/искры, работающие по простой схеме единичного включения на все время экспозиции (например, «УГ-4»);

- генераторы «Везувий» и «Шаровая молния» (производство «ВМК-Оптоэлектроника»); управление включением, настройкой и синхронизацией режимов работы;

- искровые аргоновые штативы (например, ДФС-51, Polyvac, Atomcomp и т.п.) с отдельным управлением клапаном подачи аргона и временами обжига и экспозиции;

- источники с непрерывной подачей пробы (например, ИСП или горелка ААС) с автоматическим набором нескольких параллельных за одно измерение;

- импульсные источники спектра (единичный искровой разряд или лазер) с возможностью накопления нескольких импульсов в одном спектре;

- современные источники возбуждения, оборудованные видеокамерами для управления и контроля над процессом (спектроаналитический штатив «Глобула», двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров — оба производства «ВМК-Оптоэлектроника») [5].

Совместное взаимодействие АЭСА, электроники и информационных технологий должно обеспечивать,



помимо ожидаемого линейного эффекта увеличения скорости при автоматизации уже существующих методик, еще и проявление существенно нелинейного системного эффекта, приводящего к появлению новых методов и технологий, способных изменить анализ качественно.

Калибровка спектрометра по длинам волн необходима на приборе любого типа. Разработан алгоритм эффективного решения задачи калибровки в автоматическом режиме, работающий с высокой точностью в широком спектральном диапазоне независимо от функции обратной линейной дисперсии спектрометра — инструмент «Автоматическое профилирование» (рис. 5). Для работы алгоритма достаточно зарегистрировать спектр, указать основные элементы, содержащиеся в пробе, тип спектрометра и конфигурацию анализатора МАЭС. Подробное описание алгоритма опубликовано в работе [6].

Использование информации о выгорании элемента способно улучшить метрологические характеристики существующих методик — пределы обнаружения, погрешность. Разработан оригинальный алгоритм обработки последовательности из нескольких тысяч атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции единицы миллисекунд. Аккуратная обработка больших объемов информации приводит к существенному улучшению качества получаемых графиков вы-

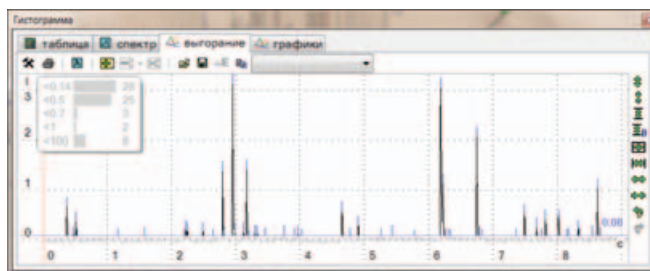


Рис. 6. Пример графика выгорания в режиме сцинтиляции

горания и к повышению отношения сигнал/шум, что является большим достижением, в особенности для таких высокочувствительных методов, как сцинтиляционный атомно-эмиссионный метод анализа [7]. Пример результата работы алгоритма приведен на рис. 6. Подробное описание алгоритма опубликовано в работе [8].

Для точной работы приведенных, а также некоторых перспективных алгоритмов потребовалось актуализировать информацию из базы данных спектральных линий химических элементов. В результате этого заметно увеличилось количество доступных линий, для некоторых элементов в несколько раз; снизилась погрешность значений длин волн спектральных линий, для большинства линий они имеют до пяти знаков после запятой в нм (рис. 7).

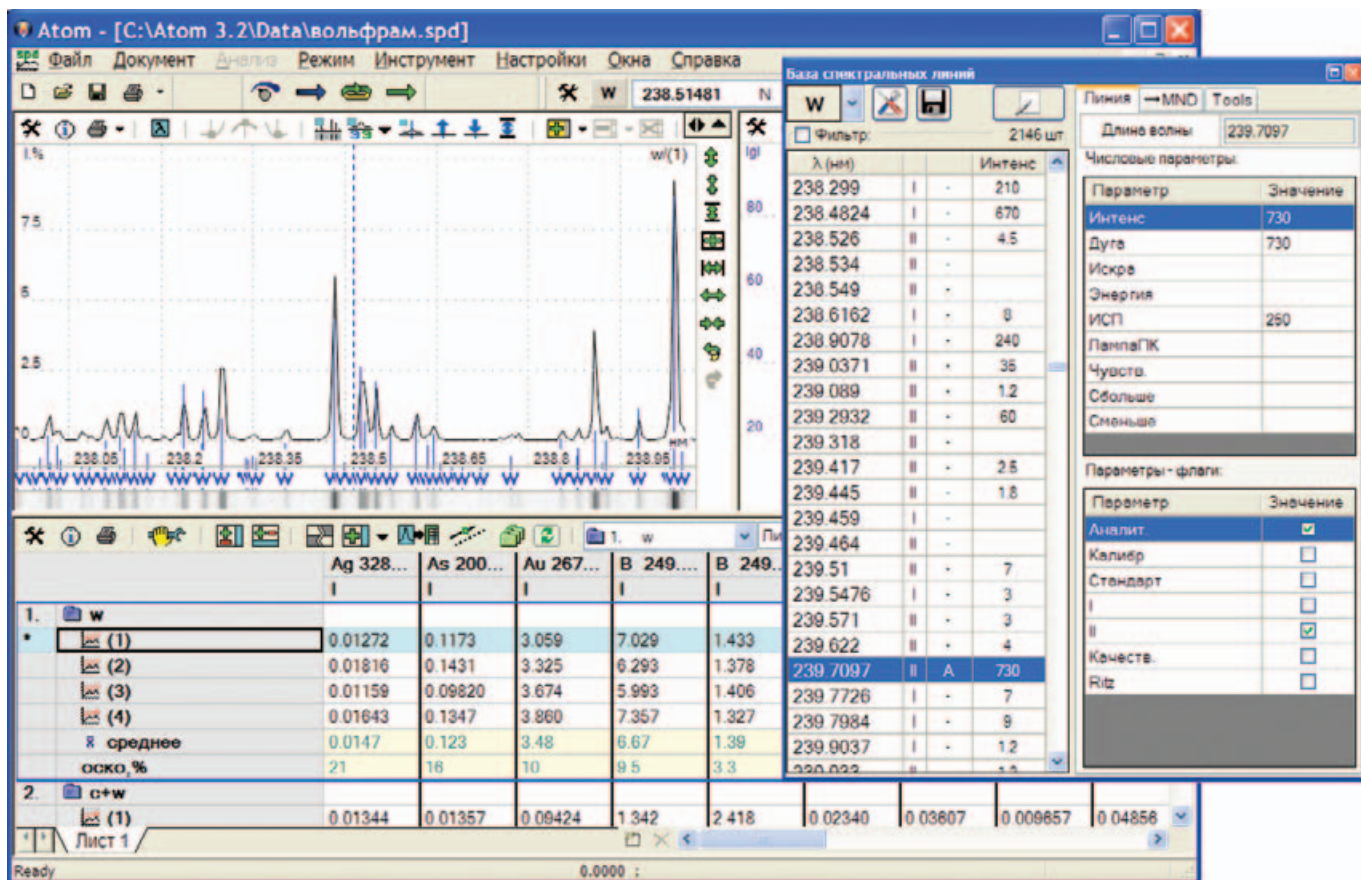


Рис. 7. База данных спектральных линий химических элементов

Таким образом, программа «Атом» является важной составляющей частью анализатора МАЭС и ее совершенствование приводит к повышению качества спектроаналитического комплекса в целом. Архитектура программы закладывалась на начальном этапе разработки более десяти лет назад. В настоящее время программа обеспечивает решение большого разнообразия задач и имеет достаточно гибкий и прочный фундамент для дальнейшего развития. В этом смысле хорошая программная архитектура является долгосрочными инвестициями. Несомненно, такими же долгосрочными инвестициями в области атомно-эмиссионного спектрального анализа может быть применение анализатора МАЭС — гибкого и универсального инструмента измерения спектра.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Смирнов А. В. «Атом» — программное обеспечение анализатора МАЭС / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 116 – 124.
2. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа — пакет «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 18 – 25.
3. 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.
4. Шелпакова И. Р., Гаранин В. Г., Чанышева Т. А. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) в спектральном анализе / Аналитика и контроль. 1998. № 1(3). С. 33 – 40.
5. Семёнов З. В., Неклюдов О. А., Строков И. И., Гаранин В. Г. Автоматизация атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием видеоконтроля / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 78 – 81.
6. Шаталов И. Г., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Панкратов С. В. Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 74 – 77.
7. 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(2). С. 24 – 33.
8. Шаталов И. Г., Косых В. П., Лабусов В. А., Неклюдов О. А. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 38 – 43.

УДК 543.423

## АВТОМАТИЧЕСКОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ МНОГОКАНАЛЬНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ С АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС<sup>1</sup>

© И. Г. Шаталов<sup>2</sup>, В. А. Лабусов<sup>2,3</sup>, О. А. Неклюдов<sup>2</sup>, С. В. Панкратов<sup>3</sup>

*Статья поступила 19 октября 2011 г.*

Описан принцип работы алгоритма автоматического профилирования — установления соответствия длины волны регистрируемого излучения номеру фотодиода многокристальных сборок линеек фотодиодов анализаторов МАЭС, входящих в состав многоканальных спектрометров. Алгоритм основан на подборе коэффициентов степенного полинома, обеспечивающих максимальное совпадение линий из базы данных с зарегистрированными спектральными линиями элемента таблицы Менделеева с помощью функции корреляции. Алгоритм реализован в программном обеспечении «Атом».

**Ключевые слова:** корреляционная функция; профилирование; многоканальные спектрометры; анализаторы спектров; многоэлементные твердотельные детекторы; линейки фотодиодов.

В настоящее время в области атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС) широко используются многоканальные спектрометры, регистрация спектров в которых проводится многоканальными анализатора-

ми эмиссионных спектров (МАЭС), созданными на основе многокристальных сборок линеек фотодиодов [1]. Изображение спектра в таких приборах формируется на фоточувствительной поверхности линеек, фотодиоды которых осуществляют фотоэлектрическое преобразование оптического излучения в выходной электрический сигнал. Этот сигнал оцифровывается с помощью 16-разрядного аналого-цифрового преобразователя (АЦП), передается в компьютер в программ-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2010-8.

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

<sup>3</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmt.iae.nsk.su

ном обеспечении «Атом» [2] в виде зависимости интенсивности излучения от номера фотодиода  $I(n)$ . Однако для анализа спектра необходимо представить его в виде зависимости интенсивности от длины волны  $I(\lambda)$ . Для этого необходимо знать функцию  $\lambda(n)$ , которая называется функцией профилирования, а процесс ее получения — операцией профилирования или просто профилированием. В настоящее время технология изготовления оптических систем спектральных приборов и многокристальных сборок не обеспечивает требуемую идентичность многоканальных спектрометров, что приводит к необходимости получения для каждого спектрометра индивидуальной функции профилирования.

В программе «Атом» существует режим «Профилирование» для выполнения профилирования «вручную». Для этого необходимо зарегистрировать один или несколько спектров чистых веществ и установить соответствие спектральных линий полученных спектров линиям из базы данных, получая таким образом экспериментальные значения функции профилирования. В качестве функции профилирования в программе «Атом» используется степенной полином, которым аппроксимируются полученные значения

$$\lambda(n) = c_0 \pm c_1 n + \dots + c_N n^N, \quad (1)$$

где  $N$  — степень полинома;  $n$  — номер фотодиода.

Функция профилирования должна быть непрерывной, в связи с этим здесь и далее  $n$  — вещественное число. Для каждой линейки сборки методом наименьших квадратов (МНК) находят коэффициенты полинома. Степень полинома задается пользователем путем выбора значения «степень профилирования». Для большинства типов спектральных приборов уже при второй степени полинома погрешность профилирования составляет доли шага фотодиодов линейки (типичные значения  $\pm 0,3$  шага, что соответствует  $\pm 4$  мкм). Исключение составляют призменные спектрографы, имеющие значительную нелинейность дисперсии, например ИСП-30. Для их профилирования необходимо использовать пятую степень полинома, а общее количество таких спектрографов составляет менее 20 % от общего числа спектральных приборов с МАЭС. Недостатками существующей операции профилирования являются требование наличия у пользователя специальных навыков по визуальной идентификации спектральных линий и достаточно большие временные затраты (от одного часа и более).

По мнению авторов, профилирование относится к хорошо разработанному разделу науки — распознаванию образов, и поэтому определение степени совпадения реального спектра с линиями из базы данных можно автоматизировать и проводить программно. Изображение спектра одномерно, что существенно упрощает задачу. Более 80 % многоканальных спектрометров построены на основе дифракционных решеток и обладают слабой зависимостью дисперсии от

длины волны, что позволяет выбрать для них в качестве функции профилирования полином (1) второй степени. Для профилирования призменных спектрографов необходимо использовать полином пятой степени. Для каждой линейки фотодиодов в сборке вычисляется отдельная функция профилирования.

Цель предлагаемой работы — ознакомить специалистов с алгоритмом автоматического профилирования многоканальных спектрометров и возможностями программного модуля в составе программы «Атом», реализующего этот алгоритм.

**Профилирование спектральных приборов с дифракционными решетками.** В этих приборах дисперсия незначительно зависит от длины волны, поэтому в качестве функции профилирования можно использовать степенной полином (1) с  $N=2$ . Следовательно, для определения функции профилирования необходимо найти значения трех коэффициентов  $c_0, c_1, c_2$ . Автоматическое профилирование основано на подборе этих коэффициентов, обеспечивающих максимальное совпадение линий из базы данных с зарегистрированными спектральными линиями одного или нескольких элементов таблицы Менделеева. Степень совпадения определяется с помощью функции корреляции

$$K_{12}(\lambda') = \int_{-\infty}^{\infty} S_1(\lambda) S_2(\lambda - \lambda') d\lambda, \quad (2)$$

где  $S_1(\lambda)S_2(\lambda - \lambda')$  — набор линий выбранного элемента из базы данных «Атом»;  $S_2(\lambda)$  — зарегистрированные спектральные линии  $S_2(n)$ , преобразованные с использованием функции (2) с текущими коэффициентами.

Функция  $S_2(n)$  является таблицей, сопоставляющей номер линии и положение ее центра тяжести в номерах фотодиодов. В алгоритме не используется информация об амплитуде и форме линий. Полагается, что высота всех линий равна единице, а форма является прямоугольником шириной 0,5 шага фотодиода.

Для уменьшения области поиска коэффициентов  $c_0, c_1, c_2$  вводятся начальные данные:

обратная линейная дисперсия прибора;

область длин волн  $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$ , в которой должны лежать спектральные линии;

начальная линейка для профилирования (линейку рекомендуется выбирать с насыщенным спектром, где отсутствуют молекулярные линии циановых полос).

Как известно, функция корреляции отражает степень совпадения двух сигналов при разных сдвигах первого сигнала относительно второго. Поэтому для получения функции корреляции задаются только коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$ , а по положению максимума определяется смещение спектральных линий и, следовательно, коэффициент  $c_0$ . Значение максимума корреляционной функции определяет степень совпадения

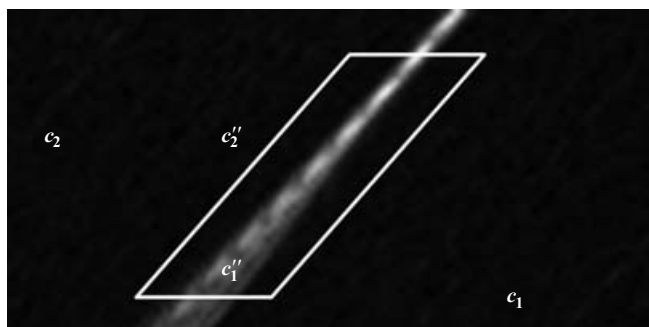


Рис. 1. Карта значений максимумов корреляционной функции для прямоугольной области коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  для второй линейки сборки прибора МФС-8

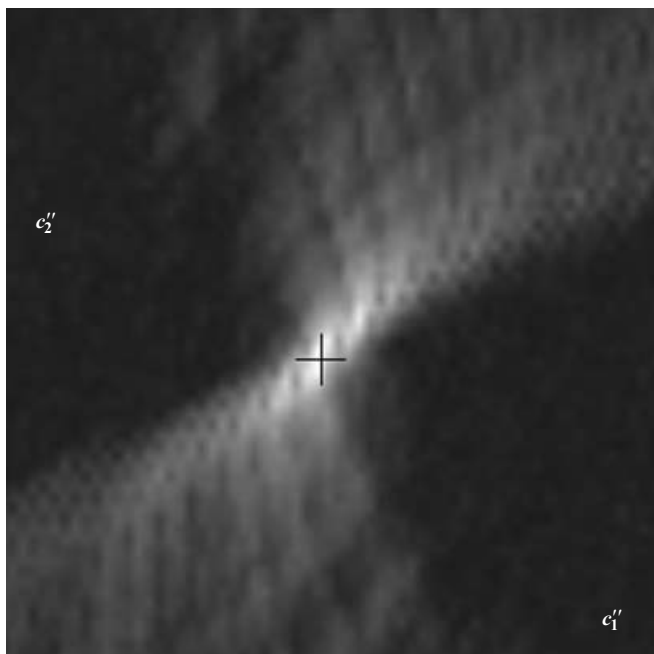


Рис. 2. Карта значений максимумов корреляционной функции для наклонной прямоугольной области коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  для одной из линеек сборки прибора МФС-8 (2580 фотодиодов на линейку) (ширина по оси  $c_1'$  равна  $5 \cdot 10^{-5}$ , а по оси  $c_2'$  —  $3 \cdot 10^{-8}$ ; выделенная точка имеет координаты  $c_1 = 6,9 \cdot 10^{-9}$  и  $c_2 = 2,38 \cdot 10^{-10}$ )

спектральных линий. Для получения алгоритма значения максимума корреляционной функции коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  определяют:

1) начальный коэффициент  $c_0$  так, чтобы длина волны первой спектральной линии совпала со значением  $c_0$  начала предполагаемой области спектральных линий:

$$\begin{aligned} c_{0,0} &= \lambda_{\min} - c_1 n_0 - c_2 n_0^2 c_{0,0} = \\ &= \lambda_{\min} - c_1 n_0 - c_2 n_0^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $c_0$  — номер первого фотодиода текущей линейки фотодиодов. В зависимости от принятого соглашения номера фотодиодов могут считаться относительно

первого фотодиода первой линейки или от нуля для каждой линейки;

2) длины волн спектральных линий через полином с коэффициентами  $c_0$ ;

3) корреляцию спектральных линий с линиями из базы данных;

4) коэффициент  $c_0$  по положению максимума функции корреляции. Тогда значение максимума функции корреляции будет степенью совпадения табличных линий со спектральными линиями для коэффициентов  $c_0$ .

Используя приведенный выше алгоритм, можно построить двухмерную карту максимумов корреляционной функции для коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  в заданной области  $\sigma_{c_1, c_2}$  с шагами  $\Delta c_1$ ,  $\Delta c_2$  (рис. 1). Наибольший из максимумов определяет коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$ , которые являются решением с точностью до заданных шагов. Так как для каждой пары коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  существует уже полученный коэффициент  $c_0$ , связанный с максимумом корреляционной функции, то он существует и для решения.

Из рис. 1 видно, что существует множество близких пар коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  с большим значением максимума корреляционной функции, лежащих на прямой линии, благодаря чему возможно сужение области сканирования. Оно основано на определении положения линии и задании области в форме параллелограмма с наклоном, совпадающим с углом наклона линии.

Сканирование коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  происходит в два этапа:

1) определение приблизительных значений коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$ , а также области для последующего точного сканирования;

2) точное определение коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  в найденной области (рис. 2).

#### Профилирование призмных спектрографов.

Более сложным является профилирование призмных спектрографов, имеющих существенно нелинейную зависимость дисперсии от длины волны. Профилирование таких спектрографов выполняется с использованием полинома (1) с  $N=5$  и эталонной функции профилирования  $\lambda_e(n)\lambda(x)$ , полученной ранее, например «ручным» способом (рис. 3). Экспериментально показано, что с помощью растяжения и сдвига полинома возможно получить удовлетворительную функцию профилирования для каждой из линеек фотодиодов. Так, первая линейка профилируется перебором растяжения и сдвига полинома, аппроксимирующего коротковолновую часть функции

$$\lambda(n) = \lambda_e(an + b), \quad n \in [n_0, n_1]. \quad (4)$$

Оптимальные значения  $a$  и  $b$  определяются с помощью функции корреляции (2). Различные комбинации растяжения и сдвига образуют двухмерную карту максимумов этой функции, подобную приведенной на

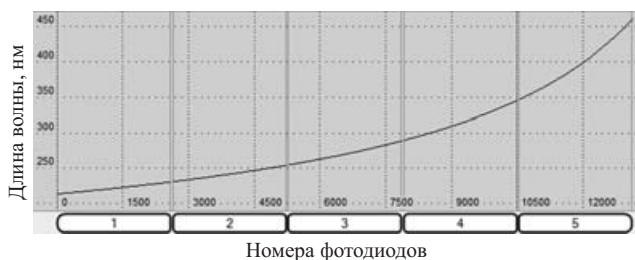


Рис. 3. Функция профилирования спектрографа ИСП-30

рис. 1. Оптимальным значениям  $a$  и  $b$  соответствует наибольший из максимумов.

Для профилирования следующей линейки необходимо знать приблизительное положение ее начала на эталонной функции. Производная этой функции монотонна, поэтому для каждого приращения аргумента существует единственное приращение функции. Используя это свойство и имея функцию профилирования для первой линейки, получаем искомое положение. Далее функции профилирования второй и последующих линеек определяются аналогично первой.

**Сравнение результатов автоматического и «ручного» профилирования.** Алгоритм выполнен в виде модуля для программы «Атом» и запускается нажатием кнопки «Auto» в окне «Профилирование». По результатам определяется соответствие линий из спектра линиям из базы данных, которые заносятся в таблицу профилирования. На основе этой таблицы строится график зависимости отклонений спектральных линий от линий из базы данных, характеризую-

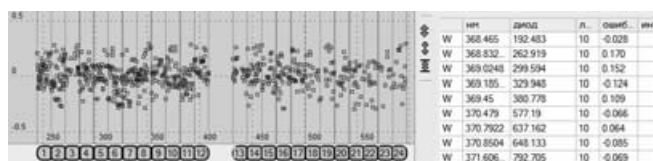


Рис. 4. Зависимость отклонений спектральных линий от линий из базы данных после автоматического профилирования для спектрометра ДФС-36 (по горизонтали — длина волны, по вертикали — расстояние в шагах фотодиодов)

щий погрешность профилирования (рис. 4). Из рисунка видно, что погрешность профилирования составляет  $\pm 0,3$  шага фотодиодов, что сопоставимо с результатами «ручного» профилирования.

Таким образом, разработан алгоритм автоматического профилирования, реализованный в программе «Атом 3.2». Время автоматического профилирования составляет 1 – 5 мин, что намного меньше временных затрат при профилировании в «ручном» режиме. При этом результаты автоматического профилирования сопоставимы с результатами «ручного».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Семенов З. В., Шаталов И. Г., Панкратов С. В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 69 – 74.

УДК 543.423.1; 004.932.2

## АВТОМАТИЗАЦИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВИДЕОКОНТРОЛЯ

© З. В. Семёнов<sup>1,2</sup>, О. А. Неклюдов<sup>2</sup>, И. И. Строков<sup>2</sup>, В. Г. Гаранин<sup>2</sup>

*Статья поступила 17 октября 2011 г.*

Сообщается о разработке программ управления спектроаналитическим штативом «Глобула» и лазерным источником возбуждения атомно-эмиссионных спектров с использованием видеокамер. Для штатива реализованы автоматическое определение положений электродов, их начальная установка и стабилизация межэлектродного расстояния в процессе возбуждения спектра электрической дугой. Для лазерного источника — автоматическое перемещение на поверхности образца между точками, заданными пользователем, с возбуждением в них атомно-эмиссионных спектров импульсами лазерного излучения. Программа позволяет подключать дополнительные видеокамеры, например для записи показаний аналоговых приборов. Изображения, снятые в процессе возбуждения пробы, с указанной периодичностью сохраняются вместе с зарегистрированными спектрами. Программы управления штативом «Глобула» и лазерным источником возбуждения спектров выполнены в виде модулей для программного обеспечения «Атом 3.2».

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; источники возбуждения спектров; видеоконтроль; видеокамера.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) требует выполнения различных действий в соответствии с используемой методикой, в том числе рутинных операций. В результате человеческий фактор неизбежно вносит ошибки. Рутинные операции приводят к утомлению специалиста, снижению эффективности его работы и, как следствие, — качества получаемых результатов. В связи с этим повышение автоматизации и интеллектуальной составляющей оборудования становится важной задачей, которую необходимо решать на фоне динамичного развития компьютерной техники. В качестве элементов обратной связи для решения задач автоматического управления электрическим приводом устройств перемещения достаточно широко применяются компактные видеокамеры.

Существуют методики, в которых время возбуждения исследуемого образца в дуговом разряде достигает трех минут [1]. Графитовые электроды обгорают, и поэтому необходимо корректировать межэлектродный зазор в процессе регистрации спектра. В существующих штативах, например УШТ-4, эта коррекция производилась вручную, что вносило значительные погрешности в результаты анализа. Для автоматической стабилизации межэлектродного расстояния в процессе испарения образца и начальной установки электродов относительно оптической оси разработан спектроаналитический штатив «Глобула» (рис. 1). В нем предусмотрены независимые электроприводы держателей верхнего и нижнего электродов, а также

видеокамера с вводом изображения межэлектродного промежутка в компьютер. Необходимо было разработать программу, обеспечивающую измерение положений верхнего и нижнего электродов путем анализа изображений видеокамеры в процессе возбуждения дугового разряда, а также коррекцию этих положений с помощью электропривода с целью стабилизации межэлектродного промежутка.

АЭС анализ микровключений в образцах с помощью лазерного источника возбуждения спектров обычно предусматривает ручную наводку «прицела», совпадающего с точкой фокусировки лазера, на включения в образце с помощью бинокулярного микроскопа, например в LMA, с последующим возбуждением лазерного разряда [2]. В новом двухимпульсном лазерном источнике возбуждения спектров встроены электропривод для перемещения столика с образцом в плоскости фокусировки по двум координатам, а также видеокамера с вводом изображения фрагмента образца в компьютер [3]. Требовалось создать программу для выбора одного или нескольких анализируемых вкраплений на изображении образца с помощью манипулятора («мышь») с последующим запуском автоматического процесса анализа.

Программы управления штативом «Глобула» и лазерным источником возбуждения спектров нужно было реализовать в виде модулей программы «Атом» [4].

Цель данной работы — ознакомить специалистов с результатами автоматизации спектроаналитического штатива «Глобула» и лазерного источника возбуждения атомно-эмиссионных спектров с использованием видеоконтроля.

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: zahar@vmk.ru



Рис. 1. Спектроаналитический штатив «Глобула»

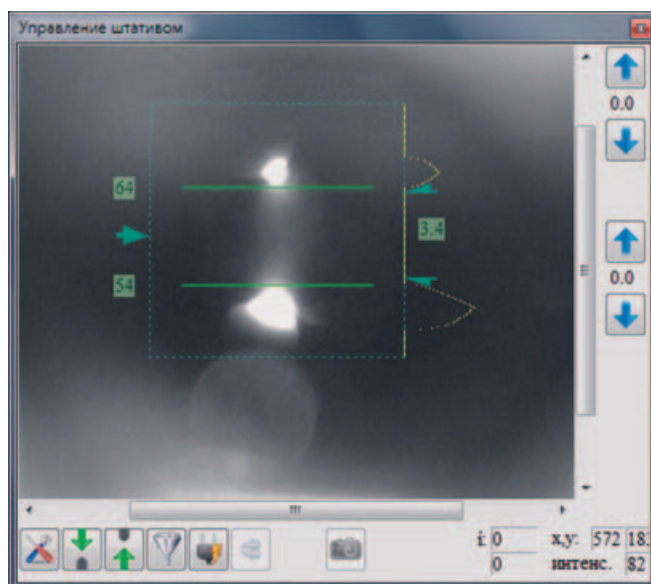


Рис. 2. Управление штативом в программе «Атом 3.2»

**Автоматизация спектроаналитического штатива «Глобула».** Спектроаналитический штатив «Глобула» для возбуждения атомно-эмиссионных спектров в электрическом разряде показан на рис. 1. Штатив оборудован камерами для наблюдения за положением электродов и процессом возбуждения дугового разряда, а также для наблюдения за их изображением на диафрагме внешней линзы. Для перемещения электродов штатив оборудован двумя электроприводами (шаговыми двигателями), которые позволяют перемещать электроды в продольном направлении. В связи с тем, что в ходе возбуждения атомно-эмиссионных спектров в дуговом разряде в штативе происходит постепенное «сгорание» электродов, чтобы стабилизировать расстояние между концами электродов, требуется перемещать их друг к другу. Для решения данной задачи внутри штатива расположена камера, которая вводит в компьютер последовательно кадры, на которых изображены концы электродов с электрической дугой между ними. Камера находится за защитным фильтром, значительно уменьшающим яркость проходящего через него излучения. Анализируя поступающие с камеры кадры (рис. 2), программа в режиме реального времени определяет положение электродов в координатах изображения камеры и в соответствии с заранее определенными калибровочными коэффициентами — в абсолютных единицах (мм). Алгоритм определения положения электродов способен корректно работать даже при наличии в обрабатываемом изображении постоянных или периодически появляющихся бликов или вспышек. Это достигается благодаря алгоритму усреднения, так как электрод не может сгорать или перемещаться быстрее разумных пределов. Применение треугольной фильтрации с варьируемым основанием фильтра позволяет размыть блики и исключить их из рассмотрения. Применение краевого фильтра дает возможность выделить на изо-

бражении границы ярких электродов. Могут использоваться индивидуальные параметры положения верхнего и нижнего электродов, что позволяет работать даже в тех случаях, когда освещенность одного из электродов значительно отличается от другого.

Размер шага электрических приводов составляет 0,1 мм. Положение электрода определяется с помощью камеры, использованной в режимах PAL или NTSC, с погрешностью до 0,04 мм. Внедрение упомянутых механизмов и алгоритмов позволяет определять межэлектродное расстояние в процессе возбуждения атомно-эмиссионных спектров с погрешностью 0,08 – 0,1 мм, которая соответствует шагу применяемых электрических приводов и является достаточной для использования в спектроаналитическом штативе. Для сравнения — в широко применяемом штативе УШТ-4 положение электродов определяется визуальным контролем через специальное окно с нанесенной размерной линейкой, который обеспечивает точность определения положения электрода 0,1 – 0,2 мм и требует постоянного внимания оператора.

Программное обеспечение для управления штативом «Глобула» реализовано в виде инструмента «Управление штативом» (см. рис. 2) для программы «Атом 3.2». Это дает возможность тесной интеграции с программой «Атом», в том числе возможность управлять рабочим процессом, сохранять кадры, снятые с камеры, в спектры файла анализа программы «Атом». Кроме того, различные параметры прибора (положения и зазор между электродами, величина управляющего тока, параметры усреднения, параметры применяемых фильтров, временные паузы и пр.), которые выбираются в ходе анализа, прикрепляются к спектрам в файле анализа в автоматическом режиме. При открытии файла анализа в программе «Атом 3.2» (формата SPD) есть возможность для каждого спектра посмотреть:



Рис. 3. Двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров

при каких параметрах прибора и методики производился анализ;

фотографии дугового разряда, как менялось изображение электродов на диафрагме внешней линзы в процессе возбуждения пробы;

зависимости тока, положений электродов, межэлектродного промежутка от времени.

При определении положений электродов и межэлектродного промежутка используются все кадры, получаемые с камеры (24 – 25 кадров в секунду). Для видеодокументирования хода анализа инструмент «Управление штативом» периодически сохраняет изображение в текущем спектре и затем в файле анализа. Периодичность сохранения задается в настройках инструмента (период от 0,1 с). Также предусмотрена возможность автоматической обрезки сохраняемого кадра до «области интереса», т.е. области изображения, в которой расположены электроды. Это позволяет уменьшить размер памяти, занимаемой файлом анализа, с сохраненной полезной информацией. В спектре также сохраняется информация о положении электродов, токе дуги, межэлектродном промежутке. Просмотр сохраняемых в спектре графиков возможен через окно «Гистограмма» в программе «Атом 3.2».

**Автоматизация лазерного источника возбуждения атомно-эмиссионных спектров.** Внешний вид лазерного источника возбуждения атомно-эмиссионных спектров для качественного и количественного спектрального анализа твердых образцов показан на рис. 3.

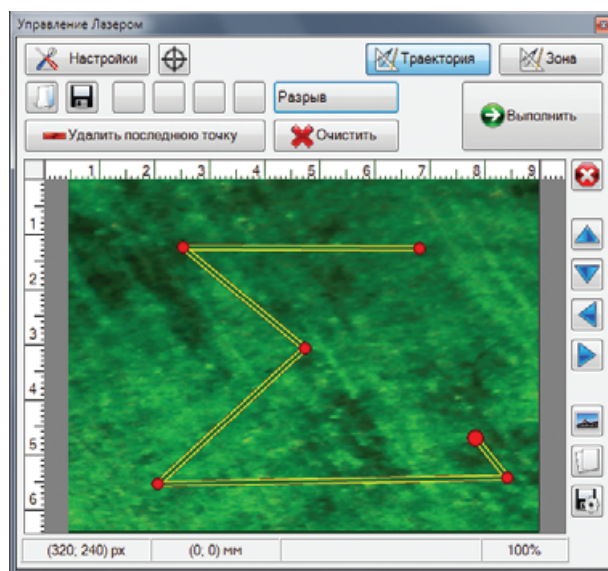


Рис. 4. Управления лазером в программе «Атом 3.2», задание траектории движения

Для управления лазерным источником возбуждения разработано программное обеспечение в виде инструмента для программы «Атом 3.2» (рис. 4). Инструмент «Управление лазером» позволяет визуализировать поверхность пробы в окрестности точки фокусировки (изображение берется с входящей в комплект лазера камеры), управлять положением столика и пробы относительно точки фокусировки лазера, запускать лазерный разряд синхронно с запуском регистрации спектров анализатором МАЭС в программе «Атом», а также выполнять другие операции с лазером, например, менять параметры разряда, включать подсветку «прицела».

Перемещение столика с пробой осуществляется шаговыми двигателями в плоскости фокусировки по осям  $X$  и  $Y$ . Управление перемещением возможно как по указанному направлению, так и методом автоматического перемещения к указанной пользователем точке на изображении образца. Кроме автоматического перемещения в заданную точку, поддерживается режим создания «Траектории движения», по которой установка должна перемещаться и делать соответствующие «выстрелы» лазером в указанных заранее точках на поверхности образца.

Для получения статистически надежных результатов может требоваться достаточно много выстрелов лазера по поверхности анализируемой пробы. Программа установки позволяет аналитику оперативно указать точки, в которые следует произвести регистрацию спектров, а затем запустить процесс анализа, когда его участие не требуется. Программа управления лазером проведет необходимое количество измерений в указанных местах пробы и автоматически занесет всю информацию в таблицу в программе «Атом». Это позволяет избежать ошибок, вносимых человеческим фактором, благодаря сокращению количества рутинных операций, выполняемых вручную. Кроме эконо-



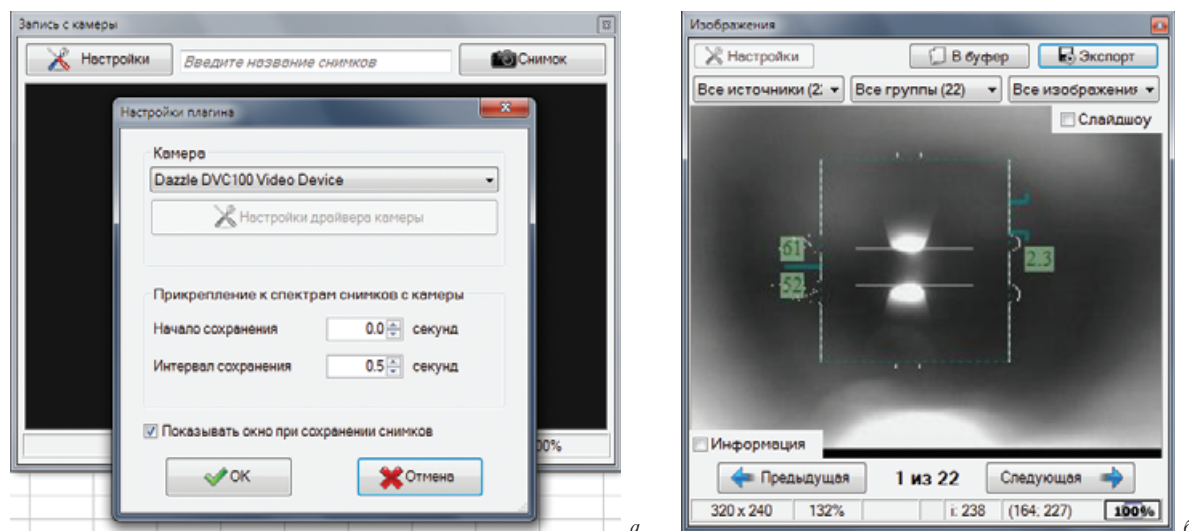


Рис. 5. Инструменты «Камера» (а) и «Изображения» (б) в программе «Атом 3.2»

мии времени и сил специалиста, также сокращается и общее время анализа, поскольку установка проводит автоматические измерения без пауз и задержек.

Одновременно со встроенной в штатив «Глобула» или в лазерный источник возбуждения видеокamerой может работать дополнительная видеокamera для записи необходимых изображений, например сохранять информацию от аналоговых приборов с привязкой ко времени относительно старта каждого измерения.

Для этого был разработан инструмент «Камера» для программы «Атом 3.2» (рис. 5, а). Инструмент позволяет делать снимки с заданной периодичностью и временем старта с выбранной видеокamerой, подключенной в операционной системе. В качестве дополнительной видеокamerой может быть использована компьютерная веб-камера.

Снимки с дополнительной видеокamerой сохраняются в текущем спектре, а затем автоматически переносятся в таблицу анализа. К снимку прикрепляются различные поля, такие как время съемки, время относительно начала измерения, параметры изображения, также возможно указать комментарии для снимков.

Возможность просмотра изображений, сохраненных в файлах анализа, реализована в программе «Атом 3.2» посредством инструмента «Изображения» (рис. 5, б). Данный инструмент является универсальным и используется для отображения любых изображений, прикрепленных к спектрам программы «Атом 3.2», вне зависимости, на каком приборе или каким модулем они были сохранены. Таким образом, возможно просматривать изображения на любом компьютере, где установлена программа «Атом 3.2», даже в отсутствие спектроаналитического оборудования.

В инструменте «Изображения» предусмотрен режим «слайд-шоу» с варьируемой скоростью, что позволяет «оживить» процесс возбуждения дугового разряда или какие-либо другие изменения во времени, сохраненные на изображениях. В инструменте присутствует гибкий механизм фильтрация снимков по

различным параметрам (источник, группирующие свойства, тип камеры), а также возможность экспорта изображения в буфер обмена, на жесткий диск или другой цифровой носитель.

Таким образом, разработаны программные инструменты для автоматического поддержания межэлектродного расстояния в процессе длительного анализа, а также начальной установки электродов относительно оптической оси в спектроаналитическом штативе «Глобула».

Для двухимпульсного лазерного источника возбуждения спектров разработаны программные инструменты выбора оператором набора точек и траекторий на изображении образца, а также последующего автоматизированного спектрального анализа.

Создан инструмент для записи необходимых пользователю изображений с помощью дополнительной компьютерной видеокamerой.

Изображения, снятые в процессе возбуждения пробы, с регулируемой периодичностью сохраняются вместе с зарегистрированными спектрами. Разработанные программные инструменты встроены в программное обеспечение «Атом» и уже показали свою эффективность при проведении атомно-эмиссионного спектрального анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Райхбаум Я. Д. Физические основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1980. — 158 с.
2. Буравлев Ю. М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. — Донецк: ДонГУ, 2000. — 437 с.
3. Смолин Д. В., Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Кузнецов С. Н. Двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 58 – 61.
4. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа — пакет «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 18 – 25.

УДК 543.423

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ СЛОЖНОГО СОСТАВА НА ГРАФИТОВОЙ ОСНОВЕ

© В. И. Отмахов, Е. В. Петрова<sup>1</sup>*Статья поступила 17 октября 2011 г.*

С помощью источника возбуждения «Везувий-3» и программного обеспечения «Атом» исследованы и описаны различные режимы спектрального анализа порошковых проб на графитовой основе. На основании анализа кривых выгорания, вольтамперных характеристик электрических разрядов и параметров плазмы проведена оценка их влияния на формирование аналитических сигналов контролируемых элементов. Полученные результаты использованы при создании базовой модели методики с максимально эффективными показателями качества измерения и предложен подход метрологической корректировки этих показателей при переходе к анализу реальных объектов.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный анализ; графитовая основа; метрологические характеристики; стандартные образцы; режимы электрического разряда; переменный ток; прерывистый переменный ток; прерывистый постоянный ток; параметры плазмы; реальный объект; матричные элементы.

Графитовая основа является удобной для проведения спектрального анализа [1–3]. Это обусловлено стабильностью горения электрических разрядов, наличием особоличистых материалов (электроды, графитовый порошок) и стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей. Нужно четко себе представлять, что подобная чистота обеспечена лишь на уровне 0,1–1,0 ppm. Более низкие концентрации большинства элементов находятся либо за пределами обнаружения метода, либо их определение не обеспечено условиями холостого опыта графитовой основы. Если задачей количественного анализа является определение элементов на уровне концентраций 0,1–100 ppm, то перспективным и удобным является перевод пробы на графитовую основу. Поскольку практически все исследуемые материалы можно перевести на графитовую основу, возникает необходимость оценки максимально возможной точности спектрального анализа.

Оптимизацию спектрального анализа более чем на 40 элементов проводили с использованием стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ-21, СОГ-28 и СОГ-37 [4]. Спектры регистрировали с помощью комплекса атомно-эмиссионного анализа, включающего спектрометр «Гранд» с многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС, универсальный генератор «Везувий-3» (производства «ВМК-Оптоэлектроника») и штатив УШТ-4. В работе использовали графитовые электроды для спектрального анализа ОСЧ-7-4. На-

вески модельных смесей, СО или реальных проб испаряли из канала анодного электрода формы «рюмка» (глубина, диаметр кратера и шейки соответственно 0,004, 0,0045 и 0,002 м). Катодом служил электрод, заточенный на конус.

Разработка методик спектрального анализа, как правило, начинается с регистрации кривых выгорания, которые характеризуют кинетику поступления атомов в зону разряда, а также процессы атомизации, ионизации и возбуждения. С помощью генератора «Везувий-3» и программного обеспечения «Атом» были исследованы различные режимы тока: переменный, прерывистый переменный, прерывистый постоянный и различные их комбинации.

Для более точного выбора оптимальных режимов и оценки их влияния на формирование аналитических сигналов контролируемых элементов были исследованы многочисленные вольтамперные характеристики электрических разрядов. В генераторе «Везувий-3» имеется возможность сохранения в отдельном текстовом файле информации о процессе изменения тока и напряжения в аналитическом промежутке, которые измеряются в процессе прожига пробы с шагом два измерения в секунду. Количественный спектральный анализ порошковых проб на графитовой основе с удовлетворительными метрологическими характеристиками без введения носителя в состав буферной смеси не представляется возможным вследствие сильного влияния на результаты определения примесей матричных элементов. Исследования проводили с использованием универсального носителя (NaCl); аналогичный подход к разработке методик справедлив и

<sup>1</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия;  
e-mail: otmahov2004@mail.ru

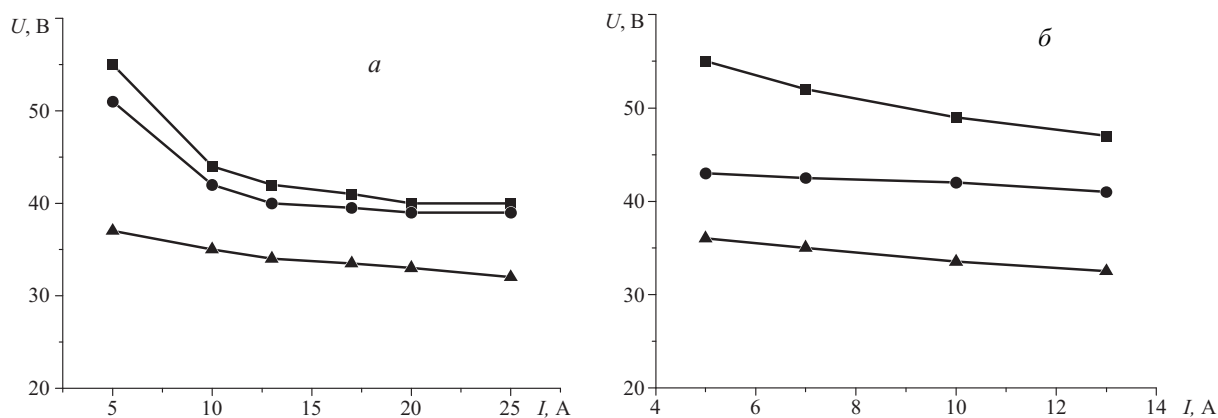


Рис. 1. Влияние состава пробы на вольтамперные характеристики при режиме постоянного (а) и переменного (б) токов (■ — графитовый порошок; ● — графитовый порошок с добавкой 5 % масс. NaCl; ▲ — графитовый порошок с добавкой 15 % масс. NaCl)

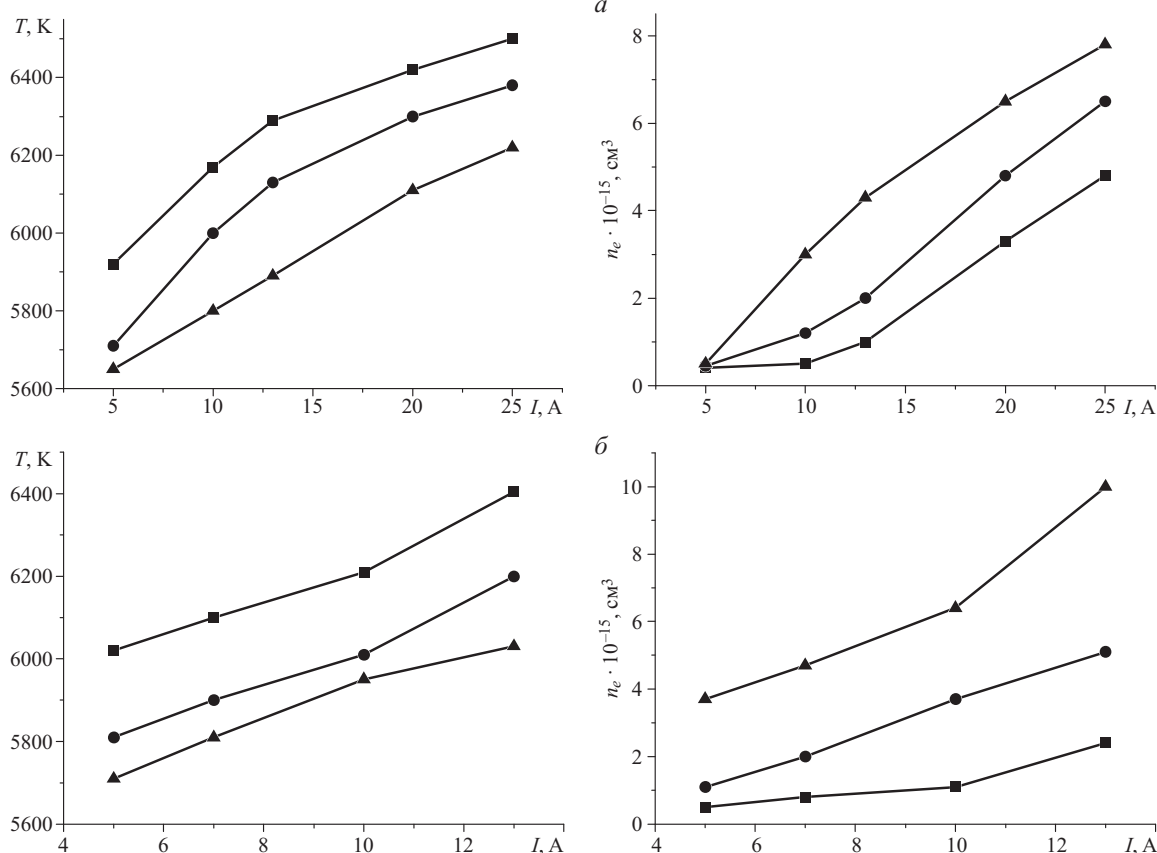


Рис. 2. Зависимости параметров плазмы от состава пробы и характера электрических разрядов при режиме постоянного (а) и переменного (б) токов (■ — графитовый порошок; ● — графитовый порошок с добавкой 5 % масс. NaCl; ▲ — графитовый порошок с добавкой 15 % масс. NaCl)

для других носителей. Носители вводятся в пробы для стабилизации условий проведения спектрального анализа. Кроме того, во все пробы вводили Zn и Mg в количестве 0,3 % масс. по металлу. По «термометрическим» парам линий Zn оценивали температуру плазмы, а по ионной и атомной линиям Mg устанавливали электронную концентрацию угольной дуги [5]. На кафедре аналитической химии Томского государственного университета создана специальная программа «Плазма», с помощью которой при выборе оптималь-

ных концентраций носителей не только проводили расчеты параметров дугового разряда, но и моделировали процессы, протекающие в плазме [6].

Анализ вольтамперных характеристик (ВАХ) дуги постоянного тока (рис. 1, а) показал, что введение до 5 % масс. носителя незначительно влияет на их характер. Что касается дуги переменного тока (рис. 1, б), то добавление носителя существенно влияет как на характер ВАХ, так и на параметры разряда. Как показали расчеты для исследуемых режимов, увеличение

концентрации носителя уменьшает температуру на 300 К и почти в 2 раза увеличивает электронную концентрацию, что оказывает влияние на условия «испарения-возбуждения» и на формирование аналитического сигнала (рис. 2). В результате исследований также установлено, что электрический разряд на переменном токе при токе более 15 А использовать нецелесообразно из-за нестабильности горения при анализе сыпучих проб.

Таким образом, на основании анализа кривых выгорания, вольтамперных характеристик и параметров плазмы сделан предварительный вывод о том, что дальнейшие исследования целесообразно проводить при двух режимах: 1) постоянный ток 20 А, экспозиция 15 с; 2) первая ступень — переменный ток 15 А, частота 50 Гц, экспозиция 5 с, вторая ступень — постоянный ток 20 А, экспозиция 10 с. Во всех случаях следует добавлять к пробе носитель в количестве не менее 5 % масс.

Окончательную оценку правильности выбранных режимов осуществляли с помощью метрологической аттестации методики анализа порошковых проб на графитовой основе по нормативному документу РМГ 61–2003. Условия внутрилабораторной прецизионности были реализованы в лаборатории путем использования двух МАЭС, трех операторов и варьированием календарного времени проведения анализа. Предварительную оценку показателей качества измерений

проводили с использованием стандартных образцов состава графитового коллектора [4]. В табл. 1 приведены результаты метрологической аттестации для некоторых элементов. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при регистрации спектров в двух исследуемых режимах общая погрешность анализа лежит в интервале 5 – 15 % отн. В области концентраций  $1,0 \cdot 10^{-3}$  % масс. погрешность определения практически всех элементов минимальна. По-видимому, это оптимальная концентрация, при которой минимизировано взаимное влияние элементов. Однако для некоторых из них хорошие метрологические характеристики сохраняются и на уровне концентраций  $1,0 \cdot 10^{-2}$  % масс., что связано с устойчивостью атомов к взаимному влиянию, обусловленной их природой и положением в Периодической таблице. Более низкие концентрации порядка  $1,0 \cdot 10^{-4}$  % масс. могут быть отягощены погрешностями холостого опыта.

Таким образом, создана метрологическая модель (матрица) методики спектрального анализа с максимально эффективно оцененными показателями качества измерений, которая может служить основой для создания спектральных методик при анализе любых объектов, переведенных на графитовую основу.

Чтобы перейти от модели к реальным методикам, необходимо учесть матричное влияние и провести корректировку показателей качества измерений. С этой целью проводили исследования влияния матрич-

**Таблица 1.** Зависимость погрешности определения (% отн.) от концентрации элементов (% масс.) при различных режимах съемки спектров

Элемент	Концентрация, % масс.					
	Режим исследования: постоянный ток 20 А, экспозиция 15 с			Режим исследования: первая ступень — переменный ток 15 А, частота 50 Гц, экспозиция 5 с, вторая ступень — постоянный ток 20 А, экспозиция 10 с		
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Ag	10	8	11	14	5	14
Al	13	7	11	17	7	17
Ba	14	4	10	12	16	17
Be	9	17	18	15	15	16
Ca	10	13	15	7	5	20
Cd	14	10	15	12	9	12
Co	5	12	17	12	13	14
Cu	6	6	14	13	19	20
Dy	11	5	11	12	7	14
Eu	16	10	11	13	8	11
Fe	11	11	12	10	4	14
Gd	8	3	10	14	9	14
Hf	10	5	11	9	9	24
Li	15	3	13	15	4	9
Mg	12	7	11	10	5	10
Mn	15	8	17	19	8	17
Mo	10	10	10	25	25	25
Ni	10	15	17	15	12	13
Pb	7	11	16	15	6	17
Sb	5	8	10	11	9	11
Sm	14	6	12	16	7	14
Sn	15	10	14	11	11	13
Zn	10	10	12	16	12	18

ных элементов тугоплавких керамик на параметры плазмы. Расчеты показали, что тугоплавкие матрицы, являющиеся основой конструктивных керамик, с концентрацией в пробе до 5 % масс., что соответствует 20-кратному разбавлению реальной пробы графитовым порошком, приводят к уменьшению электронной концентрации и увеличению температуры плазмы; это существенно влияет на метрологические характеристики проводимых анализов. С помощью введения носителя удалось повысить электронную концентрацию и соответственно стабилизировать эффективную температуру плазмы. Для корректировки метрологических характеристик при анализе реального объекта использовали алгоритм оперативного контроля в сравнении с образцом для оценивания (РМГ-76).

В табл. 2 приведены результаты проверки разработанной методики на реальном объекте, в качестве которого выбран государственный стандарт состава горной породы «трапп» (СТ-2А), содержащий значительные количества различных матричных элементов. Из данных табл. 2 видно, что для половины контролируемых элементов метрологические характеристики остались на прежнем уровне, для некоторых из них (Al, Fe, Ni, Sr, Eu) произошло незначительное увеличение погрешности, а для единичных элементов (Co, Cr) погрешность определения сместилась в критическую область количественного анализа ( $3\sigma$ -критерий).

Таким образом, на основании проведенных исследований создана базовая модель методики с максимально эффективными показателями качества измерения и предложен подход метрологической корректировки этих показателей при переходе к анализу реальных объектов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Отмахов В. И., Варламова Н. В., Петрова Е. В. Структурно-методологическая схема создания методик анализа

**Таблица 2.** Результаты проверки разработанной методики на реальном объекте и корректировка общей погрешности

Элемент	$c$ , % масс.	$X_{\text{ср}}$ , % масс.	$\pm\delta$ , % отн.	$\pm\delta^*$ , % отн.
Al	0,39	0,33	11	15
Be	$8 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	18	18
Co	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	20	30
Cr	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	20	30
Fe	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	11	20
Mg	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	12	12
Nb	$6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	19	19
Ni	$12,6 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	17	20
Sm	$4 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	12	12
Sr	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	7	10
Cu	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	6	6
Eu	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	11	20
Gd	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	10	10

$\delta^*$  — погрешность с учетом корректировки.

оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 15 – 17.

2. Отмахов В. И., Адамова Е. П., Кульков С. Н. Атомно-эмиссионный анализ циркониевой нанокерамики / Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 3. С. 9 – 13.
3. Отмахов В. И., Абакумова Е. П., Кульков С. Н., Марьянов Б. М. Материаловедческий подход к разработке прямого атомно-эмиссионного анализа корундовой нанокерамики / Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 4. С. 39 – 45.
4. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2003. — 20 с.
5. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — СПб.: Химия, 1994. — 336 с.
6. Отмахов В. И., Петрова Е. В., Варламова Н. В., Аношкина Ю. В. Оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа циркониевой и корундовой нанокерамик путем моделирования физико-химических процессов, протекающих в источниках возбуждения спектров / ЖАХ. 2011. Т. 66. № 9. С. 931 – 935.

УДК 543.423

## ПРИМЕНЕНИЕ МАЛОГАБАРИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ<sup>1</sup>

© И. А. Зарубин<sup>2,3</sup>, В. Г. Гаранин<sup>3</sup>, В. А. Лабусов<sup>2,3</sup>*Статья поступила 15 октября 2011 г.*

Приведены результаты применения малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе. Благодаря низкому уровню фонового излучения спектрометр успешно используется для одновременного определения низких концентраций щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии. Перестраиваемый спектральный диапазон и малые габариты позволяют встраивать прибор в существующие комплексы атомно-эмиссионного анализа для расширения их рабочего спектрального диапазона. Высокое быстродействие спектрометра дает возможность регистрировать спектры от отдельных импульсов источника возбуждения спектра, работающего с частотой до 500 Гц, что позволяет проводить анализ оксидных включений в сталях.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; малогабаритные спектрометры; пламенная фотометрия; линейки фотодиодов.

Компания «ВМК-Оптоэлектроника» с 1992 г. производит малогабаритные спектрометры типа «Колибри» на основе оптической схемы Черни-Тернера и одной линейки фотодиодов. Опыт использования прибора в области спектрального анализа, биохимии и прикладной оптики показал необходимость улучшения ряда его параметров. С этой целью в 2006 г. была проведе-

на модернизация спектрометра [1]. Прибор получил название «Колибри-2», его технические характеристики приведены ниже.

К особенностям нового спектрометра можно отнести переменный рабочий спектральный диапазон в интервале 190 – 1100 нм и разрешение от 1 до 0,1 нм, более высокую разрешающую способность, сниженный в 3 – 5 раз уровень фонового излучения (менее 0,05 %), более высокое быстродействие (до 1 мс) и линейность выходного сигнала (более 99,5 %), а также герметичность и газонаполнение инертным газом корпуса прибора. Благодаря указанным особенностям

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2010-8.

<sup>2</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>3</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.iae.nsk.su

### Технические характеристики спектрометра «Колибри-2»

Количество измерительных каналов . . . . .	2580				
Дифракционная решетка (плоская, нарезная):					
частота штрихов, штр./мм . . . . .	300	400	600	1500	1800
направление угла блеска, нм . . . . .	315	270	500	530	600
рабочий порядок спектра . . . . .	Первый				
размер заштрихованной области, мм . . . . .	15 × 15				
Рабочий спектральный диапазон, нм . . . . .	190 – 1100	190 – 940	390 – 860	440 – 600	470 – 590
Спектральное разрешение, нм . . . . .	1	0,7	0,4	0,2	0,1
Обратная линейная дисперсия, нм/мм . . . . .	30,9	24	14,4	5,3	4,3
Уровень рассеянного света, % . . . . .	0,05				
Фокусное расстояние, мм . . . . .	100				
Относительное отверстие . . . . .	1:6				
Динамический диапазон (при однократной регистрации спектра) . . . . .	10 <sup>4</sup>				
Минимальное время экспозиции, мс . . . . .	8				
Нелинейность выходного сигнала, % . . . . .	0,5				
Управление . . . . .	Компьютерное				
Сеть питания . . . . .	Однофазная, 220 В, 50 Гц				
Габариты, мм . . . . .	150 × 200 × 80				
Масса, кг . . . . .	3				

«Колибри-2» способен решать задачи, с которыми не справлялся его предшественник.

Цель данной работы — ознакомить специалистов с результатами применения спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА).

Определение некоторых элементов таблицы Менделеева проводится методом пламенной фотометрии в видимой и ближней ИК области спектра (400 – 800 нм). Спектрометр «Колибри-2» с указанным рабочим спектральным диапазоном имеет разрешение 0,4 нм. Такие характеристики прибора позволяют использовать его для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов. Например, на Новосибирском заводе химконцентратов с помощью спектрометра «Колибри-2» и воздушно-ацетиленовой горелки решена задача одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов в растворах лития [1]. В «Колибри-2» по сравнению с предшественником уровень фонового излучения уменьшен в 5 раз, что должно было снизить пределы обнаружения элементов. Для их определения раствор лития с известной концентрацией щелочных и щелочноземельных металлов разбавляли дистиллированной водой для уменьшения концентрации этих элементов. Полученная таким образом минимальная концентрация, при которой «Колибри-2» способен зарегистрировать спектральные линии анализируемых элементов, составила около 1 ppb, что в 3 – 5 раз лучше, чем в спектрометре «Колибри» первого поколения. На рис. 1 показаны спектральные линии калия при его концентрации 1,5 ppb в 0,05 %-ном растворе лития. Следует отметить, что относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) интенсивности аналитической линии К 769,8974 нм по образцам сравнения с концентрацией от 0,0015 до 5 ppm не превышает 1 %.

Спектральные приборы, способные зарегистрировать диапазон 200 – 1000 нм, содержащий большинство аналитических линий АЭСА [2], зачастую имеют либо недостаточное разрешение, либо регистрируют этот диапазон по частям. Однако высокое разрешение требуется лишь в диапазоне 200 – 450 нм, содержащем большое количество спектральных линий, а в видимой и ближней ИК областях для анализа достаточно прибора со средней дисперсией (1 – 10 нм/мм). Учитывая это, спектрометр «Колибри-2» с дисперсией 5 нм/мм и шириной рабочего диапазона 160 нм (с решеткой 1500 штр./мм) может использоваться как дополнительный прибор, расширяющий диапазон комплексов АЭСА в видимую и ближнюю ИК область. С этой целью он используется, например, на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов. Первоначально на предприятии для анализа металлов платиновой группы применялся модернизированный с помощью анализатора МАЭС спектрометр Baird (США) с диапазоном 213,5 – 450,5 нм.

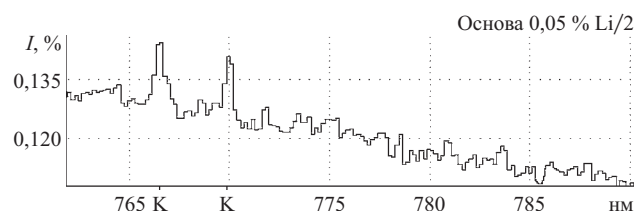


Рис. 1. Участок спектра с аналитической линией К  $\lambda = 769,8974$  нм первого образца сравнения (0,0015 ppm к раствору)

Такие элементы, как барий (493 нм) и натрий (589 нм), методом АЭСА не определяли. Спектральный диапазон комплекса был расширен путем установки параллельно спектрометру Baird спектрометра «Колибри-2». Излучение от анализируемой пробы освещало одновременно входную щель спектрометра Baird и вход волоконно-оптического кабеля, который направлял излучение в спектрометр «Колибри-2». Для снижения фонового излучения перед волоконно-оптическим кабелем был установлен фильтр, не пропускающий излучение с длиной волны  $<400$  нм. В «Колибри-2» использовалась решетка 1500 штр./мм, рабочий спектральный диапазон спектрометра составлял 450 – 610 нм. Была установлена минимальная ширина входной щели 7 мкм. Это позволило, во-первых, повысить спектральное разрешение до 0,1 нм и, во-вторых, согласовать интенсивности спектральных линий, полученных с помощью «Колибри-2» и Baird. Это важно, учитывая, что спектры, используемые для анализа, регистрировались на обоих приборах одновременно. Расширение диапазона комплекса позволило добавить к анализируемым элементам барий и натрий. Спектральные линии и градуировочные графики данных элементов показаны на рис. 2.

Обзорный спектр родиевого СОП Рд5, зарегистрированный на двух спектрометрах одновременно, приведен на рис. 3.

«Колибри-2» позволяет считывать до 1000 спектров в секунду. Благодаря этому в АЭСА можно регистрировать спектры от отдельных импульсов разряда генератора [3], работающего с частотой до 500 Гц. Размер пятна прожига от каждого импульса порядка 0,1 мм, что сравнимо с размером оксидных включений в сталях. Чтобы проверить возможность регистрации этих включений, были получены зависимости интенсивности спектральных линий от времени (кривые выгорания) для трех спектральных линий, изображенные на рис. 4.

Графики получены для стали 12Х18Н10. При возбуждении спектра использовался генератор «Шаровая молния» [4] в режиме: однополярный искровой разряд частотой 100 Гц, силой тока 50 А и длительностью импульса 100 мкс, спектры регистрировались с частотой 2 мс, при горении проба продувалась аргоновым потоком 3 л/мин. На верхнем графике изображена

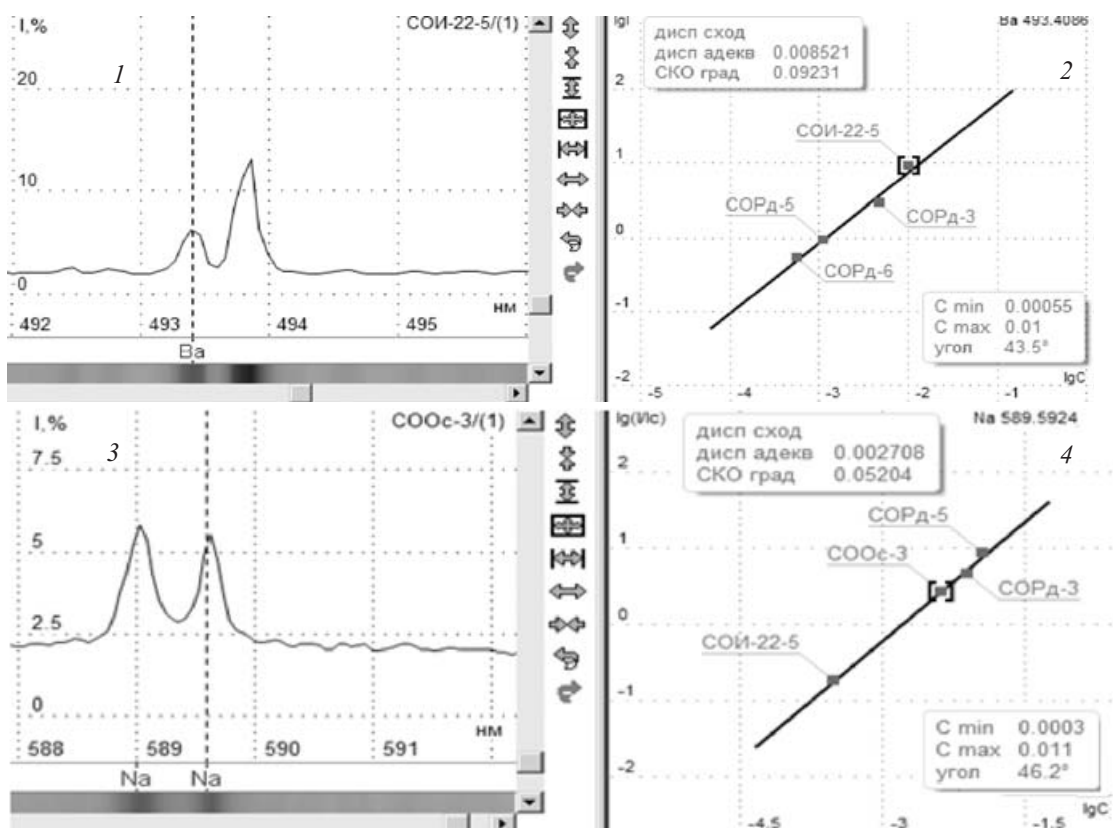


Рис. 2. Спектральные линии и градуировочные графики бария (1, 2) и натрия (3, 4) соответственно

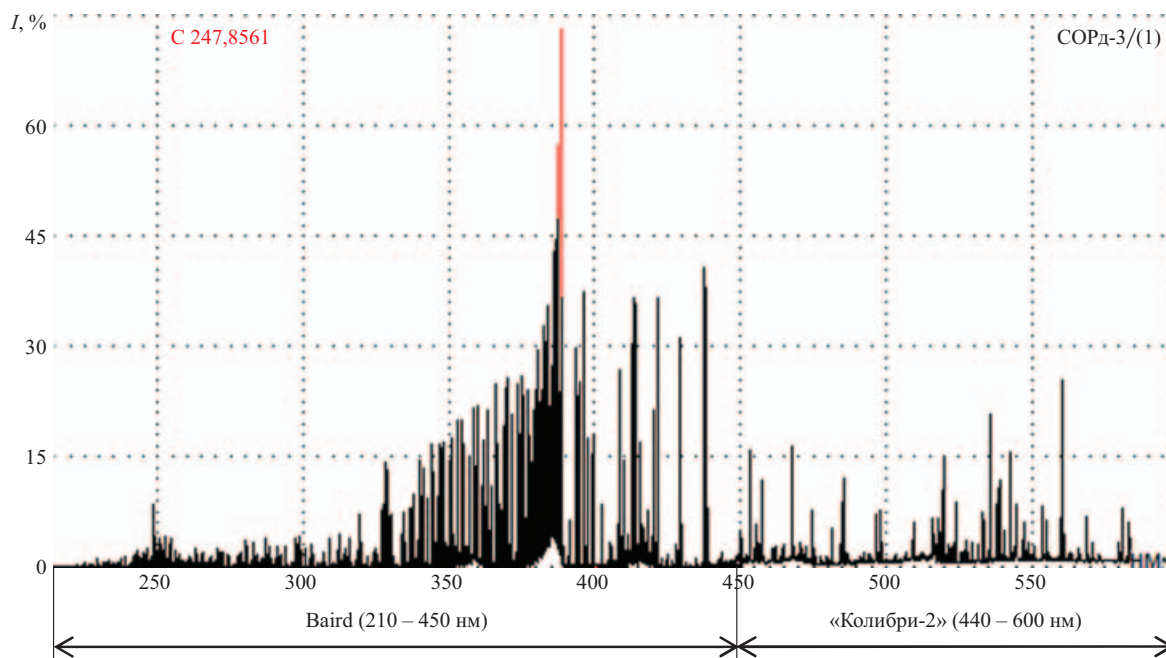


Рис. 3. Обзорный спектр СОП Рд5, зарегистрированный на спектрометрах Baird и «Колibri-2» одновременно

кривая выгорания железа Fe 438,3544 nm. Видно, что интенсивность спектральной линии слабо меняется во времени, т.е. железо «горит» равномерно. На среднем графике изображена кривая выгорания кальция Ca 396,8469 nm, на нижнем — алюминия Al 396,152 nm.

Во-первых, следует отметить, что на данных графиках (2 и 3) имеются отдельные вспышки, соответствующие моментам сгорания включений кальция и алюминия, во-вторых, в некоторые моменты времени вспышки двух элементов совпадают. Это говорит о



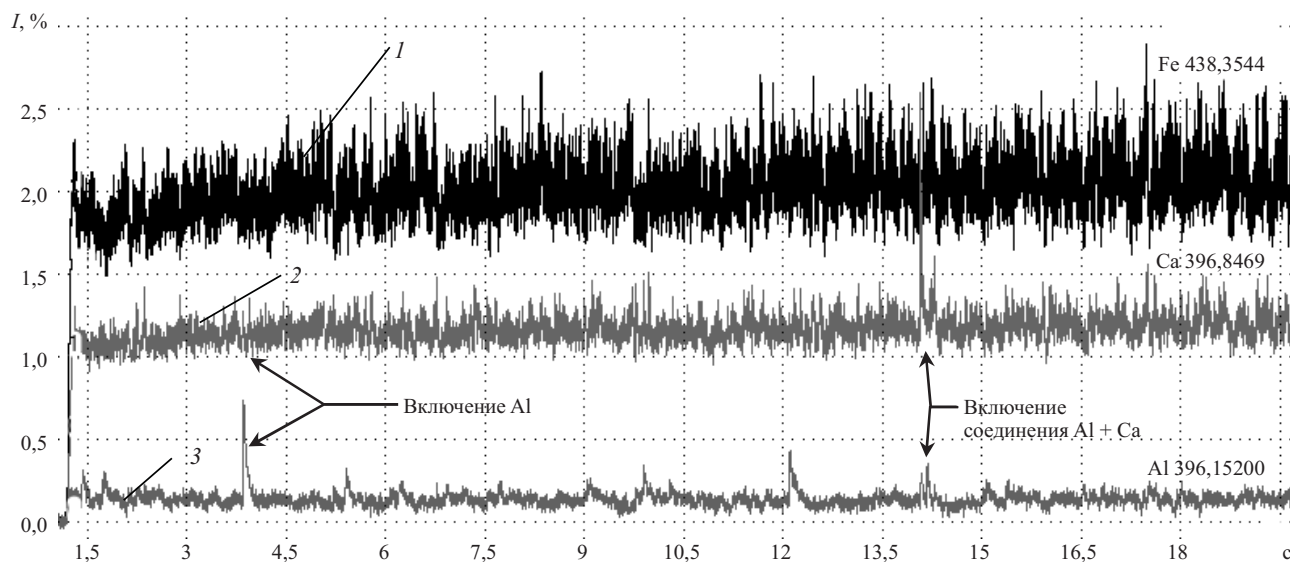


Рис. 4. Кривые выгорания железа (1), кальция (2) и алюминия (3)

том, что включение, отвечающее за данную вспышку, содержит и кальций и алюминий. Учитывая, что вспышки на кривой выгорания — это повышенная интенсивность спектральной линии элемента (Al или Ca) и, следовательно, его повышенная концентрация, то по количеству вспышек можно судить о количестве включений на поверхности пробы, а по амплитуде вспышек — о концентрации элементов во включениях.

Таким образом, новый спектрометр «Колибри-2» за счет улучшенных характеристик имеет более широкую область применения, чем его предшественник. Низкий уровень фонового излучения (менее 0,05 %) позволяет снизить пределы обнаружения элементов, перестраиваемые рабочий диапазон длин волн и разрешение дают возможность выбирать оптимальную ширину одновременно регистрируемого спектрального диапазона, повышенное быстродействие позволяет регистрировать спектры с частотой до 1000

спектров в секунду, что можно использовать, например, при исследовании включений в сталях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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. Специальный выпуск. С. 35 – 39.
2. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. — М.: Наука, 1972. — 375 с.
3. Григорович К. В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 23 – 34.
4. Гаранин В. Г., Мандрик Е. М. Программируемый генератор для возбуждения спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 29 – 34.

УДК 543.42.062

## ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» ДЛЯ АНАЛИЗА ЛИТИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

© А. Г. Матвеева, С. И. Гапеева<sup>1</sup>*Статья поступила 19 октября 2011 г.*

Описана методика измерения содержания лития, калия и натрия в технологических литиевых растворах пламенно-фотометрическим методом. Исследовано влияние литиевой основы пробы на результаты анализа калия и натрия, а также влияние калия и натрия друг на друга. Подобраны оптимальные условия для анализа. Нижняя граница определяемых содержаний для калия и натрия равна 0,25 мг/дм<sup>3</sup>, для лития — 0,01 мг/дм<sup>3</sup>. Приведены характеристики погрешности разработанной методики. Контроль погрешности проводится с использованием аттестованных смесей. Показано, что предлагаемый метод является весьма перспективным как для определения примесей, так и для больших концентраций щелочных и щелочноземельных металлов в пробах, а также может быть рекомендован для экспрессного контроля технологических литиевых растворов и сточных вод.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; пламенно-фотометрический метод; многоканальный спектрометр; анализатор МАЭС; программа «Атом»; литий.

Крупномасштабным производственным направлением деятельности Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК) является производство лития и его соединений. Потребителями литиевой продукции НЗХК являются производители аккумуляторов и химических источников тока, металлургия легких сплавов, химическая промышленность, предприятия оргсинтеза, ядерная энергетика и ряд других отраслей. Литий обладает уникальными свойствами. Электрохимические системы с использованием лития и его солей позволяют создавать самые энергоемкие химические источники тока. В металлургических процессах производства сталей, меди и различных сплавов литию принадлежит роль самого активного дегазатора, имеющего максимальное сродство с водородом, азотом и кислородом. Использование солей лития в составе сварочных флюсов обеспечивает получение самых прочных сварных соединений в металлоконструкциях. Полезные свойства металлического лития, его соединений и сплавов наиболее полно реализуются в условиях максимальной чистоты его от сопутствующих природных и техногенных примесей. Именно поэтому глубокая очистка от примесей и получение продукции высокой чистоты стали основой деятельности литиевого комплекса НЗХК.

Лаборатория инструментальных методов анализа ЦЗЛ НЗХК имеет довольно большой спектр атомно-абсорбционных, атомно-эмиссионных спектрометров и масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой различных фирм для определения примесей. В ЦЗЛ НЗХК анализ лития проводят в дуге с 1997 г.

Совместно с «ВМК-Оптоэлектроника» проведена модернизация атомно-эмиссионных спектрометров МФС-6, МФС-8, ДФС-8, ДФС-13, С-115. Эти приборы были оборудованы многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС, что позволило перейти от фотопластинок и фотоумножителей к многоканальной фотоэлектрической регистрации спектров и их обработке на персональных компьютерах, повысить производительность, точность и чувствительность спектрального анализа. Укомплектовав их программным обеспечением «Атом», разработанным специалистами «ВМК-Оптоэлектроники», лаборатория вышла на современный уровень решения аналитических задач.

Цель данной работы — разработка методики измерения содержания лития, калия и натрия в технологических литиевых растворах для контроля техпроцессов производства разнообразных литиевых солей, а также лития в сточных водах. Анализ проводился методом пламенной фотометрии с многоканальным спектрометром «Колибри-2».

Работу нужно было организовать в цехе на участке экспресс-лаборатории, входящей в состав химической лаборатории. На момент разработки методики анализа проводились на установке, состоящей из монохроматора, цифрового вольтметра, выпрямителя и самодельных изделий из стекла, закрепленных на штативе: горелки, распылителя, камеры распылителя. Недостатки установки: наличие самодельных изделий из стекла; необходимость выставлять вручную длину волны с помощью барабана для каждого элемента по очереди; визуальное снятие показаний цифрового вольтметра лаборантом и расчет результатов вручную, что могло приводить к ошибкам в расчетах.

<sup>1</sup> ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», г. Новосибирск, Россия; e-mail: anastai6a@mail.ru

Требовалось решить следующие задачи:

внедрить многоканальный спектрометр «Колибри-2» взамен действующей установки;

исследовать влияние литиевой основы пробы на результаты анализа калия и натрия (для возможности перехода с литиевых эталонов на водные), а также влияние калия и натрия друг на друга;

расширить диапазон определения элементов;

уменьшить время анализа за счет одновременного измерения всех элементов, автоматизации обработки спектральных данных.

Регистрация спектров осуществлялась с помощью многоканального спектрометра «Колибри-2» [1], в состав которого входит анализатор МАЭС с одной линейкой фотодиодов; расчет концентраций проводился в программе «Атом». Определение массовой концентрации лития, калия и натрия пламенно-фотометрическим методом основано на измерении абсолютной интенсивности излучения атомов на соответствующих эмиссионных линиях элементов при возбуждении их в пламени горелки атомно-абсорбционного спектрометра С-115. В пламенных атомизаторах высокие температуры, необходимые для атомизации определяемых элементов, создаются с помощью ламинарных химических пламен. Для создания таких пламен предварительно смешиваются горючий газ и окислитель. Данная смесь подается с определенной скоростью в специальную горелку, имеющую узкую и длинную выходную щель, и поджигается. Температуру пламени можно регулировать выбором горючего газа и окислителя, а также изменяя отношение этих компонентов. Для получения пламени использовали смесь ацетилен – воздух.

Метод атомно-эмиссионного анализа является относительным (сравнительным), поэтому для установления градуировочной зависимости используют градуировочные растворы, в которых концентрация определяемого элемента известна. С помощью этих растворов строят градуировочный график в координатах логарифм интенсивности — логарифм концентрации. В области линейности число градуировочных растворов может быть минимальным — вплоть до одного, а в области нелинейности число градуировочных растворов необходимо увеличивать. Современные приборы атомно-эмиссионного анализа позволяют с помощью компьютера сразу получать математическую форму градуировочного графика с целью последующей выдачи результатов непосредственно в концентрациях элементов. Для этого после измерения интенсивности элемента в пробе по градуировочному графику рассчитывают концентрацию элемента в пробе.

В первую очередь необходимо выяснить максимально возможные для измерения содержания натрия и калия. На практике градуировочный график проявляет хорошую линейность в области малых концентраций элементов. С ростом концентрации элементов

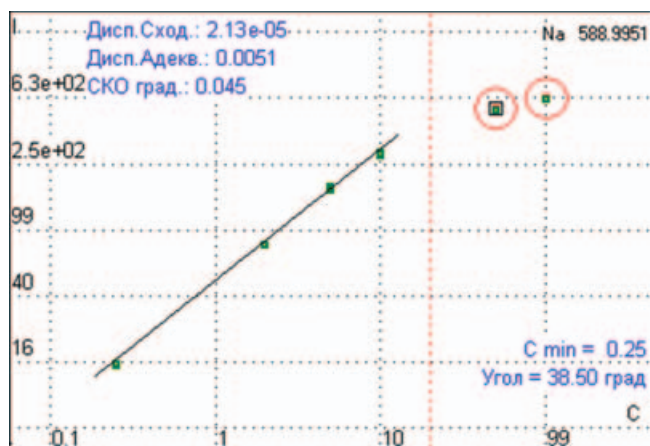


Рис. 1. Градуировочный график натрия

линейность графика нарушается, и он достигает в пределе параллельности оси концентраций. Таким образом, прямолинейная функциональная зависимость между измеряемым значением сигнала определяемого элемента и его концентрацией наблюдается только в определенном интервале концентраций элементов.

Были подготовлены водные растворы образцов сравнения с содержанием натрия и калия от 0,25 до 100 мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1). На рис. 1 показан градуировочный график натрия. Из рисунка видно, что на длине волны 588,9951 нм происходит снижение интенсивности излучения, начиная с 10 мг/дм<sup>3</sup>, и при увеличении концентрации происходит загиб графика. Аналогичной зависимостью обладает и линия калия 766,4911 нм.

Поэтому было решено использовать градуировочные графики с максимальным содержанием натрия и калия 5 мг/дм<sup>3</sup>, тем более что при использовании растворов с большими концентрациями натрия и калия происходило сильное загрязнение горелки.

Для определения возможного диапазона измерения лития были подготовлены водные растворы с содержанием лития от 0,01 до 2000 мг/дм<sup>3</sup>.

Градуировочные графики для линий лития 670,7761 и 610,3657 нм представлены на рис. 2. На длине волны 670,7761 нм (рис. 2, а) снижение интенсивности излучения и загиб графика происходят уже после 5 мг/дм<sup>3</sup>. На длине волны 610,3657 нм (рис. 2, б) содержания ниже 50 мг/дм<sup>3</sup> не обнаруживаются, а снижение интенсивности излучения и загиб графика происходят уже после 500 мг/дм<sup>3</sup>. Поэтому

Таблица 1. Исследование возможности для измерения содержания натрия и калия

Проба, Na = К, мг/л	Na, мг/л	К, мг/л
0,25	0,24	0,24
2	1,9	1,9
5	5,0	4,9
10	9,0	8,7
50	19,7	16,8
100	24,0	22,2

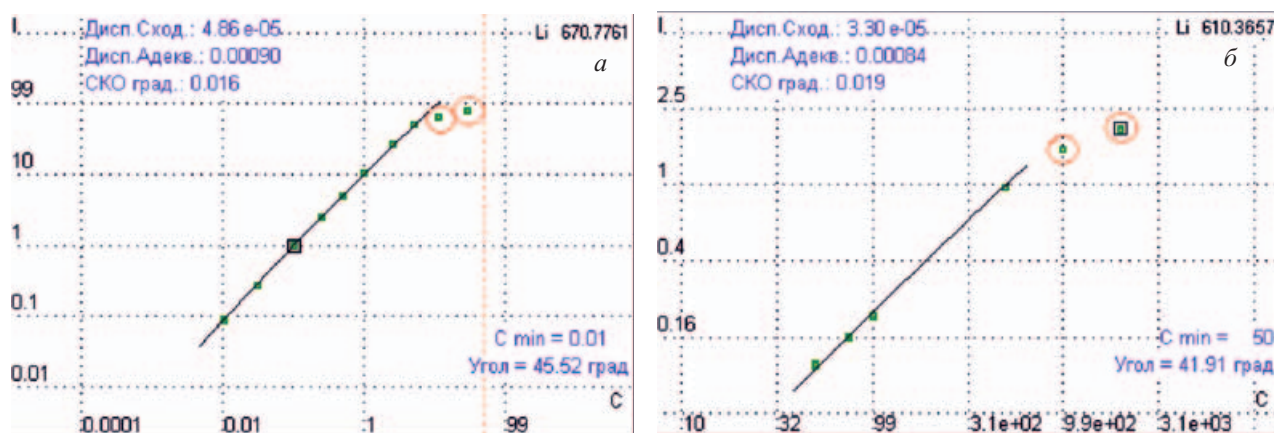


Рис. 2. Градуировочные графики лития: а — для линии 670,7761 нм, б — для линии 610,3657 нм

было решено использовать градуировочные графики с содержанием лития 0,01 – 5 мг/дм<sup>3</sup> на длине волны 670,7761 нм и 50 – 500 мг/дм<sup>3</sup> при 610,3657 нм.

При разработке методики было исследовано влияние литиевой основы пробы на результаты анализа калия и натрия. Известно, что литиевая матрица значительно влияет на интенсивность излучения калия и натрия [2]. Для проверки этого факта был проведен эксперимент, выборка данных которого представлена в табл. 2.

Были подготовлены растворы образцов сравнения на основе пяти разных содержаний лития — на водной шкале, на шкале с 0,1; 0,5; 1,4 % лития. В растворах было измерено содержание натрия и калия. Из табл. 2 видно, что при содержании лития в пробах менее 0,5 % значительное влияние на результаты анализа калия и натрия он не оказывает. Поэтому при анализе калия и натрия предварительно разбавляли пробу до содержания лития менее 0,5 %. Данная процедура позволила заменить градуировочные растворы на литиевой основе, применяемые при работе на прежней установке, на растворы на водной основе, что привело к значительной экономии реактивов.

При разработке методики также было исследовано мешающее влияние калия и натрия друг на друга. Известно, что определению калия мешает натрий при  $Na/K > 5$  и наоборот, определению натрия мешает калий, если  $K/Na > 5$  [3]. Обычно для устранения мешающих влияний в анализируемую пробу и градуировочные растворы вводят спектроскопический буферный раствор. Для выяснения необходимости добавле-

ния буферного раствора был набран массив данных как для приготовленных растворов, так и для реальных проб (табл. 3). В качестве буферного раствора использовался хлорид цезия.

Из табл. 3 видно, что влияние натрия и калия друг на друга в технологических литиевых растворах незначимо в сравнении с погрешностью метода. Поэтому отказались от введения процедуры добавления буферного раствора.

Далее для оценки характеристик методики диапазоны определения для каждого элемента были разбиты на четыре-пять поддиапазонов и на реальных пробах набраны данные. Контроль погрешности проводился с использованием аттестованных смесей. Причем аттестованные смеси готовились из стандартных образцов растворов металлов, а головные градуировочные растворы — с использованием их солей: лития углекислого, натрия хлористого и калия хлористого. Соли нужно использовать квалификации не хуже «чистый для анализа» с известным (или специально определенным) содержанием основного вещества. Использование высокочистых соединений необязательно, так как головные растворы при доведении до рабочих градуировочных растворов значительно разбавляются. Но для растворения соединений следует применять высокочистые реагенты. Градуировочные растворы хранятся в пластмассовой посуде с введением стабилизатора.

Были подобраны оптимальные условия для анализа: расход газов (воздуха — 0,16 атм., ацетилен —

Таблица 2. Выборка данных по влиянию литиевой основы пробы на определение содержания натрия и калия

Проба, Na = K, мг/л	Водная шкала		Шкала с содержанием							
			0,1 % Li		0,5 % Li		1 % Li		4 % Li	
	Na, мг/л	K, мг/л	Na, мг/л	K, мг/л	Na, мг/л	K, мг/л	Na, мг/л	K, мг/л	Na, мг/л	K, мг/л
0,01	0,011	0,010	0,011	0,010	0,011	0,011	0,017	0,015	0,045	0,038
0,05	0,049	0,049	0,049	0,050	0,053	0,052	0,061	0,065	0,071	0,069
0,2	0,20	0,20	0,19	0,21	0,18	0,20	0,21	0,20	0,23	0,22
1	1,05	1,07	1,03	1,07	0,98	1,09	1,02	1,08	1,21	1,14
5	4,9	4,9	5,0	5,0	4,7	4,7	4,7	4,8	6,04	5,95

Таблица 3. Выборка данных по влиянию натрия и калия друг на друга

Проба	Водная шкала		Водная шкала с хлоридом цезия	
	Na, г/л	K, г/л	Na, г/л	K, г/л
Na = 0,1 г/л, K = 0,00025 г/л, основа — вода	0,098	0,00029	0,11	0,00024
Na = 0,00025 г/л, K = 0,1 г/л, основа — вода	0,00029	0,1	0,00026	0,1
Na = 0,1 г/л, K = 0,00025 г/л, основа — 0,5 % Li	0,096	0,00029	0,11	0,00024
Na = 0,0005 г/л, K = 0,1 г/л, основа — 0,5 % Li	0,00049	0,11	0,00049	0,096
Реальная проба	0,0039	0,00072	0,0041	0,00068
—>—	1,0	7,6	0,96	7,5
—>—	0,6	4,2	0,64	4,4
—>—	0,00054	0,0029	0,00052	0,0028
—>—	0,026	0,39	0,027	0,41
—>—	0,050	0,65	0,050	0,66

0,02 атм.), горелка — короткая, положение горелки — горизонтальное.

Большое внимание в эксперименте уделялось качеству воды, поскольку она используется для приготовления градуировочных растворов и разбавления проб. Используемая ранее дистиллированная вода не подходила, потому что первая точка градуировочного графика лития, калия, натрия — 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, в воде (холостом опыте) должно быть менее 1/3 концентрации первой точки градуировочного графика, но на практике вода могла содержать до 0,005 мг/дм<sup>3</sup>. Поэтому была приобретена система очистки воды Elix корпорации Millipore. Теперь характеристики получаемой воды — менее 0,001 мг/дм<sup>3</sup> лития, калия, натрия.

Удалось значительно расширить диапазоны определения путем объединения результатов измерения нескольких линий одного элемента: для лития — 0,01 – 40000, калия — 0,25 – 6000, натрия — 0,25 – 2000 мг/дм<sup>3</sup>.

Возможность быстрого получения результатов и одновременного анализа всех элементов по нескольким аналитическим линиям привела к экономии времени.

Важными достоинствами спектрометра «Колибри-2» и программы «Атом» являются визуализация спектра, измерение интенсивности спектральных линий, построение градуировочных графиков и расчет концентрации элементов в пробах в реальном времени.

Хотелось бы отметить основные достоинства программы «Атом». Программа «Атом» позволяет использовать построенный градуировочный график в течение длительного времени, если кардинально не изменяются климатические условия в рабочем помещении. Достаточно перед замером пробы измерить один-два эталона для проверки графика либо аттестованные смеси. Это экономит время, градуировочные растворы и свидетельствует о стабильной работе прибора. Программа «Атом» также позволяет проконтролировать работу лаборанта. Наведя курсор на ячейку с результатом, можно увидеть, какого числа и в какое

Таблица 4. Характеристики погрешности МВИ при доверительной вероятности  $P = 0,95$ 

Определяемый параметр	Диапазон измеряемых массовых концентраций, мг/дм <sup>3</sup>	Характеристика сходимости $\sigma_{сх}$ ( $\delta$ )	Доверительные границы суммарной погрешности $\delta(n = 2)$
Литий	От 0,01 до 50	0,062	0,11
	Св. 50 до 40000	0,017	0,08
Калий	От 0,25 до 1	0,15	0,22
	Св. 1 до 6000	0,047	0,10
Натрий	От 0,25 до 1	0,11	0,17
	Св. 1 до 2000	0,05	0,10

**Примечание.** Характеристика относительной неисключенной систематической погрешности  $Q_{МВИ} = 0,074$ , относительное значение показателя правильности  $Q_c = 0,06$ .

время было сделано измерение; увидеть наличие в пробе других элементов, если возникает необходимость в них уже после проведения измерений; провести метрологическую оценку статистических параметров для контроля качества и правильности построения градуировочного графика, а также результатов анализа проб (невыполнение статистических критериев показывается выделением цветом); можно удалить или выключить не соответствующие статистическим критериям значения; легко преобразовать данные таблицы анализа в электронные таблицы Microsoft Excel, где с данными могут быть совершены практически все математические и статистические действия, вывести результаты анализа на печать.

Пламя — самый низкотемпературный источник атомизации, используемый в атомно-эмиссионном спектральном анализе. Достижимые в пламени температуры оптимальны для определения лишь наиболее легко атомизируемых и возбудимых элементов — щелочных и щелочноземельных металлов. Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных. Важные достоинства пламени как источника атомизации — высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений.

В результате работы были выбраны оптимальные условия для анализа, разработанная методика прошла аттестацию в метрологической службе НЗХК. Характеристики погрешности МВИ представлены в табл. 4.

Таким образом, разработана методика измерений содержания лития, калия и натрия в технологических литиевых растворах методом пламенной фотометрии с применением многоканального спектрометра «Коллибри-2». Диапазоны измерения концентраций для лития составляют от 0,01 до 40000 мг/дм<sup>3</sup>, для калия — от 0,25 до 6000 мг/дм<sup>3</sup>, для натрия — от 0,25 до 2000 мг/дм<sup>3</sup>. Методика используется для экспрессного контроля технологических литиевых растворов и сточных вод.

УДК 543.423

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ДЕТЕКТОРА

© П. В. Ващенко<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2</sup>, А. В. Лихачев<sup>1</sup>

*Статья поступила 10 октября 2011 г.*

Описан алгебраический метод решения обратной задачи для восстановления распределения интенсивности излучения на поверхности линейки фотодиодов. В качестве исходных данных использован набор зарегистрированных стационарных во времени спектров, отличающихся положением относительно фотодиодов линейки. Восстановленный спектр характеризуется более высоким разрешением относительно каждого из зарегистрированных спектров.

**Ключевые слова:** спектроскопия; атомно-эмиссионный спектральный анализ; апертурные характеристики; многоэлементные твердотельные детекторы; решение обратной задачи.

В настоящее время в области оптического спектрального анализа в качестве систем регистрации спектров широкое распространение получили многоэлементные твердотельные детекторы излучения. Такие детекторы, в частности линейки фотодиодов, позволяют регистрировать атомно-эмиссионные спектры в реальном времени во всем рабочем диапазоне длин волн. При этом, согласно теореме Котельникова [1], теряется информация о пространственных частотах зарегистрированного спектра со значениями выше, чем  $1/(2d)$ , где  $d$  — шаг структуры линейки. В случае если шаг структуры линейки фотодиодов сравним с расстоянием между аналитической линией и мешающей, это приводит к большим погрешностям результатов измерения интенсивности аналитической линии. Кроме того, фотодиоды линейки имеют апертурную характеристику (зависимость фотоотклика фотодиода от

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С., Зарубин И. А., Селюнин Д. О. Многоканальный спектрометр «Коллибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 35 – 39.
2. Путьшев А. А. Пламенный и электротермический атомно-абсорбционный анализ с использованием спектрометра Analyst 800: учебное электронное текстовое издание. — Екатеринбург: ГОУ-ВПО УГТИ-УПИ, 2008. — 101 с.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.138–98. Методика выполнения измерения массовых концентраций калия, лития, натрия и стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ААС с пламенной атомизацией.

положения точечного светового пятна на его поверхности), что дополнительно искажает форму спектральных линий.

В данной работе предлагается решение задачи восстановления распределения интенсивности излучения на поверхности линейки фотодиодов в случае стационарного во времени спектра. Используемый метод аналогичен алгебраическому подходу к решению задач реконструктивной томографии [2].

Для реализации метода были определены апертурные характеристики линейки фотодиодов БЛПП-369 (спектральная чувствительность в области 160 – 1100 нм, количество фотодиодов — 2612, высота фотодиода — 1 мм, шаг структуры  $d = 12,5$  мкм), используемой в многоканальных анализаторах эмиссионных спектров МАЭС [3, 4]. В качестве источника света была использована вторая гармоника неодимового лазера с длиной волны  $\lambda = 0,532$  мкм, диаметром пятна  $l = 0,7$  мкм. Линейка фотодиодов помещалась на подвижный столик. Измеряли фотоотклик при изменении продольного положения линейки относительно свето-

<sup>1</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vnmk.ru

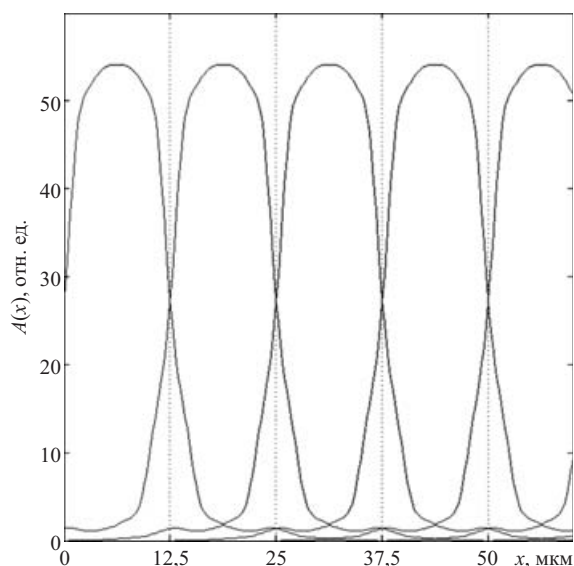


Рис. 1. Апертурные характеристики фотодиодов линейки БЛПП-369

вого пятна с шагом 1 мкм. На рис. 1 показана апертурная характеристика нескольких рядом стоящих фотодиодов. Из графика видно, что ширина апертурной характеристики превышает линейные размеры фотодиода. При этом при попадании светового пятна между фотодиодами потери информации не происходит, а сигнал делится примерно поровну. Таким образом, апертурные характеристики линейки фотодиодов ухудшают разрешение зарегистрированного спектра, уширяя спектральные линии.

Метод восстановления распределения интенсивности излучения на поверхности линейки основан на решении переопределенной системы линейных уравнений вида  $\mathbf{A}\mathbf{f} = \mathbf{b}$ , где  $\mathbf{b}$  — вектор значений зарегистрированных спектров длиной  $n \times m$  (где  $n$  — количество фотодиодов в линейке;  $m$  — количество зарегистрированных спектров);  $\mathbf{f}$  — вектор распределения интенсивности излучения на поверхности линейки фотодиодов длиной  $n \times r$  ( $r$  — разрешение восстановленного распределения интенсивности);  $\mathbf{A}$  — матрица апертурных характеристик фотодиодов линейки размером  $(n \cdot m) \times (n \cdot r)$ .

Каждая строчка матрицы  $\mathbf{A}$  — набор дискретных отсчетов значений апертурной характеристики с шагом  $1/r$ , определенной на всей линейке фотодиодов. Для получения вектора  $\mathbf{b}$  необходимо зарегистрировать набор спектров, отличающихся положением относительно фотодиодов на шаг  $\Delta$ , где  $\Delta \ll d$ .

На рис. 2 представлены три фрагмента зарегистрированных спектров, отличающиеся положением оптического спектра относительно фотодиодов линейки (рис. 2, а–в), и результат восстановления фрагмента спектра (рис. 2, г) эталонной лампы с полым катодом ЛСПб-Э [5] в области 334 нм. Полученное распределение интенсивности имеет более высокое разрешение, чем зарегистрированные спектры. Это позволяет

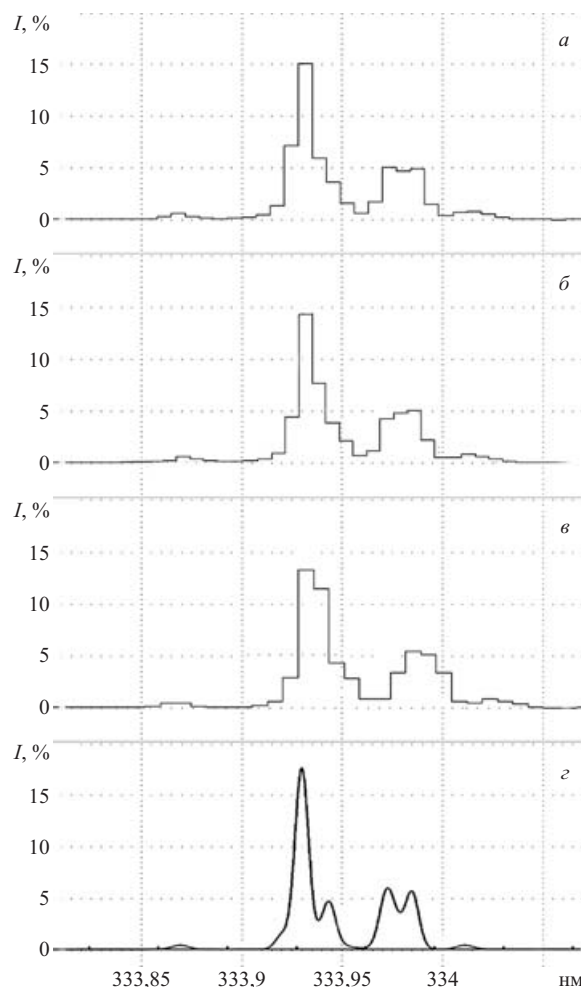


Рис. 2. Фрагмент спектра эталонной лампы с полым катодом ЛСПб-Э: а–в — зарегистрированные при различном положении спектра относительно фотодиодов линейки БЛПП-369; г — восстановленный

использовать известные методы разделения линий для снижения погрешности измерения интенсивности аналитических линий. Метод пригоден для анализа стационарных во времени спектров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Харкевич А. А. Спектры и анализ. Изд. 4-е. — М.: URSS: ЛКИ, 2007. — 89 с.
2. Хермен Г. Т. Восстановление изображений по проекциям. Основы реконструктивной томографии. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 342 с.
3. Лабусов В. А., Бехтерев А. В. Линейки фотодиодов — базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 7–12.
4. 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.
5. [Электронный ресурс]: <http://www.vniiofi.ru/depart/d4/lspb.html> / сайт предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений» (ФГУП «ВНИИОФИ»).

УДК 543.423

## ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛАЗМЫ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2»

© В. Р. Шаяпов<sup>1</sup>, А. Б. Рогов<sup>1</sup>, Ю. М. Румянцев<sup>1</sup>,  
Б. М. Аюпов<sup>1</sup>, В. А. Лабусов<sup>2</sup>, И. А. Зарубин<sup>2</sup>

Статья поступила 17 октября 2011 г.

Рассмотрено применение спектрометра «Колибри-2» для изучения химического состава плазмы на примерах плазмохимического разложения гексаметилдисилазана и микроплазменного синтеза оксидного покрытия на сплаве алюминия в силикатно-щелочном электролите. Показано, что спектрометр обеспечивает необходимые для подобных исследований возможности — высокую чувствительность, быстродействие, автоматическую регистрацию спектров с заданным временным разрешением.

**Ключевые слова:** плазмохимические процессы; оптическая эмиссионная спектроскопия; многоканальные спектрометры.

В настоящее время многие практически важные процессы получения функциональных пленок и покрытий различного назначения могут быть проведены только с использованием активации исходных веществ плазмой. Это обусловлено, во-первых, тем, что вещества, используемые как предшественники при получении пленок и покрытий, разлагаются при довольно высоких температурах, применение которых не всегда возможно. Во-вторых, существуют процессы, в которых покрытия с желаемыми свойствами формируются только в плазме. Основные области применения плазмохимических процессов — микроэлектроника и технология получения защитных, износостойких покрытий. В таких процессах используется множество способов создания плазмы: разрядом постоянного тока; низкочастотным, высокочастотным, сверхвысокочастотным электрическими разрядами, возбуждением газовой фазы мощными лазерами, электронными пучками [1 – 3]. Изучение химического состава плазмы — важнейшая задача современной плазмохимической технологии. Знание состава химически и энергетически активных частиц плазмы позволяет лучше понять сложные механизмы разложения исходных веществ, возможные химические реакции в плазме.

Уникальные возможности для исследования химического состава и физических характеристик плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) дает применение малогабаритного многоканального спектрометра «Колибри-2» [4]. Спектрометр обладает широким спектральным диапазоном (200 –

1100 нм), низким уровнем фона, большим динамическим диапазоном. В силу компактности прибор может быть использован в любых плазмохимических установках, если возможен выход излучения плазмы через волоконно-оптический кабель. Кроме того, очень малое время регистрации спектра (от 10 мс) и возможность автоматической работы по заданной программе позволяют исследовать *in situ* процессы, механизм которых меняется во времени.

Цель данной работы — демонстрация возможностей спектрометра «Колибри-2» при изучении некоторых типов плазмохимических процессов. Исследование состава плазмы методом ОЭС представлено на примерах плазмохимического осаждения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$  из паров гексаметилдисилазана и микроплазменного синтеза оксидного покрытия на сплаве алюминия в силикатно-щелочном электролите. Определены типы атомов, молекул и свободных радикалов в плазме, что необходимо для выяснения характера разложения исходного вещества и понимания роли активных частиц плазмы в формировании твердой пленки. В процессе микроплазменного синтеза установлена зависимость интенсивностей эмиссионных линий атомов и ионов, содержащихся в электролите и в сплаве, от времени обработки.

### Плазмохимическое осаждение пленок карбонитрида кремния из гексаметилдисилазана в плазме ВЧ-разряда

Тонкие пленки на основе соединений, существующих в системах  $\text{Si} - \text{C} - \text{N}$ ,  $\text{Si} - \text{C} - \text{N} - \text{H}$ , рассматриваются как новые функциональные материалы, обладающие рядом полезных для практических целей свойств [5]. В данной работе применялся метод хи-

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: shayapov@ngs.ru

<sup>2</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.



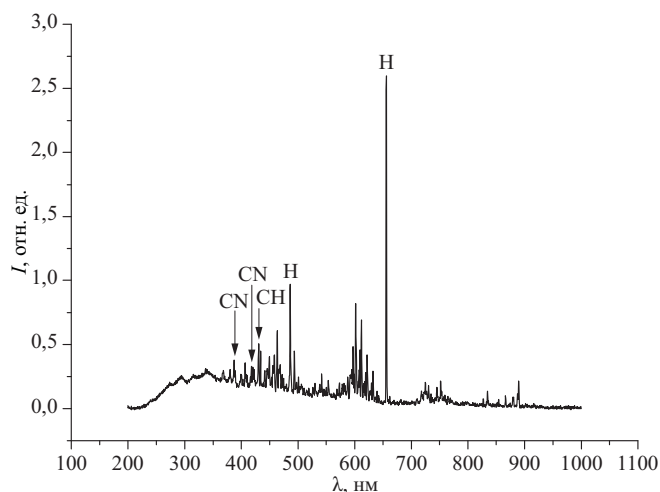


Рис. 1. Эмиссионный спектр плазмы ГМДС в условиях ВЧ разряда (не обозначены только молекулярные полосы водорода  $H_2$ )

мического осаждения из газовой фазы с активацией плазмой ВЧ-разряда (PECVD) для синтеза пленок  $SiC_xN_yH_z$ . В качестве исходного вещества использовался гексаметилдисилазан  $(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$  (ГМДС), содержащий все необходимые для синтеза  $SiC_xN_yH_z$  атомы.

На рис. 1 показан спектр эмиссии плазмы ГМДС, полученный с помощью спектрометра «Колибри-2». Наличие в спектре полосы углеродсодержащего свободного радикала  $CH$ , молекулярных полос и атомных линий водорода указывает на разрыв химических связей кремния с группой  $-CH_3$  и разрыв связей в самой группе  $-CH_3$ . Ранее установлено, что имеющийся в плазме свободный радикал циан  $CN$  появляется вследствие наличия остаточного атмосферного азота в реакторе и не является продуктом разложения исходной молекулы. Кремнийсодержащие свободные радикалы  $SiN$ ,  $SiH$  [6], атомы кремния в газовой фазе не обнаружены.

Интенсивность атомных линий и молекулярных полос компонентов плазмы ГМДС зависит от мощности плазмы, относительной концентрации компонентов исходной газовой смеси. Изучение эмиссионных спектров плазмы ГМДС при варьировании большого числа параметров процесса осаждения, сопоставление полученных результатов с данными исследований подобных процессов другими методами [7] позволили сделать выводы о характере разложения исходного вещества, возможных процессах в газовой фазе. Эти результаты имели большое значение в понимании механизма формирования и особенностей строения полученных пленок.

### Микроплазменный синтез оксидного покрытия на сплаве алюминия в силикатно-щелочном электролите

Микроплазменный синтез многокомпонентных поверхностных оксидных структур происходит с уча-

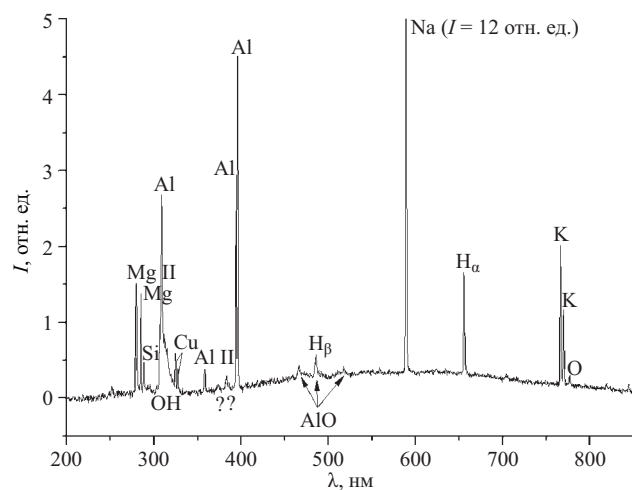


Рис. 2. Типичный спектр микроразрядов в процессе микроплазменного синтеза оксидного покрытия на сплаве алюминия

стием множества микроразрядов на границе алюминиевой подложки и жидкого силикатно-щелочного электролита при приложении высокого электрического напряжения. В результате формируются покрытия, обогащенные  $\alpha-Al_2O_3$ , что обуславливает их высокие физико-механические характеристики [8].

Методом ОЭС химический состав микроразрядов может быть изучен наиболее информативно. Для микроплазменного процесса характерна ярко выраженная стадийность [9], что требует исследований *in situ* с достаточным временным разрешением. Спектрометр «Колибри-2» можно с успехом применять в таких исследованиях, так как предусмотрена его работа в автоматическом режиме по заданной программе.

На рис. 2 показан типичный эмиссионный спектр микроразрядов при микроплазменном окислении сплава алюминия Д16 в электролите, представляющем собой водный раствор силикатов натрия и калия в соотношении 1:1. На спектре видны атомные линии и молекулярные полосы, соответствующие компонентам электролита и сплава. Путем автоматической регистрации спектров получены временные зависимости интенсивностей атомных линий. Регистрация спектров проводилась в течение всего процесса (1 ч), каждый спектр формировался путем усреднения нескольких накоплений в течение 2 с для уменьшения роли флуктуаций интенсивности. На рис. 3 показана зависимость интенсивности линии алюминия от времени процесса. Видны области, соответствующие различным стадиям синтеза. Изучение таких зависимостей позволило уточнить временные границы отдельных стадий и механизмы процессов, протекающих в некоторых из них. Результаты исследования имели большое значение в понимании некоторых явлений, происходящих в процессе микроплазменной обработки алюминия.

Таким образом, спектрометр «Колибри-2» может использоваться для исследования химического состава плазмы методом оптической эмиссионной спектро-

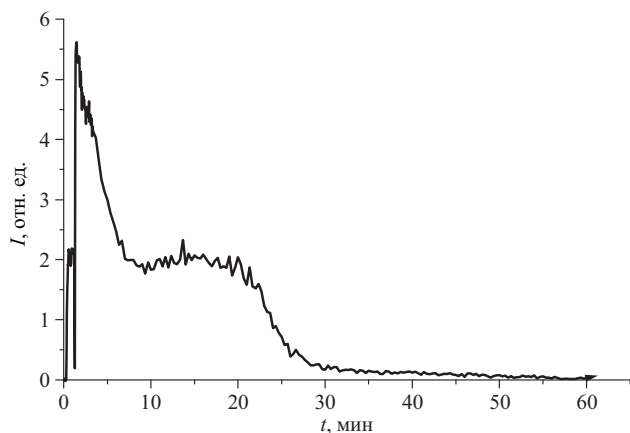


Рис. 3. Изменение интенсивности линии алюминия 396,2 нм во времени при микроплазменном синтезе оксидного покрытия на сплаве алюминия

скопии в случае сложных процессов, происходящих в условиях, недоступных для исследования другими методами. Кроме того, высокое быстродействие этого спектрометра позволяет за малое время определить влияние множества параметров синтеза на вид эмиссионных спектров. Изучение плазмы дает возможность понять механизмы разложения исходных веществ, сделать предположения относительно химических реакций, происходящих в плазме, и в некоторых случаях выяснить механизмы роста покрытий. По эмиссионным спектрам рассчитываются многие важные энергетические параметры плазмы. В ряде случаев можно применить актинометрический метод количественной эмиссионной спектроскопии в плазмохи-

мических установках, где покрытия осаждаются из газовых смесей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Золотухин А. А., Образцов А. Н., Устинов А. О. и др. Образование нанокремнистых пленочных материалов в газоразрядной плазме / ЖЭТФ. 2003. Т. 124. Вып. 6(12). С. 1291 – 1297.
2. Barbadillo L., Gómez F. J., Hernández M. J., et al. Nitrogen incorporation in amorphous SiCN layers prepared from electron cyclotron resonance plasmas / Appl. Phys. A. 1999. Vol. 68. P. 603 – 607.
3. Camacho J. J., Díaz L., Santos M. et al. Optical emission spectroscopic study of plasma plumes generated by IR CO<sub>2</sub> pulsed laser on carbon targets / J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. P. 1 – 13.
4. 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. Специальный выпуск. С. 35 – 39.
5. Badzian A. Stability of silicon carbonitride phases / J. Am. Ceram. Soc. 2002. Vol. 85. P. 16 – 20.
6. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. — М.: Издательство, 1949. — 240 с.
7. Raynaud P., Amilis T., Segui Y. Infrared absorption analysis of organosilicon/oxygen plasmas in a microwave multipolar plasma excited by distributed electron cyclotron resonance / Appl. Surf. Sci. 1999. Vol. 138 – 139. P. 285 – 291.
8. Марков Г. А., Слонова А. И., Терлеева О. П. Химический состав, структура и морфология микроплазменных покрытий / Защита металлов. 1997. Т. 33. № 3. С. 289 – 294.
9. Белеванцев В. И., Терлеева О. П., Марков Г. А. и др. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / Защита металлов. 1998. Т. 34. № 5. С. 471 – 486.

УДК 543.423

## ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ МАРОК РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

© А. Э. Кохановский<sup>1</sup>

Статья поступила 17 октября 2011 г.

Показана возможность применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии для идентификации резиновых смесей по наличию в спектре озолненного остатка спектральных линий металлов. Разработанная методика для комплекса атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС позволила быстро и надежно устанавливать марку резиновой смеси, из которой изготовлены резинотехнические изделия.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; резиновая смесь; резинотехнические изделия; анализатор МАЭС.

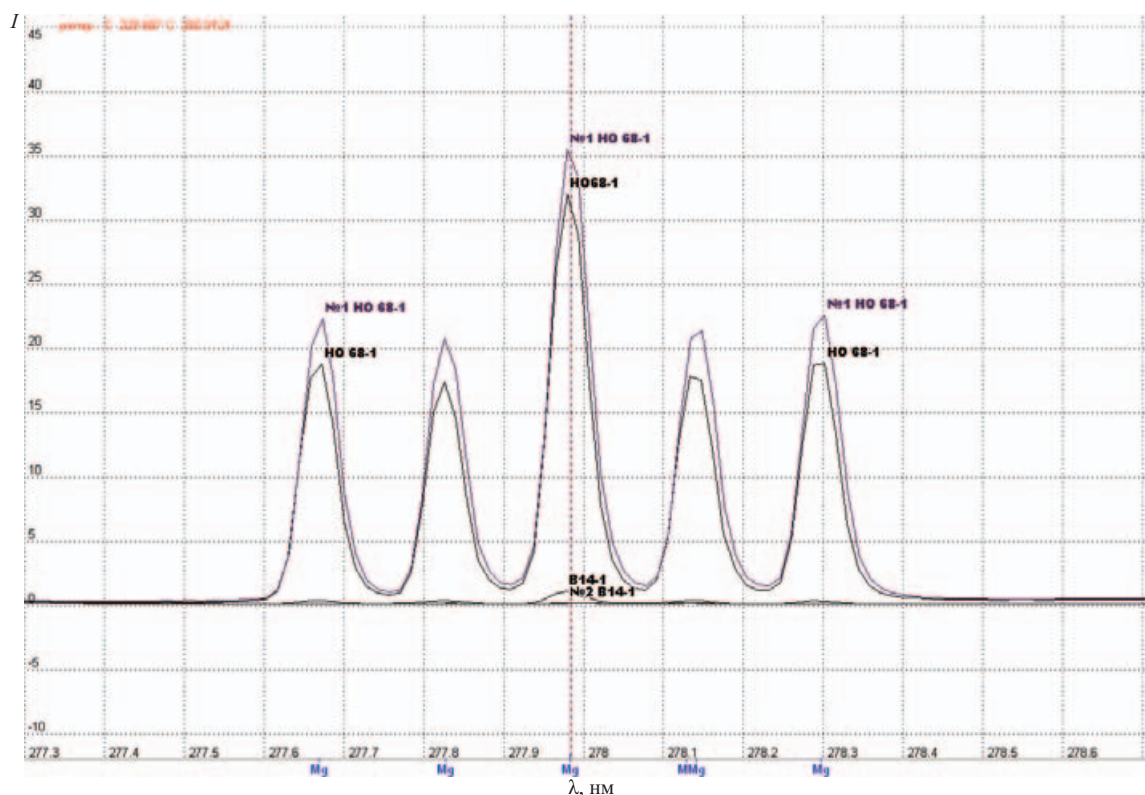
В современных приборах, машинах и механизмах в качестве уплотнения подвижных и неподвижных со-

единений широко используются резинотехнические изделия (РТИ), например, манжеты, кольца, прокладки. В производственных условиях имеют место случаи негерметичности узлов по резиновым уплотнени-

<sup>1</sup> ООО «Научно-технический комплекс «Криогенная техника», г. Омск, Россия; e-mail: Kokhanovskiy-andrey@mail.ru

Таблица 1. Марки резиновых смесей и их рецептура

Марка резиновой смеси	Неорганические вещества, входящие в состав смеси	Анализируемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм
НО68-1	ZnO	Zn	328,232
	MgO	Mg	277,669; 277,827; 277,982; 278,141; 278,297
ИРП-1078	ZnO	Zn	328,232
ИРП-1118	ZnO	Zn	328,232
ИРП -1287	CaBF <sub>4</sub>	Ca	315,89; 317,9
	BaSO <sub>4</sub>	Ba	233,5
ИРП-1225	MgO	Mg	277,669; 277,827; 277,982; 278,141; 278,297
	CaBF <sub>4</sub>	Ca	315,89; 317,9
	BaSO <sub>4</sub>	Ba	233,5
	CaSiO <sub>3</sub>	Si	288,10; 251,6; 252,8
В-14-1	ZnO	Zn	328,232



Спектральные линии магния в резиновой смеси

ям. Наиболее распространенной причиной негерметичности является изготовление уплотнительного элемента из резиновой смеси не предусмотренной технической документацией марки. Поэтому достаточно часто возникает необходимость в определении марки резиновой смеси, из которой было изготовлено резинотехническое изделие.

Резина — продукт вулканизации каучука, сложная многокомпонентная система, состоящая из каучука, природных и синтетических смол, антиоксидантов, ускорителей, серы, сажи, минеральных наполнителей, добавок и т.п. Анализ резины трудоемок и требует применения разных методов, например идентификацию каучукового полимера в резине обычно проводят методом ИК-спектроскопии [1]. Однако такая методи-

ка требует длительной пробоподготовки и дорогостоящих приборов, например Фурье-спектрометров, которые в лабораториях машиностроительных заводов, как правило, не используются. Поэтому идентификацию марок резиновых смесей предлагалось проводить по внешнему виду, количеству озоленного остатка и присутствию линий металлов в спектре озоленного остатка. Подобный подход к решению данной задачи рассмотрен в работах [2, 3]. Однако аналитики применяли для этих целей распространенные в то время спектральные приборы с фотографической регистрацией спектров. Процесс требовал длительной подготовки, съемки спектров с последующей фотографической обработкой пластинок, их расшифровкой и фотометрированием. Многоканальный анализатор

Таблица 2. Интенсивности спектральных линий магния и цинка

Образец	Наименование элемента и длина волны, нм					
	Mg 277,669	Mg 277,827	Mg 277,982	Mg 278,141	Mg 278,297	Zn 328,232
Кольцо № 1	68	61	110	65	69	216
Кольцо № 2						194
№ 3 НО-68 – 1	59	51	98	55	59	180
№ 4 В-14-1						296
№ 5 ИРП-1078						206

атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) позволяет решить задачу по идентификации марок резин быстро и с высокой надежностью полученных результатов.

В табл. 1 приведены некоторые марки резиновых смесей и их рецептурный состав по данным НИИРП.

Для проведения работы были изготовлены образцы в виде пластин по режимам, предусмотренным в НТД. Из образцов и готовых РТИ отбирали навески по 5 г в виде нарезанных кубиков размером ребра 2 мм, которые затем помещали в тигли, доведенные до постоянного веса, и озоляли в муфельной печи при температуре от 600 до 1000 °С в зависимости от марки резиновой смеси. Озоленные остатки резиновых смесей отличаются друг от друга по внешнему виду и их количеству. Спектральному исследованию подвергали озоленные остатки, которые измельчали в яшмовой ступке яшмовым пестом и смешивали с порошком графита, полученным из спектрально чистых графитовых электродов для спектрального анализа марки ОСЧ 7–4 производства ОАО «Графи». Полученной смесью заполняли кратер графитового электрода.

Качественный анализ проводили с помощью комплекса атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС [4, 5]. В состав комплекса входят: источник возбуждения спектра УГЭ-4; спектрограф ИСП-30; МАЭС. Режим возбуждения спектра от генератора УГЭ-4: дуга переменного тока; ток — 5 А; режим — 3; делитель — 2; напряжение — 300 В; схема — простая; аналитический промежуток — 2 мм. Режим регистрации спектра: обжиг — 1 с; экспозиция — 250 мс; накоплений — 40; общая экспозиция — 10 с.

Использовали программу «Атом 3.0», которая позволяет обрабатывать и регистрировать спектры в широком диапазоне длин волн и совмещать спектры проб на одном графике для их сравнения. Для примера на рисунке показаны фрагменты спектров нескольких проб резиновой смеси, содержащие линии магния. На спектрах четко видно наличие характерных спектральных линий элементов, имеющих в резиновых смесях (табл. 2). Спектры образцов № 1 и № 3 идентичны. В остальных спектрах образцов (№ 2 и № 4–5) линии магния отсутствуют. Это позволяет просто и быстро идентифицировать марку резиновой смеси.

Таким образом, применение комплекса атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС позволяет быстро и надежно идентифицировать необходимые линии в спектре и устанавливать марку резиновой смеси, из которой изготовлены РТИ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Малышев А. И., Помогайбо А. С. Анализ резины. — М.: Химия, 1977. — 232 с.
2. Сеткина О. Н., Урьян Р. С. Некоторые вопросы спектрального анализа. — Л.: ЛДНТП, 1968. С. 10–18.
3. Сеткина О. Н., Урьян Р. С. / Каучук и резина. 1959. № 3. С. 53.
4. 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. С. 110–115.
5. Гаранин В. Г. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС). Дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 2000. — 120 с.

УДК 535.247.4

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ<sup>1</sup>

© Б. М. Аюпов, В. Р. Шаяпов<sup>2</sup>*Статья поступила 17 октября 2011 г.*

Приведены результаты применения спектрометра «Колибри-2» для решения спектрофотометрических задач. Представлены схемы приспособлений, позволяющих получать спектры отражения при углах падения света на образец, равных 20, 45 и 70°, а также 0° при фиксации положения пятна света на образце, спектры отражения порошков, спектры пропускания пластин размером порядка одного миллиметра.

**Ключевые слова:** видимый свет; спектры отражения; спектры пропускания; многоканальные спектрометры.

Многоканальный спектрометр «Колибри-2» [1] используется в эмиссионной спектроскопии, спектрофотометрии. В данной работе показано применение прибора в спектрофотометрии для исследования твердых тел в виде пленок, пластин, кристаллов размером около одного миллиметра.

Спектрофотометры типа 61 NIR Carl Zeiss Jena имеют длину кюветных отделений порядка 200 мм. Вначале предполагалось их использование только для получения спектров на просвет; спектры на отражение получали, вводя в ход лучей отражающие зеркала [2]. Применение световодов для подвода света и его доставки после взаимодействия с образцом в спектрометр меняет подходы к изготовлению приспособлений, с помощью которых можно получать спектры отражения и пропускания. В отличие от приборов с кюветными отделениями, размеры которых ограничены, использование световодов позволяет создавать целый ряд приспособлений для получения спектров без ограничений размеров образца. Задача состоит только в закреплении световодов под определенным углом и на необходимом расстоянии от исследуемой поверхности.

Рассмотрим приемы, с помощью которых можно изучать пленки на подложках. Для этого необходимо получать спектры отражения при варьировании углов падения света на образец. На спектрах отражения и пропускания таких образцов из-за интерференционных явлений имеет место изменение интенсивности света. Расположение экстремумов в спектрах для однослойных пленок описывается уравнением

$$2dn_1 \cos \varphi_1 = (m + \delta)\lambda_{\text{extr}}/2, \quad (1)$$

где  $d$  и  $n_1$  — толщина пленки и ее показатель преломления;  $\varphi_1$  — угол преломления;  $m$  — целое число;  $\delta$  —

поправка на поглощение в подложке. Например, для кремниевой подложки в видимой области спектра можно принять  $\delta = 0$ . Тогда для малых углов падения света на образец для двух соседних экстремумов

$$dn_1 = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{4|\lambda_m - \lambda_{m+1}|}. \quad (2)$$

Если получить спектры отражения при двух углах падения света на образец, то можно оценить показатель преломления пленки [3]. Для этого применяется формула, которая следует из уравнения (1) при учете формулы Снеллиуса. На основании измерения положений экстремумов  $\lambda_{\text{extr}}^{(1)}$  при угле падения света на образец  $\varphi_0^{(1)}$  и  $\lambda_0^{(2)}$  при угле  $\varphi_0^{(2)}$  получается система уравнений

$$2d\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0^{(1)}} = m \frac{\lambda_{\text{extr}}^{(1)}}{2}. \quad (3)$$

$$2d\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0^{(2)}} = m \frac{\lambda_{\text{extr}}^{(2)}}{2}. \quad (4)$$

Если обозначить  $[\lambda_{\text{extr}}^{(20^\circ)} / \lambda_{\text{extr}}^{(45^\circ)}]^2 = \beta$ , то

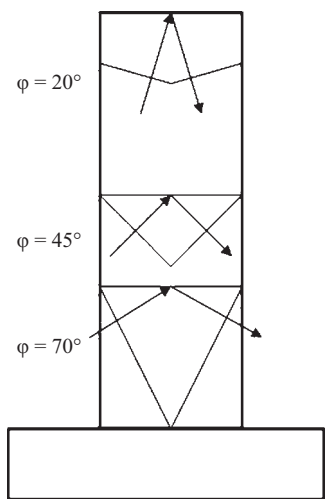
$$n_1^2 = \frac{\sin^2 20^\circ - \beta \sin^2 45^\circ}{1 - \beta}. \quad (5)$$

Другая задача — исследование шероховатых поверхностей, когда зеркальная компонента отраженного света может появиться только при больших (порядка 80°) углах падения света на образец.

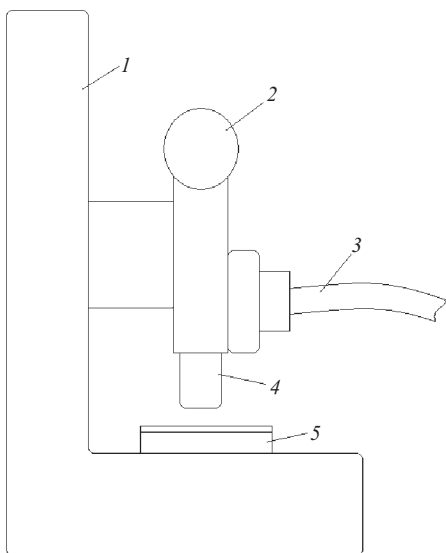
Для решения подобных задач авторами была спроектирована и изготовлена система из трех приспособлений, позволяющих получать спектры отражения под углами падения света на образец  $\varphi$ , равными 20, 45 и 70° (рис. 1).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 21.

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: shayapov@ngs.ru



**Рис. 1.** Схема расположения приспособлений, позволяющих получать спектры отражения от систем пленка — подложка под разными углами падения света на образец

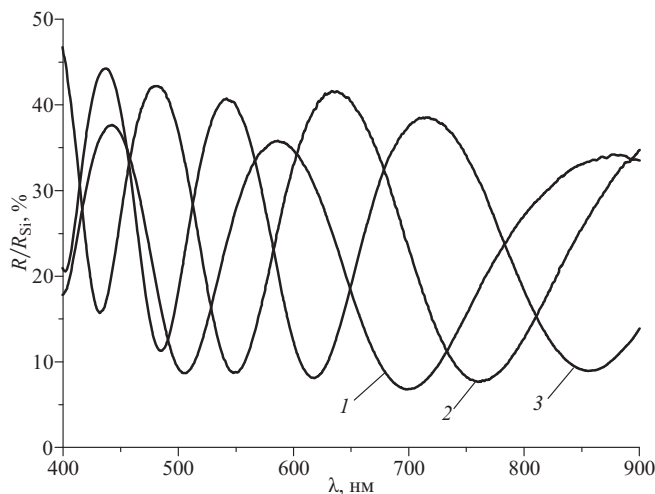


**Рис. 2.** Схема приставки для получения спектров отражения с малой площади образца при фиксируемом на нем положении пятна света: 1 — интерференционный микроскоп VEB Carl Zeiss Jena; 2 — лампа накаливания; 3 — световод к спектрометру «Колибри-2»; 4 — объектив; 5 — образец

Система имеет высоту 300 мм; расположение по высоте коллиматоров определяется допустимым радиусом кривизны световодов. На этой же системе закреплен держатель для получения спектров пропускания при горизонтальном расположении образца, что позволяет работать с пленками на подложках, которые нельзя располагать вертикально, например, пленкой жидкостей (на схеме не показан).

Было сконструировано и изготовлено приспособление для получения спектров отражения при 80°. При этом луч света падает сверху на поверхность образца, который должен передвигаться в вертикальной плоскости. Такое расположение образца обусловлено использованием данной геометрии для изучения шероховатых поверхностей.

Спектры отражения при нормальном падении света получали с помощью металлографического микро-

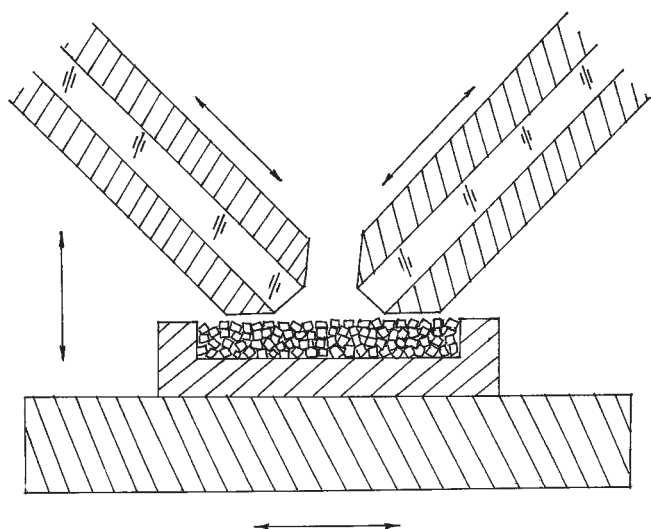


**Рис. 3.** Спектры отражения от клиновидной пленки на кремнии, полученные в разных местах образца (за 100 % принимается интенсивность, полученная при отражении от подложки кремния со слоем естественного оксида)

скопа. Хотя диапазон длин волн от 200 до 400 нм в этом случае не задействован, для решения многих задач это не имеет решающего значения. На рис. 2 представлена схема приставки, включающей металлографический микроскоп, штатное применение которого предусматривает получение интерференционных картин [4]. В этом случае к исследуемой поверхности прижимается полупрозрачное зеркало, а освещение может проводиться лампой накаливания через интерференционный светофильтр или монохроматической таллиевой лампой. Поэтому данный микроскоп называется интерференционным; при этом используется предметный столик с микрометрическими винтами для регулировки резкости и уменьшения площади освещаемого участка на образце.

В подобных исследованиях может быть использован любой микроскоп, позволяющий получать изображения на отражение для непрозрачных образцов и изображения на просвет для прозрачных. Главное — наличие микровинтов предметных столиков, а также принимающего световода к спектрометру (вместо окуляров). Приведенные на рис. 3 спектры 1, 2 и 3 получены при изменении местоположения пятна света через четыре миллиметра на кремниевой пластине, покрытой клиновидной пленкой. Все спектры нормированы на отражение от кремниевой подложки со слоем естественного оксида, толщина которого обычно не превышает 3 нм. По местоположению таких спектров можно оценить оптическую толщину пленок при использовании формулы (2) и, следовательно, определить градиент толщины пленки.

Ранее для определения параметров цвета пигментов использовался [5] спектрофотометр СФ-18 с диапазоном длин волн 400 – 750 нм, снабженный фотометрическим шаром, который позволяет определять интегральную интенсивность отраженного света, поскольку пигменты представляют собой порошки раз-

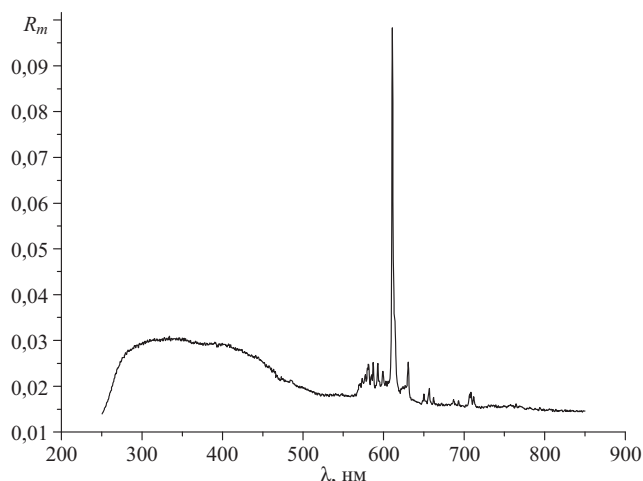


**Рис. 4.** Схема приспособления для получения спектров отражения порошков, в котором два коллиматора максимально сближаются для введения части индикатрисы отраженного света в коллиматор световода

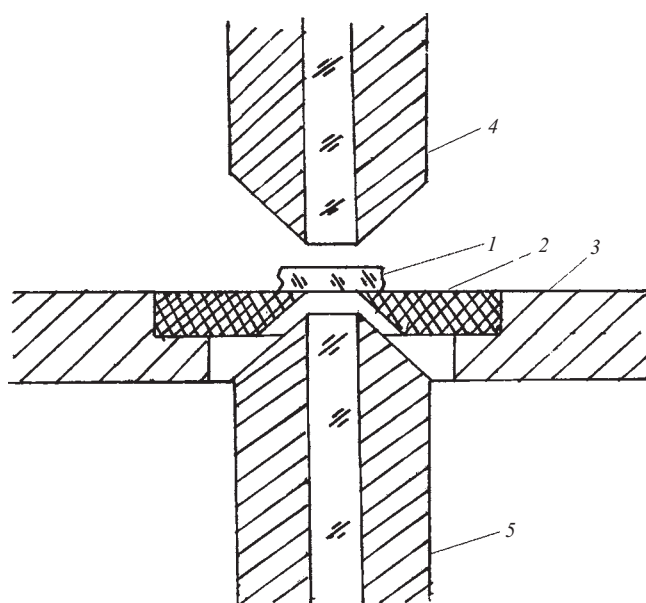
личной крупности. При этом монохроматизация света происходит до его попадания в кюветное отделение и фотометрический шар. Для вычисления параметров цвета (светлоты, насыщенности, тона) необходимо знание только интенсивности отраженного света; характеристики источников света и рецепторов человеческого глаза находятся из литературных данных [6]. Поскольку в штатном режиме использования СФ-18 информация поступает в аналоговом виде, для получения спектра отражения в цифровом варианте требуется использование ручного труда. Другая трудность при эксплуатации спектрофотометра СФ-18 связана с определением спектров отражения люминесцирующих материалов, которые требуется освещать белым светом с ультрафиолетовой компонентой [6]. Два коллиматора закрепляются максимально близко друг к другу так, чтобы индикатриса отраженного света максимально захватывалась приемной линзой воспринимающего коллиматора. На рис. 4 показана схема приспособления для получения спектров отражения от порошков. Стрелками показаны направления движения, которые необходимы для юстировки падающего и отраженного лучей.

На рис. 5 представлен спектр отражения люминесцирующего пигмента. Видно, что часть энергии ультрафиолетового излучения поглощается и далее высвечивается уже в видимой области.

Для получения спектров пропускания на приспособлении (см. рис. 1) закреплен держатель образцов, позволяющий размещать их в горизонтальной плоскости. Такое расположение оказывается удобным при исследовании жидких пленок на поверхности стекол и прозрачных частиц порядка одного миллиметра. Приспособление представляет собой две параллельные пластины с нарезанной резьбой для крепления коллиматоров, скрепленных пластиной, равной фокусному



**Рис. 5.** Спектр отражения люминесцирующего порошка



**Рис. 6.** Схема приспособления для получения спектров пропускания образцов порядка одного миллиметра: 1 — образец; 2 — диафрагма; 3 — предметный столик; 4, 5 — коллиматоры

расстоянию излучающего коллиматора. Другая возможность получения спектров пропускания малых образцов может быть реализована с помощью приспособления, схематически показанного на рис. 6. Образец 1 помещается на диафрагму 2, закрепленную на предметном столике 3; коллиматоры 4 и 5 микролинзами могут юстироваться для получения максимального пропускания образца. Следует отметить, что такую же операцию можно осуществить при помощи микроскопа, но коротковолновая часть излучения тогда не будет доступна из-за поглощения его материалом призм и линз.

Таким образом, использование световодов в сочетании со спектрометром «Колибри-2» позволяет решать ряд задач, которые ранее могли быть решены только с помощью нескольких приборов. Применение

спектрометра «Колибри-2» не ограничивается приведенными примерами, область его использования может быть значительно расширена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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. Специальный выпуск. С. 35 – 39.
2. Аюпов Б. М., Лукьянова И. Г. Спектрофотометрическое определение толщины пленок поликристаллического кремния / Электрон. техника. Сер. Материалы. 1981. Вып. 12(161). С. 56 – 61.
3. Аюпов Б. М., Зарубин И. А., Лабусов В. А., Суляева В. С., Шаяпов В. Р. Поиск первоначального приближения при решении обратных задач в эллипсометрии и спектрофотометрии / Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 6. С. 56 – 61.
4. Benjamin G. R., Booker C. Measurement of thickness and refractive index of oxide films on silicon / J. Electrochem. Soc. 1962. Vol. 109. N 12. P. 1206 – 1212.
5. Аюпов Б. М., Трушников Л. Н., Золотова Е. С., Соколов В. В. Синтез и исследование молибдатов натрия и церия для использования в качестве желтых пигментов / Материаловедение 2007. № 3. С. 25 – 28.
6. Джадд Д., Вышецкий Г. Цвет в науке и технике. — М.: Мир, 1978. — 592 с.

УДК 543.423.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ДУГОВЫМ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С МАЭС<sup>1</sup>

© А. М. Петров, В. Б. Барановская, Ю. А. Карпов<sup>2</sup>

*Статья поступила 19 октября 2011 г.*

Исследованы и оценены источники неопределенности при определении примесей в чистых цветных и редких металлах дуговым атомно-эмиссионным методом с регистрацией спектров анализатором МАЭС. Рассчитаны значения неопределенностей, получаемые на каждом этапе проведения анализа. Разработан подход, позволяющий в дальнейшем улучшать метрологические характеристики метода путем минимизации существенных источников неопределенности результатов анализа.

**Ключевые слова:** дуговой атомно-эмиссионный анализ; МАЭС; неопределенность; цветные и редкие металлы.

Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (ДАЭА) является одним из основных методов анализа чистых цветных и редких металлов (ЦРМ). Появление модернизированных устройств регистрации, таких как анализатор МАЭС, позволило повысить его эффективность. Приборное обновление и возрастающие потребности производства в экспрессных, точных и чувствительных методах анализа чистых ЦРМ явились предпосылками разработки новых спектральных методик.

За период 2007 – 2011 гг. в испытательном аналитико-сертификационном центре «Гиредмета» разработано более 15 методик определения примесей (в In,

Ga, Al, Cu, Ni, Ag, Au, Sn, Pb, Si, Ti, Zn, Mg, Co, Cd и пр.) дуговым атомно-эмиссионным способом с регистрацией спектров анализатором МАЭС, обладающих улучшенными метрологическими показателями, отличающихся экспрессностью определения [1]. Интервал определяемых концентраций —  $5 \cdot 10^{-6}$  – 1,0 % масс.

Вслед за разработкой новых методик были унифицированы и рассчитаны метрологические характеристики [2]. Проведена метрологическая аттестация этих методик — оценены показатели повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости, правильности и точности в соответствии с требованиями стандартов [3, 4].

Совершенствование методики анализа, улучшение ее метрологических характеристик требуют предварительного исследования источников погрешности анализа, или (словами современной терминологии) изучения бюджета неопределенности.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-4119.2010.3) и Министерства образования и науки РФ (ГК 01.648.11.3008).

<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: petrov@giredmet.ru





Рис. 1. Процесс оценивания неопределенности

Неопределенность — это параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине [5]. В большинстве случаев в аналитической химии используется расширенная неопределенность, представляющая собой интервал, в котором находится значение измеряемой величины с принятой доверительной вероятностью.

При оценивании неопределенности методики измерений рассматриваются в виде последовательности отдельных операций, каждую из которых оценивают с получением соответствующей неопределенности. Процесс оценивания можно разделить на четыре этапа (рис. 1).

*Описание измеряемой величины.* В случае ДАЭА измеряемой величиной является концентрация элемента. Непосредственно прямым измеряемым параметром при регистрации анализатором МАЭС является интенсивность аналитической спектральной линии определяемого элемента.

*Выявление источников неопределенности.* На данном этапе составляется перечень источников неопределенности. Более подробный анализ источников позволяет изобразить их в виде диаграммы (рис. 2), которая показывает, как они связаны друг с другом и как влияют на неопределенность конечного результата.

Из диаграммы следует, что основными источниками являются неопределенности, связанные с получением аналитического сигнала, а именно: проведением градуировки; получением результатов вблизи границы определения (степенью чистоты основы, угольного порошка). Менее значимыми являются неопределенности, связанные с системой регистрации, работой спектральной аппаратуры, операцией взвешивания.

*Оценивание составляющих неопределенности.* В неопределенность, связанную с работой спектральной аппаратуры, входят неопределенности системы регистрации МАЭС, генератора и штатива.

Основные компоненты шума: нестабильность темнового тока фотодиодов, шумы считывания и аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Первые два компонента шума определяются в основном паспортными характеристиками линеек фотодиодов, а шумы АЦП — его разрядностью. При 16-разрядном АЦП шумы квантования не превышают сотую долю процента.

Проведенные ранее исследования [6] показали, что зависимость амплитуды и стабильности тока от

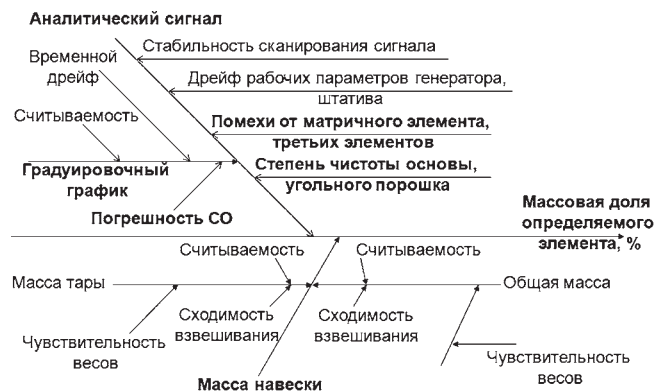
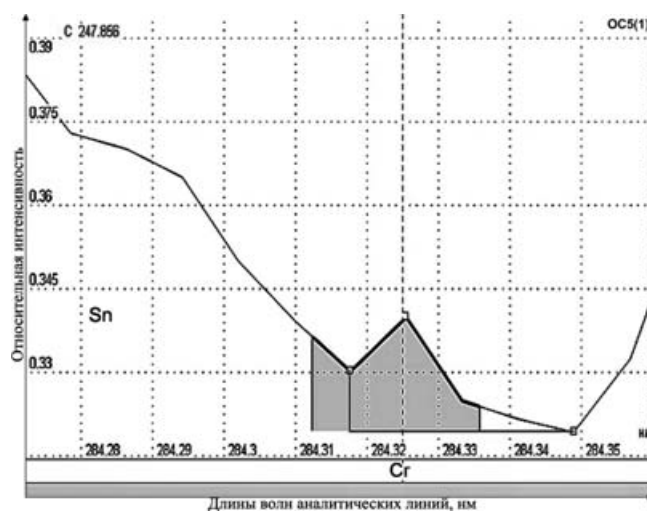


Рис. 2. Источники неопределенности при ДАЭА с МАЭС

Рис. 3. Участок спектра вблизи линии Cr (284,32 нм) при определении Cr в олове (концентрация Cr —  $3 \cdot 10^{-4}$  %)

размера аналитического промежутка практически отсутствует, что в условиях совместного применения генератора ШМ-25 (с высокой точностью задания силы) со штативом «Глобула» сводит этот вид неопределенности до незначимого уровня.

Если результат анализа получен по линии, частично перекрытой основой (рис. 3) или «третьим элементом», то вычислять неопределенность можно с использованием функциональной зависимости концентрации примеси от концентрации мешающего элемента и нахождением коэффициента пропорциональности. Дальнейший учет влияния мешающих элементов следует проводить в программе анализа путем ввода соответствующих коэффициентов.

В данном случае неопределенность, вызванная мешающим элементом,  $U(x) = \sqrt{S_0^2 + (xS_1^2)}$ , где  $S_0$  — постоянная составляющая неопределенности;  $S_1$  — коэффициент пропорциональности.

При оценке неопределенности результата анализа, полученного вблизи границы определения, основополагающим принципом является то, что полученный сигнал — интенсивность переводят в концентрацию с

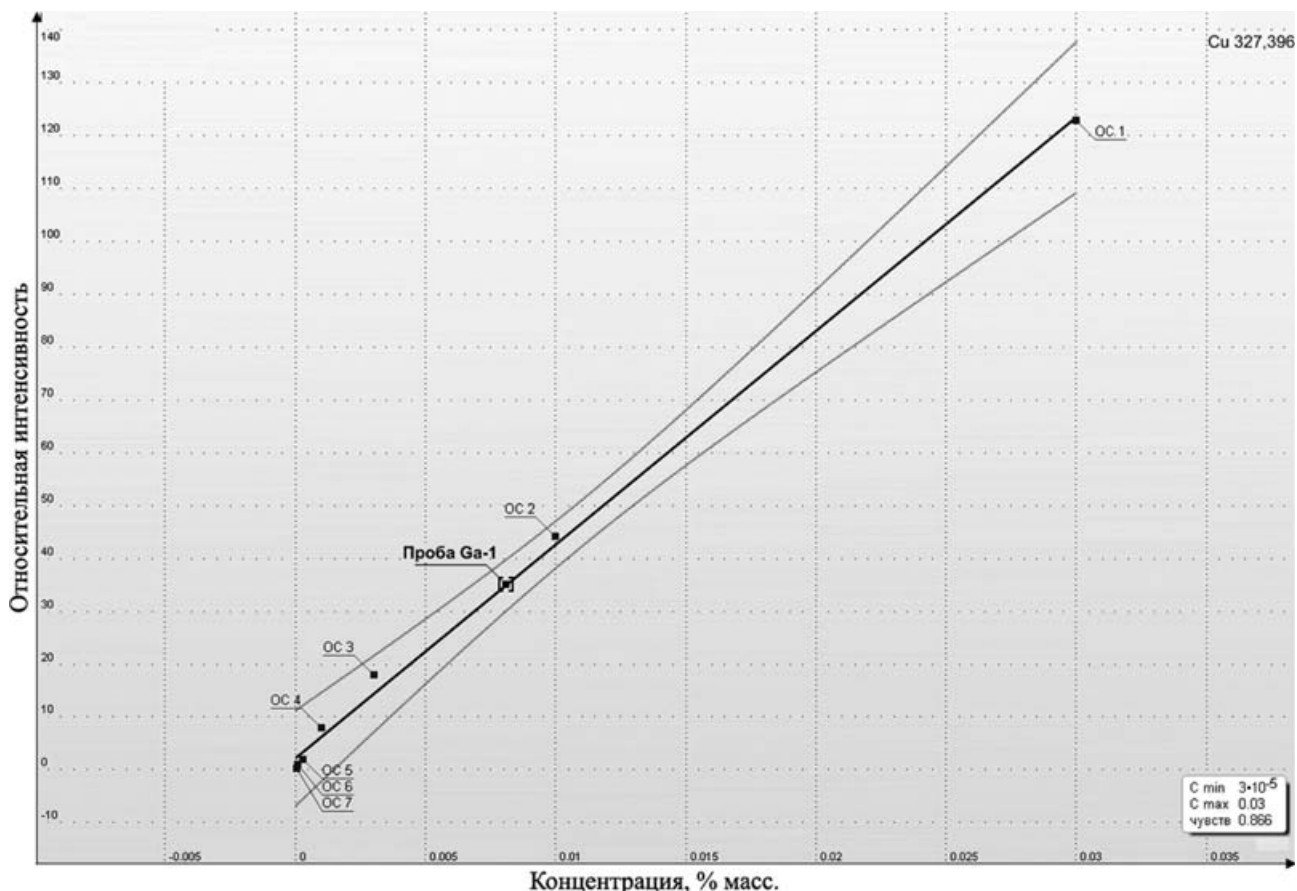


Рис. 4. Градуировочный график при определении Cu (327,29 нм) в галлии

введением поправок на хорошо изученные эффекты. Таким видом поправки при ДАЭА является вычитание спектра холостой пробы. Алгоритм хорошо реализуется в программе «Атом» [7]. Неопределенность полученного результата будет характеризоваться вычисленным значением СКО холостого опыта.

Дополнительными источниками неопределенности являются степень чистоты используемой основы, а также чистота угольного порошка и электродов [8]. Расчет этого вида неопределенности проводится на основе данных об их примесном составе, указанных в соответствующей документации на продукцию. При проведении расчета численные значения погрешности определения массовой доли определяемого элемента делят на коэффициент, соответствующий границам прямоугольного распределения.

Существенным источником неопределенности являются случайные колебания интенсивности. Расчет в этом случае можно продемонстрировать на примере анализа галлия. Градуировочная функция (рис. 4) представляется в виде линейной зависимости интенсивности от концентрации:  $I = B_0 + B_1C$  (линейные коэффициенты находятся с применением метода наименьших квадратов). Получены следующие значения концентрации меди: 0,0079; 0,0083; 0,0075; 0,0074; 0,0072; 0,0077; 0,0081; 0,0076; 0,0079; 0,0083.

Стандартная неопределенность определения Cu

$$U(C_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - C_{cp})^2}{S_{xx}}} =$$

$$= \frac{7,522}{4038,74} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{28} + \frac{(0,00775 - 0,00634)^2}{0,00002364}} = 0,00113,$$

где  $S$  — СКО градуировки;  $B_1$  — угловой коэффициент градуировочного графика;  $p$  — число параллельных измерений;  $n$  — общее число измерений при градуировке;  $C_0$  — найденное значение концентрации;  $C_{cp}$  — среднее значение концентрации для градуировочной серии OC;  $S_{xx} = \sum_{i=1}^n (C_i - C_0)^2$ .

Таким образом, с учетом стандартной неопределенности получаем концентрацию меди, равную  $0,0078 \pm 0,00113$ . Как видно из примера, стандартная неопределенность определения примесного компонента по построенному градуировочному графику является важной составляющей при оценке неопределенности ДАЭА.

Расчет источников неопределенности позволяет вычислить суммарную стандартную неопределенность, которая равна корню квадратному из суммы квадратов всех оцененных источников.

**Таблица 1.** Значения факторов и их неопределенности при определении кадмия в серебре (массовая доля, %)

Наименование фактора	Значение фактора $x$	Стандартная неопределенность $U(x)$
Концентрация определяемого элемента ( $C_{Cd}$ )	0,00125	0,00018
Состав графитовых электродов (ГЭ)	0,00003	0,00002
Содержание мешающих элементов (МЭ)	0,0004	0,00007

В качестве примера в табл. 1 представлены значения факторов и рассчитанные стандартные неопределенности при определении кадмия в серебре.

В данном случае рассчитывались три составляющие неопределенности: стандартная при установлении концентрации кадмия; чистота реактивов; влияние мешающего элемента — олова.

Суммарная стандартная неопределенность определения кадмия составила

$$U_c = \sqrt{U_{C_{Cd}}^2 + U_{ГЭ}^2 + U_{МЭ}^2} = 0,00019.$$

Аналогично рассчитываются суммарные стандартные неопределенности и для остальных примесей (табл. 2).

При представлении результатов анализа итоговым является вычисление расширенной неопределенности, которую получают умножением стандартной неопределенности на коэффициент охвата  $k$ . Этот коэффициент для большинства применений равен двум, что соответствует уровню доверительной вероятности 95 %.

Таким образом, решающий вклад в неопределенность ДАЭА вносят: неоднородность проб, проведение градуировки; неопределенность аттестованных значений используемых ГСО, ОСО; неопределенность результатов вблизи границы предела определения. Менее значимыми факторами являются степень чистоты используемых основ, реактивов, стабильность сканирования аналитического сигнала, взвешивание навески.

Несущественными представляются неопределенности, вносимые работой спектральной аппаратуры: спектрографа, анализатора МАЭС, генератора ШИМ-25, штатива «Глобула».

Этот подход планируется использовать для дальнейшего улучшения метрологических характеристик

**Таблица 2.** Значения суммарной и расширенной неопределенности при ДАЭА серебра (массовая доля, %)

Определяемый элемент	Результат анализа	Суммарная неопределенность	Расширенная неопределенность
Al	0,00048	0,00008	0,00016
Au	0,00062	0,00009	0,00018
Bi	0,0013	0,00015	0,0003
Cd	0,00125	0,00019	0,00038
Cu	0,0015	0,00014	0,00028
Fe	0,00065	0,00011	0,00022
Mg	0,00018	0,00003	0,00006
Mn	0,00047	0,00008	0,00016
Ni	0,00068	0,00009	0,00018
Sb	0,0011	0,00017	0,00034
Pd	0,00072	0,00011	0,00022

ДАЭА путем минимизации существенных источников неопределенности результатов анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. М., Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Анализ чистых цветных и редких металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с фотодиодной регистрацией / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 9. С. 4 – 11.
2. Петров А. М., Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Оценка метрологических характеристик при разработке и аттестации методик дугового атомно-эмиссионного анализа цветных и редких металлов с фотодиодной регистрацией / Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4 – 11.
3. ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
4. ГОСТ Р 8.563–2009. ГСИ. Методики (методы) измерений. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2010.
5. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е изд. / Пер. с англ. Р. Л. Кадиса, Г. Р. Нежиховского, В. Б. Симина; под ред. Л. А. Конопелько. — С.-Петербург, 2002. — 141 с.
6. Гаранин В. Г., Мандрик Е. М. Программируемый генератор для возбуждения спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 29 – 34.
7. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа — пакет «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 18 – 25.
8. Бекон Г. И., Бойцов А. А., Большов М. А. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — 2-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Химия, 1994. — 336 с.

УДК 543.423

## ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

© Д. А. Сергиенко, Н. Д. Сергиенко, Н. А. Березиков, И. Н. Саханская<sup>1</sup>

*Статья поступила 25 октября 2011 г.*

Приведена информация о разработке и предварительной аттестации Государственных стандартных образцов состава золота и серебра. Оценены характеристики неоднородности образцов методом эмиссионного спектрального анализа для монолитного материала на спектральном оборудовании отечественного и зарубежного производства. Отмечено существенное повышение качества разработанных образцов по сравнению с предыдущими комплектами.

**Ключевые слова:** Государственные стандартные образцы; серебро; золото; атомно-эмиссионный спектральный анализ; МАЭС.

Качество выпускаемых промышленностью благородных металлов (золота, серебра и других) во многом определяется метрологическими характеристиками средств контроля их элементного состава, а также наличием аттестованных методик выполнения измерений и стандартных образцов состава. Выпускаемые до настоящего времени на Екатеринбургском заводе обработки цветных металлов Государственные стандартные образцы (ГСО) состава серебра (комплект СН1) и золота (комплект Зл-25) не в достаточной мере удовлетворяли современным требованиям Лондонской ассоциации участников рынка драгоценных металлов — The London Bullion Market Association (LBMA). Эти ГСО не охватывали требуемого LBMA диапазона содержания примесей. Для анализа образцов с высоким их содержанием приходилось использовать методы растворения.

На нашем предприятии разработаны и предварительно аттестованы Государственные стандартные образцы (ГСО) состава золота и серебра.

*Государственные стандартные образцы состава серебра.* Техническое задание к новому комплекту ГСО состава серебра, получившему название СН2, было разработано в соответствии с российскими стандартами (ГОСТ 28595–90, ГОСТ 25474–82, ГОСТ 6836–80), стандартом ASTM B413–97а для серебра и заявками предприятий, выпускающих аффинированное серебро. В соответствии с указанными документами комплект СН2 должен:

1) обеспечивать анализ всех марок серебра согласно приведенным выше стандартам для аффинированного серебра;

2) иметь в соответствии с требованиями LBMA большее, чем комплект СН1, количество аттестованных элементов и обеспечивать возможность анализа серебра с высоким содержанием примесей;

3) обладать более высокими метрологическими характеристиками по сравнению с предыдущим комплектом СН1.

Комплект СН2 состоит из 12 образцов: семи основных — для анализа серебра, удовлетворяющего российским стандартам и требованиям ASTM для серебра; трех дополнительных — для анализа «грязных» проб серебра, согласно заявкам предприятий; двух контрольных, изготовленных по требованиям LBMA.

Комплект СН2 выплавлен с использованием индукционно-вакуумной печи PVA TePla VSG010 по усовершенствованной технологии введения примесей, что обеспечило уменьшение погрешности, обусловленной неоднородностью. Оценку характеристик неоднородности проводили в соответствии с п. 6. ГОСТ 8.531–2005 методом эмиссионного спектрального анализа для монолитного материала. Полученные характеристики неоднородности для всех аттестованных элементов составили 0,5 – 3,5 % масс. отн., что существенно ниже показателей предыдущего комплекта СН1. Комплект СН2 изготовлен в виде дисков diam. 40 мм и стружки.

Предварительная аттестация комплекта СН2 была проведена атомно-эмиссионным методом анализа с искровым возбуждением спектра на спектрометре Spectrolab-S и с дуговым возбуждением спектра на спектрографе ДФС-8 с регистрацией спектра с помощью анализатора МАЭС. Предварительные результаты анализа приведены в табл. 1, а примеры градуировочных графиков — на рис. 1. В настоящее время комплект СН2 находится на межлабораторной аттестации.

Оценивая применение спектрографической установки ДФС-8 с анализатором МАЭС для анализа серебра, можно отметить более низкие пределы обнаружения по сравнению со спектрометром Spectrolab-S для таких элементов, как алюминий, висмут, хром, железо, марганец, никель, свинец, палладий, сурьма

<sup>1</sup> ОАО «Екатеринбургский завод обработки цветных металлов», г. Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия; e-mail: sergienkon@mail.ru

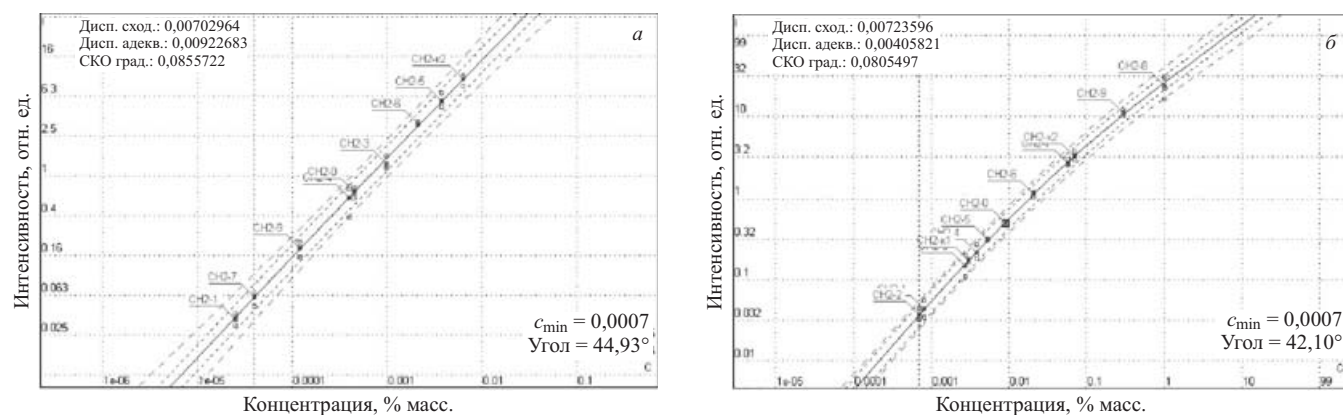


Рис. 1. Градуировочные графики для определения кадмия (а) и меди (б) в комплекте СН2

и олово. Однако недостатками спектрографической установки являются невозможность определения серы и высокие пределы обнаружения селена.

*Государственные стандартные образцы состава золота.* В настоящее время лаборатория выпускает новый комплект ГСО состава золота (рабочее название Зл4). Комплект Зл4 состоит из трех подкомплектов:

Зл4а — предназначен для анализа примесей согласно ГОСТ 6835 – 2002 (17 элементов); состоит из семи основных образцов + одного рекалибровочного, изготовленного по заказу ОАО «Уралэлектромедь»;

Зл4в — для анализа примесей, не входящих в ГОСТ 6835 (14 элементов), анализ которых необходим по требованиям LBMA и для контроля технологии на предприятиях, выпускающих аффинированное золото; состоит из пяти образцов;

Зл4с — для анализа «грязного» золота; состоит из пяти образцов, включающих рекалибровочные образцы, изготовленные по требованиям LBMA.

Всего комплект Зл4 будет состоять из 18 образцов. В настоящее время закончено изготовление образцов подкомплектов Зл4а, Зл4с и заканчивается изготовление образцов Зл4в.

Таблица 1. Предварительные результаты анализа ГСО СН2, %

Элемент	Основные образцы							Дополнительные и контрольные образцы				
	CH2-1	CH2-2	CH2-3	CH2-4	CH2-5	CH2-6	CH2-7	CH2-8	CH2-9	CH2-0	CH2-A	CH2-B
Au	0,0002	0,00015	0,0040	0,0006	0,0100	0,0110	0,0015	0,0300	0,0700	0,0005	0,0010	0,0075
Bi	0,0001	0,0001	0,0009	0,0003	0,0050	0,0025	0,0001	0,0600	0,1300	0,0200	0,0010	0,0110
Cu	0,00015	0,0005	0,0022	0,0050	0,0100	0,0300	0,1000	1,1000	0,2200	0,0200	0,0050	0,0800
Fe	0,0001	0,00015	0,0005	0,0200	0,0400	0,0001	0,0040	0,0080	0,0003	0,0050	0,0005	0,0050
Mn	0,0001	0,0002	0,0004	0,0007	0,0020	0,0170	0,0100	0,0015	0,0002	0,0005	0,0010	0,0200
Pb	0,00002	0,0001	0,0010	—	0,0100	0,0040	0,0003	0,0020	0,0500	0,2000	0,0020	0,0120
Pd	0,0014	0,0001	0,0006	0,0007	0,0100	0,0030	0,0300	0,0250	0,1000	0,0040	0,0012	0,0120
Sb	0,0004	0,0001	0,0007	0,0012	0,0100	0,0070	0,0025	0,2000	0,0400	0,0004	0,0015	0,0120
Se	0,00015	0,0001	0,0007	0,0004	0,0020	0,0050	0,0002	0,0200	0,0500	0,1000	0,0010	0,0120
Te	0,0005	0,0002	0,0008	0,0005	0,0100	0,0035	0,0025	0,0250	0,1000	0,0005	0,0012	0,0130
Zn	0,00005	0,0001	0,0009	0,0005	0,005	0,0100	0,0006	0,0400	0,0003	0,0007	0,0015	0,0050
Al	0,0002	0,0002	0,0004	0,0007	—	0,0200	0,0050	0,0300	0,00005	0,0001	0,0014	0,0070
As	0,00007	0,00004	0,0009	0,0003	0,0100	0,0030	0,0005	0,0600	0,1000	0,0200	0,0010	0,0100
Cr	0,0001	0,00015	0,0003	0,0070	0,0006	0,0025	0,0003	0,0150	0,0007	0,0002	0,0005	0,0040
Mg	0,00003	0,00004	0,0080	0,0001	0,0200	0,0012	0,0015	0,0250	0,0130	0,0003	0,0020	0,0060
Ni	0,00008	0,00015	0,0007	0,00035	0,0050	0,0016	0,0090	0,0050	0,015	0,0002	0,0010	0,0300
Pt	0,0001	0,0002	0,0006	0,0007	0,0050	0,0018	—	0,0065	0,0360	0,0200	0,0015	0,0100
Rh	0,0001	0,0004	0,0005	0,0007	—	0,0002	0,0015	0,0001	0,0070	0,0030	0,0003	0,0001
Si	0,0002	0,0002	0,0007	0,0004	0,006	0,0020	0,0002	0,0250	0,0500	0,0005	0,0011	0,0070
Sn	0,0002	0,0001	0,0010	0,0003	0,008	0,0030	0,0003	0,1500	0,0300	0,0003	0,0010	0,0100
Cd	0,00002	0,00002	0,0008	0,0004	0,005	0,0020	—	0,0004	0,0007	0,0002	0,0009	0,0050
S	—	—	0,0001	0,0005	—	—	0,0010	—	—	—	0,0008	—
P	—	—	—	—	—	—	—	0,0001	0,0005	0,0020	—	—
Na	—	—	—	—	—	—	—	0,0030	—	0,0005	—	—
In	—	—	—	—	—	—	—	0,0001	0,0005	0,0020	—	—
Ga	—	—	—	—	—	—	—	0,0001	0,0005	0,0020	—	—

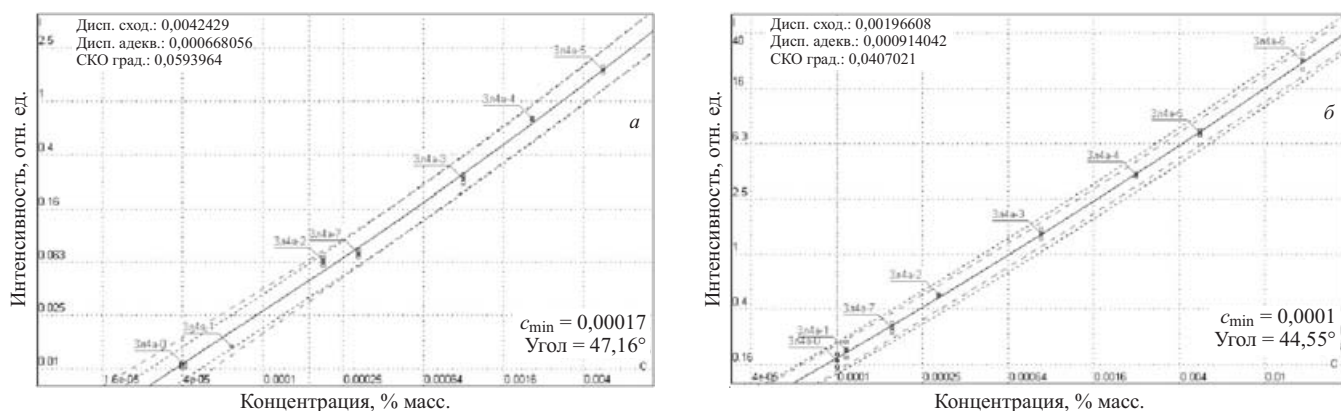


Рис. 2. Градуировочные графики для определения мышьяка (а) и цинка (б) в комплекте Зл4

Таблица 2. Предварительные результаты анализа ГСО состава золота Зл4а (введено/найдено), %.

Элемент	Зл4а-0	Зл4а-1	Зл4а-2	Зл4а-3	Зл4а-5	Зл4а-6	Зл4а-7
Bi	—/0,00001	0,0001/0,0001	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,0050/0,0050	0,010/0,011	0,0003/0,0003
Fe	—/0,0001	0,0001/0,0002	0,0003/0,0004	0,0010/0,0011	0,005/0,0042	0,010/0,011	0,0006/0,0006
Si	—/0,00005	0,0001/0,0001	0,0003/0,0004	0,0010/0,0015	0,0050/0,006	0,01/0,015	0,0007/0,0007
Mg	—/0,0001	0,0001/0,0003	0,0003/0,0004	0,0010/0,0009	0,0050/0,0050	0,010/0,010	0,0003/0,00035
Mn	—/0,00006	0,0001/0,0001	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,0050/0,0040	0,010/0,009	0,0002/0,0002
Cu	—/0,00006	0,0001/0,0001	0,0003/0,0003	0,0010/0,0009	0,005/0,005	0,010/0,010	0,0004/0,0004
As	—/0,00004	0,0001/0,0001	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,0050/0,0055	—/0,0001	0,0003/0,0003
Ni	—/0,00005	0,0001/0,00012	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,0050/0,0042	0,010/0,010	0,0002/0,0002
Sn	—/0,00002	0,0001/0,0001	0,0003/0,0004	0,0010/0,0011	0,005/0,005	0,010/0,010	0,0003/0,0003
Pd	—/0,00004	0,0001/0,0001	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,005/0,005	0,01/0,010	0,0004/0,00035
Pt	—/0,0002	0,0001/0,0003	0,0003/0,0004	0,0010/0,0010	0,005/0,0052	0,010/0,011	0,0008/0,00085
Rh	—/0,0001	0,0001/0,0002	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,005/0,0037	0,007/0,008	0,0002/0,00014
Pb	—/0,00005	0,0001/0,0001	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,005/0,005	0,010/0,010	0,0003/0,00035
Ag	—/0,0001	0,00017/0,00017	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,010/0,010	0,03/0,03	0,0007/0,0009
Sb	—/0,00002	0,0001/0,00009	0,0003/0,0003	0,0010/0,0011	0,005/0,0051	0,010/0,011	0,0003/0,0003
Cr	—/0,00004	0,0001/0,00011	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,0050/0,006	—/—	0,0002/0,00022
Zn	—/0,0001	0,0001/0,00012	0,0003/0,0003	0,0010/0,0010	0,005/0,0050	0,010/0,010	0,0002/0,00022

Предварительная аттестация комплекта Зл4 была проведена с использованием спектрографической установки ДФС-8 с МАЭС, спектрометра Spectrolab-S и масс-спектрометра PerkinElmer. Градуировочные графики анализа приведены на рис. 2. Результаты анализа, представленные в табл. 2, подтверждают правильность разработанной технологии — отклонение их от введенного в 95 % случаев не превышает 10 %.

Таким образом, разработаны Государственные стандартные образцы состава серебра (комплект СН2)

и золота (комплект Зл4). Проведена их предварительная аттестация, в том числе оценка характеристик неоднородности (методом эмиссионного спектрального анализа на спектральном оборудовании отечественного и зарубежного производства). Результаты аттестации показали существенное повышение качества разработанных образцов по сравнению с предыдущими комплектами, что позволяет существенно расширить аналитические возможности лабораторий при анализе золота и серебра.

УДК 543:432

## ОПЫТ АНАЛИЗА АФФИНИРОВАННОГО И ЛИГАТУРНОГО ЗОЛОТА НА НОВОСИБИРСКОМ АФФИНАЖНОМ ЗАВОДЕ

© В. Г. Кириянко<sup>1</sup>, Е. О. Радченко<sup>1</sup>, А. В. Мальцев<sup>1</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>2,3</sup>*Статья поступила 19 октября 2011 г.*

Описан опыт применения анализатора МАЭС при анализе золота аффинированного. Проведены процедура пробоподготовки, режимы регистрации спектров и используемые длины волн. Рассмотрены некоторые аспекты перехода от анализа аффинированного золота к анализу сплава золота лигатурного.

**Ключевые слова:** аффинированное золото; лигатурное золото; атомно-эмиссионный анализ; анализаторы МАЭС.

Новосибирскому аффинажному заводу (НАЗ) в текущем году исполнилось 70 лет. Продукция завода — аффинированные благородные металлы — золото, серебро, платина и палладий. Сырьем служат, главным образом, шихтовое (рудное, рассыпное) золото и лом драгоценных металлов. Аналитическая лаборатория, помимо приемного контроля поступающего сырья и анализа полупродуктов на всех стадиях переработки драгоценных металлов, проводит анализ готовой продукции (табл. 1).

Изначально единственным способом определения массовой доли основных компонентов (золота и серебра) в готовой продукции являлась пробирная плавка. В 1950 г. был приобретен первый спектрограф, что явилось началом использования спектральных методов определения примесей в аффинированном золоте на заводе. В первое время спектральным методом определяли только три примеси, позднее — до 14. Проведенная в последние годы прошлого столетия модернизация спектральных приборов путем замены систем регистрации на многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС), фотоэлектрическое преобразование спектра в которых осуществляется многокри-

стальной сборкой линеек фотодиодов<sup>4</sup>, позволила уверенно определять 22 примеси при их содержании от 0,0001 % масс. в металлах высокой чистоты.

Первый анализатор МАЭС был установлен на квантометр МФС-8 в сентябре 1998 г. для анализа аффинированного золота. В декабре 1998 г. был модернизирован квантометр Spectrolab 8400 с индуктивно-связанной плазмой. Модернизированные приборы способствовали тому, что в 1999 г. продукция завода получила статус «Good Delivery» — международный знак качества драгоценных металлов. В 1999 г. были приобретены спектрограф PGS-2 с анализатором МАЭС и два генератора «Везувий», один из которых используется для анализа серебра по настоящее время. В 2009 – 2010 гг. на квантометры МФС-8 и BAIRD установлены новые универсальные генераторы «Везувий» с полным компьютерным управлением, обладающие возможностями более широкого выбора режимов работы и передачи информации о величине тока и напряжения в разрядном промежутке в программу «Атом».

В настоящее время анализ золота аффинированного проводится на том же квантометре МФС-8, ко-

<sup>1</sup> ОАО «Новосибирский аффинажный завод», г. Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: putmakov@vmk.ru

<sup>3</sup> Институт автоматки и электротриии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>4</sup> 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.

**Таблица 1.** Марки готовой продукции и содержание в ней драгоценных металлов

Аппаратура							
МФС-8 – МАЭС		PGS-2 – МАЭС		BAIRD – МАЭС		BAIRD – МАЭС	
Марка (ГОСТ 28058–89)	Золото, % (не менее)	Марка (ГОСТ 28595–90)	Серебро, % (не менее)	Марка (ГОСТ 12341–81)	Платина, % (не менее)	Марка (ГОСТ 12340–81)	Палладий, % (не менее)
ЗлА-1П	99,99	СрА-1	99,99	ПлА-0	99,98	ПдА-0	99,98
ЗлА-1	99,99	СрА-2	99,98	ПлА-1	99,95	ПдА-1	99,95
ЗлА-2	99,98	СрА-3	99,90	ПлА-2	99,90	ПдА-2	99,90
ЗлА-3	99,95						



Печь сопротивления для сплавления золота в «королек»

торый был модернизирован в 1998 г. В 2008 г. на нем заменена электроника регистрации спектров, что увеличило скорость передачи спектральной информации в компьютер с 10 Мбит/с до 100 Мбит/с, одновременно заменен источник возбуждения спектров генератор «Везувий» на более современный — «Везувий-2». Источником спектра является электрическая «глобульная дуга», когда дуговой разряд горит между каплей расплавленного металла в кратере графитового электрода и противозлектродом. Данный способ возбуждения обеспечивает низкие пределы обнаружения примесей в чистых металлах по сравнению с обычными методами прямого спектрального анализа благодаря возрастанию скорости диффузии компонентов в расплавленном образце, окислению металлов и всплыванию примесей («вышлаковыванию»). Образовавшиеся окислы легкоокисляемых элементов (Al, P, Be, B, Fe, Si, Ca, Mg, Mn и др.) поднимаются к поверхности и быстро испаряются при непосредственном контакте с дугой.

Время регистрации спектра занимает 24 с, без предварительного обжига. Базовое время экспозиции (период считывания спектральной информации с фотодиодов) — 250 мс, т.е. за 24 с в компьютер передается информация о 96 зарегистрированных спектрах. Информация с каждого из 20 640 ( $8 \cdot 2580$ ) фотодиодов анализатора МАЭС преобразуется в цифровой вид с дискретностью  $1/65\,000$ . Прием спектральной информации от анализатора МАЭС, ее суммирование и получение усредненного спектра обеспечиваются программой «Атом»; через 24 с в таблицу анализа записывается результирующий спектр, по которому рассчитывается концентрация примеси по каждой предварительно выбранной аналитической линии. Возможны сохранение всех 96 спектров и получение результата по каждому из них, а также последующий вывод на экран «кривых выгорания» в программе «Атом». Регистрируется спектральный диапазон шириной 146 нм (200 – 346 нм) при обратной линейной дисперсии спектрометра 0,55 нм/мм (0,007 нм/диод). Режим генератора — прерывистая дуга +12 А; им-

пульс/пауза — 15 мс/10 мс ( $I_{cp} = 7,2$  А;  $F = 40$  Гц). Управление генератором «Везувий-2» и сохранение параметров разряда в зарегистрированном спектре также обеспечивает программа «Атом». Масса навески при анализе золота составляет 200 мг с точностью  $\pm 10$  мг (на практике  $\pm 2$  мг). Перед проведением анализа навеску золота, отобранную в виде стружки, сплавляют в «королек» в графитовом тигле в печи сопротивления (см. рисунок).

Содержание основного компонента находится по разности между 100 % и суммой примесей, определение которых проводится в дуге из глобулы с помощью фотоэлектрической (ранее — фотографической) регистрации спектра. Построение градуировочных графиков по выбранным аналитическим линиям и контроль точности выполняются по комплектам ГСО 7435–98 и ГСО 8723–2005 с учетом требований стандартов (ГОСТ Р 52599–2006, ГОСТ 28058–89, ГОСТ Р 53372–2009, ГОСТ 27973.1–88). Содержание контролируемых примесей определяется от 0,0001 %. Перечень примесей, определяемых при анализе золота аффинированного, используемые длины волн, углы наклона градуировочных графиков, пределы обнаружения приведены в табл. 2.

Во второй колонке табл. 2 указаны длины волн, рекомендованные стандартом, а в третьей колонке — линии, которые используются при выдаче результата на заводе. По всем выбранным линиям предварительно построены градуировочные графики, по которым рассчитывается концентрация примесей в пробах и образцах сравнения. Все графики прямолинейные с углом наклона, незначительно отличающимся от  $45^\circ$ . По многим выбранным чувствительным линиям возможно определение примесей значительно ниже 1 ppm, что видно из последней колонки табл. 2.

Для достоверного анализа золота высокой чистоты необходимо использовать графитовые электроды, концентрация примесей в которых менее 1 ppm. К сожалению, уровни загрязнений закупаемых электродов по некоторым примесям (например, Si, Fe, Ca, Mg, Ti) иногда значительно превышают необходимую границу. Ежедневно в начале рабочего дня проводится очистка электродов путем обжига дугой постоянного тока на том же спектральном приборе, на котором анализируются пробы. Величина тока обжига составляет 12 А в течение 10 с, последующая регистрация спектра с экспозицией — 3 с. С помощью обжига очищают электроды от поверхностных загрязнений, а по зарегистрированному спектру определяют в них содержание примесей, оставшихся после обжига. Электроды, уровень примесей в которых превышает заранее заданную границу, отбраковываются. На некоторые партии электродов приходится писать рекламации поставщикам.

Правильность количественного определения примесей обеспечивается проверкой совпадения результатов по нескольким аналитическим линиям одного



элемента. Использование не самых чувствительных эмиссионных линий (Cu 213,60; Ag 243,78; Pb 287,33; Cr 286,51 и др.) обусловлено необходимостью анализа технологических проб на промежуточных этапах очистки, когда у линий, рекомендованных аттестованной методикой, нарушается линейная зависимость интенсивности от концентрации вследствие эффекта самопоглощения или из-за ограничения («зашкаливания») системы регистрации. Значительная разница пределов обнаружения разных элементов, приведен-

ных в табл. 2, обусловлена особенностями возбуждения спектров каждого элемента в выбранном спектральном диапазоне, а также невозможностью выбора оптимального режима генератора дуги для всех анализируемых элементов одновременно. Снизить пределы обнаружения для элементов платиновой группы можно путем повышения мощности разряда, но это ведет к увеличению «угара» основы. Поэтому выбран компромиссно-оптимальный режим генератора, который приведен выше.

**Таблица 2.** Основные параметры для определения примесей в золоте аффинированном

Определяемый элемент	$\lambda$ , нм (ГОСТ Р 53372–2009)	$\lambda$ , нм (ОАО «НАЗ»)	Линия сравнения	Угол наклона градуировочного графика, град	Предел обнаружения*, ppm
Серебро	328,07	243,78	Au 229,14	44,62	0,76
	338,29	338,29	Au 212,95	26,16	0,001
Платина	265,94	265,94	Au 212,95	48,28	3,9
	531,88				
Палладий	324,27	324,27	Au 207,35	46,08	0,18
	340,46	340,46	Au 249,12	42,74	0,063
	342,21	342,21	Au 254,42	46,31	0,2
Медь	324,75	213,60	Au 299,03	45,42	0,65
	327,40	327,40	Au 249,12	44,20	0,0077
Свинец	261,42	261,42	Au 212,95	41,32	0,046
	266,32	287,33	Au 212,95	46,46	0,36
	283,31				
Железо	405,78				
	259,84	259,94	Au 212,95	33,53	0,0014
	259,94	302,06	Au 212,95	37,04	0,0068
Цинк	302,06				
	358,12				
	213,85	328,23	Au 212,95	48,59	0,31
	328,23	334,50	Au 212,95	50,10	0,12
Висмут	330,26				
	334,50				
	306,77	289,80	Au 212,95	52,52	0,36
Олово		298,90	Au 212,95	52,84	0,52
	283,99	283,99	Au 212,95	46,10	0,033
	175,79				
Марганец	317,50				
	326,23				
	279,48	279,48	Au 212,95	33,60	0,0011
Кремний	257,61				
	280,11				
	288,16	251,43	Au 212,95	36,42	0,015
Магний	277,98	277,98	Au 212,95	38,67	0,085
	279,55				
	280,27				
Хром	285,21				
	276,66	276,66	Au 204,45	46,21	0,062
	301,49	286,51	Au 204,45	47,65	0,12
Никель	425,43				
	305,43	305,08	Au 249,12	46,87	0,25
	341,48	341,48	Au 249,12	47,55	0,14
Сурьма	361,94				
	259,81	259,81	Au 212,95	47,29	0,083
	217,58				
Родий	287,79				
	339,68	343,49	Au 212,95	43,30	0,057
	332,31				
	343,49				

\* Пределы обнаружения вычислены программой «Атом» по критерию  $3\sigma$ , где  $\sigma$  — шумы системы регистрации. Реальные пределы обнаружения несколько выше, поскольку имеют место значительные спектральные шумы.

Стабильность системы регистрации во времени и отсутствие влияния на нее изменений температуры помещения лаборатории, а также стабильность работы дугового генератора обеспечили работу спектрометра «по постоянному графику» и без использования линий сравнения в течение 10 лет. Использование линий сравнения с 2008 г. позволило несколько снизить влияние неточности установки электродов на разброс результатов анализа. Оперативный контроль правильности работы спектрометра осуществляется ежедневной регистрацией спектра контрольной пробы (обычно используется один образец из комплекта ГСО) и последующим анализом графиков, построенных по картам Шухарта. Использование при анализе золота аффинированного анализатора МАЭС и программы «Атом» дает возможность повторного анализа проб по сохраненным спектрам по прошествии времени, особенно по элементам, по которым ранее результат не выдавался.

В силу экспрессности и относительной простоты эмиссионного метода анализа разрабатывается методика анализа золота лигатурного (сплавов на основе золота) на содержание платины и палладия в диапазоне массовых долей 0,0030 – 1,90 % и 0,0030 – 0,91 % соответственно. При этом используется комплекс атомно-эмиссионного спектрального анализа, предназначенный для получения спектров в диапазоне 202 – 439 нм, состоящий из спектрометра (НА-12 BAIRD), универсального генератора «Везувий-3» и анализатора МАЭС. Условия регистрации спектров: ширина входной щели спектрального прибора 15 мкм, полное время измерения 15,5 с (обжиг — 0,5 с, экспозиция — 15,0 с); базовое время экспозиции — 125 мс. Режим

работы генератора разделен на две ступени: первая длится 5 с, при прерывистом токе +10 А импульс/пауза составляют 20 мс/10 мс ( $I_{cp} = 6,7$  А;  $F = 33$  Гц); вторая — 11 с, при токе +8 А импульс/пауза — 10 мс/1 мс ( $I_{cp} = 7,3$  А;  $F = 45$  Гц). Градуировочные графики строят по комплексу стандартных образцов предприятия, СОП 82-91 – 89-91.

До настоящего времени этот анализ проводился методом «мокрой химии» с растворением навески в «царской водке», осаждением хлорида серебра, фильтрованием и последующим анализом фильтрата на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой. Применение метода атомно-эмиссионного анализа из «глобульной» дуги позволило уменьшить время проведения анализа в 3 раза, снизить трудозатраты и расход реактивов. Результаты этих методов хорошо согласуются между собой. В данное время набирается статистика, необходимая для аттестации методики.

Таким образом, модернизация квантометра МФС-8, проведенная в 1998 г., позволила Новосибирскому аффинажному заводу занять одно из лидирующих положений в России по производству чистого золота. Возможности модернизированных спектральных комплексов и ряд организационно-технических мер (предварительное сплавление стружки в глобулу, предварительный обжиг графитовых электродов, использование для анализа каждого металла своего штатива и других), а также постоянный контакт специалистов заводской лаборатории с технологами завода обеспечивают производство и контроль особо чистых драгоценных металлов.

УДК 543.423

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ВАКУУМНОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

© В. Г. Гаранин<sup>1</sup>, И. А. Зарубин<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2</sup>,  
Д. О. Селюнин<sup>1,2</sup>, М. С. Саушкин<sup>1,2</sup>

Статья поступила 24 октября 2011 г.

Приведены результаты анализа сплавов на основе железа, меди и алюминия на вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт». Описаны особенности спектрометра, режимов анализа и параметров градуировочных графиков. Показано, что при условии однородности состава рабочих проб спектрометр может одновременно определять примесные и легирующие элементы за несколько минут.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; высоколегированная сталь; бронза; алюминиевые сплавы; анализатор МАЭС; спектрометр «Гранд-Эксперт».

Оперативное определение состава металлов и сплавов в ходе их производства, а также входной и выходной контроль продукции являются важными элементами системы контроля качества предприятия. Часто решение о соответствии сплава производственным требованиям должно быть принято в течение 3 – 5 мин, поскольку задержки ведут к дорогостоящим простоям рабочих линий.

Самыми распространенными объектами анализа в заводских лабораториях являются сплавы на основе железа (стали и чугуны), алюминия и меди (бронзы и латуни) [1 – 4]. Количество лабораторий, проводящих определение состава сплавов на основе никеля, титана, свинца, драгметаллов и т.д., несколько меньше, но метрологические требования к ним такие же, в том числе и по времени выполнения анализа.

В данной работе представлены результаты применения на спектрометре «Гранд-Эксперт» [5, 6] существующих методик прямого спектрального анализа высоколегированных сталей [7], первичного алюминия [8], алюминиевых сплавов [9] и безоловянных бронз [10].

Регистрация спектров в спектрометрах «Гранд-Эксперт» осуществляется многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС, выполненными на основе многокристалльных сборок линеек фотодиодов. В работе данный спектрометр использовали в двух исполнениях: с одним полихроматором для анализа сталей и с двумя полихроматорами для анализа цветных металлов.

Спектрометр первого исполнения имеет вакуумированный полихроматор высокого разрешения (0,4 нм/мм) с рабочими диапазонами длин волн 170 –

360 и 390 – 445 нм [5]. Диапазон 170 – 360 нм регистрирует открытая (без входного окна) многокристалльная сборка из 14 линеек фотодиодов, а диапазон 390 – 445 нм — сборка из пяти линеек со стеклянным окном, поглощающим излучение с длинами волн меньше 350 нм для исключения наложений линий второго порядка дифракции из диапазона 170 – 220 нм. На рис. 1 хорошо видна разница двух спектров, зарегистрированных с использованием стеклянного окна и без него. Спектральные линии из второго порядка обладают заметной интенсивностью и налагаются на линии первого порядка дифракции.

Спектрометр второго исполнения обладает расширенным спектральным диапазоном и может быть использован для анализа как сплавов на основе железа, так и меди, алюминия и других металлов, в том числе благородных [6]. Основу спектрометра составляют вакуумированный полихроматор высокого разрешения (0,4 нм/мм) с рабочим диапазоном длин волн

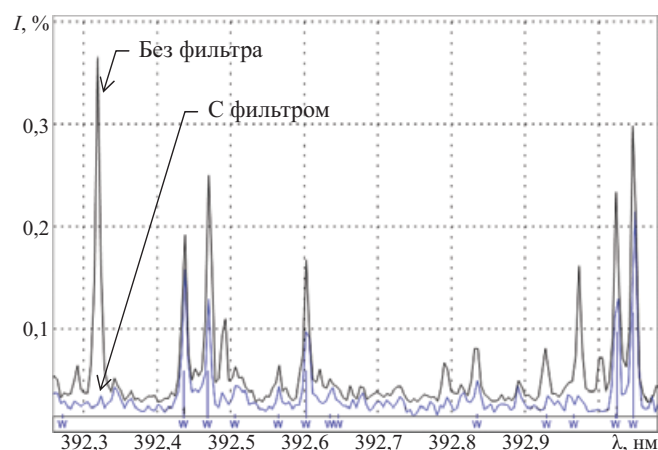


Рис. 1. Фрагмент спектра со стеклянным фильтром и без него

<sup>1</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия;  
e-mail: labusov@vmk.iae.nsk.su

<sup>2</sup> Институт автоматки и электротметрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

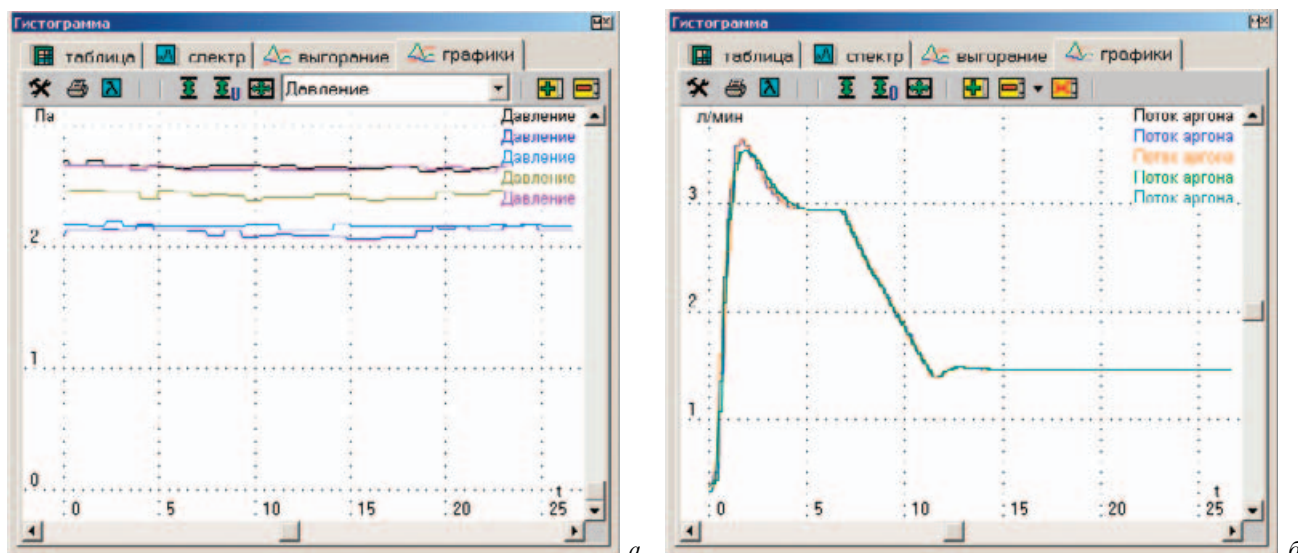


Рис. 2. Зависимости давления в вакуумном полихроматоре (а) и скорости потока аргона (б) от времени в процессе обжига и регистрации спектров для нескольких проб

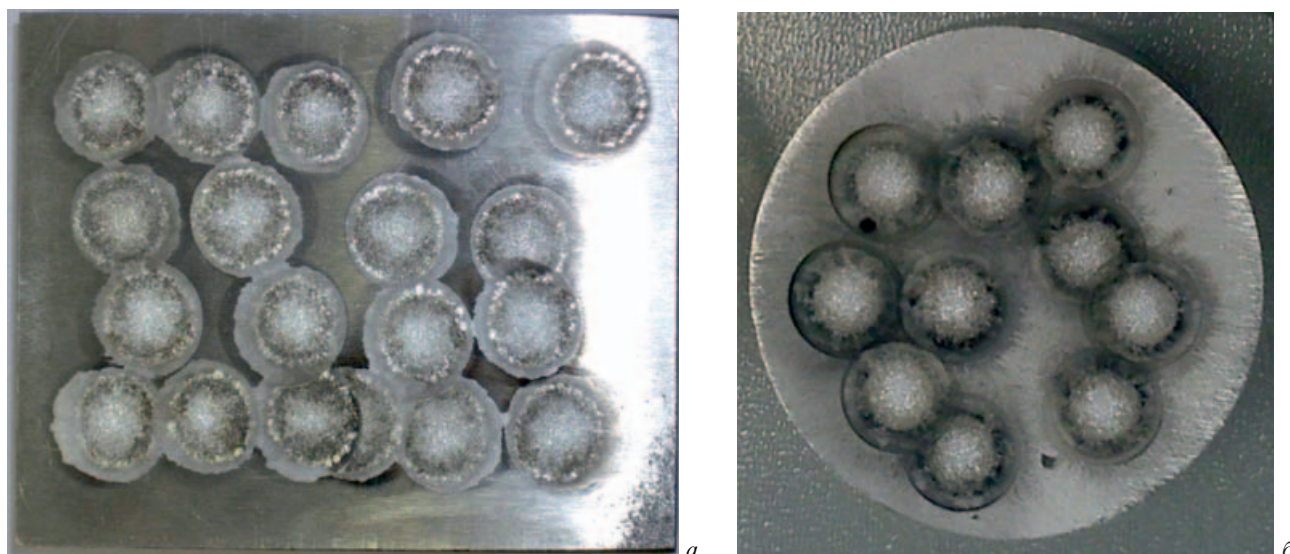


Рис. 3. Пятна обыскривания на поверхности проб стали (а) и первичного алюминия (б)

170 – 360 нм и воздушный полихроматор среднего разрешения (1,1 нм/мм) с диапазоном 360 – 700 нм.

Во всех вариантах спектрометров имеется микропроцессорный блок, который по командам компьютера и автономно управляет поддержанием вакуума, продувкой штатива во время ожидания и экспозиции, а также измерением давления в вакуумном корпусе и скорости потока аргона через штатив. Для дозированной подачи аргона применяется специальный регулятор массового расхода аргона, откалиброванный для работы в режимах искрового штатива от 0,2 до 3 л/мин. Линия подачи газа выполнена герметично, с минимальным количеством соединений. Компьютерное управление позволяет задать поток аргона для каждого режима работы (продувки, обжига, экспози-

ции, ожидания), а также варьировать время перехода из режима ожидания в состояние «сна». Значения давления и скорости потока аргона во время регистрации спектров сохраняются в каждом спектре. Их можно посмотреть в любое время в программе «Атом» (рис. 2). В спектрах также фиксируются мгновенные значения тока разряда во время обжига и экспозиции. Возможности программы «Атом» по оценке качества градуировочных графиков, выбору оптимальных аналитических пар линий, учету фракционного поступления элементов в плазму разряда существенно сократили время получения результатов [11].

Возбуждение атомно-эмиссионных спектров металлических проб проводилось с помощью генератора «Шаровая молния-250» [12] в атмосфере высоко-

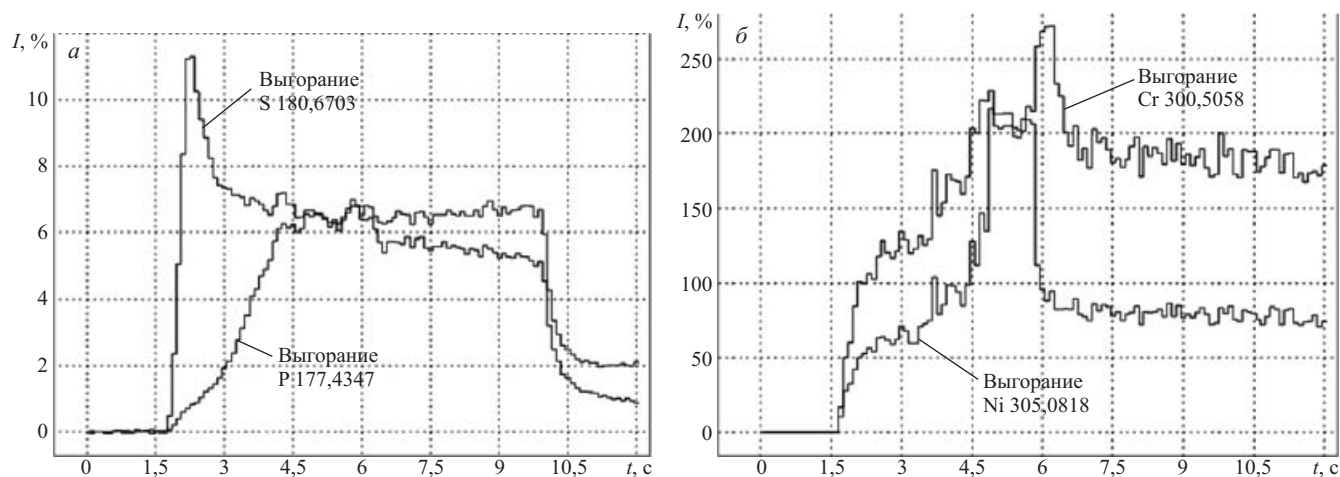


Рис. 4. Зависимость интенсивности спектральных линий серы и фосфора (а), а также хрома и никеля (б) от времени при искровом возбуждении образца стали

Таблица 1. Рабочие диапазоны концентраций для определяемых в сталях элементов, % масс.

Элемент	ГСО (мин/макс)	Номер экспозиции	Элемент	ГСО (мин/макс)	Номер экспозиции
Хром	0,037/26,9	3	Вольфрам	0,02/4,24	3
Никель	0,037/35,1	3	Кремний	0,017/2,36	3
Углерод	0,016/0,68	3	Титан	0,001/0,64	3
Марганец	0,015/2,31	3	Алюминий	0,002/1,07	3
Сера	0,0023/0,035	1	Кобальт	0,012/0,072	3
Фосфор	0,0027/0,044	1	Медь	0,011/0,388	3

чистого аргона в искровом штативе, установленном на входе вакуумного полихроматора. Ввод излучения в воздушный полихроматор выполнялся с помощью кварцевого световода. Выбранные режимы возбуждения обеспечивали первичное интенсивное обыскривание поверхности проб и хорошо воспроизводимое пятно прожига при любом количестве измерений (рис. 3). Основные рабочие параметры приборов приведены ниже.

Базовая экспозиция МАЭС. . . . . 100 мс  
 Вольфрамовый противоэлектрод . . . . . 6 мм,  
 конус с площадкой 1 мм  
 Аналитический промежуток . . . . . 3 мм  
 Подача аргона в режиме продувки . . . . . 3 л/мин  
 Подача аргона в режиме анализа . . . . . 1,5 л/мин

**Режим генератора «Шаровая молния-250»**

Для анализа сталей

Обжиг и 1-я ступень . . . . . 200 Гц, 200 А, 200 мкс, 8 с  
 2-я ступень . . . . . 200 Гц, 100 А, 100 мкс, 8 с

Для анализа алюминия и сплавов на его основе

Обжиг и экспозиция . . . . . 100 Гц, 150 А, 100 мкс

Для анализа безоловянных бронз

Обжиг и экспозиция . . . . . 50 Гц, 100 А, 100 мкс

*Анализ стали.* С помощью записи времени поступления разных элементов в плазму разряда были выявлены участки времени, наиболее подходящие для определения концентраций всех элементов. В частности, аналитические линии серы и фосфора наи-

более интенсивны во время первой ступени обыскривания (рис. 4, а), а линии никеля и хрома светят наиболее стабильно во время второй ступени (рис. 4, б).

Регистрация спектра была разделена на несколько этапов: продувка 4 с; обжиг 6 с; первая экспозиция 3 с; вторая переходная — 3 с, третья — 3 с. Сразу после обжига регистрировался спектр первой экспозиции, по которой проводили расчет для серы и фосфора. Во время переходной экспозиции происходила смена режимов генератора, а по третьей экспозиции рассчитывали концентрации всех остальных элементов. С помощью ГСО легированных сталей из комплектов РГ, ЛГ и 129 строили градуировочные графики для определения ряда элементов (табл. 1). В качестве линий сравнения использовали линии железа с совпадающими степенью ионизации, номером экспозиции, расположенные на расстоянии до 30 нм от аналитической линии.

Для примера на рис. 5 приведено основное окно программы «Атом» с обзорным спектром стали, градуировочным графиком для никеля на весь рабочий диапазон и таблицей анализа. Большая разница в концентрациях легирующих элементов потребовала тщательного выбора линий сравнения и аналитических линий. Одной из основных задач являлось определение состава жаропрочных высоколегированных сталей, поэтому несколько линий хрома и никеля, по которым были построены близкие по качеству градуи-

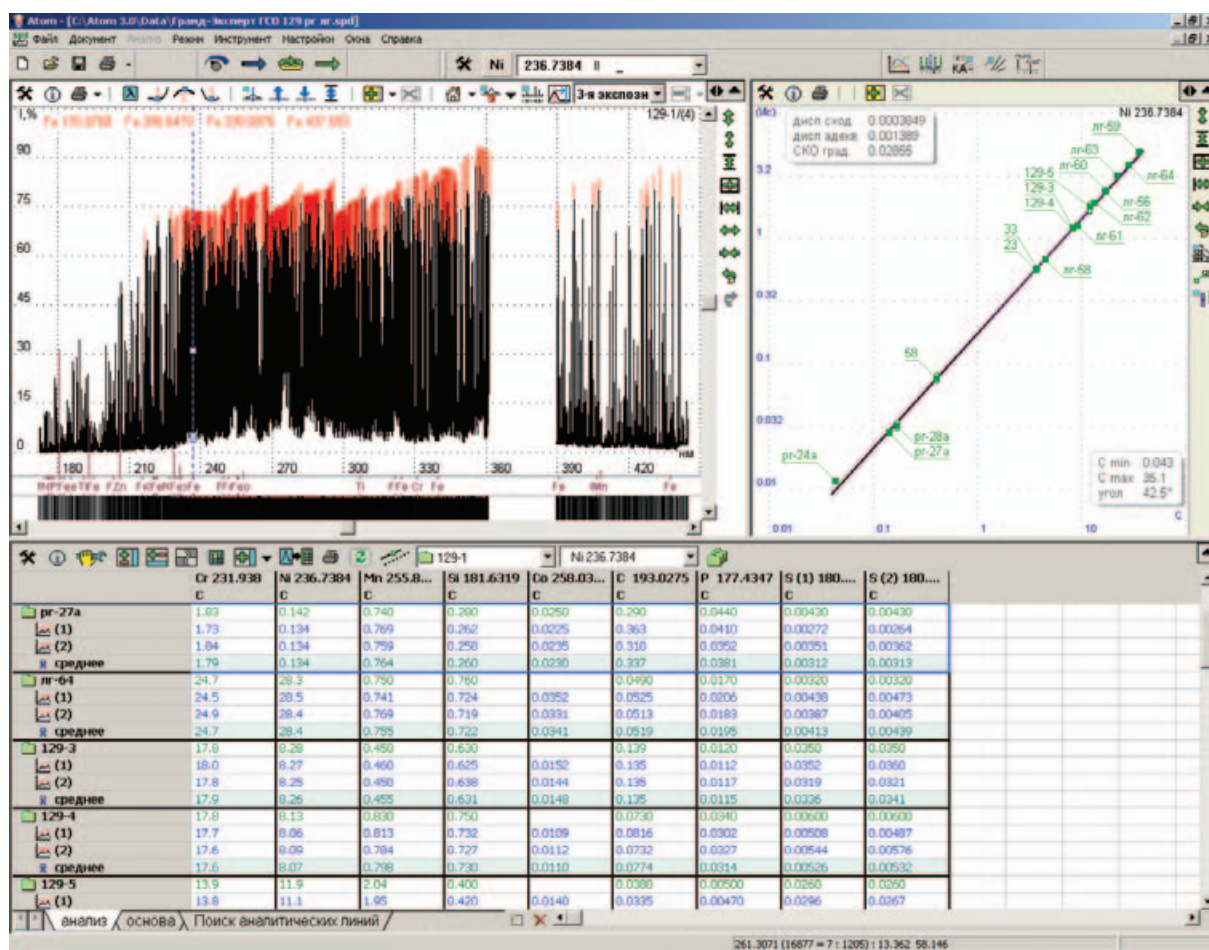


Рис. 5. Основное окно программы «Атом» с обзорным спектром стали, градуировочным графиком для никеля и таблицей анализа

ровочные зависимости, были подвергнуты длительным проверкам с помощью нескольких проб сталей типа сильнолегированной 10X18H и слаболегированной ХВГ. В течение нескольких дней регистрировали спектры этих проб, проводили зачистку поверхностей, переустановку электродов, чистку штатива и прочие действия, которые обычно выполняются при рутинном анализе металлических проб. В результате был собран большой массив данных, по которому удалось проследить влияние разных факторов на результаты определения концентраций и выбрать самые устойчивые аналитические пары линий. В табл. 2 представлены результаты, полученные в отдельные дни, средние значения, нормативы воспроизводимости для двух результатов [7] (для хрома дана оценка норматива за пределами 10 % масс.). Видно, что удается оставаться в границах допуска по воспроизводимости в условиях одного градуировочного графика (т.е. без переградуировки) в течение нескольких дней. Таким образом, найдены устойчивые градуировочные зависимости для всех определяемых элементов, а чем реже проведение переградуировки по контрольным образцам, тем меньше время выполнения анализов и расход материалов.

*Анализ первичного алюминия и сплавов на его основе.* Наиболее часто задача определения марки алюминиевого сплава стоит при входном контроле материалов, а оценка соответствия заданной марке проводится в лабораториях литейных цехов и требует большой оперативности. Поэтому решалась задача поиска условий возбуждения спектров, построения и контроля градуировочных зависимостей, единых для первичного алюминия и сплавов на основе алюминия.

При выборе режима обыскривания учитывалось, что в зависимости от количества кремния в сплаве длительность обжига сильно варьируется (рис. 6). В целях оптимизации времени анализа для первичного алюминия можно проводить обжиг в течение 5 с, но для сплавов типа АК9 – АК12 требуется до 15 с предварительного обыскривания, что и было выбрано для обжига.

Итогом стало построение градуировочных графиков по нескольким комплектам ГСО для большого числа элементов (табл. 3). У большинства элементов выбраны аналитические линии для построения градуировочного графика во всем диапазоне, а для элементов с очень большим диапазоном концентраций, например меди и кремния, выбраны несколько линий, чтобы обеспечить определение и высоких и низких

Таблица 2. Результаты контроля воспроизводимости в образцах сталей

Данные измерений и результаты усреднений	C	Co	Cr	Mn	Ni	P	S	Si	Ti
	193,027	258,032	231,938	255,861	221,318	177,435	180,670	181,632	307,298
<b>Сталь типа ХВГ, % масс.</b>									
24.06	0,629	0,0055	0,98	0,731	0,339	0,0247	0,026	0,158	0,0017
29.06	0,634	0,0058	0,98	0,724	0,307	0,0262	0,029	0,150	0,0011
30.06	0,618	0,0056	1,00	0,691	0,310	0,0284	0,030	0,151	0,0012
01.07	0,618	0,0056	0,99	0,722	0,313	0,0272	0,035	0,160	0,0013
03.07	0,608	0,0055	0,96	0,699	0,305	0,0278	0,032	0,140	0,0013
04.07a	0,635	0,0054	0,99	0,705	0,319	0,0258	0,035	0,156	0,0015
04.07б	0,633	0,0063	1,05	0,73	0,309	0,0283	0,033	0,141	0,0014
Среднее	0,62	0,006	0,99	0,71	0,31	0,027	0,032	0,15	0,0013
ОСКО, %	0,62	2,14	1,04	0,86	1,40	1,95	3,90	1,99	5,81
Размах	0,027	0,0009	0,09	0,041	0,034	0,004	0,009	0,020	0,0006
Допуск	0,030	0,0050	0,10	0,100	0,040	0,010	0,010	0,025	0,0050
<b>Сталь типа 10X18Н, % масс.</b>									
29.06	0,037	0,116	17,20	0,913	9,30	0,0207	0,0043	0,18	0,360
30.06	0,040	0,117	17,13	0,918	9,20	0,0211	0,0051	0,20	0,387
01.07	0,042	0,122	17,19	0,942	9,37	0,0224	0,0057	0,21	0,398
03.07	0,043	0,117	17,06	0,941	9,28	0,0211	0,0050	0,21	0,381
04.07	0,037	0,120	17,30	0,905	9,34	0,0213	0,0051	0,21	0,364
Среднее	0,040	0,12	17,18	0,92	9,30	0,021	0,0050	0,20	0,38
ОСКО, %	3,22	0,93	0,23	0,82	0,32	1,33	4,39	2,48	1,90
Размах	0,0063	0,005	0,24	0,037	0,18	0,0017	0,0014	0,026	0,04
Допуск	0,0100	0,020	(0,30)	0,050	0,20	0,0020	0,0020	0,040	0,06

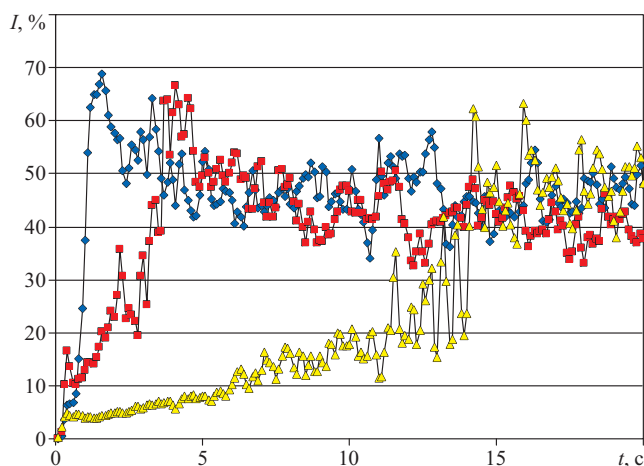


Рис. 6. Зависимости интенсивности спектральной линии алюминия 176,85 нм от времени: 1 и 2, 3 — образцы состава с концентрацией кремния 0,455 % масс. и 12,6 % масс. (параллельные измерения)

содержаний. В качестве линий сравнения использовались линии алюминия с совпадающей степенью ионизации, расположенные на расстоянии до 100 нм. В силу меньшего количества подходящих линий важным критерием при выборе были наилучшие значения дисперсий адекватности и сходимости градуировочных графиков.

Градуировочные графики для титана, кремния, магния и стронция приведены на рис. 7. Для некоторых элементов (висмута, сурьмы, бора, мышьяка) ко-

Таблица 3. Рабочие диапазоны концентраций (% масс.) для определяемых в алюминии и алюминиевых сплавах элементов

Элемент	Аналитическая линия	ГСО (мин/макс)
Бериллий	Be 234,8610	$9,40 \cdot 10^{-5}/0,00531$
Кальций	Ca 422,6728	0,00026/0,0151
Кадмий	Cd 214,439	0,00019/0,0094
Кобальт	Co 345,3511	0,000519/0,0263
Хром	Cr 287,798	0,000157/0,35
Медь	Cu 224,7002	0,0009/0,3
Медь	Cu 282,437	0,04/4,91
Железо	Fe 248,3271	0,0185/1,76
Галлий	Ga 417,2043	0,00128/0,0474
Литий	Li 670,776	$9,00 \cdot 10^{-5}/0,0103$
Магний	Mg 277,6690	0,00089/1,75
Марганец	Mn 294,9205	0,00113/0,0491
Натрий	Na 588,9950	0,00025/0,006
Никель	Ni 230,2983	0,0008/0,77
Свинец	Pb 220,3534	0,001/0,18
Кремний	Si 390,5523	0,05/12,59
Олово	Sn 317,5035	0,00022/0,0494
Стронций	Sr 407,7714	$9,10 \cdot 10^{-5}/0,0876$
Титан	Ti 316,8541	0,00043/0,39
Ванадий	V 318,3983	0,0006/0,0414
Цинк	Zn 481,053	0,00203/0,95
Цирконий	Zr 318,286	0,00167/0,11

личество образцов сравнения было недостаточным для построения градуировочных графиков, поэтому исследования по этим элементам планируются на сле-

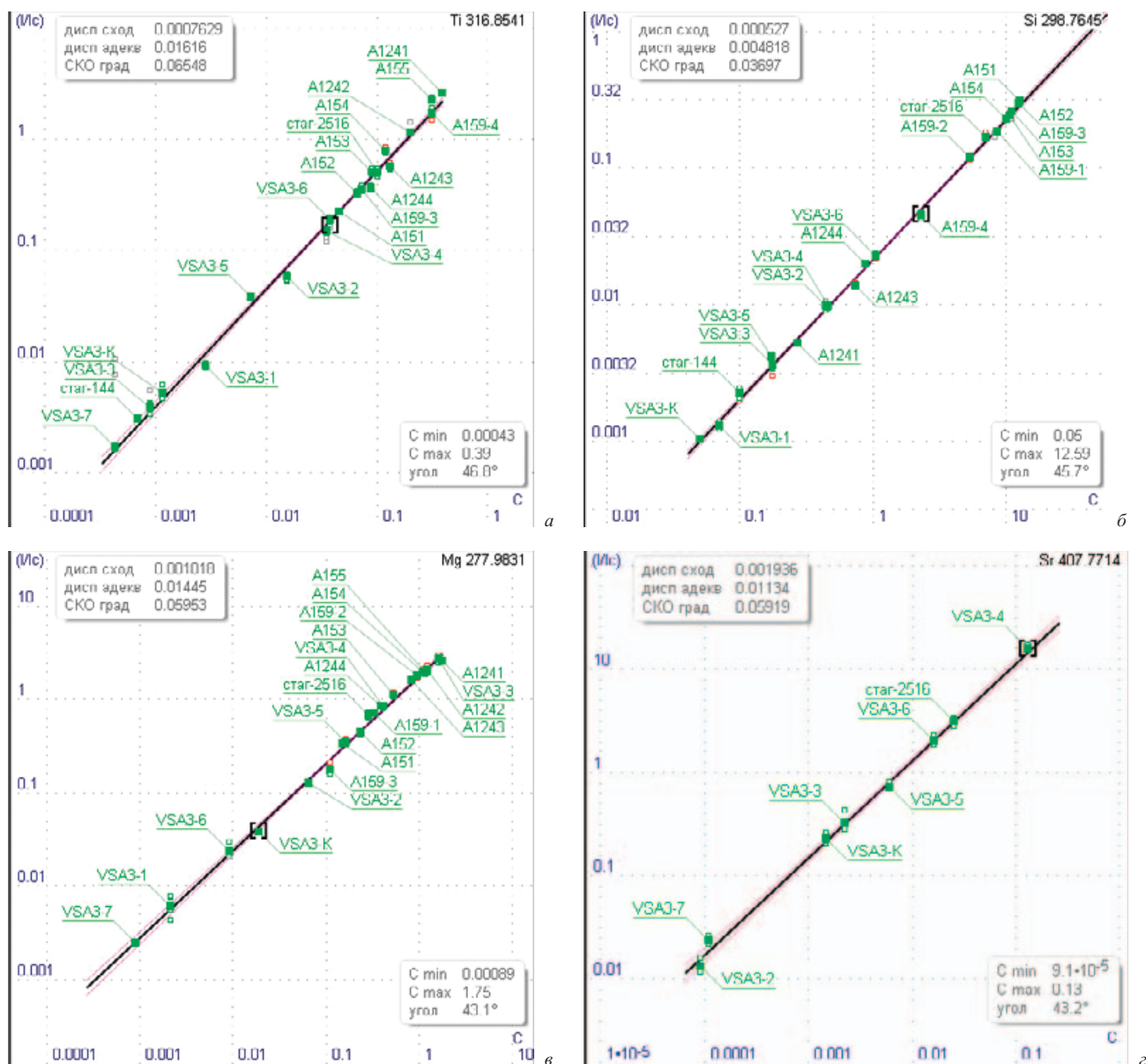


Рис. 7. Градуировочные графики для аналитических линий титана (а), кремния (б), магния (в), стронция (г) в первичном алюминии и алюминиевых сплавах

дующем этапе работ. Стабильность градуировок проверялась путем регистрации спектров образцов сравнения в разное время. Как видно из табл. 4 и 5, для определяемых элементов наблюдается хорошее соответствие результатов требованиям нормативной документации [9].

*Анализ безоловянных бронз.* Задача определения марки медных сплавов, как и алюминиевых, актуальна при контроле материалов, используемых при изготовлении разнообразных деталей в машиностроении [2]. Выбор условий возбуждения и регистрации спектров для определения состава безоловянных бронз проводился с применением трех комплектов образцов сравнения: 721 – 725 (БрК\*), 1261 – 1264 (БрАЖ\*) и 181 – 186 (БрБ\*).

При выборе режима обжаривания учитывалось, что высокая теплопроводность сплавов на медной основе требует «энергичного режима» для разогрева пятна обжаривания, но превышение мощности приведет к существенному переносу материала пробы на противоэлектрод и его засорению.

Выбранный режим работы генератора предусматривал «щадящее» обжаривание в течение 30 с при токе 100 А частотой 50 Гц. Увеличенное время обжаривания позволило снивелировать различия в примесном составе трех комплектов образцов сравнения и получить хорошие градуировочные зависимости для всех определяемых элементов. Регистрация спектров длилась 10 с. На рис. 8 показан обзорный спектр образца сравнения 182 (бериллиевая бронза). Видно, что аналитические линии определяемых элементов



Таблица 4. Результаты определения концентраций элементов в ГСО VSA3 – 5

Даты измерений и результаты усреднений	Mn	Mg	Be	V	Zr	Cu
<b>Аттестованное значение, % масс.</b>						
	0,049	0,16	0,00018	0,0078	0,032	0,33
<b>Найдено, % масс.</b>						
15.08	0,052	0,18	0,00022	0,0095	0,031	0,30
	0,046	0,17	0,00018	0,0072	0,030	0,31
	0,045	0,17	0,00017	0,0075	0,036	0,30
02.09	0,048	0,17	0,00022	0,0088	0,039	0,32
	0,048	0,16	0,00018	0,0083	0,035	0,30
	0,054	0,18	0,00025	0,0093	0,033	0,31
23.09	0,051	0,16	0,00021	0,0077	0,029	0,31
	0,050	0,16	0,00018	0,0078	0,028	0,32
	0,051	0,16	0,00018	0,0079	0,029	0,32
Среднее, % масс.	0,049	0,170	0,00019	0,008	0,032	0,31
Относительное СКО, %	6,1	5,5	14	9,9	11,6	3,1
Допуск по ГОСТ 7727–81 [9], %	15	8	н/д (15)	15	15	8

Таблица 5. Результаты исследования стабильности в тестовых пробах\*

Даты измерений и результаты усреднений	Cd	Ti	Sn	Mn	V	Mg	Ga	Be
<b>Аттестованное значение, % масс.</b>								
	0,0013	0,1	0,0026	0,0047	0,0027	0,28	0,0085	0,0003
<b>Найдено, % масс.</b>								
22.08	0,0015	0,085	0,0029	0,0049	0,0027	0,31	0,011	0,00031
	0,0014	0,089	0,0028	0,0055	0,0027	0,32	0,011	0,00030
	0,0015	0,089	0,0029	0,0050	0,0028	0,32	0,012	0,00027
02.09	0,0014	0,089	0,0033	0,0053	0,0029	0,32	0,012	0,00032
	0,0015	0,090	0,0034	0,0052	0,0027	0,32	0,011	0,00030
	0,0013	0,093	0,0029	0,0050	0,0021	0,32	0,012	0,00032
06.09	0,0013	0,094	0,0029	0,0054	0,0022	0,31	0,012	0,00032
	0,0014	0,094	0,0028	0,0047	0,0023	0,31	0,012	0,00032
07.09	0,0014	0,090	0,0026	0,0046	0,0024	0,29	0,010	0,00031
	0,0014	0,093	0,0029	0,0050	0,0023	0,30	0,011	0,00033
	0,0014	0,088	0,0026	0,0044	0,0021	0,29	0,011	0,00032
	0,0014	0,089	0,0024	0,0047	0,0025	0,30	0,011	0,00031
16.09	0,0013	0,091	0,0030	0,0047	0,0022	0,30	0,011	0,00030
	0,0013	0,093	0,0033	0,0049	0,0025	0,30	0,011	0,00030
	0,0013	0,095	0,0036	0,0048	0,0023	0,30	0,012	0,00031
23.09	0,0012	0,098	0,0027	0,0048	0,0024	0,30	0,012	0,00030
	0,0013	0,098	0,0025	0,0049	0,0022	0,29	0,012	0,00031
	0,0012	0,101	0,0026	0,0050	0,0022	0,30	0,012	0,00032
	0,0012	0,101	0,0027	0,0050	0,0025	0,30	0,013	0,00032
Среднее, % масс.	0,0014	0,093	0,0029	0,0049	0,0025	0,30	0,011	0,00030
Относительное СКО, %	8	4,7	10	4,7	9,9	3,3	4,2	5,5
Допуск** по ГОСТ 7727–81 [9], %	н/д (15)	15	н/д (15)	н/д (15)	н/д (15)	8	н/д	н/д (15)

\* В качестве тестовых использовались образцы с хорошей однородностью из комплекта отраслевых стандартных образцов состава алюминия первичного технической чистоты (ОСО 1–2009) и отраслевых стандартных образцов состава литейных алюминиевых сплавов (ОСО 2–2010) производства компании «СТАГНУМ» (г. Красноярск).

\*\* В случае концентраций ниже, чем нормируется в стандарте, показано ближайшее значение норматива.

используются практически по всему рабочему диапазону спектрометра. В качестве линий сравнения использовались линии меди с совпадающей степенью ионизации, расположенные на расстоянии до 50 нм.

Диапазоны концентраций элементов в комплектах ГСО приведены в табл. 6. В качестве примера на рис. 9 представлены градуировочные графики для алюминия, цинка, кремния и олова на весь рабочий

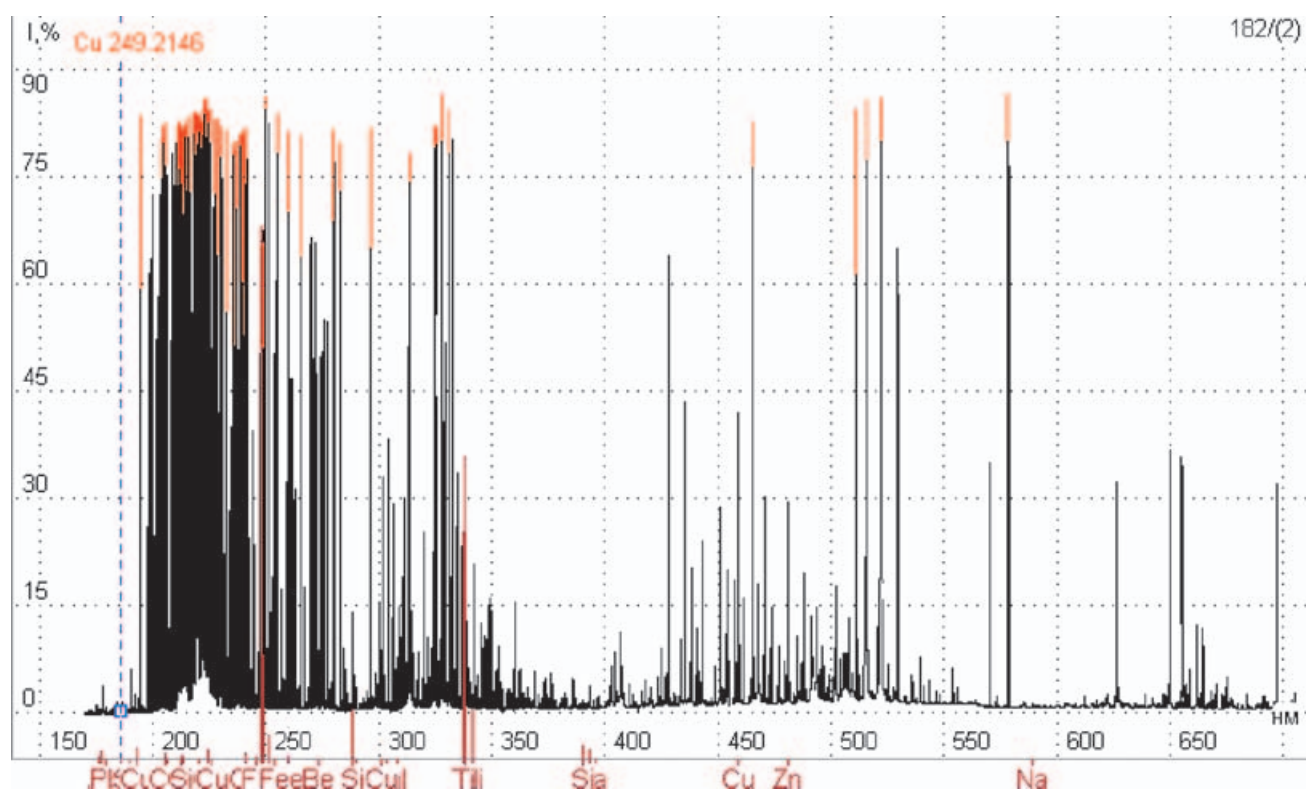


Рис. 8. Обзорный спектр образца сравнения 182 (бериллиевая бронза)

диапазон. Большая разница в концентрациях легирующих элементов потребовала тщательного выбора линий сравнения и аналитических линий. В итоге получились градуировочные графики, которые охватывают определение состава широкого ассортимента безоловянных бронз.

Таким образом, для спектрометра «Гранд-Эксперт» найдены устойчивые градуировочные зависимости для всех определяемых элементов в сплавах на основе железа, алюминия и меди. Подтверждены правильность определяемых концентраций и долговременная стабильность результатов. Редкое проведение переградуировки по контрольным образцам позволило сократить время выполнения анализов и расход образцов сравнения.

Для определения состава высоколегированных сталей проведено расширение до 25 % масс. рабочих диапазонов концентраций никеля и хрома (основных легирующих элементов). Показано, что при условии однородности состава рабочих проб спектрометр

«Гранд-Эксперт» может одновременно определять примесные и легирующие элементы за несколько минут, из которых основное время уходит на подготовку исследуемых образцов к анализу.

При выбранных условиях анализа на получение одного спектра средний расход аргона составил от 1 до 2 л, в зависимости от материала основы. С учетом увеличенного периода контроля градуировки и съемки двух параллельных измерений на пробу стандартный 40-литровый баллон аргона может обеспечить проведение до 2000 определений состава рабочих проб с производительностью до 20 – 30 проб в час.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Буравлев Ю. М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. — Донецк: ДонГУ, 2000. — 437 с.
2. Мосичев В. И., Николаев Г. И., Калинин Б. Д. и др. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ. Т. 2. — СПб.: НПО «Профессионал», 2006. — 716 с.
3. Самопляс В. Н., Гаврилюков Н. Н. Опыт эксплуатации модернизированного спектрометра ДФС-51 с МАЭС и генератором «Шаровая молния-250» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 124 – 127.
4. Сарычева Н. А., Кондрашева М. Е. Модернизация вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 (Hilger Analytical) с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС. Спектральный анализ чугуна / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 128 – 134.

Таблица 6. Рабочие диапазоны концентраций определяемых в бронзах элементов, % масс.

Элемент	ГСО (мин/макс)	Элемент	ГСО (мин/макс)
Алюминий	0,037/11,4	Кремний	0,038/3,63
Бериллий	0,95/2,77	Олово	0,026/0,4
Железо	0,23/4,02	Титан	0,035/0,33
Никель	0,07/1,17	Цинк	0,037/1,68
Свинец	0,0054/0,045		

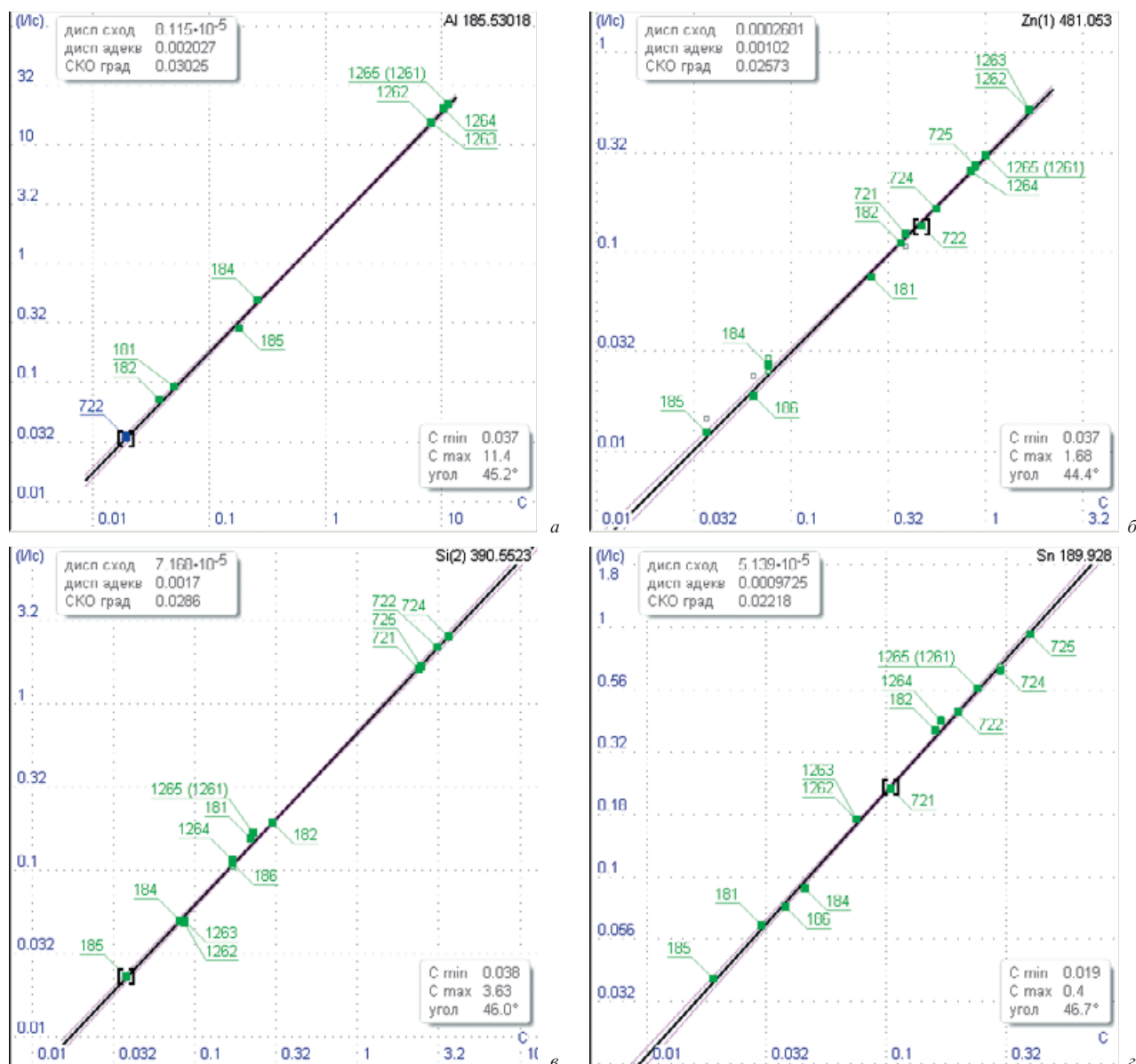


Рис. 9. Градуировочные графики для аналитических линий алюминия (а), цинка (б), кремния (в) и олова (г) в бронзе

5. Сайт ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [Электронный ресурс]. — URL: <http://vmk.ru/prod-expert.htm> (дата обращения: 21.10.2011).
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(2). С. 7 – 13.
7. ГОСТ 18895–97. Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. — Минск: ИПК Издательство стандартов, 1998.
8. ГОСТ 3221–85. Алюминий первичный. Методы спектрального анализа. Переиздание с Изменениями. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.
9. ГОСТ 7727–81. Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. Переиздание с Изменениями. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1997.
10. ГОСТ 20068.2–79. Бронзы безоловянные. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектров. Переиздание с Изменениями. — М.: Издательство стандартов, 1985.
11. Гаранин В. Г., Неклюдов И. А. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 69 – 73.
12. Гаранин В. Г., Ращенко В. В. Программируемые генераторы для возбуждения атомных спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1(2). С. 54 – 58.

УДК 543.422.8

## ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ МОДЕРНИЗИРОВАННОГО СПЕКТРОМЕТРА ДФС-51 С МАЭС И ГЕНЕРАТОРОМ «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ-250» ПРОИЗВОДСТВА ООО «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

© В. Н. Самопляс, Н. Н. Гаврилюков<sup>1</sup>*Статья поступила 19 октября 2011 г.*

Описан опыт использования спектрометра ДФС-51 с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250. На спектрометре проведены анализы углеродистой стали, чугуна литейного и переплавленного, высоколегированных сталей, меди, алюминиевых сплавов. Представлены режимы анализов и параметры градуировочных графиков.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; сталь; чугун; медь; алюминиевые сплавы; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; МАЭС.

В 2004 г. в лаборатории ОАО «ЗСМК» была проведена модернизация вакуумного спектрометра ДФС-51 путем замены системы регистрации спектра на анализатор МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника» с программным обеспечением «Атом 2.10». В конце 2005 г. штатный генератор ИВС-6 заменен на генератор «Шаровая молния-250» (ШМ-250) — программно управляемый, обеспечивающий дуговой разряд с током до 40 А и искровой с током до 250 А. В результате получен спектрометр, регистрирующий спектры в диапазоне 172,89 – 329,25 нм с генератором, имеющим широкий выбор режимов возбуждения спектра. Это позволило анализировать сплавы на основе железа, меди, алюминия и т.д. Отдельные результаты, полученные при исследовании возможности применения МАЭС и генератора ШМ-250, опубликованы в работах [1, 2].

В настоящее время на спектрометре выполняется анализ стали углеродистой, чугуна литейного, высоколегированных сталей, меди марки М1 и сплавов на медной основе, алюминия марок АВ97 и АВ87.

<sup>1</sup> ОАО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», г. Новокузнецк, Россия;  
e-mail: rslczl@zsmk.ru

Для анализа сплавов на основе железа, меди и алюминия градуировочные графики строятся в относительных интенсивностях с использованием элемента основы в качестве внутреннего стандарта. Используется линейная система координат (программа «АТОМ» позволяет строить градуировочные графики в линейной, логарифмической и смешанной системах координат).

В качестве реперных линий, обеспечивающих коррекцию смещения спектра относительно фотодиодов МАЭС, применяются спектральные линии элемента основы. Поскольку режим работы генератора выбирается в зависимости от диапазона определяемых концентраций, реперные линии могут отличаться даже при анализе сплавов с одинаковой основой. Это связано с тем, что, с одной стороны, реперные линии должны иметь достаточную интенсивность для уверенной регистрации, с другой — необходимо исключить насыщение фотодиодов МАЭС.

В данной работе приведены режимы работы генератора, выбранные для анализа различных сплавов (табл. 1). Названия параметров взяты из программы Spark, управляющей работой генератора. Первая ступень (пауза) соответствует времени продувки перед началом обыскривания образца; вторая ступень —

**Таблица 1.** Режим работы генератора при анализе сплавов с различной основой

Анализируемый материал	Генерация тока	Длительность, мкс	Частота, Гц	Ток 1, А	Ток 2, А	Время, с
	Ступень 2/3	Ступень 2/3	Ступень 2/3	Ступень 2/3	Ступень 2/3	Ступень 1/2/3
Сталь 35В9Х3СФ	Искра	40/40	250/250	60/60	60/60	5,0/6,0/6,0
Сталь 40Х28Н48В5Л	однополярная		301/301	50/50		5,0/7,0/6,0
Чугун					50/50	5,0/7,0/6,0
Сталь Х60ВЮ		70/70		100/100		5,0/7,0/5,0
Меди марки М1		200/200				5,0/5,0/10,0
Алюминий марок АВ87, АВ97		50/50				5,0/7,0/5,0
Сталь углеродистая				150/100	100/50	5,0/7,0/5,0

предварительному обжигу; третья — экспозиции; ток 1 и ток 2 — начальный ток разряда и его величина в течение разряда.

В табл. 2 представлены спектральные линии определяемых элементов, линии внутреннего стандарта, диапазоны определения концентраций, порядок и СКО градуировочных графиков.

*Сталь углеродистая.* Выбраны следующие реперные линии железа: Fe 176,066; Fe 205,733; Fe 282,327; Fe 326,561.

Для построения градуировочных графиков использованы стандартные образцы импортного и отечественного производства: комплект ST01d – ST10d (фирма Shimadzu); УГ0е – УГ9е, УГ63, УГ81 – 86, СОП 003 – 005 (ЗАО ИСО). Кроме них, применялись рабочие пробы и стандартные образцы предприятия (СОП).

*Чугун литейный.* Реперные линии: Fe 178,466; Fe 217,808; Fe 273,547; Fe 280,452; Fe 288,374; Fe 309,157.

Для построения градуировочных графиков использовали стандартные образцы импортного и отечественного производства (комплекты 241В – 249В, ЧЛ1 – ЧЛ4, ЧГ1д – ЧГ5д) с применением рабочих проб и СОП.

*Сталь высоколегированная.* Ввиду отсутствия у нас стандартных образцов высоколегированных сталей для построения градуировочных графиков использовали стандартные образцы предприятия (СОП)

и рабочие пробы, многократно проанализированные химическими стандартизованными методиками.

Анализатор МАЭС не позволяет выбрать условия регистрации для каждой спектральной линии, исключаяющие насыщение измерительных ячеек, как это делается, например, изменением напряжения питания ФЭУ. При анализе высоколегированных сталей это приводит к необходимости выбора оптимального режима возбуждения спектра для одновременного определения элементов, содержание которых отличается на 2 – 3 порядка. Изменение режима работы генератора, в свою очередь, может потребовать выбора других реперных линий, линий внутреннего стандарта и спектральных линий определяемых элементов.

*Сталь марки 35В9ХЗСФ.* Применяется для восстановления геометрических размеров и повышения износостойкости валков проволочного стана.

Химический состав (ГОСТ 578–82), %: 0,23 – 0,40 С; 0,4 – 1,0 % Si; 0,5 – 1,1 Mn; ≤0,040 S; ≤0,040 P; 2,2 – 3,6 Cr; ≤1,1 Mo; 7,0 – 11,0 W; 0,2 – 0,5 V.

Реперные линии: Fe 178,466; Fe 217,808; Fe 273,547; Fe 280,452; Fe 288,374; Fe 309,157.

*Сталь марки 40Х28Н48В5Л.* Химический состав стали (ТИ 107-МГЛ-95-07), %: 0,46 – 0,60 С; 0,8 – 1,5 Si; 0,8 – 1,5 Mn; ≤0,030 S; ≤0,030 P; 26,0 – 30,0 Cr; 46,0 – 52,0 Ni; ≤0,30 Cu; 4,5 – 5,0 W.

Реперные линии: Fe 178,466; Fe 217,808; Fe 273,547; Fe 280,452; Fe 288,374; Fe 309,157.

**Таблица 2.** Параметры градуировочных графиков

Аналитическая линия, нм	Линия внутреннего стандарта, нм	Диапазон градуировочного графика, %	Порядок уравнения градуировочного графика	СКО градуировочного графика*	Чувствительность градуировочного графика*
<b>При анализе стали углеродистой</b>					
C I 193,027	Fe I 309,157	0,02 – 0,907	1	0,03	0,5
Si I 212,412	Fe I 280,579	0,019 – 1,69	2	0,1	
Mn I 279,481	Fe I 309,157	0,036 – 0,78	2	0,01	
S I 180,670	Fe I 309,157	0,003 – 0,138	2	0,003	
P I 177,434	Fe I 177,192	0,0047 – 0,03	1	0,0009	0,9
Cr II 298,919	Fe I 187,682	0,02 – 2,05	2	0,006	
Ni II 227,877	Fe I 245,347	0,015 – 2,06	2	0,03	
Cu II 211,210	Fe I 187,682	0,043 – 0,621	2	0,02	
V II 313,026	Fe I 309,157	0,046 – 1,72	2	0,005	
Ti II 307,523	Fe I 187,682	0,0055 – 0,32	1	0,008	0,9
Mo II 281,615	Fe I 187,682	0,030 – 0,519	2	0,006	
Al I 176,713	Fe I 177,192	0,0037 – 0,63	1	0,001	0,7
As I 197,198	Fe I 177,192	0,0053 – 0,123	1	0,0002	0,8
Nb I 313,079	Fe I 309,157	0,065 – 0,206	1	0,03	0,9
<b>При анализе чугуна литейного</b>					
C I 193,027	Fe I 227,992	1,84 – 4,06	2	0,01	
Si I 212,412	Fe II 205,733	0,207 – 3,6	2	0,1	
Mn II 293,305	Fe I 227,992	0,06 – 1,82	2	0,03	
S I 180,670	Fe I 305,908	0,003 – 0,123	2	0,005	
P I 178,222	Fe I 187,682	0,007 – 0,67	2	0,007	
Cr II 267,717	Fe I 227,992	0,029 – 1,16	2	0,01	
Ni II 227,877	Fe I 227,992	0,021 – 1,88	1	0,004	1,0
Cu II 223,014	Fe I 227,992	0,011 – 1,39	2	0,005	

Таблица 2 (окончание)

Аналитическая линия, нм	Линия внутреннего стандарта, нм	Диапазон градуировочного графика, %	Порядок уравнения градуировочного графика	СКО градуировочного графика*	Чувствительность градуировочного графика*
V II 313,026	Fe I 227,992	0,002 – 0,46	1	0,002	1,1
Ti II 307,523	Fe I 227,992	0,001 – 0,2	2	0,003	
Mo II 202,030	Fe I 227,992	0,001 – 1,21	2	0,003	
Al I 175,950	Fe I 187,192	0,003 – 0,105	1	0,001	0,9
As I 197,198	Fe I 227,992	0,002 – 0,079	2	0,0009	
Co II 228,615	Fe I 227,992	0,004 – 0,408	1	0,002	0,9
Zn II 202,548	Fe I 227,992	0,0005 – 0,027	2	0,01	
<b>При анализе стали марки 35В9Х3СФ</b>					
C I 193,027	Fe I 288,780	0,17 – 1,56	2	0,7	
Si I 212,412	Fe I 303,738	0,37 – 1,07	2	0,01	
Mn II 293,305	Fe II 211,699	0,33 – 1,39	2	0,08	
S I 180,670	Fe I 300,873	0,014 – 0,048	1	0,003	0,9
P I 178,222	Fe I 176,076	0,0137 – 0,043	1	0,005	1,0
Cr II 298,919	Fe I 295,999	1,77 – 4,93	2	0,04	
V II 310,229	Fe I 281,328	0,022 – 1,33	2	0,01	
Mo II 281,615	Fe II 239,147	4,65 – 10,4	2	0,07	
W II 207,911	Fe I 328,026	0,065 – 0,543	2	0,02	
<b>При анализе стали марки 40Х28Н48В5Л</b>					
C I 193,027	Fe II 178,614	0,28 – 0,762	1	0,05	0,7
Si I 212,412	Fe II 221,365	0,56 – 1,44	1	0,06	1,0
Mn II 293,305	Fe II 211,699	0,08 – 1,38	2	0,6	
S I 180,670	Fe I 300,813	0,003 – 0,113	1	0,03	0,8
P I 178,222	Fe I 228,780	0,024 – 0,048	1	0,001	1,0
Cr II 298,919	Fe I 295,999	20,18 – 30,25	2	0,05	
Ni II 218,550	Fe I 295,999	33,85 – 52,7	2	0,1	
Cu I 327,395	Fe II 318,674	0,036 – 0,282	2	0,06	
W II 207,911	Fe II 221,365	2,88 – 5,56	1	0,1	1,0
<b>При анализе стали марки Х60ВЮ</b>					
C I 193,027	Fe II 221,365	0,143 – 0,91	2	0,007	
Si I 180,740	Fe II 178,466	0,169 – 2,01	2	0,0009	
Cr II 214,050	Fe I 201,069	31,3 – 63,8	2	0,03	
W II 209,858	Fe I 221,365	0,0054 – 5,11	2	0,002	
Al II 176,713	Fe II 221,365	0,098 – 1,8	2	0,03	
Ti II 308,942	Fe I 245,759	0,126 – 1,13	2	0,009	
<b>При анализе меди марки М1</b>					
Bi II 190,178	Cu II 234,873	0,00023 – 0,00317	1	0,0005	0,9
Fe I 238,203	Cu II 234,873	0,00033 – 0,0205	2	0,01	
Ni II 241,613	Her	0,00058 – 0,0402	2	0,4	
Zn II 206,200	Cu II 208,292	0,00055 – 0,0074	2	0,06	
Sn II 189,930	Cu I 307,379	0,00052 – 0,051	2	0,01	
Pb I 283,305	Cu II 234,873	0,00066 – 0,0513	1	0,0003	1,2
Sb I 206,833	Cu II 184,031	0,00058 – 0,0099	2	0,01	
As I 197,198	Cu II 208,292	0,00046 – 0,0494	2	0,002	
S I 180,670	Cu II 242,443	0,00077 – 0,0098	1	0,0007	1,0
P I 178,222	Cu II 307,379	0,00021 – 0,089	2	0,002	
<b>При анализе алюминия АВ87, АВ97</b>					
Si I 251,431	Al I 256,798	0,07 – 10,7	2	0,02	
Cu II 197,931	Al II 176,137	0,012 – 6,76	2	0,04	
Fe II 239,924	Al II 176,137	0,081 – 2,99	2	0,04	
Mg II 292,863	Al I 256,798	0,016 – 6,18	2	0,05	
Mn II 293,305	Al I 256,798	0,007 – 0,79	2	0,008	
Pb I 283,305	Al I 232,156	0,0011 – 0,46	2	0,05	
Sn I 317,503	Al I 232,156	0,006 – 0,27	2	0,0006	
Zn II 209,993	Al I 256,798	0,007 – 8,87	2	0,05	
Ni I 180,670	Al I 256,798	0,0018 – 0,81	2	0,06	

\* Параметры, рассчитываемые программой «АТОМ», поставляемой с МАЭС.

*Сталь марки X60BЮ.* Химический состав стали (ТИ 27-Л-040-2005), %: 0,2 – 0,4 С; 0,8 – 1,6 Si; 60,0 – 65,0 Cr; 0,3 – 0,8 Ti; 3,0 – 5,0 W; 0,8 – 1,2 Al.

Реперные линии: Fe 176,076; Fe 201,877; Fe 208,754; Fe 225,312; Fe 280,452; Fe 295,99; Fe 309,157; Fe 318,674; Fe 328,675.

*Медь марки М1.* На модернизированном спектрометре ДФС-51 выполняется входной контроль листа из меди марки М1. Был проведен эксперимент по оценке внутрилабораторной прецизионности метода на соответствие требованиям ГОСТ 9717.1–82 [3]. Результаты, полученные на спектрометре ДФС с МАЭС, соответствуют требованиям этого стандарта. Поскольку он не нормирует показатели точности для определения содержания серы, с использованием МАЭС была аттестована методика определения содержания серы в меди марки М1 [4].

Химический состав меди марки М1 (ГОСТ 859–2001 [5]), %:  $\leq 0,001$  Bi;  $\leq 0,005$  Fe;  $\leq 0,002$  Ni;  $\leq 0,004$  Zn;  $\leq 0,002$  Sn;  $\leq 0,002$  Sb;  $\leq 0,002$  As;  $\leq 0,005$  Pb;  $\leq 0,004$  S.

Для построения градуировочных графиков использовали государственные стандартные образцы (комплекты СОМ1 – СОМ9; МЧ1 – МЧ10).

Реперные линии: Cu 184,031; Cu 186,713; Cu 242,443; Cu 307,379.

*Алюминий АВ87 и АВ97.* Согласно ГОСТ 295–98, химический состав алюминия марки АВ97 следующий, %:  $\leq 0,1$  Cu;  $\leq 0,1$  Zn;  $\leq 1,0$  Si;  $\leq 0,1$  Pb;  $\leq 0,1$  Sn.

Химический состав алюминия марки АВ87, %:  $\leq 3,8$  Cu;  $\leq 3,3$  Zn;  $\leq 5,0$  Si;  $\leq 0,3$  Pb;  $\leq 0,2$  Sn.

Для построения градуировочных графиков использовали государственные стандартные образцы (комплекты 22, 25, 36).

Реперные линии: Al 175,950; Al 176,229; Al 232,156; Al 256,798; Al 305,007; Al 305,714.

Таким образом, опыт эксплуатации спектрометра ДФС-51 с использованием МАЭС и генератора ШМ-250 показал, что он удовлетворяет требованиям нормативной документации на спектральные методы анализа сплавов на различной основе.

Созданы аналитические программы для анализа углеродистой стали, чугуна литейного и передель-

ного, высоколегированных сталей, меди марки М1, алюминиевых сплавов.

При последовательном анализе проб материалов с разной основой проявляется эффект памяти. При переходе от одних анализируемых материалов (с одной основой) к другим (с другой основой) в первых 10 – 15 измерениях наблюдается завышение содержания элемента предыдущей основы. Эта проблема решается заменой электрода.

При использовании спектрометра для выполнения экспрессных анализов возникают определенные трудности. Одним из путей решения проблемы может быть применение очищающего разряда [2]. Для этого необходимо внести изменения в работу генератора ШМ-250 и программное обеспечение.

Требуется доработка программного обеспечения «Атом». Программа по своей структуре существенно отличается от принятой производителями атомно-эмиссионных спектрометров с фотоэлектрической регистрацией спектра. Необходимо доработать такие аналитические возможности программы, как стандартизация графиков по интенсивностям стандартных образцов аналитического сигнала (СОП АС), учет межэлементных влияний.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Самопляс В. Н., Гаврилюков Н. Н., Мандрыгин В. В. Применение многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) на вакуумном квантометре ДФС-51 для анализа стали, чугуна и меди / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 157 – 165.
2. Гаврилюков Н. Н., Самопляс В. Н., Мандрыгин В. В. Особенности применения генератора «Шаровая молния-250» и МАЭС на квантометре ДФС-51 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 69 – 72.
3. ГОСТ 9717.1–82. Медь. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра. С изменениями. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. — 8 с.
4. НДП 02.07.63–2005. Методика КХА. Определение массовой доли серы в меди по металлическим образцам спектральным фотоэлектрическим методом. — Новокузнецк, 2005.
5. ГОСТ 859–2001. Медь. Марки. С изменениями. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. — 7 с.

УДК 543.423

## МОДЕРНИЗАЦИЯ ВАКУУМНОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА POLYVAC E983 (HILGER ANALYTICAL) С ПОМОЩЬЮ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС

© Н. А. Сарычева, М. Е. Кондрашева<sup>1</sup>

*Статья поступила 19 октября 2011 г.*

Приведены результаты модернизации вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 фирмы Hilger Analytical с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника». Она позволила восстановить работоспособность прибора и расширить его возможности. Проведено сравнение метрологических характеристик четырех аналитических пар линий для анализа кремния в чугунах. Выбрана аналитическая пара (Si 390,56 нм – Fe 371,644 нм), которая проявила наилучшую долговременную повторяемость результатов анализа. Исследована повторяемость результатов спектрального анализа кремния, марганца, хрома, никеля, серы, фосфора в чугунах на модернизированном спектрометре Polyvac E983-МАЭС и проведено сравнение с данными, полученными ранее на спектрометре Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; чугун; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; МАЭС.

На Горьковском автомобильном заводе выпускается большая номенклатура деталей из различных сплавов на основе железа, меди, алюминия. С 1986 г. спектральный анализ этих сплавов выполняется на спектрометрах типа Polyvac E980 фирмы Hilger Analytical в соответствии со стандартами [1, 2].

Химическая лаборатория, в которой установлен спектрометр Polyvac E983, работает в трехсменном режиме и обеспечивает контроль непрерывного технологического процесса и готовой продукции пяти литейных цехов по производству до 15 типов сплавов: серого и высокопрочного чугуна, углеродистой и легированной стали, бронзы и пр. Загрузка лаборатории — анализ 150 образцов за сутки. В этих условиях к аналитическому оборудованию предъявляются жесткие требования: быстрый переход с одной аналитической программы на другую, обеспечение долговременной повторяемости результатов спектрального анализа без дополнительной коррекции градуировочных характеристик.

Основная задача, поставленная перед лабораторией, — экспресс-анализ химического состава серого и высокопрочного чугунов марок СЧ18, СЧ24, ВЧ50, выплавляемых в литейных цехах в соответствии с технологическими инструкциями.

Polyvac E983 — вакуумный эмиссионный спектрометр с диаметром круга Роуанда 750 мм, голографической дифракционной решеткой и 20 каналами, предназначенный для анализа сплавов на основе железа. Источник возбуждения конденсированной

дуги в аргоне SY 169, разработанный для анализа различных сталей и чугунов, имеет стандартные параметры разряда: напряжение 650 В; емкость 20 мкФ; индуктивность 120 мкГн; сопротивление 3 Ом. Кроме того, источник возбуждения спектра располагает набором частот разряда (50, 100, 200 и 400 Гц) и возможностью их выбора для предварительного обжига и экспозиции [3]. Определяемые химические элементы и длины волн спектрометра приведены в табл. 1.

В процессе длительной эксплуатации оптическая часть спектрометра Polyvac E983 утратила свои первоначальные свойства: произошли необратимые изменения в дифракционной решетке, снизилась чувствительность фотоэлектронных умножителей к слабому аналитическому сигналу, произошло помутнение зеркал. Это привело к потере точности результатов спектрального анализа, повторяемости результатов анализа такого важного химического элемента для чугуна, как кремний ( $\lambda = \text{Si } 288,1 \text{ нм}$ ), концентрационной чувствительности спектральных линий химических элементов в коротковолновой области (S 180,7 нм; P 178,3 нм; Sn 190,0 нм). Получение достоверных спектральных анализов требовало теперь дополнительного времени для проведения повторных анализов химическими методами. Такая работа крайне затруднительна в условиях непрерывного производства. Спектрометр Polyvac E983 был выведен из эксплуатации и поставлен на консервацию.

Кроме этого, ограниченные возможности имело программное обеспечение «PC-PLUS» Hilger Analytical, работающее в среде MS-DOS.

<sup>1</sup> ОАО «Горьковский автомобильный завод», г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: sarychevana@gaz.ru



В 2006 г. в результате совместной работы со специалистами фирмы «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск) была проведена модернизация спектрометра Polyvac E983. Основной целью являлось восстановление аналитических возможностей спектрометра, утраченных в процессе длительной эксплуатации.

В ходе модернизации дифракционная решетка была заменена новой, а вместо фотоэлектронных умножителей установлен многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС). Многокристалльная сборка содержит 12 линеек фотодиодов (всего 30960 фотодиодов), расположенных по кругу Роуанда. Рабочий спектральный диапазон — 176–392 нм. Были также установлены ловушка масляных паров от форвакуумного насоса и новый водяной охладитель разрядной камеры. Специалисты «ВМК-Оптоэлектроника» провели юстировку спектрометра Polyvac E983 и осветительной системы, а также выполнили профилирование МАЭС по длинам волн, обеспечивающее высокоточную идентификацию спектральных линий. Для управления этим комплексом был поставлен программный пакет «Атом 3.0», работающий в среде MS Windows XP [4].

Главным преимуществом анализатора МАЭС и программы «Атом 3.0» по сравнению с фотоэлектронными умножителями и английской программой «PC-PLUS» является возможность выбора любых аналитических линий и линий сравнения определяемых химических элементов. В табл. 1 приведены аналити-

ческие линии химических элементов и диапазоны измерения концентраций спектрометров Polyvac E983 и Polyvac E983-МАЭС.

Метод обработки аналитических сигналов, регистрируемых фотоэлектронными умножителями, который применяется в программе «PC-PLUS», принципиально отличается от метода обработки аналитических сигналов, регистрируемых анализатором МАЭС, используемого программой «Атом 3.0». Программа «PC-PLUS» обрабатывает данные абсолютных значений напряжений, накопленных на интеграторах, соответствующих определенным химическим элементам, суммирует их и определяет вклад каждого химического элемента в полученную сумму. Данный способ расчета приемлем для нового прибора, но он не учитывает изменения физических параметров спектрометра, произошедшие за время его длительной эксплуатации. Эти изменения отражаются на точности результатов спектрального анализа и требуют проведения многократных корректировок градуировочных характеристик спектрометра в течение рабочей смены. Кроме этого, для расчета используются только две линии сравнения железа — Fe1 271,4 нм или Fe2 196,0 нм.

Программа «Атом 3.0» рассчитывает логарифм отношения интенсивностей аналитической линии и линии сравнения. Отношение интенсивностей гомологической пары спектральных линий — величина постоянная. Это позволяет учитывать и компенсировать влияние различных факторов.

**Таблица 1.** Используемые аналитические линии и диапазоны измерения концентраций элементов (%) фотоэлектрического вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 фирмы Hilger Analytical и модернизированного спектрометра Polyvac E983-МАЭС

Определяемый элемент	Длина волны, нм		Анализируемые материалы	
	Polyvac E983	Polyvac E983-МАЭС	Сталь	Чугун
C	193,1	193,1	0,003 – 2,0	2,0 – 4,5
Si	288,1	181,7; 212,4; 288,1; 390,55	0,003 – 2,0	0,8 – 3,0
Mn	293,3	192,1; 263,8 293,3	0,01 – 16,00 0,002 – 2,0	0,01 – 5,00 0,3 – 1,2
Cr1	267,7	267,7; 298,9	0,003 – 5,0	0,005 – 5,0
Cr2	211,8	213,45; 339,1	0,02 – 35,0	
Ni1	231,6	227,0; 341,4	0,003 – 5,0	0,1 – 0,5
Ni2	176,4	310,5	0,1 – 35,0	
Mo	202,0	204,6; 281,6	0,002 – 5,0	0,002 – 5,0
W	202,9		0,01 – 3,0	
V	290,8	290,9; 292,5; 310,2; 324,2; 334,9	0,002 – 1,0	0,005 – 1,0
Ti	324,2	336,1; 337,3	0,002 – 1,5	0,005 – 1,5
B	182,5		0,0003 – 0,01	0,001 – 0,005
Cu	211,2	211,2	0,002 – 5,0	0,05 – 0,5
Al	186,3	176,6	0,0005 – 0,5	0,001 – 0,5
Pb	405,7	220,3	0,002 – 0,5	0,01 – 0,1
Sn	190,0	190,0; 317,5	0,003 – 0,2	0,003 – 0,2
S	180,7	180,7	0,002 – 0,5	0,003 – 0,15
P	178,3	177,5; 178,3	0,002 – 0,2	0,003 – 0,2
Mg	279,1	279,55; 280,3; 383,8	0,001 – 0,2	0,001 – 0,2
Nb	Нет	309,4	0,003 – 2,0	
Fe1	271,4		Внутр. стандарт	Внутр. стандарт
Fe2	196,0		Внутр. стандарт	

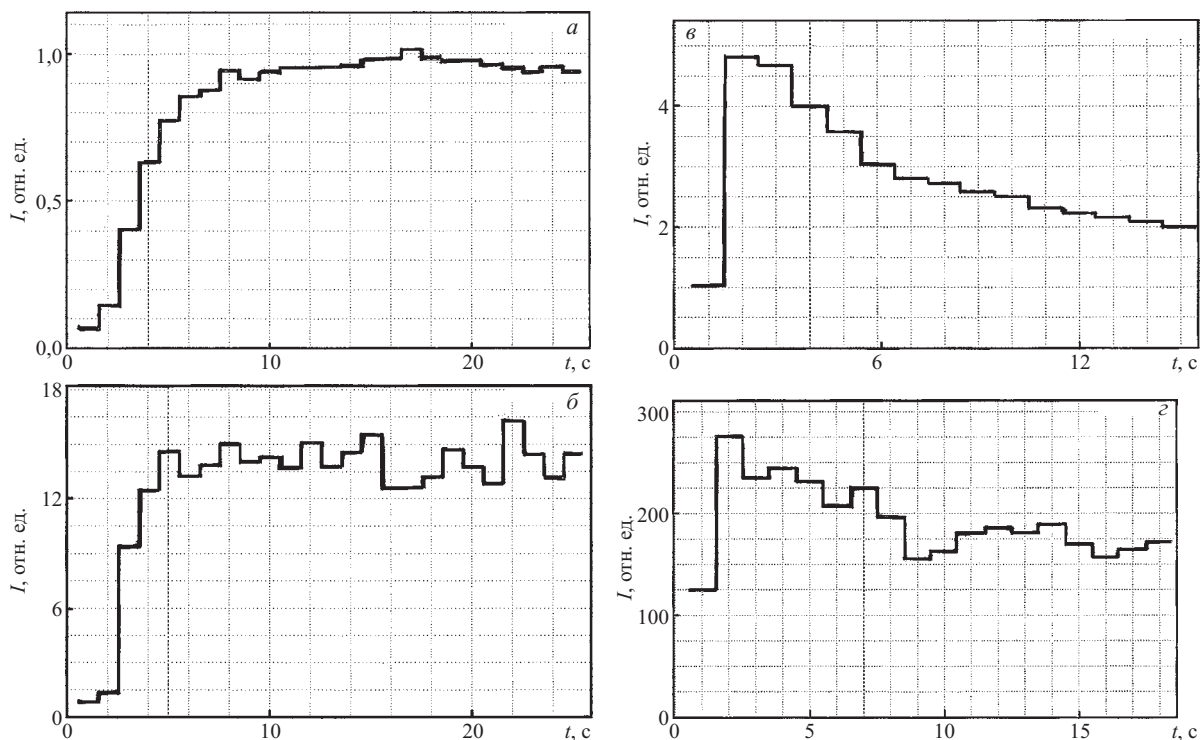


Рис. 1. Зависимости интенсивности спектральных линий от времени с момента включения генератора: а — Si 181,6929 нм; б — Si 390,5522 нм; в — S 180,7311 нм; з — Mg 280,2705 нм

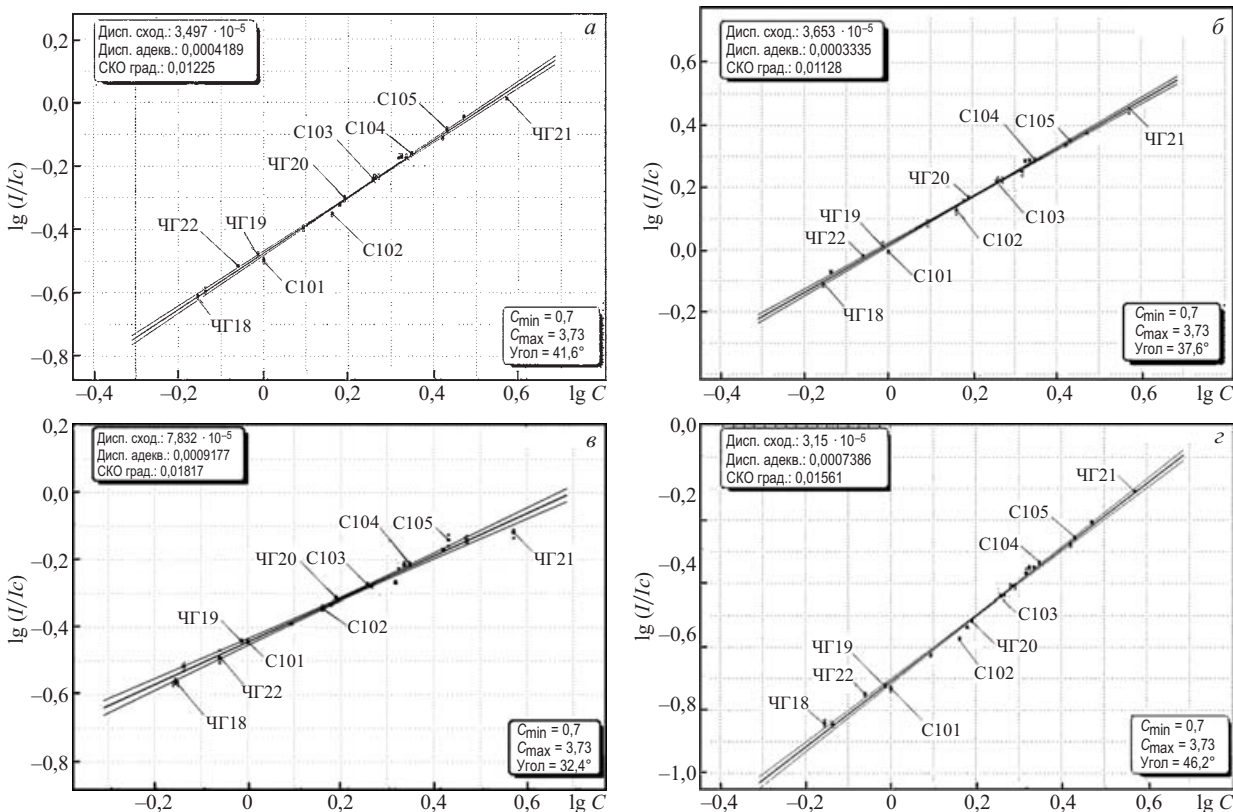


Рис. 2. Градуировочные графики кремния для различных гомологичных пар линий, нм: а — Si 181,69 — Fe 187,50; б — Si 212,41 — Fe 228,409; в — Si 288,16 — Fe 294,434; з — Si 390,56 — Fe 371,644

Для работы на модернизированном спектрометре первыми были созданы программы анализа серого и высокопрочного чугунов. Для градуировки спектро-

метра использовали аттестованные государственные стандартные образцы, стандартные образцы предприятия и однородные рабочие пробы.

**Таблица 2.** Метрологические характеристики градуировочных графиков аналитических пар линий (нм) Si 181,69 – Fe 187,50, Si 212,41 – Fe 215,11, Si 288,16 – Fe 294,440, Si 390,56 – Fe 371,644 для анализа кремния в чугунах

Образец	Опорное значение массовой доли Si, %	Вычисленное значение массовой доли кремния, %				Допускаемое отклонение массовой доли Si от опорного значения ГОСТ 27611–88
		Si 181,69 – Fe 187,50	Si 212,41 – Fe 215,11	Si 288,16 – Fe 294,434	Si 390,56 – Fe 371,644	
ЧГ18	0,70	0,70	0,68	0,65	0,74	0,04
ЧГ19	0,97	0,99	0,98	1,01	0,97	0,04
ЧГ20	1,55	1,57	1,58	1,60	1,53	0,07
ЧГ21	3,73	3,53	3,69	3,23	3,76	0,10
ЧГ22	0,87	0,90	0,89	0,84	0,91	0,04
N31	2,96	3,03	2,92	2,98	3,03	0,10
N32	1,81	1,80	1,81	1,83	1,80	0,07
N33	2,17	2,18	2,24	2,28	2,20	0,10
N34	2,64	2,58	2,60	2,66	2,59	0,10
N35	2,11	2,19	2,23	2,34	2,20	0,10
C101	1,00	0,94	0,93	1,00	0,95	0,04
C102	1,45	1,38	1,38	1,43	1,34	0,07
C103	1,81	1,84	1,82	1,84	1,81	0,07
C104	2,23	2,26	2,26	2,29	2,28	0,10
C105	2,70	2,73	2,71	2,98	2,71	0,10
C109	1,24	1,23	1,23	1,21	1,20	0,07
C110	0,73	0,73	0,76	0,76	0,74	0,04
C111	1,51	1,49	1,52	1,49	1,46	0,07
C112	1,84	1,86	1,84	1,81	1,82	0,07
C114	2,08	2,17	2,02	1,88	2,12	0,10
<b>Статистические характеристики</b>						
Дисперсия сходимости		0,00003497	0,00003653	0,00007832	0,0000315	
Дисперсия адекватности		0,0004189	0,0003335	0,0009177	0,0007386	
СКО градуировки		0,01225	0,01128	0,01817	0,01561	
Угол наклона графика, град		41,6	37,6	32,4	46,2	

На первоначальном этапе для анализа чугуна применяли режимы источника возбуждения спектра SY 169, аналогичные режимам, подобранным ранее для спектрометра Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями. Например, режим для анализа серого чугуна включает в себя: аргоновую продувку (время — 5 с), предварительный обжиг (частота дуги — 200 Гц, время — 18 с), экспозицию (частота дуги — 100 Гц, время — 10 с).

Технологическими инструкциями предприятия регламентировано содержание серы и свинца в высокопрочном чугуне на уровне тысячных долей процента. Даже при увеличении частоты дугового разряда до 400 Гц получить удовлетворительные результаты анализа серы не удалось.

Программа «Атом 3.0» позволяет визуально наблюдать кривые обыскривания различных химических элементов. Были изучены кривые обыскривания кремния, серы, магния (рис. 1). Из их анализа следует, что кремнию требуется определенное время, чтобы интенсивность светового потока аналитической линии стала постоянной. Интенсивность светового потока атомов серы начинает уменьшаться с начала обжига и к тому времени, когда другие химические элементы только выходят на стабильную эмиссию, сера уже практически выгорает. Выгорание наблюдается также

у магния. Нами было предложено дополнить программу «Атом 3.0» введением режима нескольких экспозиций для регистрации спектра легко выгорающих химических элементов. Специалисты «ВМК-Оптоэлектроника» решили эту задачу.

В дальнейшей работе для исследования различных сплавов мы использовали другие режимы возбуждения спектра источника SY 169. Для анализа легко выгорающих химических элементов применяли режим нескольких экспозиций.

Одним из наиболее важных химических элементов, влияющих на структуру чугуна, является кремний. Изменяя содержание кремния, можно получать чугуны, различные по свойствам и структуре от белого до серого с пластинчатым графитом и высокопрочного с шаровидным графитом [5]. Поэтому было необходимо добиться точности результатов анализа кремния в чугунах. В табл. 2 представлены результаты первичной градуировки кремния, выполненной для различных гомологичных пар линий, нм: Si 181,69 – Fe 187,50; Si 212,41 – Fe 228,409; Si 288,16 – Fe 294,434; Si 390,56 – Fe 371,644, а на рис. 2 — соответствующие градуировочные графики. Аналитические линии кремния рекомендованы ГОСТ 27611–88, линии сравнения железа подобраны с использованием возможностей программы «Атом 3.0». Для градуиров-

ки использовались государственные стандартные образцы (ЧГ18-ЧГ22) и стандартные образцы предприятия (С101-С114). Из табл. 2 и рис. 2 видно, что угол наклона графика, наиболее близкий к  $45^\circ$ , имеют аналитические пары линий (нм) Si 181,69 – Fe 187,50 и Si 390,56 – Fe 371,644. Такие статистические характеристики, как дисперсия сходимости, дисперсия адекватности, среднее квадратичное отклонение (СКО) градуировки, приблизительно одинаковы для всех линий.

Для нас было важно выбрать аналитическую пару линий, имеющую наилучшую долговременную повторяемость результатов анализа кремния, необходимую при работе в условиях непрерывного производства. Для решения этой задачи в течение нескольких часов через определенные промежутки времени проводили

измерение массовой доли кремния в стандартном образце С104. В начале эксперимента была выполнена корректировка графиков. Полученные результаты и их метрологическая оценка представлены в табл. 3. Видно, что удовлетворительную кратковременную повторяемость результатов спектрального анализа имеют все представленные аналитические пары линий. Однако наилучшую долговременную повторяемость обеспечивает аналитическая пара Si 390,56 нм – Fe 371,644 нм. Статистические характеристики (СКО, ОСКО, размах результатов) у данной пары лучше других. Например, для пары Si 288,16 нм – Fe 294,434 нм вычисленное среднее значение массовой доли кремния (2,39 %) отклоняется от опорного значения массовой доли (2,23 %) на величину, превышающую по-

**Таблица 3.** Результаты измерения массовой доли кремния (%) в стандартном образце серого чугуна С104 для различных аналитических пар, полученные на спектрометре Polyvac E983-МАЭС

Время измерения	Si 181,69 нм – – Fe 187,50 нм	Si 212,41 нм – – Fe 215,11 нм	Si 288,16 нм – – Fe 294,434 нм	Si 390,56 нм – – Fe 371,644 нм
11.50	2,18	2,21	2,25	2,20
11.51	2,20	2,24	2,29	2,22
11.52	2,20	2,23	2,29	2,23
12.53	2,25	2,24	2,35	2,25
12.54	2,29	2,23	2,22	2,24
12.55	2,24	2,23	2,24	2,23
13.58	2,21	2,26	2,37	2,24
13.59	2,12	2,23	2,37	2,25
14.00	2,14	2,18	2,46	2,25
14.51	2,10	2,21	2,32	2,21
14.52	2,12	2,22	2,31	2,22
14.53	2,22	2,23	2,40	2,23
15.54	2,23	2,20	2,50	2,18
15.55	2,23	2,18	2,56	2,20
15.56	2,15	2,19	2,36	2,16
16.48	2,26	2,22	2,38	2,11
16.49	2,29	2,20	2,44	2,16
16.50	2,31	2,22	2,24	2,14
17.22	2,24	2,24	2,32	2,15
17.23	2,14	2,18	2,35	2,18
17.24	2,17	2,21	2,54	2,23
18.01	2,09	2,20	2,29	2,21
18.02	2,10	2,21	2,41	2,22
18.03	2,08	2,17	2,45	2,19
19.19	2,12	2,16	2,68	2,21
19.20	2,07	2,16	2,54	2,21
19.21	2,21	2,15	2,31	2,19
21.00	2,14	2,17	2,49	2,22
21.01	2,06	2,17	2,38	2,22
21.02	2,08	1,98	2,68	2,21
<b>Статистические характеристики</b>				
Среднее значение	2,17	2,20	2,39	2,21
Опорное значение	2,23	2,23	2,23	2,23
СКО	0,07	0,05	0,12	0,03
ОСКО, %	3,32	2,27	5,07	1,56
Размах, %	0,25	0,28	0,46	0,14
Допускаемое отклонение массовой доли Si от опорного значения (ГОСТ 27611–88)	0,10	0,10	0,10	0,10
Погрешность анализа (ГОСТ 27611–88)	0,13	0,13	0,13	0,13

грешность, регламентированную ГОСТ 27611–88 (0,10 %). Среднее квадратичное отклонение результатов анализа (0,12 %) близко к допускаемой погрешности спектрального анализа (0,13 %), а размах между минимальным и максимальным значениями (0,46) в несколько раз превосходит эту погрешность. Для аналитических пар Si 181,69 нм – Fe 187,50 нм и Si 212,41 нм – Fe 228,409 нм средние значения массовых долей (2,17 и 2,20 %), а также СКО (0,07 и 0,05 % соответственно) имеют удовлетворительные результаты, однако размах результатов анализа (0,25 и 0,28 %) превышает известную погрешность. Только для аналитической пары Si 390,56 нм – Fe 371,644 нм все метрологические характеристики удовлетворяют требованиям ГОСТ 27611–88. Это объясняется удачным выбором линии сравнения железа: изменения световых потоков железа и кремния совпадают. Для других аналитических линий кремния подобрать линии сравнения железа, обеспечивающие долговременную повторяемость результатов анализа, не удалось.

Далее строили градуировочные графики других химических элементов чугуна: марганца, хрома, никеля, серы, фосфора. Используя алгоритмы программы «Атом 3.0», выбирали лучшие гомологичные пары аналитических линий и линий сравнения.

Ранее на спектрометре Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями исследована повторяемость результатов спектрального анализа для других химических элементов. Аналогичная работа выполнена на модернизированном спектрометре Polyvac E983 с МАЭС. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 4 и 5. Видно, что статистические параметры спектрального анализа (среднее квадратичное отклонение СКО, относительное среднее квадратичное отклонение ОСКО, размах результатов, воспроизведенное значение массовой доли химического элемента в стандартном образце), полученные на модернизированном спектрометре Polyvac E983-МАЭС, значительно улучшились не только для кремния, но и для марганца, хрома, никеля, фосфора. Однако добиться улучшения аналогичных показателей для серы не удалось.

В дальнейшем номенклатура анализируемых сплавов на основе железа и меди расширялась: исследовались среднелегированные и высоколегированные стали, легированные чугуны и бронзы.

Таким образом, модернизация вакуумного спектрометра Polyvac E983 фирмы Hilger Analytical, предназначенного для анализа сплавов на основе железа, позволила восстановить работоспособность прибора,

**Таблица 4.** Массовые доли (%) химических элементов в стандартном образце чугуна С104, полученные на спектрометре Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями

Время измерения	Si 288,1 нм	Mn 293,3 нм	Cr 267,7 нм	Ni 231,6 нм	S 180,7 нм	P 178,3 нм
11.15	2,21	1,13	0,456	0,566	0,055	0,181
11.16	2,27	1,14	0,466	0,581	0,052	0,186
11.18	2,16	1,10	0,452	0,555	0,051	0,177
11.19	2,11	1,08	0,446	0,553	0,049	0,173
11.20	2,10	1,08	0,447	0,557	0,049	0,174
11.21	2,13	1,10	0,455	0,561	0,050	0,181
11.22	2,24	1,14	0,467	0,582	0,048	0,191
11.26	2,23	1,13	0,462	0,576	0,052	0,190
11.27	2,22	1,14	0,467	0,581	0,050	0,188
11.28	2,24	1,14	0,468	0,584	0,049	0,188
11.29	2,20	1,12	0,462	0,578	0,049	0,186
11.30	2,28	1,15	0,469	0,589	0,053	0,192
11.32	2,25	1,14	0,467	0,580	0,052	0,191
11.33	2,26	1,14	0,467	0,575	0,052	0,193
11.34	2,16	1,12	0,456	0,560	0,048	0,182
11.35	2,23	1,12	0,458	0,566	0,051	0,189
11.36	2,18	1,12	0,457	0,564	0,051	0,190
11.37	2,20	1,12	0,456	0,568	0,052	0,184
11.38	2,18	1,11	0,453	0,566	0,051	0,184
11.39	2,24	1,13	0,463	0,576	0,049	0,189
<b>Статистические характеристики</b>						
Среднее значение	2,20	1,12	0,460	0,571	0,051	0,185
Опорное значение	2,23	1,208	0,500	0,569	0,055	0,150
СКО	0,052	0,020	0,007	0,011	0,002	0,006
ОСКО, %	2,35	1,78	1,54	1,86	3,58	3,17
Размах, %	0,18	0,07	0,02	0,04	0,007	0,020
Допускаемое отклонение массовой доли от опорного значения (ГОСТ 27611–88)	0,10	0,07	0,02	—	0,006	0,010
Погрешность (ГОСТ 27611–88)	0,13	0,08	0,03	—	0,011	0,013

**Таблица 5.** Массовые доли (%) химических элементов в стандартном образце чугуна С104, полученные на модернизированном спектрометре Polyvac E983 с МАЭС

Время измерения	Si 181,7 нм	Si 390,5 нм	Mn 192,1 нм	Mn 293,3 нм	Cr 267,7 нм	Ni 227,0 нм	S 180,7 нм	P 178,3 нм
08.47	2,33	2,24	1,17	1,03	0,458	0,575	0,057	0,160
08.48	2,32	2,26	1,18	1,02	0,456	0,575	0,056	0,158
08.49	2,35	2,25	1,19	1,03	0,456	0,576	0,058	0,158
08.50	2,32	2,24	1,19	1,03	0,454	0,578	0,057	0,157
08.51	2,30	2,25	1,19	1,02	0,455	0,574	0,055	0,159
08.52	2,32	2,23	1,18	1,03	0,457	0,578	0,056	0,158
08.53	2,31	2,29	1,15	1,02	0,454	0,577	0,060	0,161
08.54	2,32	2,27	1,16	1,03	0,454	0,577	0,055	0,161
08.55	2,30	2,26	1,18	1,03	0,455	0,580	0,055	0,158
08.56	2,31	2,27	1,16	1,03	0,455	0,576	0,057	0,161
08.57	2,31	2,26	1,17	1,03	0,457	0,577	0,058	0,162
08.58	2,29	2,27	1,17	1,04	0,459	0,563	0,054	0,164
09.01	2,31	2,28	1,17	1,02	0,454	0,582	0,056	0,163
09.02	2,30	2,27	1,17	1,03	0,454	0,578	0,051	0,155
09.03	2,31	2,25	1,17	1,04	0,455	0,576	0,052	0,155
09.04	2,30	2,24	1,17	1,03	0,451	0,573	0,053	0,152
09.05	2,31	2,25	1,16	1,03	0,456	0,576	0,058	0,159
09.06	2,30	2,26	1,20	1,03	0,455	0,575	0,056	0,158
09.07	2,31	2,29	1,16	1,01	0,450	0,578	0,058	0,159
09.08	2,32	2,26	1,17	1,02	0,453	0,579	0,059	0,160
<b>Статистические характеристики</b>								
Среднее значение	2,31	2,26	1,17	1,03	0,455	0,576	0,056	0,159
Опорное значение	2,23	2,23	1,208	1,208	0,500	0,569	0,055	0,150
СКО	0,013	0,015	0,012	0,0067	0,002	0,004	0,0023	0,0029
ОСКО, %	0,058	0,68	1,0	0,65	0,47	0,65	4,1	1,8
Размах, %	0,06	0,06	0,046	0,03	0,0096	0,019	0,009	0,012
Допускаемое отклонение массовой доли от опорного значения (ГОСТ 27611–88)	0,10	0,10	0,07	0,07	0,02	—	0,006	0,010
Погрешность (ГОСТ 27611–88)	0,13	0,13	0,08	0,08	0,03	—	0,011	0,013

утраченную в процессе длительной эксплуатации, и расширить его возможности в целях исследования химического состава цветных сплавов.

С использованием аналитической пары Si 390,56 нм – Fe 371,644 нм, отсутствующей на спектрометре Polyvac E983 до модернизации, восстановлена правильность экспресс-анализа кремния в чугуне в полном соответствии с требованиями ГОСТ 27611–88.

Применение анализатора МАЭС в качестве системы регистрации спектров и программы «Атом 3.0» значительно улучшает метрологические характеристики спектрального анализа чугуна, что подтверждается исследованием долговременной повторяемости результатов анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 18895–97. Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. — Минск: ИПК Издательство стандартов, 1998. — 12 с.
- ГОСТ 27611–88. Чугун. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 14 с.
- Инструкция по эксплуатации электрометров Polyvac E980 и E983, Hilger Analytical, Westwood, Margate, Kent CT9 4JL, England. 1985. — 340 p.
- Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Руководство пользователя ПО «Атом 3.0». — Новосибирск: ВМК-Оптоэлектроника, 2005. — 82 с.
- Гуляев А. П. Металловедение. — М.: Металлургия, 1968. — 480 с.

УДК 543.423

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МАЭС С ПРОГРАММНЫМ ОБЕСПЕЧЕНИЕМ «АТОМ» И ГЕНЕРАТОРА «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ-25» В ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ОАО «КУЗНЕЦКИЕ ФЕРРОСПЛАВЫ»

© Н. М. Литвиновская<sup>1</sup>, В. И. Минаева<sup>1</sup>, В. Н. Свистулин<sup>1</sup>,  
Д. А. Лубяной<sup>1</sup>, С. В. Лубяная<sup>2</sup>

*Статья поступила 19 октября 2011 г.*

Описан опыт применения спектрометра МФС-8 с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС и генератором «Шаровая молния-25» для анализа ферросилиция. Показана надежная и стабильная работа комплекса при обеспечении метрологических характеристик результатов анализа, нормированных методикой выполнения измерений. Отмечено повышение качества и скорости выполнения анализов.

**Ключевые слова:** ферросилиций; атомно-эмиссионный спектральный анализ; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; МАЭС.

Химико-аналитическая лаборатория, основанная в 1942 г., входит в состав открытого акционерного общества «Кузнецкие ферросплавы». Лаборатория предприятия имеет большой аналитический опыт и методические наработки по анализу следующих материалов: ферросилиций, микрокремнезем, шлак, кварцит, железная стружка, восстановители и др.

Лаборатория состоит из двух подразделений: химического и рентгеноспектрального. Основной задачей, выполняемой спектральной группой рентгеноспектрального подразделения, является анализ ферросилиция марок ФС65 и ФС75, химический состав которых (ГОСТ 1415–70) приведен в табл. 1.

Лаборатория спектрального анализа оснащена двумя фотоэлектрическими системами МФС-8, установленными в 1992 г. Градуировка системы осуществляется с помощью однородных рабочих проб (ввиду отсутствия ГСО и СОП), проанализированных стандартизованными и аттестованными методиками химического анализа. Специалистами лаборатории разработана методика спектрального анализа примесей в ферросилиции [1].

В 2005 г. в качестве эксперимента была проведена модернизация одного из спектрометров МФС-8, заключающаяся в замене фотоумножителей (ФЭУ) на многоканальный анализатор эмиссионных спектров

(МАЭС) [2] и IBM PC-386 с программным обеспечением «Град» на современный компьютер с программным обеспечением «Атом». Анализатор включает 12 фотодиодных линеек, регистрирующих спектральный диапазон 179,5 – 397,2 нм.

Для оценки возможностей МАЭС и программного обеспечения «Атом» были полностью воспроизведены аналитические программы, применяемые на МФС-8 с ФЭУ, с использованием ранее выбранных параметров возбуждения спектра, спектральных линий определяемых элементов и линии внутреннего стандарта. Полученные данные приведены в табл. 2.

Анализатор МАЭС имеет ряд таких преимуществ перед ФЭУ, как расширенный спектральный диапазон, возможность определения дополнительных элементов, учета фона под линией, автоматическая коррекция смещения спектральных линий (длительная работа без калибровки прибора), улучшенные метрологические характеристики. Программное обеспечение «Атом» позволяет визуализировать зарегистрированные спектры, совмещать несколько спектров, проводить обзорный полуколичественный анализ, учитывать спектральные наложения, обрабатывать сохраненные анализы, а также осуществлять многие другие функции, имеющие преимущества перед программным обеспечением «Град».

Следующий этап модернизации — установка генератора ШМ-25. Малогабаритный и стабильный в работе генератор позволяет значительно снизить уровень шума, обеспечивает быстрый подбор различных

<sup>1</sup> ОАО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк, Кемеровская обл., Россия; e-mail: lubyanouya@kfw.ru

<sup>2</sup> Новокузнецкий филиал Томского политехнического университета, г. Новокузнецк, Россия.

**Таблица 1.** Химический состав ферросилиция марок ФС65 и ФС75, % (не более)

Марка	Si	Al	Ca	Ti	Mn	Cr	S	P
ФС75	74 – 80	2,5	—	—	0,4	0,4	0,03	0,05
ФС65	63 – 68	2	—	—	0,4	0,4	0,03	0,05

**Таблица 2.** Используемые аналитические линии и диапазон измерения определяемых элементов

Элемент	Длина волны, нм	Диапазон измерений, %
Al	308,2	0,020 – 1,0
	265,2	0,5 – 3,0
Ca	317,9	0,1 – 1,0
Ti	337,3	0,05 – 0,20
Mn	293,3	0,10 – 1,0
Cr	267,7	0,05 – 1,0
Si	253,2	Линия сравнения

**Таблица 3.** Показатели сходимости, воспроизводимости и точности

Элемент	Псх		Пв		Пт	
	МАЭС	МУ МО 14-1-3-90	МАЭС	МУ МО 14-1-3-90	МАЭС	МУ МО 14-1-3-90
Al	0,33	0,35	0,57	0,85	0,73	0,75
Ca	0,34		0,8		0,74	
Ti	0,34		0,66		0,44	
Mn	0,32		0,62		0,35	
Cr	0,34		0,45		0,72	

режимов и переключение между ними. Оптимальный режим работы генератора ШМ-25 представлен ниже.

Режим	Генерация тока	Тип включения	Частота, Гц	Скважность, %	Ток, А	Время, с
Синус	Переменный	Фаза 90°	100	50	4	60

В процессе эксплуатации анализатора МАЭС были оценены показатели воспроизводимости Пв, сходимости Псх, точности Пт, полученные при анализе ферросилиция марки ФС75 на МФС-8. Результаты оценки представлены в табл. 3. Из нее видно, что полученные значения не превышают контрольных нормативов [3].

Эксплуатация показала надежную и стабильную работу анализатора МАЭС с программным обеспечением «Атом» и генератора ШМ-25, а также обеспечение метрологических характеристик, нормированных научно-технической документацией на методики выполнения измерений. Это позволило повысить качест-

во и быстроту выполнения анализов. Кроме того, данное оборудование было опробовано и на экспертных работах по определению химического состава деталей из чугуна и сталей, аварийно вышедших из строя. Широкое использование данного современного оборудования позволит надежно определять примеси в готовой продукции, тем самым повышая ее потребительские свойства и качество. Анализ примесей в металле на аналогичном оборудовании [4] даст возможность значительно повысить качество продукции у потребителей [5, 6] и, как показывает опыт работы, снизить расход легирующих добавок [6] при ее получении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Минаева В. И., Свиштулин В. Н., Литвиновская Н. М., Лубяной Д. А.** Опыт применения МАЭС с программным обеспечением «Атом» и генератора «ШМ-25» в химико-аналитической лаборатории ОАО «Кузнецкие ферросплавы» / Материалы XI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, Академгородок, 16 – 19 августа 2011 г. С. 138 – 139.
2. **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.
3. МУ МО 14-1-3-90. Аттестация нестандартизированных методик количественного химического анализа. — Свердловск: Институт стандартных образцов, 1990. — 28 с.
4. **Самопляс В. Н., Гаврилюков Н. Н.** Применение модернизированного ДФС-51 с анализатором МАЭС в качестве многоосновного спектрометра / Материалы XI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, Академгородок, 16 – 19 августа 2011 г. С. 97 – 102.
5. **Лубяной Д. А., Кустов Б. А., Новиков Н. И. и др.** Эффективность современных способов повышения качества изделий из чугуна и развитие металлургических и машиностроительных предприятий в условиях конкуренции / Отв. ред.: Лубяной Д. А., Новиков Н. И. — Новосибирск: Изд-во ИЭОПП СО РАН, 2004. — 131 с.
6. **Лубяной Д. Д., Лосев И. Н., Лубяная С. В.** Комплексное использование ванадийсодержащего сырья при производстве термостойких отливок / Труды XV Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири. Т. II. — Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011. С. 556 – 567.



## ABSTRACTS

UDC 543.423:543.08

### New Multichannel Optical Spectrometers Based on MAES Analyzers

Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., and Garanin V. G. Presented are the layout and characteristics of the new multichannel spectrometers «Grand», «Grand-Expert», «Express» and «Aspect», designed on the base of modern instrument (multichannel analyzer of emission spectra (MAES)) for measuring the intensity of spectral lines, and data on comparative analysis of their working spectral range and resolution with multi-channel spectrometers, developed on the base of traditional spectrographs and quantimeters after replacing the outdated registration systems (plates and photomultipliers) for MAES.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; multi-channel spectrometers; spectrum analyzers; multi-element solid-state detectors; photodiode lines.

UDC 543.423

### Arc Atomic-Emission Analysis in Geochemical Research

Vasil'eva I. E. and Shabanova E. V.

Reviewed are the main scientific events attributed to the development of atomic-emission analysis and related applications in geochemistry. Described are techniques of arc atomic-emission determination of 49 elements that have been developed and used at the laboratory of optical spectral analysis and standard samples (IGC SB RAS) for geological and geochemical and geo-environmental research performed on spectral equipment modernized at «VMK-Optoelectronics». It is shown that analytical capabilities of arc atomic emission spectrometry in solving geological and geochemical problems have not yet been exhausted and further improvement in the quality of measurements suggests developing of the spectral data processing procedures of using information management models.

**Keywords:** arc atomic emission analysis; geochemistry.

UDC 543.423

### Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution

Shabanova E. V., Bus'ko A. E., and Vasil'eva I. E.

Considered is a potentiality of using scintillation arc atomic-emission analysis with high-speed MAES analyzer for determination of total contents of Au, Ag, Pt and Pd and distribution of their particles in size in rock-, ore- and technological sample. Optimal conditions for spectra origination spectral data processing are specified proceeding from the study of the statistical properties of analytical signals. The determination limits for Au, Ag, Pt and Pd are 0.004, 0.05, 0.03 and 0.0013 g/ton, respectively. New data on a granulometric composition of Au, Ag, Pt and Pd particles having a size more than 2  $\mu\text{m}$  in the material of 14 standard samples of rocks and ores of various compositions are presented.

**Keywords:** scintillation arc atomic emission analysis; MAES with high temporal resolution; geological specimens; gold; silver; platinum; palladium.

UDC 543.423

### Potentialities of Using Two-Jet Arc Plasmatron in Atomic-Emission Spectral Analysis of High-Purity Substances and Biological Samples

Zaksas N. P.

Considered are potentialities of using two-jet arc plasmatron in high-power atomic-emission spectral analysis of high-purity substances and different biological samples. Weak matrix effects allow application a unified approach to analysis of samples of different composition and use standard sample based on graphite powder. Discussed are the advantages and limitations of this approach.

**Keywords:** two-jet arc plasma; high-purity materials; biological samples; matrix effects; spectroscopic buffer.

UDC 543.423

### High-Speed MAES Analyzers with Gigabit Ethernet Interface

Selyunin D. O., Babin S. A., and Labusov V. A.

The functional chart for developing high-speed analyzers using Gigabit Ethernet interface is designed to meet the challenges of the scintillation atomic-emission spectral analysis. Minimum exposure time of the analyzers will be 3 msec at simultaneous reading up to 50 lines of photodiodes in the assembly. Developed is a high-speed MAES analyzer for «Grand» spectrometer with the minimum exposure time of 3 msec, which contains 12 photodiode lines arranged in a 500-mm arc.

**Keywords:** time-resolved spectroscopy; atomic emission spectral analysis; scintillation; multi-element solid-state detectors.

UDC 543.423

### Identification of Molecular Bands in Atomic Emission Spectra Recorded with MAES Analyzers

Pelipasov O. V., Labusov V. A., and Semenov Z. V.

Molecular emission bands of diatomic molecules CN, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, OH, C<sub>2</sub>, NO, as well as the absorption band of O<sub>2</sub> are found in atomic emission spectra, excited in the air and recorded with MAES analyzers. The wavelengths of the molecular band lines are carried in the «Atom» software database of spectral lines and used in profiling the spectroscopic instruments.

**Keywords:** electronic spectrum; atomic emission spectrum; the fine structure of a diatomic molecule; identification of molecular spectra.

UDC 543.423.1:54.08

### Potentialities and Prospects of a Kinetic Spectral Method for Studying the Distribution of Noble Metals in Rocks and Ores

Zayakina S. B., Anoshin G. N., Put'makov A. N., and Veryaskin A. F.

Most emerging area in modern geology is attributed to the study of natural nanoparticles of noble metals. The study of noble metals present in rocks and ores in the form of nanoparticles suggests the development of new precise instrumental methods of analysis. Kinetic spectral method for determination of the distribution of the particles of noble metals in mass and concentration of the desired elements in the dispersed sample is an extension of a well-known scintillation emission spectral analysis on the basis of a new system of spectra recording, which provides entirely new opportunities for studying the materials. The method is exemplified in a trial research of gold-fields in East Kazakhstan. The proposed method gives geochemists a powerful tool for provides information on the element department in the sample.

**Keywords:** noble metals; nanoparticles; scintillation emission spectral analysis; kinetic spectral method.

UDC 543.423

### «Thunderball» Programmable Generators for Atomic-Emission Spectra Excitation

Garanin V. G. and Rashchenko V. V.

Presented is a review of arc and spark generators of electric discharges («Thunderball» series) for atomic-emission spectral analysis produced at «VMK-Optoelectronics». We discuss the basic requirements to a modern generator, give a brief description and present functional charts of «Thunderball» generators.

**Keywords:** atomic-emission analysis; generator; arc discharge; spark discharge; spilling method.

UDC 543.423

### Two-Pulse Laser Source of Atomic Emission Spectra Excitation

Smolin D. V., Labusov V. A., Garanin V. G., and Kuznetsov S. N.

Presented is a two-pulse laser source for excitation of atomic emission spectra which allows the analysis of any solid sample — metal,

mineral, glass, etc. — using a multichannel spectrometer with MAES analyzers. Demonstrated is a ten-fold increase in the intensity of spectral lines of determinable elements at the time delay between pulses ranging from 1 to 60 msec. Optimum energy density of laser radiation 100 – 150 J/cm<sup>2</sup> is specified.

**Keywords:** laser atomic-emission spectrometry; ablation; solid-state YAG: Nd laser with electro-optic Q-switching; two-pulse irradiation regime.

UDC 543.423

### «Vesuvius-3» Universal Generator

Borovikov V. M., Petrochenko D. V., Put'makov A. N., and Selyunin D. O.

We report on a universal generator «Vesuvius-3». Presented is a functional chart, operation modes and controls of the generator. Features of the generator operation in condition of alternative, intermittent, and combined discharges are presented. We also report on single-pulse discharge capabilities. Recommendations on the use of certain generator regimes for the analysis of various materials are given.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; the source of excitation spectra; arc discharge; combined discharge; pulse discharge.

UDC 543.423

### Universal spectroanalytical holder «Crystal»

Put'makov A. N., Pechurkin V. I., Popkov V. A., and Selyunin D. O.

We report on the development of a universal spectroanalytical tripod «Crystal». Presented are design features of the tripod, new electrode holders and stroke mechanisms. Shown are the possibilities of accurate positioning of the analytical gap: by the shadow picture on the intermediate diaphragm, fixed by the caliber, and semi-automatic positioning using a stepper. A compatibility of the key parts of the developed unit with the elements of existing Soviet-made holders is marked.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; spectroanalytical holder; electrode holders.

UDC 543.423:543.08

### Software for Atomic-Emission Spectral Analysis («Atom»)

Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., Semenov Z. V., Shatalov I. G., and Pankratov S. V.

Considered are the basic features and functions of the modern software «Atom». The software is an important part of a MAES analyzer used in laboratories to increase the level of automation in atomic-emission spectral analysis.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; software multi-channel spectrometer; MAES analyzer; automation.

UDC 543.423

### Automatic Profiling of Multi-Channel Spectrometer with MAES Analyzers

Shatalov I. G., Labusov V. A., O. A. Neklyudov, and Pankratov S. V.

Considered is an operation concept of the automatic profiling algorithm: to set up a correspondence between a wavelength of recorded radiation and a number of photodiode in multichip assemblies of photodiode lines of MAES analyzers being part of multi-channel spectrometers. The algorithm is based on fitting the power polynomial coefficients which provide maximum coincidence between the lines from a database and recorded spectral lines of the elements using the correlation function. The algorithm is implemented in the «Atom» software.

**Keywords:** correlation function; profiling; multichannel spectrometers; spectrum analyzers; multi-element solid-state detectors; photodiode lines.

UDC 543.423.1, 004.932.2

### Automation of Atomic-Emission Spectral Analysis Using Video Monitoring

Semenov Z. V., Neklyudov O. A., Stokov I. I., and Garanin V. G.

Reported is the development of control programs for spectroanalytical holder «Globule» and for a laser source of excitation of atomic emission spectra with the use of video camera. As for the holder, we implemented automatic positioning of the electrodes, their initial positioning and stabilization of the inter-electrode spacing upon electric arc excitation of spectra. As for the laser source we made use of automatic transfer over the sample surface between the points specified by the user and laser-induced excitation of atomic-emission spectra at the points. The program allows one to line up additional cameras, e.g., to record indications of analog devices. Images shot upon excitation of the sample are saved at a given periodicity together with the recorded spectrum. Both management control programs are realized in the form of programming module for the software «Atom 3.2».

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; sources of spectrum excitation; video monitoring; video camera.

UDC 543.423

### Optimization of Conditions for Atomic-Emission Spectral Analysis of Graphite-Based Powder Samples of Complex Composition

Otmakhov V. I. and Petrova E. V.

An excitation source «Vesuvius-3» and software «Atom» are used to study and develop various modes of spectral analysis of graphite-based powder samples. Analysis of the burnout curves, the current-voltage characteristics of electrical discharges and plasma parameters allowed us to evaluate their influence on the formation of analytical signals of the sample elements. The results are used to develop a basic model of the procedure which provides the best quality of measurements and put forward a metrological approach to correcting these indicators in analysis of the real objects.

**Keywords:** atomic-emission analysis; graphite base; metrological characteristics; reference materials; modes of electrical discharge; alternating current; intermittent alternating current; intermittent direct current; the plasma parameters; the real object; the matrix elements.

UDC 543.423

### The Use of Small-Sized Spectrometer «Kolibri-2» in the Atomic-Emission Analysis

Zarubin I. A., Garanin V. G., and Labusov V. A.

Presented are the results of using small-sized spectrometer «Kolibri-2» in atomic-emission analysis. Due to a low level of the background radiation the spectrometer is successfully used for simultaneous determination of low concentrations of alkali and alkaline earth metals in flame photometry. Tunable spectral range and a small size enable to incorporate the device into current systems of atomic-emission analysis to improve their working spectral range. High performance of the spectrometer makes it possible to record spectra of individual pulses from the source of the spectrum excitation operating at a frequency of 500 Hz, thus providing analysis of oxide inclusions in steels.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; miniature spectrometers; flame photometry; photodiode line.

UDC 543.42.062

### The Use of a Multichannel Spectrometer «Kolibri-2» for the Analysis of Lithium Compounds by Flame Photometry

Matveeva A. G. and Gapeeva S. I.

Presented is a technique for measuring lithium, potassium and sodium content in lithium process solutions by flame photometric method. Studied is the influence of the lithium base of the sample on the results of analysis of potassium and sodium, as well as the cross effect of potassium and sodium. Optimal conditions of analysis are specified. The quantification limit is 0.25 mg/dm<sup>3</sup> for potassium and sodium and 0.01 mg/dm<sup>3</sup> for lithium, respectively. The in-process error sensing is carried out using certified mixtures. The developed method is shown

to be rather promising in determination of the impurities, and large concentrations of alkali and alkaline earth metals in the samples, and can be also recommended for rapid control of technological (process) solutions of lithium and wastewater.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; flame photometric method, multi-channel spectrometer, MAES analyzer; software «Atom»; lithium.

UDC 543.423

#### **Recovery of the Radiation Intensity Distribution at the Surface of a Multi-Element Solid State Detector**

Vashchenko P. V., Labusov V. A., and Likhachev A. V.

We describe an algebraic method for solving the inverse problem to recover the radiation intensity distribution at the surface of the photodiode line. A set of recorded time-invariant spectra that differ in a relative position regarding the photodiode line is taken as a set of initial data. The recovered spectrum is characterized by a higher resolution compared to each of the spectra recorded.

**Keywords:** spectroscopy; atomic emission spectral analysis; aperture characteristics; multi-element solid-state detectors; solution of the inverse problem.

UDC 543.423

#### **Study of Plasma Chemical Composition in Production of Thin Films and Coatings Using the Spectrometer «Kolibri-2»**

Shayapov V. R., Rogov A. B., Rumyantsev Yu. M., Ayupov B. M., Labusov V. A., and Zarubin I. A.

Considered is application of the spectrometer «Kolibri-2» to the study of plasma chemical composition in plasma-chemical decomposition of hexamethyldisilazane and microplasma synthesis of oxide coating on aluminum alloy in silicate-alkaline electrolyte. It is shown that the spectrometer provides the desired high sensitivity, high-speed performance, automatic registration of the spectra with a given temporal resolution.

**Keywords:** plasma-chemical processes, optical emission spectroscopy, multi-channel spectrometers.

UDC 543.423

#### **Application of MAES Analyzer to Grade Identification of Rubber Mixtures**

Kokhanovskii A. É.

The possibility of using the method of atomic emission spectroscopy for identification of the rubber mixtures by incinerated trace of spectral lines of metals present in the spectrum is demonstrated. The method developed for integrated atomic-emission spectral analysis with MAES analyzer provides rapid and reliably determination of the rubber mixture grade used in production of general rubber goods.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; rubber mix; general rubber goods; MAES analyzer.

UDC 535.247.4

#### **Application of a Spectrometer «Kolibri-2» to the Study of Solids**

Ayupov B. M. and Shayapov V. R.

Presented are the results of using a «Kolibri-2» spectrometer in different spectrophotometric applications. Presented are functional schemes of devices, which enable recording the reflection spectra at angles of light incidence on the sample equal to 20, 45 and 70°, and 0° at a fixed position of the light spot on the sample, the reflection spectra of powders, and the transmission spectra of plates about a millimeter thick.

**Keywords:** visible light; reflection spectra; transmission spectra; multi-channel spectrometers.

UDC 543.423.1

#### **Study of the Uncertainty in Analysis of Non-Ferrous and Rare Metals by Arc Atomic-Emission Method Using MAES**

Petrov A. M., Baranovskaya V. B., and Karpov Yu. A.

Studied and assessed are the sources of uncertainty in determination of the impurities in pure ferrous and rare metals by arc atomic-emission method and spectra recording on a MAES analyzer. Calculated is the value of the uncertainty obtained at each stage of the analysis. The approach is developed, which provides further improvement of the metrological characteristics of the method by minimizing most significant sources of the uncertainty in analysis.

**Keywords:** arc atomic emission analysis; MAES; uncertainty; non-ferrous and rare metals.

UDC 543.423

#### **State Standard Samples of Composition for Silver and Gold**

Sergienko D. A., Sergienko N. D., Berezikov N. A., and Sakhanskaya I. N.

Presented is information regarding the development and preliminary certification of the State standard samples of silver and gold. The heterogeneity of the samples is evaluated by emission spectral analysis for a monolithic material on using domestic and foreign-made spectral equipment. An emphasis is made on a substantial increase in the quality of the developed samples compared to previous ones.

**Keywords:** State standard samples; silver; gold; atomic-emission spectral analysis; MAES.

UDC 543:432

#### **Experience in Analysis of Fine and Base Gold at the Novosibirsk Refinery**

Kiryanko V. G., Radchenko E. O., Mal'tsev A. V., and Put'makov A. N.

Presented is an experience of using MAES analyzer in analysis of fine gold. Described is a procedure of sample preparation, modes of spectra recording for the wavelengths used. Considered are some aspects of switching to analysis of a base gold alloy.

**Keywords:** fine gold; base gold; atomic-emission analysis; MAES analyzers.

UDC 543.423

#### **Determination of Metals and Alloys in Vacuum Atomic Emission Spectrometer «Grand Expert»**

Garanin V. G., Zarubin I. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., and Saushkin M. S.

Presented are the results of analysis of iron-, copper- and aluminum-based alloys on a «Grand Expert» vacuum spectrometer. Considered are the features of the spectrometer, modes of analysis and parameters of the calibration curves. It is shown that in conditions of compositional uniformity of the work samples the spectrometer can simultaneously determine the impurity and alloying elements in few minutes.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; high-alloy steel; bronze; aluminum alloys; MAES analyzer; spectrometer «Grand Expert».

UDC 543.422.8

#### **Operating Experience for a DFS-51 Upgraded Spectrometer with MAES and «Thunderball-250» Generator Produces at «VMK-Optoelectronics»**

Samoplyas V. N. and Gavrilukov N. N.

Considered is an experience of using a DFS-51 spectrometer in combination with a MAES analyzer and «Thunderball-250» generator. Presented are the results of spectrometric analysis of carbon steel, cast and pig iron, highly alloyed steel, copper and aluminum alloys, modes of analysis, and parameters of calibration curves.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; steel; iron; copper; aluminum alloys; multi-channel analyzer of emission spectra; MAES.

UDC 543.423

**Modification of a Polyvac E983 (Hilger Analytical) Vacuum Emission Spectrometer with a Multichannel Analyzer of Emission Spectra (MAES)**

Sarycheva N. A. and Kondrasheva M. E.

Presented are the results of upgrading a Polyvac E983 vacuum emission spectrometer (Hilger Analytical) using a MAES multichannel analyzer of emission spectra («VMK-Optoelectronics»). Thus we managed to recover the device and expand the capabilities of the device. Compared are the metrological characteristics of four analytical pairs of lines in analysis of silicon present in iron to choose an analytic pair (Si 390.56 nm – Fe 371.644 nm), which revealed the best long-term repeatability of test results. The repeatability of the spectral analysis data obtained on an upgraded spectrometer Polyvac E983-Maes for silicon, manganese, chromium, nickel, sulfur, phosphorus, and iron is compared with the results obtained previously on a spectrometer Polyvac E983 with photomultipliers.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; cast iron; multi-channel analyzer of emission spectra; MAES.

UDC 543.423

**Experience of Using MAES with Specialized Software «Atom» and «Thunderball-25» Generator in the Chemical-Analytical Laboratory at the JSC «Kuznetskie Ferrosplavy»**

Litvinovskaya N. M., Minaeva V. I., Svistulin V. N., Ubyanoi D. A., and Lubyayana S. V.

Presented is an experience of using a MFS-8 spectrometer with a MAES multichannel analyzer of emission spectra in combination with a «Thunderball-25» generator in analysis of ferrosilicon. A reliable and stable functioning of the system is shown to ensure the metrological characteristics of analysis scaled to measuring procedure at increased quality and speed of analysis.

**Keywords:** ferrosilicon; atomic emission spectral analysis; multi-channel analyzer of emission spectra; MAES.

## CONTENTS

<b>Karpov Yu. A.</b> Spectral Analysis in the Analytical Control of Metallurgical Production . . . . .	3	<b>Zarubin I. A., Garanin V. G., and Labusov V. A.</b> The Use of Small-Sized Spectrometer «Kolibri-2» in the Atomic-Emission Analysis . . . . .	86
<b>Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., and Garanin V. G.</b> New Multichannel Optical Spectrometers Based on MAES Analyzers . . . . .	7	<b>Matveeva A. G. and Gapeeva S. I.</b> The Use of a Multichannel Spectrometer «Kolibri-2» for the Analysis of Lithium Compounds by Flame Photometry. . . . .	90
<b>Vasil'eva I. E. and Shabanova E. V.</b> Arc Atomic-Emission Analysis in Geochemical Research . . . . .	14	<b>Vashchenko P. V., Labusov V. A., and Likhachev A. V.</b> Recovery of the Radiation Intensity Distribution at the Surface of a Multi-Element Solid State Detector . . . . .	94
<b>Shabanova E. V., Bus'ko A. E., and Vasil'eva I. E.</b> Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution . . . . .	24	<b>Shayapov V. R., Rogov A. B., Rumyantsev Yu. M., Ayupov B. M., Labusov V. A., and Zarubin I. A.</b> Study of Plasma Chemical Composition in Production of Thin Films and Coatings Using the Spectrometer «Kolibri-2» . . . . .	96
<b>Zaksas N. P.</b> Potentialities of Using Two-Jet Arc Plasmatron in Atomic-Emission Spectral Analysis of High-Purity Substances and Biological Samples . . . . .	34	<b>Kokhanovskii A. É.</b> Application of MAES Analyzer to Grade Identification of Rubber Mixtures . . . . .	98
<b>Selyunin D. O., Babin S. A., and Labusov V. A.</b> High-Speed MAES Analyzers with Gigabit Ethernet Interface . . . . .	39	<b>Ayupov B. M. and Shayapov V. R.</b> Application of a Spectrometer «Kolibri-2» to the Study of Solids . . . . .	101
<b>Pelipasov O. V., Labusov V. A., and Semenov Z. V.</b> Identification of Molecular Bands in Atomic Emission Spectra Recorded with MAES Analyzers . . . . .	44	<b>Petrov A. M., Baranovskaya V. B., and Karpov Yu. A.</b> Study of the Uncertainty in Analysis of Non-Ferrous and Rare Metals by Arc Atomic-Emission Method Using MAES . . . . .	104
<b>Zayakina S. B., Anoshin G. N., Put'makov A. N., and Vetyaskin A. F.</b> Potentialities and Prospects of a Kinetic Spectral Method for Studying the Distribution of Noble Metals in Rocks and Ores. . . . .	50	<b>Sergienko D. A., Sergienko N. D., Berezikov N. A., and Sakhanskaya I. N.</b> State Standard Samples of Composition for Silver and Gold . . . . .	108
<b>Garanin V. G. and Rashchenko V. V.</b> «Thunderball» Programmable Generators for Atomic-Emission Spectra Excitation . . . . .	54	<b>Kiriyanko V. G., Radchenko E. O., Mal'tsev A. V., and Put'makov A. N.</b> Experience in Analysis of Fine and Base Gold at the Novosibirsk Refinery . . . . .	111
<b>Smolin D. V., Labusov V. A., Garanin V. G., and Kuznetsov S. N.</b> Two-Pulse Laser Source of Atomic Emission Spectra Excitation . . . . .	58	<b>Garanin V. G., Zarubin I. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., and Saushkin M. S.</b> Determination of Metals and Alloys in Vacuum Atomic Emission Spectrometer «Grand Expert» . . . . .	115
<b>Borovikov V. M., Petrochenko D. V., Put'makov A. N., and Selyunin D. O.</b> «Vesuvius-3» Universal Generator . . . . .	62	<b>Samoplyas V. N. and Gavriilyukov N. N.</b> Operating Experience for a DFS-51 Upgraded Spectrometer with MAES and «Thunderball-250» Generator Produces at «VMK-Optoelectronics» . . . . .	124
<b>Put'makov A. N., Pechurkin V. I., Popkov V. A., and Selyunin D. O.</b> Universal Spectroanalytical Holder «Crystal». . . . .	66	<b>Sarycheva N. A. and Kondrasheva M. E.</b> Modification of a Polyvac E983 (Hilger Analytical) Vacuum Emission Spectrometer with a Multichannel Analyzer of Emission Spectra (MAES). . . . .	128
<b>Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., Semenov Z. V., Shatalov I. G., and Pankratov S. V.</b> Software for Atomic-Emission Spectral Analysis («Atom»). . . . .	69	<b>Litvinovskaya N. M., Minaeva V. I., Svistulin V. N., Ubyanoi D. A., and Lubyayana S. V.</b> Experience of Using MAES with Specialized Software «Atom» and «Thunderball-25» Generator in the Chemical-Analytical Laboratory at the JSC «Kuznetskie Ferrosplavy» . . . . .	135
<b>Shatalov I. G., Labusov V. A., O. A. Neklyudov, and Pankratov S. V.</b> Automatic Profiling of Multi-Channel Spectrometer with MAES Analyzers . . . . .	74		
<b>Semenov Z. V., Neklyudov O. A., Stokov I. I., and Garanin V. G.</b> Automation of Atomic-Emission Spectral Analysis Using Video Monitoring . . . . .	78		
<b>Otmakhov V. I. and Petrova E. V.</b> Optimization of Conditions for Atomic-Emission Spectral Analysis of Graphite-Based Powder Samples of Complex Composition. . . . .	82		