

**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@imet.ac.ru](mailto:zavlabor@imet.ac.ru)

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

© 2015 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., Болдырев И. В., Барановская В. Б.</b> Аккредитация аналитических лабораторий (прошлое, настоящее, будущее) — ожидания и проблемы   | 7   |
| <b>Лабусов В. А.</b> Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние  | 12  |
| <b>Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Забанов Ю. А., Бусько А. Е.</b> Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред   | 22  |
| <b>Баладина Н. П., Захарова М. Л.</b> Методика современного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов   | 29  |
| <b>Малюгин М. С., Гребиновская Л. В.</b> Применение установки «Поток» и анализатора МАЭС при поисковых работах на золото  | 35  |
| <b>Заякина С. Б., Леснов Ф. П., Аношин Г. Н., Балухтин А. В.</b> Атомно-эмиссионное определение благородных металлов в пробах из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов с использованием комплекса «Гранд-Поток»   | 38  |
| <b>Черевко А. С.</b> Исследование степени нарушения локального термодинамического равновесия в аналитической зоне дугового двухструйного плазмотрона  | 42  |
| <b>Закас Н. П., Веряскин А. Ф., Лабусов В. А.</b> Аналитические зоны двухструйной дуговой плазмы: достоинства и ограничения   | 48  |
| <b>Купцов А. В., Заякина С. Б., Сапрыкин А. И.</b> Изучение распределения температуры и интенсивностей спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела дугового двухструйного плазмотрона  | 52  |
| <b>Гаранин В. Г., Неклюдов О. А.</b> Новые возможности определения примесного состава металлов и порошковых проб с учетом фракционного поступления элементов в дуговой разряд   | 55  |
| <b>Домбровская М. А., Лисенко Д. Г., Кубрина Е. Д., Казаков А. С., Александров Е. П.</b> Валидация методики спектрального анализа иридия для нанопорошкового металла  | 62  |
| <b>Хамдеев М. И., Васильева О. Н., Чистяков В. М., Ерин Е. А.</b> Атомно-эмиссионный спектральный анализ получаемых в процессе регенерации облученного ядерного топлива фосфатных концентратов продуктов деления и примесей   | 65  |
| <b>Леухин С. Г., Кочергина Г. Р.</b> Метрологическое обеспечение аттестованных смесей для определения микропримесей   | 69  |
| <b>Пивоварова О. А., Алексеева Е. А., Васильева Ю. Г.</b> Практика применения спектроаналитического штатива «Кристалл»  | 72  |
| <b>Сарычева Н. А.</b> Метрологическая оценка результатов спектрального анализа углеродистой стали, выполненного на вакуумных атомно-эмиссионных спектрометрах Polivac E980 и E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250»  | 75  |
| <b>Гаранин В. Г.</b> Применение спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов на основе магния, титана и алюминия   | 79  |
| <b>Куропятник И. Н.</b> Использование вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава сталей  | 88  |
| <b>Бокк Д. Н., Лабусов В. А., Зарубин И. А.</b> Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением  | 92  |
| <b>Шабанова Е. В., Зак А. А., Погудина Г. А., Хмельевская И. М., Меньшиков В. И.</b> Использование спектрометра Колибри-2 для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах   | 98  |
| <b>Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Бурумов И. Д., Селюнин Д. О.</b> Спектрометр «Павлин» для атомно-эмиссионного спектрального анализа с атомизацией в пламени  | 105 |
| <b>Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А.</b> Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000   | 108 |
| <b>Зарубин И. А., Лабусов В. А., Бокк Д. Н.</b> Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс»  | 114 |
| <b>Путьмаков А. Н., Пелипасов О. В., Максимов А. Ю., Боровиков В. М., Чернов К. Н.</b> Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов  | 117 |
| <b>Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Семёнов З. В., Панкратов С. В., Ващенко П. В.</b> Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом»   | 121 |
| <b>Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В.</b> Автоматическая градуировка спектрометров с анализаторами МАЭС по длинам волн (профилирование)  | 128 |
| <b>Семёнов З. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В.</b> Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа  | 135 |
| <b>Дробышев А. И., Савинов С. С.</b> Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС   | 142 |
| <b>Отмахов В. И., Петрова Е. В., Шилова И. В., Батанина А. А., Кускова И. С., Рабцевич Е. С.</b> Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений  | 145 |
| <b>Болдова С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О., Бейзель Н. Ф., Гуськова Е. А.</b> О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра с высокой дисперсией и источника непрерывного спектра | 148 |
| <b>Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабусов В. А.</b> Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения  | 153 |
| <b>Медведев Н. С., Путьмаков А. Н., Шаверина А. В., Цыганкова А. Р., Сапрыкин А. И.</b> Снижение пределов обнаружения примесей при анализе высококачественных веществ методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой   | 157 |

## Редакционная коллегия:

**Главный редактор**

*чл.-корр. РАН*  
**Ю. А. КАРПОВ,**

*чл.-корр. РАН*  
**С. М. БАРИНОВ,**

*докт. физ.-мат. наук*  
**В. Т. БУБЛИК,**

*чл.-корр. РАН*  
**К. В. ГРИГОРОВИЧ,**

*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,**

**М. Е. НОСОВА**  
*(зам. главного редактора),*

*докт. техн. наук*  
**А. И. ОРЛОВ,**

**М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,**

*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"  
127411, Москва,  
Дмитровское ш., 157, стр. 6  
тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 0  
Формат 60 × 88 1/8. Бумага  
мелованная. Офсетная печать.  
Усл. печ. л. 9,0 Усл. кр.-отт. 9,45  
Уч.-изд. л. 9,0  
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, канд. хим. наук О. Д. ВЕРНИДУБ, чл.-корр. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, проф. докт. хим. наук Ю. М. ДЕДКОВ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, чл.-корр. РАН Ю. А. КАРПОВ, докт. хим. наук П. С. ФЕДОТОВ, доц. канд. хим. наук Д. Г. ФИЛАТОВА, проф. докт. физ.-мат. наук М. Н. ФИЛИППОВ

*Научный редактор канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА*

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

**Председатель Н. А. МАХУТОВ**

**Физические методы исследования и контроля** — проф. докт. физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт. физ.-мат. наук С. Г. БУГА, канд. физ.-мат. наук В. Ю. ВВЕДЕНСКИЙ, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН, проф. докт. хим. наук Б. М. МОГУТНОВ, канд. физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБРЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

*Редактор отдела 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 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

*Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА*

### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Председатель Д. А. НОВИКОВ**

Проф. докт. техн. наук Н. Н. БАХТАДЗЕ, докт. физ.-мат. наук М. В. ГУБКО, канд. физ.-мат. наук В. М. КУПРИЯНОВ, 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, проф. докт. техн. наук В. О. ТОЛЧЕЕВ, проф. канд. физ.-мат. наук Д. С. ШМЕРЛИНГ

*Зам. главного редактора 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

*Редактор отдела М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ*

## CONTENTS

|   |     |
|---|-----|
| Karpov Yu. A., Boldyrev I. V., Baranovskaya V. B. Accreditation of Analytical Laboratories (Past, Present and Future) : Expectations and Concerns . . . . .   | 7   |
| Labusov V. A. Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by "VMK-Optoelektronika": State-of-the-Art . . . . .  | 12  |
| Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Zabanov Yu. A., Bus'ko A. E. The Use of MAES in the Study of Reference Standard Materials of Natural and Man-Made Composition . . . . .   | 22  |
| Balandina N. P., Zakharova M. L. Method of Approximate-Quantitative Emission Spectral Analysis of Geological Specimens . . . . .  | 29  |
| Malugin M. S., Grebinovskaya L. V. Application of the "Potok" Device and MAES Analyzer to Gold reconnaissance at the Baikal Branch of "Sosnovgeologiya" . . . . .   | 35  |
| Zayakina S. B., Lesnov F. P., Anoshin G. N., Balukhtin A. V. Capabilities of a "Grand-Potok" System for Atomic-Emission Determination of Noble Metals in the Samples from Hydrotherms near the Volcanoes of the Kuril Islands . . . . .   | 38  |
| Cherevko A. S. Study of the Degree of Violation of Local Thermodynamic Equilibrium in Analytical Zone of Two-Jet Plasmatron . . . . .   | 42  |
| Zaksas N. P., Veryaskin A. F., Labusov V. A. Analytical Zones of High-Power Two-Jet Plasma: Advantages and Limitations. . . . .   | 48  |
| Kuptsov A. V., Zayakina S. B., Saprykin A. I. Study of the Temperature Distribution and Spectral Line Intensity of Noble Metals in the Height of the Plasma Plume of Two-Jets Plasma Torch . . . . .  | 52  |
| Garanin V. G., Nekludov O. A. New Program Possibilities of Time-Resolved Spectrometry with DC-Arc Source for Determination of Impurities in Metal and Powder Samples. . . . .   | 55  |
| Dombrovskaya M. A., Lisienko D. G., Kubrina E. D., Kazakov A. S., Aleksandrov E. P. Validation of Iridium Spectral Analysis for Nanopowder Materials . . . . .  | 62  |
| Khamdeev M. I., Vasilieva O. N., Chistyakov V. M., Erin E. A. Atomic Emission Spectral Analysis of Phosphate Concentrates of Fission Products and Impurities Obtained upon Pyrochemical Reprocessing of the Irradiated Nuclear Fuel . . . . .                                       | 65  |
| Leukhin S. G., Kochergina G. R. Metrological Support of Certified Mixtures for the Analysis of Microimpurities. . . . .   | 69  |
| Pivovarova O. A., Alekseeva E. A., Vasil'eva Yu. G. Practice of Using a Spectroanalytical Stand "Kristall". . . . .   | 72  |
| Sarycheva N. A. Metrological Evaluation of the Results of Spectral Analysis of Carbon Steel Performed on Polivac E980 and E983 Atomic Emission Vacuum Spectrometers with a MAES Analyzer and a Sharovaya Molniya 250 Generators . . . . .   | 75  |
| Garanin V. G. Application of a «Grand-Ekspert» Spectrometer to Analysis of Metals and Alloys of Magnesium, Titanium and Aluminum Used in Aerospace Production . . . . .   | 79  |
| Kuropyatnik I. N. The Use of Vacuum Atomic Emission Spectrometer "Grand-Ekspert" for Determination of Steel Composition . . . . .   | 88  |
| Bock D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A. Determination of Non-Metallic Inclusions in Metal Alloys by Spark Optical Emission Spectrometry. . . . .   | 92  |
| Shabanova E. V., Zak A. A., Pogudina G. A., Khmelevskaya I. M., Men'shikov V. I. The Use of a Kolibri-2 Spectrometer in Determination of Na, K, Li and Rb in Geochemical Objects . . . . .  | 98  |
| Put'makov A. N., Zarubin I. A., Burumov I. D., Selyunin D. O. "Pavlin" Spectrometer for Flame Atomic Emission Spectrometry . . . . .  | 105 |
| Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A. BLPP-2000 Array Based High-Speed Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra. . . . .  | 108 |
| Zarubin I. A., Labusov V. A., Bock D. N. Optimum System for Illuminating the Entrance Slit of Grand and Ekspress Multichannel Spectrometers. . . . .  | 114 |
| Put'makov A. N., Pelipasov O. V., Maksimov A. Yu., Borovikov V. M., Chernov K. N. Development of a Microwave Plasma Source for Atomic Emission Spectral Analysis of Solutions . . . . .   | 117 |
| Garanin V. G., Nekludov O. A., Petrochenko D. V., Semenov Z. V., Pankratov S. V., Vashchenko P. V. Software for Atomic Emission Spectral Analysis. "Atom" Software . . . . .  | 121 |
| Pankratov S. V., Labusov V. A., Nekludov O. A., Vashchenko P. V. Automatic Wavelength Calibration of the Spectrometers with MAES Analyzers (Profiling) . . . . .  | 128 |
| Semenov Z. V., Labusov V. A., Nekludov O. A., Vashchenko P. V. Algorithm for Processing Sequences of Spectra for Scintillation Atomic Emission Spectral Analysis . . . . .  | 135 |
| Drobyshev A. I., Savinov S. S. Arc Atomic-Emission Digital Spectrography of Liquid Biosamples Using MAES . . . . .  | 142 |
| Otmakhov V. I., Petrova E. V., Shilova I. V., Batanina A. A., Kusko-va I. S., Rabtsevich E. S. Arc Atomic Emission Analysis of Medicinal Herbs . . . . .  | 145 |
| Boldova S. S., Put'makov A. N., Labusov V. A., Borovikov V. M., Selyunin D. O., Gus'kova E. A. On the Development of a Device for Simultaneous Multi-Element Atomic Absorption Spectral Analysis Based on a High-Dispersion Spectrometer and a continuous spectrum source . . . . . | 148 |
| Vashchenko P. V., Boldova S. S., Labusov V. A. Algorithm for Processing Sequences of Atomic Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source . . . . .   | 153 |
| Medvedev N. S., Put'makov A. N., Shaverina A. V., Tsygankova A. R., Saprykin A. I. Reduction of the Detection Limits in Trace Analysis of High Purity Substances by ICP-AES. . . . .  | 157 |

## ABSTRACTS

|   |    |
|---|----|
| <b>Accreditation of Analytical Laboratories (Past, Present and Future) : Expectations and Concerns</b><br><i>Karpov Yu. A., Boldyrev I. V., Baranovskaya V. B.</i>  | 7  |
| Stages of developing the national system of accreditation of analytical laboratories, advantages and shortcomings of the system, as well as topical issues regarding accreditation in the context of the Federal Law No. 412-FZ (2013.12.28) are considered.<br><b>Keywords:</b> analytical laboratories; accreditation; national system of accreditation.  | 12 |
| UDC 543.423   | 22 |
| <b>Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by "VMK-Optoelektronika": State-of-the-Art</b><br><i>Labusov V. A.</i>   | 29 |
| A review of the devices and systems on their base developed and produced by "VMK-Optoelektronika": multichannel analyzers of emission spectra (MAES) based on multichip assemblies of linear solid-state detectors; Grand, Grand-Ekspert, Favorit, Ekspress, and Kolibri multichannel spectrometers; Vezuvii and Sharovaya Molniya electric-arc and spark-discharge generators; Globula and Kristall spectroanalytical instruments; Potok electric-arc facility for powder analysis using tspl-injection method, etc. are presented. Technical characteristics of the reviewed equipment are listed and discussed.<br><b>Keywords:</b> atomic emission spectroscopy (AES); spectrometers; spectrum analyzers; multi-element solid-state detectors; detector arrays; spectrum excitation sources.  | 35 |
| UDC 543.432+53.089.68   | 42 |
| <b>The Use of MAES in the Study of Reference Standard Materials of Natural and Man-Made Composition</b><br><i>Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Zabanov Yu. A., Bus'ko A. E.</i>  | 48 |
| Formation of the collection of multielement reference standard materials (RSM) of natural and man-made composition in the Vinogradov Institute of SB RAS is focussed on ensuring the uniformity of measurements in geoanalysis. The use of MAES in arc atomic-emission analysis substantially simplified the analysis of reference material thus providing data for certification and assessing the heterogeneity and representative mass of the substance upon determination of the certain elements, stability of the substance during prolonged storage; checking of various standard samples against each other. Examples of the effective use of arc atomic-emission analysis in studying RSMs of different composition and genesis are given.<br><b>Keywords:</b> multielement reference standards of natural and man-made specimens; MAES; arc atomic-emission analysis. | 52 |
| UDC 550.4.08  | 55 |
| <b>Method of Approximate-Quantitative Emission Spectral Analysis of Geological Specimens</b><br><i>Balandina N. P., Zakharova M. L.</i>   | 62 |
| The results of using a multichannel analyzer of the emission spectra (MAES) with «Atom 3» program intended for multielement atomic-emission analysis of rocks are presented. The curves of evaporation in the ac arc discharge are studied for some chemical elements obtained from the rocks samples of different composition. The replacement of the visual decryption by the high-quality digital spectra processing enabled us to increase the analysis performance, extend the range of the designated contents and significantly improve the metrological characteristics of the determination of micro- and macro-components in rocks.<br><b>Keywords:</b> multichannel analyzer of the emission spectra; multielement atomic-emission analysis; arc discharge; analytical line.   | 65 |
| UDC 543.423   | 69 |
| <b>Application of the "Potok" Device and MAES Analyzer to Gold reconnaissance at the Baikal Branch of "Sosnovgeologiya"</b><br><i>Malugin M. S., Grebinovskaya L. V.</i>  | 72 |
| Application of the equipment produced at the "VMK-Optoelektronika" Ltd. for analysis of rocks, gold ores and non-ferrous metal ores at the Baikal branch of "Sosnovgeologiya" of the Federal State Unitary Geological Enterprise "Urangologorazvedka" is considered. The advantages of using the aforementioned equipment in gold reconnaissance against classi-  | 75 |

cal approximate quantitative atomic emission analysis (gold atomic spectroscopy) with a visual interpretation of the spectrum are shown. The sets of analytical lines selected for gold determination provide a satisfactory quality of the results that match the requirements of industry guidelines. The metrological characteristics of the analysis procedure are evaluated in accordance with the current industry requirements for the development of methods of quantitative chemical analysis.

**Keywords:** multichannel analyzer of emission spectra; atomic emission spectroscopy; AC arc; analysis procedure.

UDC 543.423.1:54.08

#### Capabilities of a "Grand-Potok" System for Atomic-Emission Determination of Noble Metals in the Samples from Hydrotherms near the Volcanoes of the Kuril Islands

*Zayakina S. B., Lesnov F. P., Anoshin G. N., Balukhtin A. V.*

Study of natural nanoparticles of noble metals (NMs) is a rapidly developing area of modern geology and thus requires developing new precise instrumental methods of analysis. Further development of scintillation emission spectral analysis (SES) based on the use of a new spectrum recording system provides unprecedented opportunities for material research. We present the results of studying the samples obtained from hydrotherms near the volcanoes of the Kuril Islands using a modified SES method. It is shown that the proposed method of recording is not only a powerful tool for geochemists in determination of the quantitative content of NMs in a sample, but also provides information about the forms of the element present in the sample.

**Keywords:** noble metals; nanoparticles; scintillation emission spectroscopy (SES).

UDC 533.9

#### Study of the Degree of Violation of Local Thermodynamic Equilibrium in Analytical Zone of Two-Jet Plasmatron

*Cherevko A. S.*

Population of the energy levels is calculated for 25 Fe I (atom) and 26 Fe II (ion) spectral lines in analytical zone of a two-jet arc argon plasmatron. It has been shown that Saha – Boltzmann equilibrium exists between the ion ground state and highly excited levels of the atom. The neutral ground and low excited energy levels (<4.0 eV) of the atom, however, are not in Saha – Boltzmann equilibrium with these levels. The results of the study are treated in terms of partial local thermodynamic equilibrium (pLTE) regarding ionizing mechanism of analyte spectrum excitation.

**Keywords:** two-jet arc argon plasmatron; partial local thermodynamic equilibrium (pLTE); ionizing and recombining plasma state; radiative decay.

UDC 543.423

#### Analytical Zones of High-Power Two-Jet Plasma: Advantages and Limitations

*Zaksas N. P., Vervaskin A. F., Labusov V. A.*

Capabilities of the analytical zones of high-power two-jet plasma are compared. A zone ahead of plasma jet confluence is shown to provide lower detection limits of the elements, however, strong dependence of the evaporation efficiency on the particle size is observed in analysis of heat-resistant materials. More effective evaporation of the samples occurs in a post-confluence, but the element detection limits are worse than in the region ahead of the jet confluence due to high background emission. The choice of the observation zone depends on a specific analytical goal.

**Keywords:** two-jet plasma; analytical zones; detection limits, evaporation efficiency; matrix effects.

UDC 543.423

#### Study of the Temperature Distribution and Spectral Line Intensity of Noble Metals in the Height of the Plasma Plume of Two-Jets Plasma Torch

*Kuptsov A. V., Zayakina S. B., Saprykin A. I.*

Distributions of the temperature, intensity of the spectral lines of noble metals and the background signal in the height of the plasma plume are studied on a multi-channel emission spectrometer «Grand» with a two-jets plasma torch as the excitation source. It is shown that the angle between the electrodes of the plasma torch has a significant impact on the temperature distribution and intensity of the analytical lines of noble metals

**Keywords:** two-jets plasma torch; atomic emission spectrometry; noble metals.

UDC 543.423

#### New Program Possibilities of Time-Resolved Spectrometry with DC-Arc Source for Determination of Impurities in Metal and Powder Samples

*Garanin V. G., Nekludov O. A.*

An experience of using atomic emission optical time-resolved spectrometry in analysis of copper and ruthenium metal samples and geological powder samples is presented. Some analytical parameters of time-resolved spectrometry and characteristics are given.

**Keywords:** atomic emission spectroscopy; time-resolved spectrometry; powder sample; copper; ruthenium; spectrum analyzers; multi-element solid-state detectors; globular direct current arc spectrum source.

UDC 543.42:546.93

#### Validation of Iridium Spectral Analysis for Nanopowder Materials

*Dombrovskaya M. A., Lisienko D. G., Kubrina E. D., Kazakov A. S., Aleksandrov E. P.*

We present the unique properties of nanoscale powder of metal iridium produced at the JSC "SPA "Ural Metals". The features of atomic emission spectral determination of the impurities present in the iridium nanopowder using evaporation from the graphite electrode channel in ac arc discharge are considered.

**Keywords:** iridium; nanoscale powder; atomic emission spectral analysis; MAES.

UDC 621.039.7:543.423

#### Atomic Emission Spectral Analysis of Phosphate Concentrates of Fission Products and Impurities Obtained upon Pyrochemical Reprocessing of the Irradiated Nuclear Fuel

*Khamdeev M. I., Vasilieva O. N., Chistyakov V. M., Erin E. A.*

The results of using atomic emission spectral analysis in determination of the chemical composition of phosphate concentrates of fission products and impurities obtained upon pyrochemical reprocessing of the irradiated nuclear fuel are presented. A method of direct analysis of powders with their evaporation and electric arc starting is used to determine the chemical composition of low-solubility phosphates. To eliminate the impact of the physical and chemical properties and sample composition on the results of analysis we propose to open the sample in the electrode crater through phosphate recovery with carbon dust. To improve the reproducibility and minimize the impact of the sample chemical composition on the correctness of analysis we used a spectroscopic carrier BaCl<sub>2</sub>. The optimal sample mass, «snifter»-type electrode parameters, current strength and exposure time are specified. The relative error of determinations ranges within 6.5 – 25.0%.

**Keywords:** atomic emission spectroscopy; irradiated nuclear fuel; pyrochemical reprocessing; phosphate concentrates of fission product; spectroscopic buffer and carrier.

UDC 543.423.1:543.621

#### Metrological Support of Certified Mixtures for the Analysis of Microimpurities

*Leukhin S. G., Kochergina G. R.*

An approach to calculating the metrological characteristics of certified mixtures used to determine microimpurities in powder samples of steel, nickel-based alloys, ferro-alloys, and pure metals is developed. A comparison is made of the calculation mechanisms proposed by State Standard GOST 8.531 and the recommendation M-25 developed at the Institute of Standard Samples. The proposed approach provides a more rapid and accurate determination of the certified performance. The developed technique (comprising PGS-2 spectrometer equipped with a MAES analyzer) has been successfully used by the Department of Analytical Control since 2005 to certify more than 20 sets for the content of seven elements (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Sn, Zn).

**Keywords:** certified mixture; microimpurities; particulate material; error.

UDC 543.07

#### Practice of Using a Spectroanalytical Stand "Kristall"

*Pivovarova O. A., Alekseeva E. A., Vasil'eva Yu. G.*

The results of practical application of a spectroanalytical stand "Kristall" produced by the VMK-Optoelektronika Ltd. company are presented. The main parameters that affect the rapidity of analytical procedures and easy

handling of the spectroanalytical stand are considered. The performance features of novel "Kristall" stand are compared with those of a previous-generation USHT-4 stand. Distinguishing features of the "Kristall" stand are highlighted.

**Keywords:** analytical control; atomic emission spectroscopy; spectrometers; spectrum analyzers; spectroanalytical stand.

UDC 543.423

#### **Metrological Evaluation of the Results of Spectral Analysis of Carbon Steel Performed on Polyvac E980 and E983 Atomic Emission Vacuum Spectrometers with a MAES Analyzer and a Sharovaya Molniya 250 Generators**

*Sarycheva N. A.*

A metrological evaluation of the results of spectral analysis of UG4 state standard sample of carbon steel of the GSO (State Standard Sample) set 4165–91P; 2489–91P/2497–91P performed on a Polyvac E983 (Hilger Analytical) atomic emission vacuum spectrometer with photomultiplier tubes and Polyvac E980 and E983 atomic emission vacuum spectrometers upgraded with a MAES multichannel analyzer of emission spectra and a Sharovaya Molniya 250 generator is carried out using the procedure of testing ARL 3460 and ARL 4460 optical emission spectrometers. The Polyvac E980 spectrometer with a MAES analyzer and Sharovaya Molniya 250 generator showed the best results. The upgraded spectrometers are recommended to use in conditions of continuous production.

**Keywords:** atomic emission spectroscopy; carbon steel; MAES multichannel analyzer of emission spectra; Sharovaya Molniya 250 generator.

UDC 543.423

#### **Application of a «Grand-Ékspert» Spectrometer to Analysis of Metals and Alloys of Magnesium, Titanium and Aluminum Used in Aerospace Production**

*Garanin V. G.*

We present an experience of using vacuum optical spectrometer «Grand-Ékspert» in analysis of aerospace alloys based on magnesium, titanium and aluminum. Analytical parameters and range of determinable concentrations are listed and discussed.

**Keywords:** atomic emission spectroscopy (AES); «Grand-Ékspert» spectrometer; magnesium alloys; titanium alloy; aluminum alloys; spectrum analyzers; multi-element solid-state detectors; spark spectrum source.

UDC 543.423

#### **The Use of Vacuum Atomic Emission Spectrometer «Grand-Ékspert» for Determination of Steel Composition**

*Kuropyatnik I. N.*

Stability of the calibration characteristics used for determination of the main alloying additives in steel composition Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, P, S, Si, Ti, V, W is studied using a «Grand-Ékspert» vacuum atomic emission spectrometer. The necessity of monthly recalibration is shown for copper and manganese whereas carbon, silicon, and vanadium did not require any recalibration.

**Keywords:** atomic emission spectral analysis; steel; multichannel analyzer of emission spectra; MAES.

UDC 543.423

#### **Determination of Non-Metallic Inclusions in Metal Alloys by Spark Optical Emission Spectrometry**

*Bock D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A.*

A possibility of determination of non-metallic inclusions in steels and alloys by optical emission spectrometry with spark excitation of the samples in argon using a «Grand-Ékspert» vacuum spectrometer equipped with a high-speed multichannel atomic emission spectrum analyzer based on a BLPP-2000 photodetector array is demonstrated. First quantitative results are reported.

**Keywords:** spark optical emission spectrometry; single pulse evaluation; non-metallic inclusions; analysis of metals and alloys; steel cleanliness.

UDC 543:225;432.1

#### **The Use of a Kolibri-2 Spectrometer in Determination of Na, K, Li and Rb in Geochemical Objects**

*Shabanova E. V., Zak A. A., Pogudina G. A.,*

*Khmelevskaya I. M., Men'shikov V. I.*

Devices equipped with multichannel detectors provide simultaneous determination of alkali metals in the solutions of various compositions using

flame photometry. A technique for simultaneous determination of Na, K, Li, and Rb in the samples of rocks, minerals, ores, silt and terrigenous sediments, soils and ash is developed. The presented technique matches the III category of accuracy according to Classification methods of laboratory analysis (OST 41-08-212–04). The effect of matrix and spectral effects are compensated due to the proper choice of optimum conditions for measurements of the analytical signals and calibration using the solutions of natural certified reference materials.

**Keywords:** flame photometry; Kolibri-2 spectrometer; geochemical objects.

UDC 543.423:543.08

#### **«Pavlin» Spectrometer for Flame Atomic Emission Spectrometry**

*Put'makov A. N., Zarubin I. A., Burumov I. D., Selyunin D. O.*

A high-transmission flame spectrometer with a triple-slot burner providing increased flame temperature is described. The spectrometer allows simultaneous determination of alkali and alkaline earth metals at a concentration of up to 1 µg/liter. The upper limit of the range of detectable concentrations at which the burner is not clogged exceeds 10 g/liter.

**Keywords:** flame photometry; atomic emission spectroscopy (AES); spectrometer; determination of elemental composition; alkali and alkaline earth metals; burner.

UDC 543.423

#### **BLPP-2000 Array Based High-Speed Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra**

*Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A.*

A multichannel atomic emission spectrum analyzer based on four BLPP-2000 photodiode arrays has been developed that provides recording a sequence of several thousand spectra with an exposure time of 0.4 during excitation of a powdered geological sample. Signal-to-noise ratio of Au 267.595 nm spectral line scintillation recorded by a BLPP-2000 array is shown to be 10 times higher than that recorded by a BLPP-369M1 array.

**Keywords:** time-resolved spectroscopy; atomic emission spectral analysis; powdered geological samples; scintillation; multi-element solid-state detectors; detection limit reduction.

UDC 543.423

#### **Optimum System for Illuminating the Entrance Slit of Grand and Ékspress Multichannel Spectrometers**

*Zarubin I. A., Labusov V. A., Bock D. N.*

Achromatic lenses and a system for illuminating the entrance slit are developed for the spectrometers operating in the range of 190–470 nm. The dependence of the residual chromatic aberrations of the achromatic lenses on the wavelength is presented. It is shown that the illumination of the entrance slit is insensitive to the discharge displacement within ±3 mm.

**Keywords:** illumination system for entrance slit; spectrometer; lens; achromatic condenser; Zemax.

UDC 543.423:543.08

#### **Development of a Microwave Plasma Source for Atomic Emission Spectral Analysis of Solutions**

*Put'makov A. N., Pelipasov O. V., Maksimov A. Yu.,*

*Borovikov V. M., Chernov K. N.*

A model microwave plasma source for atomic emission spectrometry of solutions is developed. A magnetron at a frequency of 2.45 GHz and a power of 750 W is used as a microwave energy generator. Argon with a flow rate of 3 liters/min is used as plasma-forming gas. The temperature of plasma with an aqueous aerosol is 4500 K. The achieved detection limits allow the instrument to be used for tap water analysis.

**Keywords:** atomic emission spectroscopy; microwave plasma; spectrum excitation source; magnetron; plasma temperature; electron density.

UDC 543.423:543.08

#### **Software for Atomic Emission Spectral Analysis. «Atom» Software**

*Garanin V. G., Nekludov O. A., Petrochenko D. V.,*

*Semenov Z. V., Pankratov S. V., Vashchenko P. V.*

The main features of the «Atom» software as an important tool in automation of atomic-emission spectral analysis performed in the laboratories on the devices produced by the «VMK-Optoelectronika» company are presented.

**Keywords:** software for atomic emission spectroscopy; multichannel spectrometers; MAES analyzer; automation.

UDC 543.423

### Automatic Wavelength Calibration of the Spectrometers with MAES Analyzers (Profiling)

*Pankratov S. V., Labusov V. A., Nekludov O. A., Vashchenko P. V.*

A software for automatic profiling (wavelength calibration) of the spectrometers with MAES analyzers which implements a quality filtering of experimental values is developed. This quality parameter is estimated using an analytic function describing the shape of spectral lines with allowance for the effect of merged spectral lines and other criteria. Integral evaluation of the quality of calibration points provides an automatic significant reduction of the profiling error. The method is implemented in the framework of the "Atom" program.

**Keywords:** cross-correlation function; wavelength calibration; multichannel spectrometers; atomic emission spectra; spectrum analyzers; multi-element solid-state detectors; photodiode arrays.

UDC 543.423

### Algorithm for Processing Sequences of Spectra for Scintillation Atomic Emission Spectral Analysis

*Semenov Z. V., Labusov V. A., Nekludov O. A., Vashchenko P. V.*

An "Extended 2014" algorithm for mathematical processing of the sequences of time-resolved atomic emission spectra is developed to extract weak scintillations (flashes) of analytical lines from the noise and, as a consequence, to lower the element detection limits. Sequences of spectra are recorded using a multielement solid-state radiation detector with powder excitation in arc sources of spectra (for example, using the spill-injection method of powder introduction). The algorithm is compared with spectra processing algorithms previously implemented in "Atom 3.3" program. The algorithm described in this paper is advantageous for fewer adjustments, more correct determination of the background mask saving more points of the background that are used in the background shape determination. This improves the results of processing sequences of spectra, including statistic parameters such as the standard deviation of the calibration curve and the variances of convergence and adequacy. The signal-to-noise ratio of spectral line scintillations is also improved. The algorithm is implemented in the "Atom" program.

**Keywords:** scintillation; time-resolved spectroscopy; algorithm of spectrum processing; atomic emission spectroscopy.

UDC 543.423.1

### Arc Atomic-Emission Digital Spectrography of Liquid Biosamples Using MAES

*Drobyshev A. I., Savinov S. S.*

Results of studying an analytical potential of atomic (optical) emission digital spectrography with DC arc excitation of the spectrum of dried residue of liquid samples are presented. The results have been obtained on a MFS-8 spectral device modified with photodiode linear detector MAES. A possibility of increasing signal-to-noise ratio using higher arc current strength (20 A) and large amount of spectral buffer (0.15 mg NaCl) is shown. A universal technique of liquid biological samples analysis is developed using aqueous solutions of the salts of the elements as standard samples. The absence of the matrix impact is demonstrated in analysis of human saliva with dilution-addition method. The developed technique provides determination of a number of elements starting from  $n \times 10^{-7}$  g/liter in the sample  $n \times 10 \mu\text{l}$  with the reproducibility less than 15–20 rel.%. Linear dynamic range of calibration curve is 3–4 orders of the concentration of the elements to be determined.

**Keywords:** AES (OES); digital spectrography; dry residue; saliva; biological fluids.

UDC 543.42

### Arc Atomic Emission Analysis of Medicinal Herbs

*Otmakhov V. I., Petrova E. V., Shilova I. V.,*

*Batanina A. A., Kuskova I. S., Rabtsevich E. S.*

A modified procedure of preparing samples of medicinal herbs — hubs of trace elements — for spectral analysis is presented. The procedure consists

in introduction of corrective additives into standard samples and can be taken as a basis of developing pharmacopoeial methods of arc atomic emission analysis of medicinal herbs.

**Keywords:** atomic emission spectroscopy; arc discharge; medicinal plants; analysis; trace elements; metrology.

UDC 543.421

### On the Development of a Device for Simultaneous Multi-Element Atomic Absorption Spectral Analysis Based on a High-Dispersion Spectrometer and a Continuous Spectrum Source

*Boldova S. S., Put'makov A. N., Labusov V. A., Borovikov V. M., Selyunin D. O., Gus'kova E. A.*

An experimental setup for simultaneous multi-element atomic absorption spectral analysis comprising a continuous spectrum source, electrothermal atomizer (ETA), and a spectrometer with an operating range of 190–360 nm and a resolution of 0.025 nm is developed. The width of the entrance slit and the basic exposure time are optimized to reduce the limits of detection (LOD) of the elements to be determined. Calibration curves are constructed using a standard MES-11 sample with the following elements: Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Bi, B, V, Ba, Pb, Mg, Sn, and Sb. The LOD for each element is determined using the calibration curve from the minimum value of the absorption signal that can be reliably determined. For a number of elements, the LOD values are comparable with those obtained on a ContrAA device with ETA; about an order of magnitude inferior to those of conventional atomic absorption spectrometry; and for most elements the LOD values match the Sanitary Requirements for the maximum permissible concentrations in drinking water in containers.

**Keywords:** atomic absorption spectrometry; simultaneous multi-element analysis; detection limits; electrothermal atomization; multi-element solid-state detector; continuous spectrum source.

UDC 543.421

### Algorithm for Processing Sequences of Atomic Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source

*Vashchenko P. V., Boldova S. S., Labusov V. A.*

An algorithm for processing time sequences of atomic-absorption spectra recorded with a spectrometer with a MAES, electrothermal atomizer, and a continuous spectrum source is developed. The efficiency of the algorithm in comparison with the existing algorithm of the Atom program is tested in copper determination in aqueous solutions. The same recorded sequence of spectra has been processed using novel and existing algorithms. A more than twofold decrease in the detection limit is obtained using the developed algorithm.

**Keywords:** atomic absorption spectrometry; simultaneous multi-element analysis; detection limits; electrothermal atomization; multi-element solid-state detector; continuous spectrum source.

UDC 543.423.1

### Reduction of the Detection Limits in Trace Analysis of High Purity Substances by ICP-AES

*Medvedev N. S., Put'makov A. N., Shaverina A. V.,*

*Tsygankova A. R., Saprykin A. I.*

Application of a device for electrothermal sample vaporization ("VMK-Optoelectronika" Ltd., Russia) used to reduce the detection limits in determination of trace elements by ICP-AES is considered. Dependences of the analytical signal vs time for trace elements are studied. Operating conditions of electrothermal vaporization (ETV) are specified. The efficiency of using ETV in combination with ICP-AES is exemplified in analysis of high purity germanium dioxide with preliminary concentration of trace elements. Advantages and limitations of using ETV-ICP-AES procedure for trace analysis of high purity substances are discussed.

**Keywords:** atomic emission spectrometry; inductively coupled plasma; electrothermal vaporization; trace analysis; preconcentration of trace elements; detection limits.

## АККРЕДИТАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ (ПРОШЛОЕ, НАСТОЯЩЕЕ, БУДУЩЕЕ) — ОЖИДАНИЯ И ПРОБЛЕМЫ<sup>1</sup>

© Ю. А. Карпов<sup>2</sup>, И. В. Болдырев<sup>3</sup>, В. Б. Барановская<sup>2</sup>

*Статья поступила 25 ноября 2014 г.*

Рассмотрены этапы формирования национальной системы аккредитации аналитических лабораторий, ее достоинства и недостатки. Обсуждены актуальные проблемы аккредитации в свете Федерального закона от 28 декабря 2013 г. № 412-ФЗ.

**Ключевые слова:** аналитические лаборатории; аккредитация; национальная система аккредитации.

На протяжении 14 лет фирма «ВМК-Оптоэлектроника» проводит в Новосибирском Академгородке международные семинары по практическому применению многоканальных анализаторов электронных спектров МАЭС. За эти годы приборы Оптоэлектроники с МАЭС стали неотъемлемым атрибутом сотен аналитических лабораторий, а ежегодные семинары — традиционными форумами аналитиков. На этих форумах обсуждаются не только вопросы, связанные с МАЭС, но и широкий круг проблем аналитического контроля по организации работ, метрологии, стандартизации, обеспечению качества, без чего невозможно получение высокоточных, достоверных и стабильных результатов анализа. На пленарных сессиях семинара рассматриваются наряду с тематическими вопросами и общие проблемы анализа, сопровождающие любые аналитические работы.

Данная статья посвящена проблемам аккредитации аналитических лабораторий.

Начнем с краткой характеристики проблемы. Одним из основополагающих сегментов жизни и производственных основ современного общества является повсеместное использование веществ и материалов. Это энергетические ресурсы — нефть, нефтепродукты, газ, уголь, минеральное и вторичное сырье, металлы и сплавы, продукция химической и фармацевтической промышленности, объекты окружающей среды, материалы современной техники и технологии и многое другое. Использование на практике всех этих веществ и материалов возможно только при достижении определенного уровня их качества. Качество тако-

го широкого круга объектов оценивается с помощью огромного количества показателей, которые несмотря на их многообразие можно свести к трем основным параметрам — химический состав, строение (структура) и свойства. При этом химический состав, как правило, предопределяет структуру и свойства вещества, выступая в роли первичного или базового фактора. Определение химического состава веществ и материалов выполняют аналитические лаборатории.

Современная аналитическая лаборатория — это сложная, многообразная структура, включающая специализированные рабочие помещения; измерительное, испытательное и вспомогательное оборудование; научно-технический и вспомогательный персонал; реактивы; методическое, метрологическое и информационное обеспечение; необходимую инфраструктуру. Ежегодно в Российской Федерации проводится около одного миллиарда анализов. С учетом зависимости стоимости веществ и материалов от их химического состава можно себе представить величину экономического ущерба от ошибки аналитика и получения недостоверного результата анализа.

Поэтому в мировой экономике появились предпосылки для совершенствования системы аналитического контроля в целом и отдельных лабораторий в частности в направлении повышения надежности, точности и стабильности результатов анализа. Следует сказать, что при планировании этой работы учитывалась специфика химического анализа как одного из видов испытаний и измерений. Во-первых, химический анализ всегда включает стадию идентификации химического состава вещества (качественный анализ). При этом под химическим составом понимают элементный, молекулярный, фазовый и изотопный состав. Во-вторых, анализу предшествуют операции отбора представительной пробы и пробоподготовки, погрешности которых намного превышают таковые на завершающей — измерительной — стадии анализа. В-третьих, существует специфика метрологии химического анализа, который иногда называют аналитическими или химическими измерениями. Дело в том,

<sup>1</sup> Работа выполнена при софинансировании Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. (№ К1-2014-026), поддержке РФФИ по проекту № 13-03-00440, РНФ по проекту № 14-13-00897.

<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия; НИТУ «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: baranovskaya@list.ru

<sup>3</sup> Ассоциация аналитических центров «Аналитика», Москва, Россия; e-mail: info@analitica.org.ru

что величина аналитического сигнала определяемого компонента зависит от состава пробы, и поэтому для калибровки измерительной системы нужны образцы, адекватные по составу анализируемому веществу, а об обширной номенклатуре этих веществ мы уже говорили. Кроме того, среди семи основных рекомендуемых Международной системой СИ единиц измерения физических величин только одна единица измерения количества вещества — моль — не имеет своего реального эталона. Поэтому в поиске метрологической прослеживаемости к эталону разработчикам приборов и методик анализа приходится идти на компромиссы — использовать высокочистые вещества, абсолютные методы анализа, высокоточные стандартные образцы, межлабораторные сличительные испытания и др. Наконец, фундаментальной основой химического анализа является не какая-нибудь одна научная дисциплина, а несколько — химия, физика, метрология, приборостроение, а в некоторых случаях — биология, экология и др. Таким образом, есть все основания выделить аналитические лаборатории в некоторую систему, определить единые правила ее работы, а также правовое, нормативное и организационное обеспечение. Но это не такая простая задача. Ведь есть много других испытательных лабораторий, например, санитарные, медико-биологические, испытаний в машиностроении, транспорте, охране природы, бытовом секторе. Что общего у этих лабораторий с аналитическими и в чем существенная разница, что их объединяет, а что требует совсем другого, индивидуального подхода? Все эти проблемы решались начиная с 80-х годов прошлого столетия. Часть из них решена, а некоторые продолжают ждать своего решения до сих пор.

Первым этапом официального признания компетентности аналитических лабораторий была разработанная Госстандартом в 1980 г. Система аттестации аналитических лабораторий. В это время в Советском Союзе существовал отраслевой принцип руководства народным хозяйством. Каждым крупным направлением производства (металлургия, химия, геология, машиностроение, авиация, электроника и др.) руководило соответствующее министерство. Поэтому Система аттестации лабораторий обеспечивала признание их компетентности на отраслевом уровне при общем научно-методическом руководстве Госстандарта. Введение Системы аттестации аналитических лабораторий сыграло, безусловно, положительную роль в их оснащении новым оборудованием, наведении порядка, повышении престижа. Акты об аттестации лабораторий утверждались руководством министерств, а это был очень высокий уровень. Система аттестации аналитических лабораторий просуществовала до распада Советского Союза, однако уже к концу 80-х годов она утратила свою эффективность. Распалась страна — распалась и Система. Она становилась все более формальной, снизился уровень экспертов в комиссиях по аккредитации, контроль за этой процедурой со сторо-

ны профильных министерств практически прекратился. Начались «лихие девяностые».

Аналитические службы не избежали судьбы предприятий промышленности и сельского хозяйства — часть из них ликвидировали, часть медленно деградировала. Особый урон понесли крупные, хорошо оснащенные дорогостоящим оборудованием лаборатории. Им трудно было конкурировать с многочисленными аферистами, предлагавшими выполнять анализы драгоценных металлов, алмазов, пищевых продуктов и вообще чего угодно без проведения экспериментов. Сейчас в это трудно поверить, но это было. Достаточно посмотреть рекламные объявления тех лет.

Необходимо было приложить усилия, чтобы сохранить оставшийся в стране аналитический потенциал. Возродить Систему аттестации было бессмысленно — она была безвозвратно дискредитирована. В это время в мировой литературе появился новый термин — аккредитация лабораторий.

Для того чтобы не путать аккредитацию с аттестацией, аккредитацией стали называть признание компетентности на государственном, а не ведомственном уровне. Это положение относилось только к России, так как за рубежом процедуры аттестации лабораторий не было. В это время инициативная группа представителей Госстандарта, УНИИМ и ассоциации «Аналитика» вышла с предложением создать новую систему аккредитации аналитических лабораторий (СААЛ).

Эта система прошла трудный путь становления, преодолев сопротивление чиновников и претендентов на монополию в этом виде деятельности. Но усилиями создателей 1 апреля 1993 г. постановлением Госстандарта России она была введена в действие. Во время создания Системы была учтена международная практика в области аккредитации лабораторий (документы ИСО/МЭК, ИСО/КАСКО, ИЛАК, Еврахим/СИТАК). Решением Госстандарта России от 15.09.1992 г. документ «Система аккредитации аналитических лабораторий (центров)» был одобрен и рекомендован для практической апробации работ по аккредитации аналитических лабораторий в целях признания на государственном уровне их компетентности и объективности в проведении количественного химического анализа (КХА) веществ и материалов. Органом по аккредитации СААЛ был определен Госстандарт России, функции рабочего аппарата возложены на управление метрологии, решение научно-методологических вопросов поручено УНИИМ — научно-методологическому центру Системы.

На рис. 1 показаны первые публикации о СААЛ в журнале «Заводская лаборатория» и в зарубежном журнале. Нужно сказать, что СААЛ сразу была переведена на английский язык, разослана в профильные международные организации, а ее деятельность отражалась в международных технических журналах.





Рис. 1. Первые отечественные и зарубежные публикации о Системе аккредитации аналитических лабораторий

За годы своего функционирования (1993 – 2011 гг.) СААЛ получила организационное и методическое развитие.

К 2011 г. в Системе было аккредитовано более 6 тыс. лабораторий, осуществляющих аналитические работы в различных направлениях деятельности (рис. 2).

Оценку лабораторий на соответствие критериям и инспекционный контроль проводили 35 экспертных организаций по поручению центрального органа по аккредитации — Росстандарта — с привлечением 250 сертифицированных экспертов по аккредитации аналитических лабораторий.

Уровень установленных в СААЛ требований к компетентности лабораторий требует как от специалистов лабораторий, так и от экспертов СААЛ специальных знаний в области обеспечения качества аналитического контроля.

С целью повышения квалификации аналитиков и экспертов научно-методический центр СААЛ — институт УНИИМ (Екатеринбург) — проводит их обучение в рамках повышения квалификации на базе Академии стандартизации, метрологии и сертификации.

К настоящему времени квалификацию повысили около 10 тыс. человек. Повышение квалификации аналитиков и экспертов проводят также в НИТУ МИСиС.

На рис. 3 показана структура СААЛ, из которой видно, что она содержит все необходимые звенья для успешного функционирования Системы — руководящие органы, экспертные организации, аккредитованные лаборатории, научно-методический центр, подготовку кадров, организационные структуры.

Таким образом, СААЛ представляла собой современную, компетентную, хорошо организованную структуру, успешно выполняющую свои функции, хотя и имевшую свои недостатки. Но об этом позднее.

Пока отметим только одну слабую сторону СААЛ — это неучастие в международной деятельности в области аккредитации, хотя сама СААЛ была

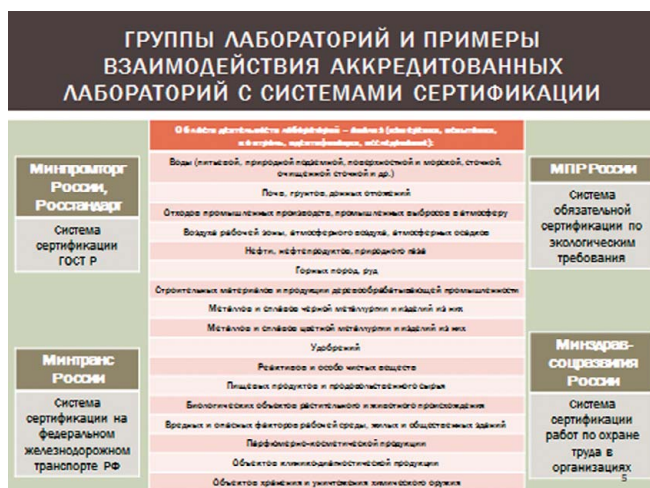


Рис. 2. Группы лабораторий и их взаимодействие с системами сертификации



Рис. 3. Структура Системы аккредитации аналитических лабораторий

построена на основополагающих международных документах.

В период существования и функционирования СААЛ международное сообщество не стояло на месте. Были разработаны многочисленные стандарты и документы, посвященные проблемам аккредитации. Наиболее важны стандарты ИСО серии 17000, которые являются такой же конституцией для аккредитации, как стандарты серии ИСО 9000 для управления качеством. Выборочный перечень таких документов приведен на рис. 4. Созданы специализированные международные организации, наиболее известной и признанной из которых является ИЛАК — Международная организация по аккредитации лабораторий. Она объединяет в себе три признанные региональные организации: APLAC (Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation), EA (European cooperation for Accreditation) и IAAC (Inter-American Accreditation Cooperation).

Такая конфигурация действует уже более 10 лет. Если в 2001 г. соглашением было охвачено 36 органов по аккредитации из 28 стран, то в настоящее время — 84 органа по аккредитации из 76 стран, в число которых входят практически все экологически развитые страны мира, включая США, Европу, Японию, Китай, Индию, Бразилию, Канаду, Австралию и др.

Россия в Соглашении представлена Ассоциацией аналитических центров «Аналитика», последовательно прошедшей стадии аффилированного, ассоциированного и, наконец, полноправного члена. Наши усилия убедить Росстандарт вступить в ИЛАК не увенчались успехом, так как там никак не могли в течение многих лет определиться, какое из Управлений Росстандарта является головным по проблеме аккредитации. Сейчас Росаккредитация является ассоциированным членом ИЛАК.

Перейдем к проблеме создания единой национальной системы аккредитации в России. Итак, к 2010 г. аналитические лаборатории могли пройти аккредитацию в системах СААЛ и ГОСТ Р. Эти системы работали достаточно хорошо, хотя отдельные недостатки (иногда значительные) у каждой из них были. Беда заключается в том, что испытательных лабораторий много и далеко не все из них аналитические: лаборатории противопожарные, машиностроительные, промышленной безопасности, безопасности на транспорте, качества сварочных работ и др. По качеству работы они значительно уступали аккредитованным аналитическим лабораториям. Если в Европе действует регламент, устанавливающий единые требования к аккредитации различных видов испытательных лабораторий, то в России такого порядка не было. При организации Таможенного союза этот пробел проявился более отчетливо.

Поэтому 12 октября 2010 г. появилось распоряжение Правительства РФ № 1760-р «О концепции формирования единой национальной системы аккреди-

тации в Российской Федерации», подписанное тогдашним Председателем Правительства В. В. Путиным (рис. 5).

В концепции отмечаются разрозненность, отсутствие координации и другие недостатки отечественных систем аккредитации и предлагается объединить системы по сертификации, оценке соответствия и испытаниям в единую национальную систему аккредитации.

В рамках этой же концепции предложено создать при Министерстве экономического развития национальный орган по аккредитации — Росаккредитацию. Нужно отметить, что концепция опирается на международные стандарты, практически не содержит жестких формулировок и ограничений, которые появятся в дальнейшем при рассмотрении новой системы.

С 1 ноября 2011 г. заработала Федеральная служба по аккредитации «Росаккредитация». На первых порах были приняты основные подзаконные акты. Основным стало постановление Правительства РФ от 19.06.2012 г. № 602 «Об аккредитации органов по сертификации и испытательных лабораторий (центров)». Уже в этой формулировке заложена скрытая проблема — смесь органов по сертификации и испытательных лабораторий. Испытательные лаборатории работают по объективным критериям, заложенным в их метрологическом фундаменте, по которым их уровень сравнительно несложно оценить. А сертификационные центры таких объективных правил и критериев не имеют, нередко они базируются на требованиях устаревших стандартов, субъективных нововведений — технических условий — и смешивать их с испытательными лабораториями вряд ли целесообразно.

Другим спорным моментом начального периода жизни Росаккредитации являлся отбор экспертов в автоматическом режиме с помощью информационной системы согласно приказу Росаккредитации от 20.09.2012 г. № 3418 «Об утверждении методики учета факторов, влияющих на отбор экспертов по аккредитации». Такой выбор предполагает, что эксперт

| ВЫБОРОЧНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ МЕЖДУНАРОДНЫХ СТАНДАРТОВ И ДОКУМЕНТОВ, ОТНОСЯЩИХСЯ К АККРЕДИТАЦИИ ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ                                  |  |
|--|--|
| ISO/IEC 17000:2004 Conformity assessment - Vocabulary and general principles   | ИСО/МЭК 17000:2009 Оценка соответствия. Словарь и общие принципы   |
| ISO/IEC 17011:2004 Conformity assessment - General requirements for accreditation bodies accrediting conformity assessment bodies                | ИСО/МЭК 17011:2009. Международный стандарт. Оценка соответствия. Общие требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия |
| ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories   | ИСО/МЭК 17025:2005 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий   |
| ISO/TS 21748:2004 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and betweenness estimates in measurement uncertainty estimation         | ИСО/ТУ 21748:2004 Руководство по использованию оценки повторяемости, воспроизводимости и применимости при оценке неопределенности измерений              |
| ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment - General requirements for proficiency testing  | ИСО/МЭК 17043:2010 Оценка соответствия. Общие требования к проверке компетентности   |
| ILAC G17:2002 Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025 | Руководство ИЛАК G17:2002 Представление понятия неопределенности измерения в применении стандарта ISO/МЭК 17025  |
| ILAC C18:04:2010 Guidelines for the Formulation of Scopes of Accreditation for Laboratories  | Руководство ИЛАК C18:04:2010 по формулировке областей аккредитации для лабораторий   |
| EURACHEM / CITAC Guide 2002 Guide to Quality in Analytical Chemistry   | Руководство EURACHEM / СИТАК 2002. Руководство по качеству в аналитической химии. Подход при аккредитации  |
| EURACHEM / CITAC Guide 2003 Traceability in Chemical Measurement   | Руководство EURACHEM / СИТАК 2003. Прослеживаемость в химических измерениях  |
| EURACHEM / CITAC Guide 2002 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement  | Руководство EURACHEM / СИТАК 2002. Количественное выражение неопределенности в аналитических измерениях  |
| EA - 2/05 The scope of accreditation and consideration of methods and criteria for the assessment of the scope in testing                        | EA - 2/05 Область аккредитации и рассмотрение методов и критериев оценки области в производстве испытаний  |

Рис. 4. Выборочный перечень международных стандартов и документов, относящихся к аккредитации испытательных лабораторий



Рис. 5. Распоряжение о концепции формирования единой национальной системы аккредитации в РФ

может быть абсолютно незнаком со сферой работы аккредитуемой лаборатории. Такое мнение более чем сомнительно. Но Росаккредитация считает, что эксперт может подобрать себе компетентных помощников — технических экспертов. Но как эксперт это сделает, если он не специалист в данной области, естественно, никого не знает.

Основные усилия (и это логично) Росаккредитация с первых дней своего существования направила на подготовку закона об аккредитации. После ряда дискуссий этот закон был принят 28 декабря 2013 г. (№ 412-ФЗ), а 1 июля 2014 г. он вступил в силу. Закон объемный, детально обсуждать его не будем. Обратим лишь внимание на несколько основополагающих принципов.

«Статья 5. Цели и принципы аккредитации

1. Аккредитация в национальной системе аккредитации **осуществляется в целях обеспечения доверия к результатам оценки соответствия и создания условий** для взаимного признания государствами — торговыми партнерами Российской Федерации результатов оценки соответствия

...

7. **Недопустимость совмещения** национальным органом по аккредитации полномочий по **аккредитации и полномочий по оценке соответствия и обеспечению единства измерений...**»

Здесь, казалось бы, все хорошо. Но п. 7 говорит о недопустимости совмещения национальным органом по аккредитации полномочий по аккредитации и оценке соответствия. Если это относится к Росаккредитации, то все правильно, но если это отнести к экспертным организациям и экспертам, то получается, что ни один специалист, работающий в реальном секторе, не может заниматься аккредитацией. Установленное в Законе возложение на эксперта обязанности выполнить все поручения Росаккредитации независимо от основной работы неизбежно приводит к отказу от статуса эксперта (этот процесс уже начался) высококвалифицированных специалистов, желающих

заниматься своей профессиональной деятельностью в НИИ, вузах, заводских лабораториях.

В Законе есть и другие спорные и недостаточно четкие положения, но можно надеяться, что в будущем они будут исправлены.

А к настоящему времени в дополнение к Закону разработано около 40 подзаконных актов в виде постановлений Правительства, приказов Минэкономразвития и других документов.

Начинается главный этап для аналитических лабораторий — это правоприменительная практика. Рассмотрим пример — приказ Минэкономразвития от 23.05.2014 г. № 291 «Об утверждении Перечня областей аттестации экспертов по аккредитации»: п. 5 «Аккредитация испытательных лабораторий проводится в сфере: геологоразведки, пищевых продуктов, текстильного производства, производства кокса, радиационного контроля, производства химических веществ, производства машин и оборудования, лифтового хозяйства, строительства, транспорта, анализа веществ и материалов, медико-биологических испытаний». И все это в одном флаконе — такой коктейль. В 90-х годах прошлого века в Германии уже действовала единая система аккредитации DAR. Она была разделена на подсистемы, подсистема для аналитиков называлась DACH и включала только аналитические лаборатории. Многие согласятся, что не может удостоверить компетентность лаборатории человек, который сам в области ее деятельности некомпетентен.

Есть и положительная информация. Руководство Росаккредитации, высоко оценивая уровень аккредитации аналитических лабораторий по сравнению с остальными, образовало специальный подкомитет по аккредитации аналитических лабораторий. Может быть, с его помощью удастся в будущем защитить специфические интересы аналитиков.

А теперь подведем итоги сказанному, воспользовавшись народной мудростью «Если сегодня плохо, завтра будет лучше. Если завтра будет хуже, значит, вчера было не так уж и плохо».

УДК 543.423

## ПРИБОРЫ И КОМПЛЕКСЫ КОМПАНИИ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА» ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

© В. А. Лабусов<sup>1</sup>

*Статья поступила 10 сентября 2014 г.*

Представлен обзор приборов и комплексов на их основе, производимых компанией «ВМК-Оптоэлектроника»: многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС на основе многокристалльных сборок линейных твердотельных детекторов; многоканальных спектрометров «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Фаворит», «Экспресс» и «Колибри»; генераторов электрических дуговых и искровых разрядов «Везувий» и «Шаровая молния»; спектроаналитических штативов «Глобула» и «Кристалл»; электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» и других. Приведены их технические характеристики.

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

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

Начиная с 1992 г. компанией «ВМК-Оптоэлектроника» в сотрудничестве с академическими институтами г. Новосибирска разработан и освоен в производстве ряд приборов, предназначенных для применения в составе существующих и создания новых комплексов для атомно-эмиссионного спектрального анализа:

1) многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС), в том числе быстродействующие, с программным обеспечением «Атом»;

2) спектрометры «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Фаворит», «Экспресс» и «Колибри»;

3) источники возбуждения спектров (ИВС) эмиссии:

среднечастотные генераторы дугового и искрового разрядов «Везувий» и «Шаровая молния»;

спектроаналитические штативы «Глобула» и «Кристалл»;

электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток»;

двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров;

установка искрового пробоотбора для анализа металлических образцов методами ИСП-АЭС и ИСП-МС;

двухструйный дуговой плазмотрон «Факел»;

4) комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа «Гранд-Эксперт», «Фаворит», а также созданные на основе спектрометров «Гранд», «Экспресс» и «Колибри»;

5) вспомогательное оборудование.

Приборы поставляются как отдельно, так и в составе комплексов для АЭС и успешно работают во многих аналитических лабораториях России и за рубежом.

Цель настоящей работы — ознакомить специалистов с современным состоянием разработки и производства приборов и комплексов, выпускаемых компанией «ВМК-Оптоэлектроника» для решения задач атомно-эмиссионного спектрального анализа.

### Анализаторы МАЭС

Анализаторы МАЭС состоят из многокристалльной сборки линеек твердотельных детекторов излучения (ТДИ); блока электронной регистрации для управления сборкой, преобразования выходного сигнала линеек в цифровые значения и передачи их в компьютер; программного обеспечения «Атом». Наиболее динамично во времени, как и во всем мире, развиваются информационные технологии — программное обеспечение «Атом» [1] и операционные системы компьютеров, далее по мере замедления изменений — сама компьютерная техника; электроника МАЭС; многокристалльные сборки и линейки ТДИ. К счастью, прогресс компьютерной техники и операционных систем Windows является трендом настоящего времени и

<sup>1</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.ru

позволяет нам применять математически более сложные и ресурсоемкие алгоритмы обработки спектральной информации.

### Линейки ТДИ

Базовой линейкой ТДИ в настоящее время является линейка фотодиодов БЛПП-369М1, разработанная компанией «ВМК-Оптоэлектроника» и изготавливаемая на одном из отечественных предприятий микроэлектроники по *n*-МОП технологии [2]. Она по праву является гордостью компании, прошла ряд модернизаций и обладает характеристиками, достаточными для решения большинства задач АЭС (табл. 1). Линейка выполнена в виде кремниевого кристалла длиной 33 мм. С целью создания многокристалльных сборок ее контакты выведены на одну сторону кристалла и соединяются с разъемами электронной платы посредством гибких полиамидных шлейфов. Расстояние от фоточувствительной зоны до краев кристалла — 0,2 мм.

В ряде случаев параметры линейки могут ограничивать характеристики результатов анализа. Иногда пределы обнаружения аналитов можно уменьшить за счет снижения шума считывания выходного сигнала линейки и увеличения высоты фотодиодов, а в случае сцинтилляционной АЭС — за счет увеличения быстродействия линейки. Можно снизить погрешность измерения интенсивности аналитической линии на фоне мешающей путем сокращения шага размещения фотодиодов, а также уменьшить размеры и сложность управляющей линейками фотодиодов электроники за счет усложнения схемы обработки сигнала внутри самой линейки фотодиодов.

В течение последнего десятилетия компанией «ВМК-Оптоэлектроника» по *n*-МОП технологии был разработан ряд модификаций линеек фотодиодов БЛПП-369 [2], позволяющих измерять интенсивность спектральных линий в динамическом диапазоне  $10^6$  (БЛПП-2Б), с вдвое меньшим шагом размещения фотодиодов — 6,25 мкм (БЛПП-2В) и увеличенной до 4 мм высотой фотодиодов (БЛПП-369М4). Ряд быстродействующих анализаторов МАЭС для сцинтилляционной АЭС изготовлен на основе линеек БЛПП-369М4, имеющих вчетверо более высокую чувствительность в сравнении с базовой линейкой. Одна-

ко на отечественных заводах микроэлектроники удалось произвести только опытные партии вышеназванных модификаций из-за малой площади кремниевых пластин диаметром 100 мм и низкого процента годных линеек на пластине. Самой качественной модификацией оказалась линейка БЛПП-369М1, которая производится серийно и входит в состав современных анализаторов МАЭС.

Для дальнейшего совершенствования линеек ТДИ возникла необходимость использовать другие кремниевые технологии микроэлектроники. Наиболее перспективны для создания линейных ТДИ, работающих в спектральном диапазоне 160 – 1100 нм, технология приборов с зарядовой связью (ПЗС) с обратной засветкой и КМОП технология. Компанией были разработаны линейка ПЗС с обратной засветкой БЛПП-2000 для решения задач сцинтилляционной АЭС и линейка фотодиодов по КМОП технологии для повышения разрешающей способности с перспективой увеличения высоты фотодиодов. В настоящее время выпущены опытные партии обеих линеек. Однако испытания опытных экземпляров новых линеек фотодиодов показали заниженные параметры в сравнении с запланированными, что требует дальнейшей работы над их улучшением.

Испытания первых экземпляров линеек ПЗС с обратной засветкой БЛПП-2000 подтвердили запланированные параметры (см. табл. 1). Можно заметить, что в сравнении с линейкой БЛПП-369М1 в четыре раза уменьшен шум чтения выходного сигнала, что, несомненно, является достижением. В отличие от обычных линеек ПЗС с прямой засветкой, БЛПП-2000 обладает высокими значениями квантовой эффективности в УФ области спектра, сравнимыми с линейкой БЛПП-369М1. При этом линейка обладает рядом недостатков в сравнении с БЛПП-369: несколько большим шагом размещения фотоячеек, сниженным динамическим диапазоном, высокой стоимостью изготовления и низким процентом выхода. Основной ее недостаток заключается в невозможности в рамках данной технологии сделать расстояние от фоточувствительной области до края кристалла меньше, чем 1,5 мм, что может затруднить создание сборок с малыми мертвыми зонами в спектре. Несмотря на указанные недостатки, первые испытания линейки

**Таблица 1.** Основные параметры линеек ТДИ

| Параметр                            | Базовая БЛПП-369М1 | Опытная БЛПП-2000 |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|
| Технология                          | <i>n</i> -МОП      | ПЗС с обр. засв.  |
| Количество фотоячеек                | 2612               | 2048              |
| Шаг размещения фотоячеек, мкм       | 12,5               | 14                |
| Высота фотоячеек, мм                | 1                  | 1                 |
| Спектральный диапазон, нм           | 160 – 1100         | 160 – 1100        |
| Зарядовая емкость фотоячейки, $e^-$ | 2 млн              | 0,2 млн           |
| Динамический диапазон               | 15 000             | 7 000             |
| Шум чтения, $e^-$                   | 120                | 30                |
| Минимальное время экспозиции, мс    | 3                  | 0,4               |

БЛПП-2000 в решении задачи сцинтилляционной АЭС показали существенно лучшие результаты [3], чем при использовании базовой линейки БЛПП-369М1. Необходимо отметить, что из-за технологических особенностей линеек БЛПП-2000 наиболее удачным будет изготовление многокристалльных сборок для регистрации заранее определенных участков спектра с наиболее ценными аналитическими линиями. В настоящее время созданы быстродействующие анализаторы МАЭС со сборками из четырех линеек БЛПП-2000 с минимальным временем экспозиции 0,4 мс для спектрографов СТЭ-1 и спектрометров «Гранд», позволяющие одновременно регистрировать четыре фрагмента спектра для решения задач сцинтилляционной АЭС [3].

#### *Многокристалльные сборки линеек фотодиодов*

Разработаны методы построения гибридных многокристалльных сборок базовых линеек фотодиодов БЛПП-369М1, в том числе сборок без «мертвых» зон, позволившие решить проблему создания линейных детекторов оптического излучения большого размера для оснащения подавляющего большинства спектральных приборов, применяемых в АЭС [4]. Бескорпусные кристаллы линеек с полиамидными шлейфами размещены на едином термостабилизированном основании. Задача стабилизации фотоэлектрических параметров фотодиодов и снижения порога их чувствительности решена за счет уменьшения и стабилизации температуры линеек с помощью микрохолодильников Пельтье. Сборки выполнены в герметичном корпусе с кварцевым входным окном, который заполнен азотом с избыточным давлением. Внутри сборок установлены датчики давления и температуры, а также энергонезависимая память для хранения информации о сборке (тип кристаллов, их количество, заводской номер и т.д.). Выводы контактов линейки фотодиодов на одну сторону кристалла и применение полиамидного шлейфа, обеспечивающего разъемное соединение с печатной платой, позволяют разместить линейки на имеющей различную кривизну поверхности фокусировки спектра, а также в несколько рядов.

Расстояние от фоточувствительной зоны базовых линеек БЛПП-369М1 до краев кристалла (0,2 мм) позволяет изготавливать сборки с установкой кристаллов встык с потерей всего около 1 % спектра между кристаллами. Ничтожная вероятность попадания аналитических спектральных линий в «мертвые» (нечувствительные к излучению) зоны сборки резко снижает необходимость использования более сложных сборок без «мертвых» зон, когда кристаллы устанавливаются в шахматном порядке.

В настоящее время стали доступны многокристалльные сборки для высокоскоростных анализаторов МАЭС, применяемые в составе спектрометра «Гранд» в сцинтилляционной АЭС [5]. За счет параллельного для всех линеек сборки усиления выходного сигнала и

преобразования его в цифровую форму, которое осуществляется внутри сборки, удалось достичь минимального времени экспозиции таких анализаторов, составляющего 3 мс.

#### *Блок электронной регистрации*

Структура и принцип работы типового блока электронной регистрации, называемого иногда МАСИ (многоканальный анализатор спектральной информации), в составе анализатора МАЭС описаны в работе [4], а высокоскоростного варианта блока — в работе [5].

В настоящее время завершена разработка и освоено производство универсального блока электронной регистрации, который обеспечивает управление всеми выпущенными ранее компанией «ВМК-Оптоэлектроника» сборками линеек фотодиодов (кроме высокоскоростных для сцинтилляционной АЭС). Уже возможна замена блоков электронной регистрации анализаторов МАЭС с устаревшими интерфейсами ППИ (PPI-ISA и PPI-PCI) и первыми вариантами интерфейса Ethernet, которые не поддерживали протокол TCP. Такая замена обеспечит работу модернизированных анализаторов МАЭС с современными версиями операционной системы Windows и компьютеров, а также повысит качество спектра за счет уменьшения дрейфа темного сигнала сборки благодаря более высокой стабилизации температуры линеек фотодиодов. Замена блока электронной регистрации возможна без изменения положения (без разъюстировки) многокристалльной сборки в спектральном приборе.

#### **Спектрометры**

##### *Малогабаритный спектрометр «Колибри-2»*

Структура, характеристики и результаты применения малогабаритного многоканального спектрометра «Колибри-2» приведены в работах [6, 7]. Номенклатура дифракционных решеток, используемых в спектрометре, расширена до шести. Благодаря низкому уровню фонового излучения (менее 0,05 %) с помощью спектрометра успешно проводят одновременное определение низких концентраций щелочных и щелочноземельных металлов методом фотометрии пламени с использованием воздушно-ацетиленовой горелки распространенного спектрометра С-115. В настоящее время на основе спектрометра «Колибри-2» компанией «ВМК-Оптоэлектроника» разработан новый пламенный спектрометр «Павлин» [8] для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом фотометрии пламени, который будет описан ниже. Перестраиваемый спектральный диапазон и малые габариты спектрометра «Колибри-2» позволяют встраивать прибор в существующие комплексы для атомно-эмиссионного анализа с целью расширения их рабочего спектрального диапазона. Спектрометр «Колибри-2» также широко применяют

в спектрофотометрии для регистрации спектров пропускания и отражения, в частности, в составе системы прецизионного спектрального контроля толщин слоев в вакуумных установках для нанесения многослойных диэлектрических покрытий [9].

*Спектрометры «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Фаворит» и «Экспресс»*

На сегодняшний день компанией разработаны и освоены в производстве четыре спектрометра с высоким разрешением «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Фаворит» (торговая марка спектрометра «Гранд-ВУФ 500») и «Экспресс» [10, 11], характеристики которых приведены в табл. 2. Видно, что лучшим спектральным разрешением обладает спектрометр «Гранд». Спектрометры «Гранд» и «Экспресс» предназначены для использования 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, корпуса спектрометров «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» вакуумированы, а источником возбуждения спектров является искровой разряд в аргоне. В этом случае коротковолновая граница определяется необходимостью регистрации аналитических линий элементов в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) и составляет 169 нм. В состав каждого из спектрометров входит система освещения входной щели и специальный стол для размещения штатива, генератора, автономной системы охлаждения, блока бесперебойного питания и другого дополнительного оборудования. На ножках столов для облегчения перемещения установлены колеса. С целью дополнительной защиты от света, пыли и перепадов температуры спектрометры могут комплектоваться внешним пластиковым корпусом.

Обычно в комплексах для АЭС центры источника эмиссии излучения и конденсоров системы освещения входной щели устанавливаются на оптической оси спектрометра, проходящей через центры входной щели и дифракционной решетки. Для этого конструкция комплекса должна обеспечить жесткую механическую связь этих элементов системы, как это сделано в спектрометрах «Гранд-Эксперт» и «Фаворит», а также обычно делается в комплексах для АЭС на основе «Гранд» и «Экспресс». Однако передачу излучения эмиссии от ИВС в спектрометр можно осуществить и с помощью волоконно-оптического кабеля с некоторой потерей в интенсивности спектральных линий, которая зависит от характеристик спектрометра. В частности, создан вариант спектрометра «Гранд» с вводом излучения с помощью такого кабеля, который используется для установки прибора вне «грязного» помещения. Потери при таком вводе излучения в спектрометр составили 10 – 20 %, что приемлемо при необходимости механической развязки между ИВС и спектрометром.

### Источники возбуждения спектров эмиссии

В качестве ИВС в большинстве зарубежных комплексов для АЭС используют источники с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), ориентированные на анализ растворов. Для вод и различных технологических растворов использование ИСП естественно. В то же время твердые объекты анализа, такие как руды, продукты их переработки, а также многие объекты окружающей среды, требуют перевода в раствор, для чего необходимо применение дополнительных методов и оборудования. Известно также, что пробоподготовка при анализе твердых объектов с использованием ИСП лимитирует трудоемкость и длительность аналитического цикла, а также является основным источни-

**Таблица 2.** Характеристики новых многоканальных спектрометров

| Характеристика   | Гранд                | Гранд-Эксперт      | Фаворит           | Экспресс             |
|--|----------------------|--------------------|-------------------|----------------------|
| Количество измерительных каналов                           | 52240                | 62688              | 28732             | 52240                |
| Рабочий спектральный диапазон, нм                          | 190 – 350, 385 – 470 | 169 – 700          | 169 – 350         | 190 – 367, 390 – 545 |
| Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, нм | 0,012                | 0,014 (0,04)*      | 0,022             | 0,016                |
| Обратная линейная дисперсия, нм/мм                         | 0,4                  | 0,4 (1,0)*         | 0,55              | 0,55                 |
| Минимальное время экспозиции, мс                           | 80 (3)**             | 100                | 80                | 70                   |
| Вогнутая дифракционная решетка:                            | Нарезная             | Нарезная           | Голограммная      | Нарезная             |
| частота штрихов, штр/мм                                    | 2400                 | 2400 (900)*        | 3600              | 1800                 |
| радиус кривизны, мм  | 1000                 | 1000               | 501,2             | 1000                 |
| рабочий порядок спектра                                    | Первый               | Первый             | Первый            | Первый               |
| угол падения, град.  | 26,5                 | 28,45 (21,45)*     | —                 | 20                   |
| направление угла блеска, мм                                | 220                  | 195 (550)*         | 225               | 260                  |
| размер заштрихованной области, мм                          | 60 × 50              | 40 × 30 (66 × 40)* | Диаметр 60        | 66 × 40              |
| Габариты, мм   | 1700 × 750 × 920     | 1655 × 930 × 1150  | 1050 × 700 × 1000 | 1230 × 750 × 1400    |
| Вес, кг  | 80                   | 275                | 110               | 110                  |

\* Данные для рабочего спектрального диапазона 350 – 700 нм.

\*\* Для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа.

ком погрешностей анализа. В то же время доля твердых и порошкообразных объектов исследования существенно выше, чем жидких, поэтому с целью минимизации затрат на пробоподготовку анализ целесообразно проводить без перевода в раствор. В подавляющем большинстве таких случаев, как свидетельствует опыт, метрологические характеристики результатов анализа удовлетворяют требованиям ГОСТ и международных стандартов. Исходя из этого, основные усилия компании «ВМК-Оптоэлектроника» были направлены на создание ИВС, предназначенных для решения задач прямого (без растворения проб) возбуждения излучения. Такие ИВС состоят из штатива, в котором происходит возбуждение исследуемой пробы, генератора, преобразующего напряжение промышленной сети в необходимые напряжение и ток, и иногда дополнительного оборудования — системы охлаждения держателей пробы, стабилизатора воздушного потока вытяжки и др.

#### *Генераторы «Везувий» и «Шаровая молния»*

Современные электронные компоненты позволяют получить из напряжения сети 220 В, 50 Гц заданное значение напряжения с частотой 20 – 100 кГц и использовать активные регуляторы тока. Это дает возможность создавать компактные и легкие приборы, имеющие высокую повторяемость (стабильность) в дуговом и искровом разрядах (<1 %), высокий КПД (>75 %), сравнимый с шумом персонального компьютера уровень звукового шума. Такие генераторы называются среднечастотными или преобразовательного типа. Применение в них цифро-аналоговых преобразователей (ЦАП), микропроцессоров и компьютерных интерфейсов позволяет пользователю непосредственно из программы для проведения анализа установить нужный режим электрического разряда путем регулировки параметров (амплитуды и полярности постоянного или переменного тока, длительности и частоты повторения импульсов и т.п.) или выбрав требуемый режим из сохраненных в памяти компьютера.

Функциональные схемы, характеристики, внешний вид и особенности среднечастотных генераторов дугового и искрового разрядов «Везувий-3» и серии «Шаровая молния» описаны в работах [12] и [13] соответственно. Генератор «Везувий-3» отличается наличием выносного искрового блока запуска дуги, который устанавливается в корпус спектроаналитических штативов для снижения электромагнитных помех.

В настоящее время разработан вариант генератора «Везувий-3» с импульсным режимом для определения водорода в титане с энергией в импульсе до 50 Дж, успешно прошедший испытания и применяемый на новосибирском авиационном заводе им. В. П. Чкалова.

Освоены в производстве дополнительные модификации генераторов «Шаровая молния» для учебных

заведений с панелью ручного управления и индикации режимов: генераторы «ШАРМ» (аналогичен генератору ШМ40, обеспечивает ток в дуге до 20 А) и «СКАТ» (обеспечивает работу в искровом режиме со средней выходной мощностью до 300 Вт).

Использование современных микроконтроллеров в генераторах «Шаровая молния» в сочетании с новой версией программного обеспечения позволяет выводить на экран монитора график измеренного среднего тока за время экспозиции в дуговом режиме, а также осциллограмму импульса тока в искровом режиме. Во всех генераторах «Шаровая молния» реализован режим дугового разряда с током синусоидальной формы и произвольной фазой отсечки. Есть возможность измерения среднего либо действующего тока дуги.

Генератор «Везувий-3» и генераторы серии «Шаровая молния» ШМ-40, ШМ-250 и ШМ-250А в 2013 г. успешно прошли комплекс испытаний, в результате которых на эти генераторы были получены сертификаты по электрической безопасности и электромагнитной совместимости.

#### *Спектроаналитические штативы «Глобула» и «Кристалл»*

В некоторых методиках время возбуждения образца в дуговом штативе достигает трех минут, поэтому необходимо корректировать межэлектродный зазор в процессе регистрации спектра. В существующих штативах (например, в УШТ-4) эта коррекция производилась вручную, что вносило значительные погрешности в результаты анализа. Для автоматического поддержания межэлектродного промежутка в процессе испарения образца и начальной установки электродов относительно оптической оси компанией разработан и производится интеллектуальный штатив «Глобула» [14], который оснащен двумя видеокамерами и сервоприводом. Показания видеокамер записываются совместно с зарегистрированным спектром, что можно использовать для анализа ошибок. Для штатива недавно разработаны новые держатели с медными губками и новая конструкция калибра. Создан также вариант штатива с выводом излучения посредством двух волоконно-оптических кабелей для использования внутри «грязного» бокса. Поставка штатива чаще всего осуществляется совместно с генератором из серии «Шаровая молния».

Для замены отечественных штативов УШТ-4, Аркус и ШТ-23, ресурс работы которых в аналитических лабораториях давно исчерпан, а запасные части уже недоступны для ремонта, а также для комплектации комплексов для АЭС компании разработан и освоен в производстве универсальный штатив «Кристалл» [15], нижние электрододержатели которого совместимы с УШТ-4. Штатив снабжен отделом для установки выносного искрового блока генератора «Везувий-3», поэтому его поставка чаще осуществляется совместно с этим генератором.



Оба штатива могут комплектоваться блоком водяного охлаждения замкнутого цикла для исключения ожога рук пользователя при работе со штативом и продления срока службы электродержателей.

#### *Электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток»*

Габариты современных генераторов сравнимы с размерами штативов, что позволяет конструктивно объединить их в единый прибор. В таком виде разработана и производится электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» [13], в которой генератор «Шаровая молния» конструктивно объединен со штативом, обеспечивающим подачу пробы в разрядный промежуток с помощью «транспортной ленты». В отличие от существующих установок такого типа установка «Поток» отличается компактностью, стабильностью скорости воздушного потока в рабочей зоне, а также тем, что ток, протекающий через разрядный промежуток, имеет вид прямоугольных импульсов разной полярности и одинаковой длительности. При этом обеспечивается максимальное заполнение током до 40 А всего времени возбуждения спектра и тем самым создаются условия для наиболее полного испарения пробы.

#### *Двухимпульсный лазерный источник возбуждения спектров*

Лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров был принят компанией к разработке по заданию ведущих экспертов-криминалистов МВД РФ для замены широко применяемых лазерных источников ЛМА-10 производства Carl Zeiss. В ЛМА-10 лазерный импульс осуществляет только абляцию исследуемого образца. Пары вещества попадают между электродами с приложенным высоким напряжением, инициируя электрическую искру. Так было сделано из-за очень низкой интенсивности линий в атомно-эмиссионном спектре, возникающем от одиночного лазерного импульса ЛМА-10. При этом электроды являются расходным материалом. Нами была поставлена задача получения достаточной интенсивности аналитических линий определяемых элементов без использования в приборе искры и расходных материалов (электродов).

Разработан и освоен в производстве двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров [16]. Показано увеличение интенсивности спектральных линий определяемых элементов более чем на порядок величины при задержке между импульсами 1 – 60 мкс. Для проведения анализа рекомендовано использовать плотности энергии лазерного излучения от 100 до 150 Дж/см<sup>2</sup>. Источник пригоден для анализа твердых проб любого типа — металлов, минералов, стекол и других с использованием многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС и в

настоящее время проходит ведомственные испытания в Экспертно-криминалистическом центре МВД РФ.

#### *Установка искрового пробоотбора*

Разработана и освоена в производстве установка искрового пробоотбора, предназначенная для получения аэрозолей (паров) металлических образцов методом электроискровой эрозии и ввода аргонового потока с аэрозолем в индуктивно-связанную плазму оптического или масс-спектрометра. Контроль за ходом возбуждения и стабильностью разряда осуществляется с помощью встроенного спектрометра «Колибри-2». Возможна передача излучения во внешний оптический спектрометр по оптоволоконному кабелю. Рабочий столик изготовлен из нержавеющей стали и снабжен керамическим адаптером, который ограничивает зону обыскривания рабочей пробы. Сверху проба поджимается удерживающим штоком, который также обеспечивает блокировку подачи аргона и включения генератора при открытом столике в отсутствие пробы. Для управления установкой применяется программный модуль искрового пробоотбора [17], входящий в комплект ПО «АТОМ». Многолетний опыт применения установок совместно с ИСП-масс-спектрометром и первые положительные результаты использования с ИСП-атомно-эмиссионным спектрометром показывают пригодность установки искрового пробоотбора для комплектации таких спектрометров с целью анализа металлических образцов.

#### *Двухструйный дуговой плазматрон «Факел»*

Двухструйный дуговой плазматрон «Факел» был разработан компанией «ВМК-Оптоэлектроника» по заказу аналитического отдела Института геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск. Аналитики отдела и ряда институтов СО РАН имели положительный опыт работы с двухструйным дуговым плазматроном ДГП-50 А. П. Тагильцева [18]. При прямом анализе порошковых проб с использованием ДГП-50 влияние основы пробы и пределы обнаружения элементов были существенно ниже, чем с дугой постоянного тока. Однако плазматрон сложен в эксплуатации, плазменные головки достаточно часто выходили из строя, а системы питания, газорегулирования и ввода пробы устарели.

В новом плазматроне «Факел» удалось избежать этих недостатков [19], за исключением выхода из строя плазменных головок в процессе эксплуатации. Износ электродов является нерешенной проблемой для всех плазматронов постоянного тока, поэтому одним из главных требований к конструкции плазменных головок нового плазматрона была простота их разборки/сборки. Сопло, диафрагма, силовой электрод и корпус головок имеют осесимметричную конструкцию, что исключает их несоосную сборку и облегчает техническое обслуживание. Изготовление подверженных эрозии деталей, требующих периоди-

ческой замены (сопла, диафрагмы и силового электрода), максимально упрощено.

На сегодняшний день произведено три комплекса с плазмотроном «Факел», два из которых используются в институтах СО РАН. Однако в отличие от других приборов, производимых компанией, поставка этих комплексов производится только в Новосибирске для облегчения их обслуживания специалистами компании из-за недостаточной надежности плазменных головок.

#### *Комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа*

Спектрометры «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» являются комплексами для АЭС, так как в их состав входит все оборудование, необходимое для проведения анализа металлических проб. Поэтому рассмотрим комплексы, создаваемые компанией «ВМК-Оптоэлектроника» на основе спектрометров «Гранд», «Экспресс» и «Колибри» путем комплектации их ИВС. В состав комплекса может также входить вспомогательное оборудование, необходимое для решения аналитических задач.

#### *Комплексы для АЭС на основе спектрометров «Гранд» и «Экспресс»*

В состав комплексов со спектрометрами «Гранд» и «Экспресс» обычно входят источники возбуждения спектров производства компании «ВМК-Оптоэлектроника», но иногда и хорошо зарекомендовавшие себя источники других производителей. При выборе типа спектрометра учитывается их главное отличие: «Гранд» имеет более высокую разрешающую способность, а «Экспресс» — меньшие габариты. Например, для анализа геологических проб комплексы чаще создают на основе спектрометров «Гранд» для снижения вероятности спектральных наложений, например «Гранд-Поток», а для анализа масел подвижного состава железных дорог — на основе спектрометров «Экспресс» для размещения в стесненных условиях аналитических лабораторий, например «Экспресс-Ойл». На рис. 1 показан внешний вид некоторых комплексов для АЭС.

#### *Пламенный спектрометр «Павлин»*

Применение спектрометра «Колибри» в фотометрии пламени стало столь популярным, что компания «ВМК-Оптоэлектроника» разработала и освоила в производстве пламенный спектрометр «Павлин», являющийся комплексом для одновременного экспресс-определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в широком диапазоне концентраций (до 8 порядков величины) в технологических растворах методом фотометрии пламени [8]. Прибор состоит из трехщелевой горелки с контролем наличия пламени, пневматического распылителя, распылительной камеры, оптической системы ввода излучения

в спектрометр «Колибри-2» и автоматической системы подачи воздуха и ацетилена с возможностью контроля и регулировки расхода газов.

#### **Вспомогательное оборудование**

В ранний период работы компании «ВМК-Оптоэлектроника» во время установки или обслуживания анализаторов МАЭС в аналитических лабораториях бывали случаи, когда неудовлетворительное качество результатов анализа было связано с «мелочами»: например, запыленное и загрязненное каплями металла защитное стекло конденсора штатива, грязная входная щель, обгоревшие и плохо фиксирующиеся электрододержатели, разболтанный калибр для установки верхнего электрода. Стало ясно, что в АЭС «мелочей» нет. Поэтому компания сразу начала производить вспомогательное оборудование и расширять его номенклатуру. Это оборудование может поставляться как в комплекте с приборами и комплексами компании, так и отдельно по заявкам организаций.

#### *Защитные кварцевые стекла*

Компания производит ряд круглых кварцевых стекол для защиты конденсора штативов «Глобула», «Кристалл», УШТ-4 и других, а также прямоугольных для защиты входного окна вакуумного полихроматора спектрометров «Гранд-Эксперт» и «Фаворит».

#### *Система освещения входной щели спектрометров*

Разработаны и производятся два ахроматических конденсора с фокусными расстояниями 83 мм и 110 мм в комплекте со стойками для стандартного оптического рельса и щелевой диафрагмой (рис. 2), входящие в состав системы освещения входной щели. Конденсоры рассчитаны для минимизации хроматической аберрации в диапазоне 190 – 470 нм [20]. Система освещения входной щели на их основе превосходит по получаемым интенсивностям спектральных линий традиционную, выпускаемую ранее ЛОМО (г. Санкт-Петербург), в 1,5 – 2 раза, что может обеспечить соответствующее снижение пределов обнаружения элементов.

Система входит в комплект новых многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс», а также может применяться в составе других спектральных приборов. В зависимости от источника используют две конфигурации осветительной системы: № 1 — для универсальных штативов типа УШТ-4, «Глобула» и др.; № 2 — для установки «Поток».

#### *Станок для заточки графитовых электродов*

Разработан и производится станок для заточки графитовых электродов с набором ножей различной формы (рис. 3).



Рис. 1. Внешний вид комплексов: а — «Гранд-Эксперт»; б — «Фаворит»; в — «Гранд-Поток»; г — «Гранд-Глобула»; д — «Экспресс-Ойл»; е — «Экспресс-Кристалл»; ж — «Гранд-Факел»



Рис. 2. Система освещения входной щели



Рис. 3. Станок для заточки графитовых электродов

#### *Калибратор длины (ломатель) электродов*

Калибратор длины (ломатель) электродов — простое и изящное устройство для укорачивания графитовых электродов.

#### *Шлифовальный станок для подготовки поверхности металлических проб*

Шлифовальный станок для подготовки поверхности металлических проб разработан и производится в двух исполнениях: с одним и двумя дисками. На рис. 4 показан внешний вид правого диска двухдискового станка. Станки входят в комплект поставки спектрометров «Гранд-Эксперт» и «Фаворит», установки искрового пробоотбора для ввода аэрозолей (паров) металлических образцов методом электроискровой эрозии в ИСП и других спектральных ком-



Рис. 4. Правый диск шлифовального станка

плексов компании по согласованию с организацией-потребителем.

#### *Столы с каменной столешницей*

Компания производит столы с каменной гладкой столешницей для работы с порошковыми пробами. Размеры столов произвольные по согласованию с организацией-потребителем. Столы снабжены металлической решеткой и поддоном для сбора порошка и входят в комплект поставки спектральных комплексов «Гранд-Поток» и др. по согласованию с организацией-потребителем. На рис. 1, в показан стол с каменной столешницей в составе комплекса «Гранд-Поток», работающего в ОАО «Красноярскгеолсъемка» (г. Красноярск).

#### *Мешалка*

Мешалка предназначена для подготовки проб масла к анализу. На барабане закрепляют баночки с пробами и вращают в течение заданного времени перед анализом.

#### *Держатели электродов*

Разработан ряд специализированных держателей монолитных и листовых проб нижнего электрода, а также верхний держатель электрода с функцией подачи защитного газа в зону дугового разряда, которые могут входить в состав штатива «Кристалл» или поставляться для штативов УШТ-4 и ИВС.

#### *Блок водяного охлаждения замкнутого типа*

Компания производит блок водяного охлаждения замкнутого типа для исключения ожога рук пользователя при работе со штативом и продления срока службы электрододержателей. В качестве корпуса блока используется стандартный компьютерный корпус. Блок водяного охлаждения входит в комплект поставки штативов и комплексов для АЭС, а также может поставляться по согласованию с организацией-потребителем.

### Набор дифракционных решеток

Компания располагает запасом плоских и вогнутых дифракционных решеток ряда отечественных и зарубежных спектральных приборов, например МФС-8, PGS-2, ДФС-8, ДФС-458С и др. Решетки используются для замены вышедших из строя в спектральных приборах аналитических лабораторий, а также для изменения рабочего спектрального диапазона приборов.

### Эталонный источник излучения линейчатого спектра

Компания производит эталонный источник излучения линейчатого спектра, выполненный на основе эталонной лампы с полым катодом ЛСП6-Э (разработка Всероссийского научно-исследовательского института оптико-физических измерений ВНИИОФИ, Москва). Источник используется при проведении приемо-сдаточных испытаний анализаторов МАЭС, а также при их первичной и периодической поверке на территории организации-потребителя.

В заключение отметим, что компанией «ВМК-Оптэлектроника» разработано и освоено в производстве большое количество приборов, в основном предназначенных для проведения прямого анализа твердых металлических и порошковых проб различной природы. Эти приборы поставляются в составе комплексов, производимых компанией, а также успешно используются для модернизации существующих в аналитических лабораториях комплексов для атомно-эмиссионного анализа. Все комплексы, в состав которых входят анализаторы МАЭС, являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-11 в Госреестре средств измерений РФ) и применяются в аналитических лабораториях предприятий России и стран СНГ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др.** Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
2. **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.
3. **Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А.** Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 108 – 113.
4. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
5. **Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А.** Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
6. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др.** 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.
7. **Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А.** Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 86 – 89.
8. **Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Бурумов И. Д., Селюнин Д. О.** Спектрометр «Павлин» для пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 105 – 108.
9. **Лабусов В. А., Семенов З. В., Зарубин И. А. и др.** Система спектрального контроля нанесения многослойных диэлектрических покрытий / Измерительная техника. 2013. № 12. С. 11 – 14.
10. **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.
11. **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. Ч. II. С. 7 – 13.
12. **Боровиков В. М., Петроченко Д. В., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О.** Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62 – 66.
13. **Гаранин В. Г., Ращенко В. В.** Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 54 – 58.
14. **Семенов 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. Ч. II. С. 78 – 81.
15. **Путьмаков А. Н., Печуркин В. И., Попков В. А., Селюнин Д. О.** Универсальный спектроаналитический штатив «Кристалл» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 66 – 68.
16. **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. Ч. II. С. 58 – 61.
17. **Семенов З. В., Неклюдов О. А., Гаранин В. Г. и др.** Программный модуль управления установкой искрового пробоотбора / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. ?? – ??.
18. **Тагильцев А. П., Тагильцева Е. А.** Дуговые плазмотроны для спектрального анализа / Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия физико-математических наук. 2006. Т. 12. № 6(26). С. 122 – 135.
19. **Видюк М. В., Герасимов В. А., Лабусов В. А. и др.** Спектральный комплекс для прямого атомно-эмиссионного анализа порошковых проб — ДДП-спектрометр / Материалы VII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2006. С. 67 – 69.
20. **Зарубин И. А., Лабусов В. А., Бокк Д. Н.** Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 114 – 116.

УДК 543.432+53.089.68

## ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД

© И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова, Ю. А. Забанов, А. Е. Бусько

*Статья поступила 7 октября 2014 г.*

Коллекция многоэлементных стандартных образцов (СО) состава природных и техногенных сред, создаваемая в ИГХ СО РАН, ориентирована на обеспечение единства измерений в геоанализе. Применение МАЭС в дуговой атомно-эмиссионном анализе (АЭА ДР) существенно упростило выполнение исследований материала СО для получения аттестационных данных, оценки неоднородности и представительной массы вещества при определении конкретных элементов, стабильности вещества при длительном хранении, сличения различных стандартных образцов между собой. Приведены примеры эффективного использования методик АЭА ДР для исследований СО различных по составу и генезису.

**Ключевые слова:** многоэлементные стандартные образцы состава природных и техногенных сред; МАЭС; дуговой атомно-эмиссионный анализ.

ИГХ СО РАН более 40 лет занимается разработкой стандартных образцов (СО) состава природных и техногенных сред [1]. Они предназначены для метрологической аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовых долей в пробах, а также поверки (калибровки), градуировки средств измерений при условии соответствия их метрологических характеристик установленным критериям. СО — это тонкодисперсные порошки, приготовленные при измельчении твёрдых образцов различного состава и генезиса, в которых надёжно установлены (аттестованы) массовые доли макро- и микроэлементов и компонентов. Коллекция СО ориентирована на обеспечение единства измерений широкого круга элементов в геоанализе (табл. 1). Номенклатура СО коллекции ИГХ СО РАН включает стандартные образцы состава природных и техногенных минеральных веществ, материалов растительного и животного происхождения, аттестованных как государственные, отраслевые или стандартные образцы предприятия, соответственно ГСО, ОСО или СОП. Природный кластер составляют магматические и метаморфические горные породы, осадочные породы и образцы биологических материалов растительного и животного происхождения. Составы СО магматических пород варьируют от кислых до ультраосновных. Современные осадочные породы представлены донными отложениями оз. Байкал, терригенными речными илами и континентальными рыхлыми отложениями. Четыре образца состава биоты включают наземные и водные растения; мышечную ткань байкальского окуня. К техногенным средам отнесены золотосодержащие руды и продукты их переработки (концентраты,

хвосты флотации и гравитации), а также зола энергетических углей различного состава и выделенные из неё фракции.

Некоторые многоэлементные ГСО этой коллекции были созданы более 20 лет назад по результатам наиболее распространённых в то время аналитических методов. Развитие химических методов анализа и аналитического оборудования позволяет расширить список одновременно определяемых элементов и диапазоны их содержаний в различных по составу образцах, а также улучшить точность результатов, что приводит к ужесточению требований к метрологическим характеристикам СО.

Работы по созданию СО состава регламентированы в российской и международной НТД [2 – 7]. Выбор типа материала и места его отбора предшествуют формированию технического задания. Отбор необходимой массы вещества-кандидата в СО выполняют в полевых или технологических условиях. Изучаются минеральный (фазовый), элементный и, при необходимости, изотопный состав материала. Пробоподготовка вещества включает дробление, истирание и гомогенизацию твёрдого материала СО. Оценивают гранулометрический состав порошка, однородность распределения в нём аттестуемых элементов и компонентов, массу представительной пробы для определения каждого. Исследуется стабильность во времени подготовленного вещества и устанавливается срок годности материала СО. С целью сбора аналитических данных для сертификации многоэлементных СО наиболее часто проводят межлабораторную аттестацию (МЛА), которая включает сбор аналитических результатов в заданных условиях; статистическую обработку полученных данных и установление метрологических характеристик — аттестованных массовых долей и их

<sup>1</sup> ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск; e-mail: vasira@igc.irk.ru

Таблица 1. Список образцов, зарегистрированных в Государственном реестре РФ и находящихся в разработке

| Тип ГСО  | Шифр   | № по реестру | Количество компонентов |                 |
|--|--------|--------------|------------------------|-----------------|
|  |        |              | аттестованные          | рекомендованные |
| <b>Магматические породы</b>                                      |        |              |                        |                 |
| Дунит  | СДУ-1  | 4233–88      | 20                     | 6               |
| Трапп  | СТ-1А  | 519–84П      | 48                     | 16              |
| Трапп  | СТ-2а  | 8671–2005    | 47                     | 11              |
| Габбро эссекситовое  | СГД-1А | 521–84П      | 35                     | 17              |
| Габбро эссекситовое  | СГД-2а | 8670–2005    | 50                     | 7               |
| Кварцевый диорит   | СКД-1  | 6103–91      | 41                     | 20              |
| Святоносит   | ССВ-1  | 6104–91      | 38                     | 21              |
| Альбитизированный гранит   | СГ-1А  | 520–84П      | 52                     | 11              |
| Щелочной агапитовый гранит                                       | СГ-3   | 3333–85      | 47                     | 9               |
| Субщелочной гранит   | СГ-4   | 10135–2012   | 53                     | 7               |
| Сыннырит   | ССн-1  | 10171–2012   | 36                     | 20              |
| Шпинелевый лерцолит  | ЛШЦ    |              | в разработке           |                 |
| Микроклин  | Ми     |              | в разработке           |                 |
| Амфибол  | Амф    |              | в разработке           |                 |
| Кварцит  | Кв-1   |              | в разработке           |                 |
| <b>Метаморфические породы</b>                                    |        |              |                        |                 |
| Метаморфический сланец   | ССЛ-1  | 3191–85      | 30                     | 9               |
| Доломитизированный известняк                                     | СИ-2   | 3193–85      | 24                     | 11              |
| Полевошпатсодержащий доломит                                     | СИ-3   | 3192–85      | 23                     | 8               |
| Сланец черный  | СЧС-1  | 8549–2004    | 51                     | 12              |
| Сланец черный (руда Сухого Лога)                                 | СЛг-1  | 8550–2004    | 43                     | 19              |
| Гранат-биотитовый плагиогнейс                                    | ГБПг-1 | 8871–2007    | 51                     | 11              |
| <b>Современные осадочные породы</b>                              |        |              |                        |                 |
| Донный ил оз. Байкал   | БИЛ-1  | 7126–94      | 49                     | 16              |
| Донные отложения оз. Байкал                                      | БИЛ-2  | 7176–95      | 30                     | 18              |
| Карбонатный фоновый ил   | СГХ-1  | 3131–85      | 32                     | 8               |
| Терригенный фоновый ил   | СГХ-3  | 3132–85      | 35                     | 6               |
| Аномальный ил  | СГХ-5  | 3133–85      | 36                     | 5               |
| Карбонатно-силикатные рыхлые отложения                           | СГХМ-1 | 3483–86      | 31                     | 9               |
| Алюмосиликатные рыхлые отложения                                 | СГХМ-2 | 3484–86      | 30                     | 10              |
| Карбонатно-силикатные рыхлые отложения                           | СГХМ-3 | 3485–86      | 32                     | 9               |
| Алюмосиликатные рыхлые отложения                                 | СГХМ-4 | 3486–86      | 34                     | 9               |
| <b>Руды и продукты их переработки</b>                            |        |              |                        |                 |
| Флотоконцентрат  | СЗК-3  | 2739–83      | 5                      | —               |
| Хвосты флотации  | СЗХ-1  | 1790–80      | 5                      | —               |
| Хвосты гравитации  | СЗХ-2  | 1791–80      | 5                      | —               |
| Хвосты флотации  | СЗХ-3  | 2740–83      | 5                      | —               |
| Хвосты гравитации  | СЗХ-4  | 2741–83      | 5                      | —               |
| Золотосодержащая руда  | СЗР-2  | 2738–83      | 5                      | —               |
| Золотосодержащая руда  | СЗР-3  | 8815–2006    | 5                      | —               |
| Золотосодержащая руда  | СЗР-4  | 8816–2006    | 5                      | —               |
| Концентрат вольфрамитогаюбнеритовый (твёрдосплавный)             | КВГ(Т) |              | в разработке           |                 |
| <b>Зола энергетических углей и выделенные из неё концентраты</b> |        |              |                        |                 |
| Зола бурого угля КАТЭКа  | ЗУК-1  | 7125–94      | 45                     | 19              |
| Зола бурого угля Азея  | ЗУА-1  | 7177–95      | 31                     | 17              |
| Зола уноса угля КАТЭКа   | ЗУК-2  | 9237–2008    | 38                     | 20              |
| Концентрат магнитных ценосфер                                    | КМЦ-1  | 9234–2008    | 37                     | 16              |
| Концентрат магнитных ценосфер                                    | КМЦ-2  | 9235–2008    | 39                     | 20              |
| Концентрат магнитных микросфер                                   | КММ-1  | 9236–2008    | 27                     | 26              |
| <b>Стандарты биологических материалов</b>                        |        |              |                        |                 |
| Лист березы  | ЛБ-1   | 8923–2007    | 41                     | 22              |
| Травосмесь   | Тр-1   | 8922–2007    | 38                     | 25              |
| Элодея канадская   | ЭК-1   | 8921–2007    | 34                     | 30              |
| Мышечная ткань байкальского окуня                                | БОк-2  | 9055–2008    | 17                     | 9               |
| Хвоя сосны   | ХС     |              | в разработке           |                 |

погрешности. Проводят сравнение нового СО с ранее разработанными типами СО. Результаты экспериментальных исследований и статистической обработки оформляют в виде отчёта и нормативных документов к СО (описание типа, паспорт, этикетка). После обязательной метрологической экспертизы этих документов материалу стандартного образца присваивается соответствующий статус — ГСО, ОСО или СОП.

Оценка аттестуемых характеристик СО выполняется при статистической обработке данных выборок аналитических результатов, полученных при проведении МЛА методами количественного химического анализа с различными химическими и физическими принципами, по установленным в НТД алгоритмам. Оценка аттестованного значения элемента в СО — это робастное среднее  $AHat$ .

Суммарная стандартная неопределённость аттестованного значения СО, рассчитанная по формуле  $u_{CRM}(AHat) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2}$ , характеризует разброс относительно среднего значения элемента (компонента) в зависимости от способа установления аттестованного значения СО ( $u_{char}^2$ ), неоднородности материала СО ( $u_h^2$ ) и нестабильности значений аттестуемой характеристики ( $u_{stab}^2$ ).

Для оценки согласованности нового СО проводится его сравнение с ранее разработанными типами.

Оценка неопределённости от способа аттестации СО зависит от количества лабораторий-участников, числа результатов аттестованных и неаттестованных методик различных методов анализа, которые включены в выборки аналитических данных МЛА, обрабатываемых соответствующим статистическим способом для установления значений метрологических характеристик в рамках заданных допусков. Доля результатов атомно-эмиссионного анализа с дуговым разрядом от общего количества представленных аналитических данных колеблется от 15 до 45 % в зависимости от типа СО.

Оценка неопределённости от неоднородности для каждой аттестуемой характеристики зависит от выбора многоэлементного аналитического метода, используемого для оценки гомогенности вещества СО, и способа оценивания (непосредственно для  $\hat{A}$  каждого элемента или группы элементов-индикаторов). Эта величина непосредственно связана с массой представительной аналитической навески для каждого элемента (компонента). Выполнение многочисленных исследований для установления этих характеристик СО вносят значительный вклад в его стоимость.

Оценка неопределённости от нестабильности СО — это дорогостоящий регулярно повторяемый эксперимент, который должен выполняться для всех аттестуемых (особенно нестабильных во времени) элементов или компонентов, выявленных при разработке нового СО. Поэтому для сбора эксперименталь-

ных данных использование недорогих многоэлементных методик анализа, таких как атомно-эмиссионный анализ с дуговым разрядом (АЭА ДР), не требующих изменения агрегатного состояния СО, является оптимальным.

Таким образом, проблемы установления и прослеживаемости аттестованного значения массовой доли элемента и погрешности его аттестации в материале стандартного образца связаны с формированием выборок данных, получаемых различными аналитическими методами.

Для рядовых (рутинных) методов и методик, используемых в геоанализе для классификации геологических образцов и описания направления процессов в природных и техногенных системах, необходимы универсальные матричные СО с аттестованными массовыми долями макро- и микроэлементов. При разработке разнотипных СО применяют различные наборы существующих аналитических методов и их вариаций. Описание аналитических возможностей методов и методик также основывается на выполнении измерений различных СО [8, 9]. Разнообразие используемых при исследовании СО аналитических методов обосновано необходимостью анализа образцов, для которых характерны значительные вариации макросоставов, при одновременном определении содержаний каждого элемента в широком (несколько порядков) диапазоне — от кларковых до рудных содержаний. Большинство методов определения химического состава веществ и материалов включают как обязательный этап выполнения анализа — градуировку, т.е. по измеренным в спектрах интенсивностям одной или нескольких линий и фона в их окрестностях устанавливается функциональная зависимость от содержания каждого определяемого элемента. Для этого необходимо получить в условиях методики спектры комплекта образцов, в которых содержания определяемых макро- и микроэлементов аттестованы или рекомендованы с определённой степенью надёжности. Контроль правильности результатов анализа также выполняется по данным анализа стандартных образцов состава. При этом предъявляются жёсткие требования к надёжности результатов и экономической привлекательности аналитической методики (высокая производительность, оптимальное соотношение «цена – информативность»). Большинству из перечисленных требований удовлетворяют методики прямого дугового атомно-эмиссионного анализа, не требующие перевода проб в другое агрегатное состояние.

Современная парадигма геоанализа предполагает, что для исследования состава образцов вполне достаточно использовать два аналитических метода: для определения макрокомпонентов — рентгенофлуоресцентный анализ (РФА); для определения микроэлементов — масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). В некоторых случаях возможно применение атомно-абсорбционного анализа



(AAA) или атомно-эмиссионного спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия не рассматривается как метод, обеспечивающий получение надёжных аналитических данных. Данный подход связан с отставанием уровня автоматизации и компьютеризации атомно-эмиссионного анализа с дуговым разрядом по сравнению с развитием перечисленных выше аналитических методов. Оценку качества результатов разных методов анализа демонстрирует представленная в [10] классификация элементов (табл. 2), определяемых в силикатных горных породах. Она основана на обработке данных, полученных в ходе проведения Программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий мира GeoPT в 2001 – 2011 годах (21 раунд GeoPT с числом лабораторий-участников от 68 до 88).

Результаты определения в силикатных породах 75 элементов и 4 компонентов для характеристики условий образования минералов и горных пород (LOI — потери после прокаливания; содержание

железа в низкой степени окисления Fe<sup>2+</sup>; CO<sub>2</sub> — углекислый газ и H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> — кристаллизационная вода) разделены на четыре категории качества. 42 элемента, отмеченные жирным шрифтом (табл. 2), надёжно определяются методиками АЭА ДР в горных породах разнообразного происхождения и состава (не только силикатного) в широком диапазоне содержаний. Список включает элементы, результаты анализа которых являются неудовлетворительным или оценивание не представляется возможным рутинными методиками МС-ИСП, РФА и др. Использование методик АЭА ДР, которые разработаны в лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН [11, 12] и выполняются на спектральных приборах, модернизированных ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [13], обеспечивают удовлетворительное качество результатов в геоанализе [8, 9].

Модернизация оборудования для АЭА ДР включала использование новых высокостабильных электродуговых генераторов («Шаровая молния»; «Везувий») и многоканальных анализаторов эмиссионных спек-

**Таблица 2.** Классификация элементов в соответствии с качеством их определения в силикатных горных породах по требованиям программы GeoPT [10]

|   |   |
|---|---|
| Обобщённое представление, основанное на 70 % границе удовлетворительных результатов для данных, соответствующих критерию $-2 < z < 2$ ; +     |   |
| Элементы, для которых результаты анализа являются удовлетворительными в полном диапазоне концентраций   | SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Hf, Ho, Lu, Nd, Pr, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, U, Y, Yb, Zn   |
| Элементы, для которых результаты анализа при низкой/высокой концентрациях являются неудовлетворительными                                      | TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T), MgO, CaO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ba, Be, Cd, Ce, Co, Gd, La, Li, Nb, Rb, Sb, Sc, Sn, Ta, Th, V, Zr |
| Элементы, которые определяются рутинными методиками, но результаты их анализа являются неудовлетворительными на полном диапазоне концентраций | LOI, As, Bi, Cr, Cu, Ge, Mo, Ni, Pb, W  |
| Элементы, которые не определяются рутинным анализом и для которых оценивание не представляется возможным                                      | Fe(II)O, H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , Ag, Au, B, Br, Cl, F, Hg, I, In, Ir, N, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, S, Se, Te  |

**Таблица 3.** Сравнение представительной навески, указанной для некоторых элементов в паспорте СЧС-1 (ГСО № 8549–2004) и рассчитанной по данным АЭА ДР (2014 г.)

| Элемент | Содержание, % мас. | Длина волны измеренной интенсивности аналитической линии, нм | Относительное стандартное отклонение от неоднородности для трёх навесок (мг), V <sub>н</sub> , % [5] |       |       | Значимость критерия «ничтожной погрешности» для трёх аналитических навесок [16] |       |       | Влияние фасовки при использовании в анализе различных навесок [5] |       |       | Представительная навеска, г |             |
|---------|--------------------|--|--|-------|-------|---|-------|-------|---|-------|-------|-----------------------------|-------------|
|         |                    |  | 0,150  | 0,100 | 0,075 | 0,150   | 0,100 | 0,075 | 0,150   | 0,100 | 0,075 | Паспорт [1]                 | Расчёт [16] |
| Si      | 28,58              | 198,84   | 0,039  | 0,047 | 0,022 | >   | >     | >     | нет   | нет   | нет   | 0,4                         | 0,40        |
| Al      | 8,89               | 305,01   | 0,20   | 0,044 | 0,044 | <   | <     | <     | есть  | есть  | есть  | 0,06                        | >0,15       |
| Mg      | 1,60               | 278,30   | 0,13   | 0,087 | 0,10  | <   | <     | <     | нет   | нет   | есть  | 0,3                         | ≥0,10       |
| Fe      | 3,90               | 335,52   | 0,14   | 0,085 | 0,075 | <   | <     | <     | нет   | нет   | есть  | 0,6                         | ≥0,10       |
| P       | 0,0375             | 214,91   | 0,018  | 0,045 | 0,060 | <   | <     | <     | нет   | нет   | нет   | 0,3                         | ≥0,075      |
| Ni      | 0,0039             | 305,08   | 0,066  | 0,12  | 0,062 | <   | <     | <     | нет   | нет   | есть  | 0,06                        | ≥0,10       |
| Co      | 0,0013             | 345,35   | 0,082  | 0,10  | 0,072 | <   | <     | <     | нет   | нет   | есть  | 0,1                         | ≥0,10       |
| Ag      | 0,00001            | 328,07   | 0,041  | 0,11  | 0,074 | <   | <     | <     | нет   | нет   | есть  | 0,4                         | ≥0,10       |
| Tl      | 0,00009*           | 276,79   | 0,075  | 0,089 | 0,066 | <   | <     | <     | нет   | нет   | есть  | **                          | ≥0,10       |

**Примечание.** \* — значение соответствует медиане выборки данных из Отчёта по НИР «Разработка двух многоэлементных стандартных образцов горных пород черносланцевой формации с фоновым содержанием благородных металлов (сланец черный СЧС-1) и рудными концентрациями этих элементов (черный сланец СЛГ-1)» / Отв. исп. Л. Л. Петров, Ю. Н. Корнаков, И. Я. Коротгаева, Л. А. Перскова. Иркутск, 2004; \*\* — нет данных; «<» — погрешность, обусловленная неоднородностью распределения элемента в навеске, незначима; «>» — погрешность, обусловленная неоднородностью распределения элемента в навеске, значима.

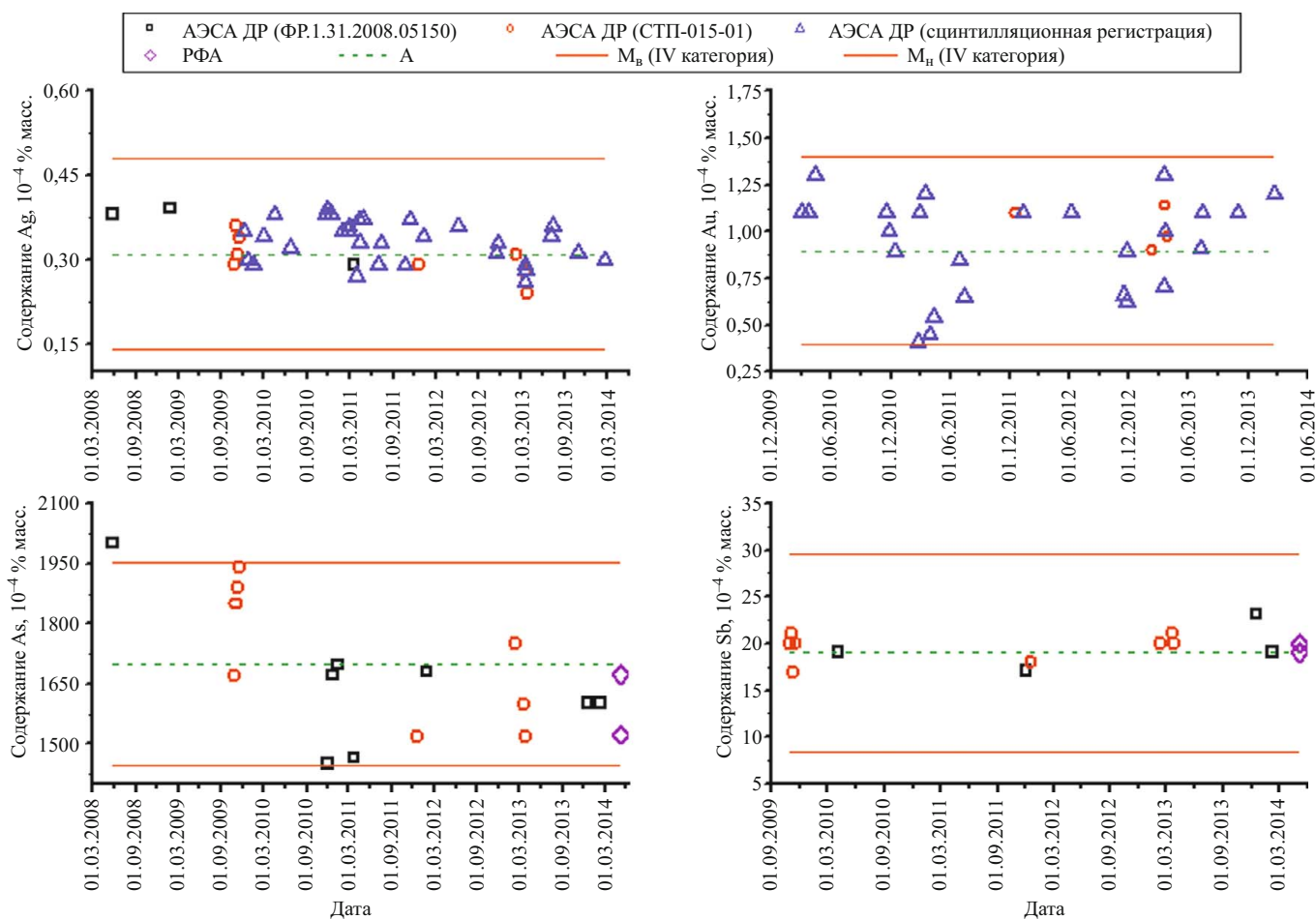


Рис. 1. Контрольные карты определения Ag, Au, As и Sb в ГСО С3Х-3

тров (МАЭС) для получения, регистрации и обработки дуговых атомно-эмиссионных спектров [14]. Усовершенствованные методики количественного химического анализа (КХА) не требуют перевода порошковых проб в раствор и/или концентрирования аналитов [11]. Перевод атомно-эмиссионных методик на компьютеризированное оборудование существенно упростило изучение материала СО при оценивании неоднородности порошкового материала для разных навесок, стабильности вещества при длительном хранении, сличении различных СО между собой, и, конечно, получения аналитических данных для аттестации новых СО и продления срока годности материала ранее разработанных СО. Подтверждение установленных метрологических характеристик для дальнейшего целевого использования СО проводится по результа-

там испытаний его материала. Далее приведены примеры исследований вещества на различных этапах разработки, аттестации и сопровождения СО.

Оценивание характеристик однородности материала СО и расчёт представительных навесок выполняется на этапах разработки нового типа СО и в случае окончания срока годности вещества СО. Согласно ГОСТ 8.531–2002 [5] характеристику однородности дисперсного материала СО оценивают по схеме однофакторного дисперсионного анализа ( $L \times J$ , где  $L = 5$  — количество параллельных измерений,  $J = 20$  — количество банок-фасовок). Требовалось установить влияние неоднородности распределения элемента внутри каждой банки-фасовки (критерий «ничтожной погрешности») и между различными фасовками (критерий Кохрена). Расчёты выполнены

Таблица 4. Аналитические навески и погрешности измерения массовой доли  $Fe_{total}$  (% мас.) в ГСО горных пород [17]

| ГСО   | Аттестованное значение массовой доли и погрешность аттестации | Найдено: метод (аналитическая навеска, г) |                 |                 |
|-------|---|---|-----------------|-----------------|
|       |   | АЭА ДР (0,02)                             | ААА (0,50)      | РФА (4,0)       |
| СГ-3  | $4,50 \pm 0,07$   | $4,5 \pm 0,2$                             | $4,57 \pm 0,04$ | $4,56 \pm 0,01$ |
| ССЛ-1 | $7,6 \pm 0,1$   | $7,6 \pm 0,5$                             | $7,53 \pm 0,03$ | Нет данных      |
| СИ-2  | $2,48 \pm 0,08$   | $2,7 \pm 0,2$                             | $2,47 \pm 0,04$ | $2,38 \pm 0,07$ |
| СИ-3  | $3,19 \pm 0,15$   | $3,2 \pm 0,2$                             | $3,20 \pm 0,03$ | Нет данных      |

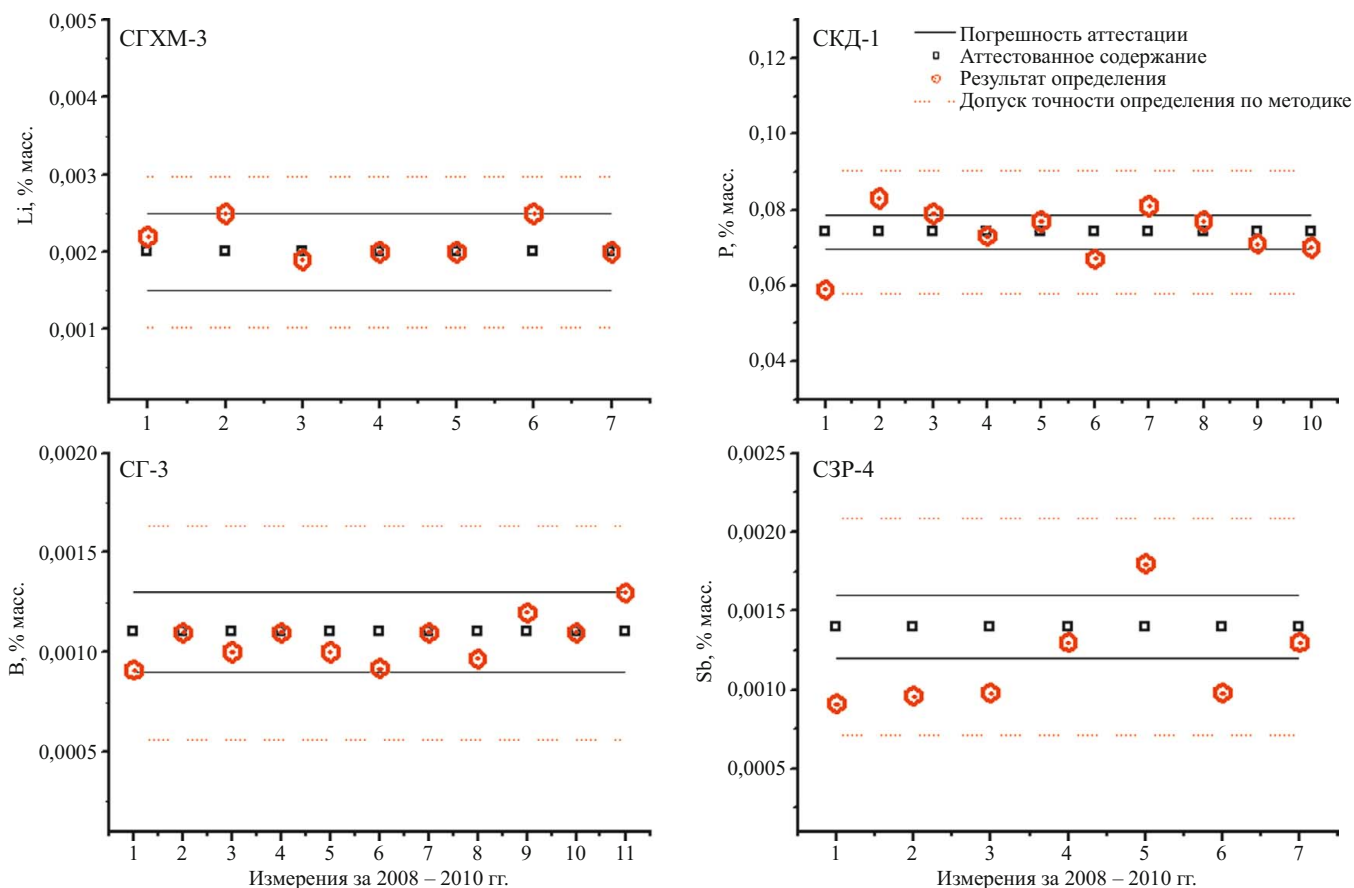


Рис. 2. Стабильность во времени результатов определения микроэлементов методикой АЭА ДР [15] в разнотипных ГСО для геоанализа

для измеренных интенсивностей спектральных линий более 30 элементов для разных навесок в условиях методики [15]. В настоящее время в ИГХ СО РАН для экспрессного атомно-эмиссионного анализа применяется способ непрерывного введения пробы в плазму разряда с использованием устройства ПОТОК [13]. В течение всей экспозиции, когда спектр регистрирует МАЭС, проба равномерно поступает с транспортной ленты в кварцевую трубку-воронку, которая находится над зоной дугового разряда. Расположенный в трубке искровой разряд небольшой мощности препятствует слипанию порошка, обеспечивая более равномерное поступление частиц в плазму. Существует возможность изменять навеску анализируемой пробы. Повторяемость измерений интенсивности линий элементов в горизонтальной дуге составляет менее 1–3 % отн. Изменяемая масса навески СО позволила сопоставить фактически наблюдаемые погрешности распределения элементов для 150, 100 и 75 мг с паспортными данными (табл. 3). Указанные в паспорте представительные навески рассчитывались по экспериментальным данным рентгенофлуоресцентного анализа (эффективная навеска более 300 мг) или теоретическим зависимостям. Представительные массы навесок для тех элементов, определение которых нетипично или невозможно для РФА-определений,

приписывали массам элементов-индикаторов. Данный подход трудно обосновать, когда элемент представлен несколькими минеральными фазами.

Современные методы КХА оперируют малыми аналитическими навесками. Часто наблюдается несоответствие аналитической навески и представительной массы СО. Выполненные прямым методом АЭА ДР измерения для широкого круга элементов свидетельствуют об отсутствии расслаивания вещества СО за 10 лет после аттестации и возможности использования в анализе навесок менее 100 мг. Новые характеристики однородности и массы представительных навесок свидетельствует о возможности использования СО по их целевому применению методами с различными аналитическими навесками. Вклад погрешности от неоднородности распределения элемента существенно выше, если используемая аналитическая навеска меньше представительной массы (табл. 4).

Оценка неопределённости от нестабильности СО также вносит вклад в погрешность аттестованного значения массовой доли элемента. При длительном хранении материала СО величина вклада может оказаться статистически значимой. Отсутствие или наличие изменений аттестованной характеристики устанавливается по результатам оперативного лабораторного контроля при включении в партии рядовых проб,

поступающих на анализ, зашифрованных СО [8, 9]. Контрольные карты измерений Ag, Au, As и Sb в шифрах ГСО СЗХ-3 с использованием методик АЭА ДР и РФА (2009 – 2014 гг.) указывают на стабильность результатов и, следовательно, вещества СО (рис. 1). Рисунок 2 демонстрирует повторяемость и правильность определения с использованием методики [15] (2008 – 2010 гг.) в различных по макросоставу типах ГСО: бор — в СГХМ-3; литий — СГ-3; фосфор — в СКД-1; сурьма — в СЗР-4.

Оценивание стабильности с целью корректировки срока годности СО утверждённого типа в условиях естественного старения материала выполняется согласно [6]. Для установления наличия или отсутствия временных трендов аттестованных характеристик проводится статистическая обработка накопленных за длительное время экспериментальных данных. Использование прямых методик АЭА ДР [11, 12], характеризующихся высокой повторяемостью и правильностью, существенно снижает затраты на получение таких результатов.

Примеры согласованности аттестованных характеристик фосфора и кремния в различных по составу и генезису ГСО, включая образцы биоты ЛБ-1, ЭК-1 и Тр-1, представлены на рис. 3. Удовлетворительная согласованность аттестованных содержаний в образцах из коллекции ИГХ СО РАН наблюдается даже для навесок вещества 20 мг, несмотря на то, что этот параметр также зависит от возможностей метода анализа и содержания определяемого элемента. Процедура сличения нового СО с ранее разработанными типами стала простой, наглядной и экспрессной для широкого круга элементов при использовании дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с МАЭС.

Таким образом, благодаря техническим разработкам ООО «ВМК-Оптоэлектроника» развитие дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии позволяет актуализировать и расширять коллекцию многоэлементных стандартных образцов состава природных и техногенных сред ИГХ СО РАН для обеспечения калибровоч-

ных и измерительных возможностей различных аналитических методов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каталог стандартных образцов. Сайт ИГХ СО РАН. Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> [Дата обращения 31.07.2014].
2. ISO Guide 34:2009. General requirements for the competence material producers.
3. ISO Guide 35:2006. Reference materials — General and statistical principles for certification.
4. ГОСТ 8.532–2002. ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
5. ГОСТ 8.531–2002. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004.
6. Р.50.2.031–2003. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристик стабильности. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004.
7. МИ 3174–2009. Установление прослеживаемости государственных стандартных образцов. — Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2009.
8. РМГ 61–2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2010.
9. ОСТ 41-08-265–04. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. — М.: Изд-во ФНМЦ ВИАМС, 2004.
10. Potts Ph. J., Webb P. C., Thompson M. An assessment of performance in the routine analysis of silicate rocks based on an analysis of data submitted to the GeoPT proficiency testing programme for geochemical laboratories (2001 – 2011) / Geostandards and Geoanalytical Research, 2013. Vol. 37. P. 403 – 416.
11. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 14 – 24.
12. 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. Ч. II. С. 24 – 33.

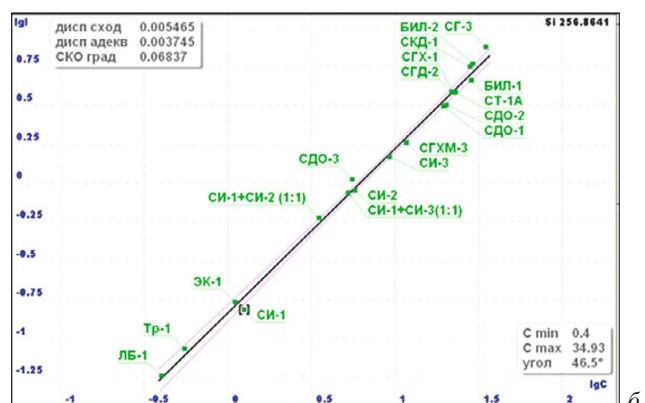
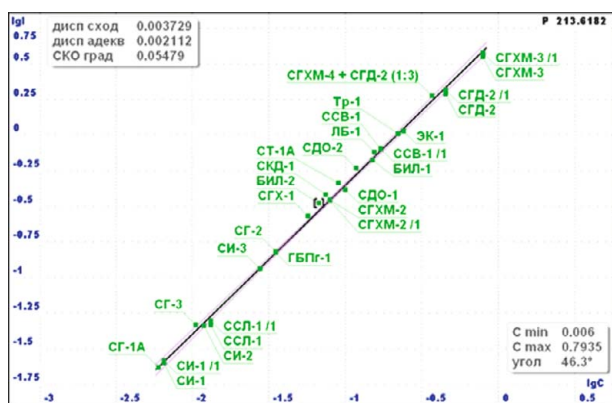


Рис. 3. Градуировки, построенные по измеренным интенсивностям линий фосфора (а) и кремния (б) для навески 20 мг. Методика испарения вещества из канала электрода с регистрацией и обработкой спектров МАЭС [11]

13. Сайт ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Электронный ресурс: <http://www.vmk.ru> [Дата обращения 31.07.2014].
14. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
15. Методика КХА ФР.1.31.2008.05150. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдвунания-просьпки / Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 2008. — 26 с.
16. Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / В. Г. Хитров, Г. Е. Белоусов, Н. А. Божевольнова и др. — М.: Наука, 1985. — 302 с.
17. **Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Анчутина Е. А., Сулопарова В. Е.** Исследование стабильности материала стандартных образцов состава горных пород СГ-3, ССЛ-1, СИ-2 и СИ-3 / Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 13 – 30.

УДК 550.4.08

## МЕТОДИКА СОВРЕМЕННОГО ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

© Н. П. Баландина, М. Л. Захарова<sup>1</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Изложены результаты внедрения многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) с программой «Атом» для многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа горных пород. Исследованы кривые испарения в дуговом разряде переменного тока ряда химических элементов из проб горных пород различного состава. Замена визуальной расшифровки высококачественной цифровой обработкой спектров позволила существенно увеличить производительность анализа, расширить диапазон определяемых содержаний и улучшить метрологические характеристики определения микро- и макрокомпонентов горных пород.

**Ключевые слова:** многоканальный анализатор эмиссионных спектров; атомно-эмиссионный спектральный анализ; дуга переменного тока; горные породы.

Приближенно-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА) является одним из наиболее распространенных экспрессных методов многоэлементного анализа природных объектов различного происхождения: горных пород, руд, почв, золы углей, растений и др. Возможности этого метода и требования к нему изложены в работах и методических рекомендациях [1 – 3]. Распространенность метода для решения многих практических и исследовательских геолого-геохимических задач объясняется сочетанием производительности, экспрессности и экономичности. По данным методических рекомендаций [4] в годы расцвета геолого-геохимических работ в СССР (до 1992 г.) примерно 95 % проб анализировали методами ПКЭСА. Этот метод позволяет выполнять комплексное определение в горных породах элементов-примесей, представляющих разные геохимические группы: литофилы — Li, Be, P, Sc, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, W; сидерофилы — Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni; халькофилы — Cu, Zn, Ga, Ge, As, Ag, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi и др. Главная особенность ПКЭСА — возможность определения более 40 химических элементов одновременно при относительной экономичности метода.

При анализе природных объектов аналитикам приходится учитывать большие вариации валового и минералогического состава анализируемых проб. Общее наименование пород в сопровождающей описи чаще всего не дает достаточной информации. Многообразие форм нахождения химических элементов, характерное для горных пород и других объектов окружающей среды, приводит к усложнению анализа, особенно при необходимости одновременного определения порообразующих элементов и элементов-примесей в широком диапазоне содержаний: от кларков до десятков процентов. При этом требуется выполнить главную задачу — обеспечить достоверность геохимической информации. Несмотря на это, ПКЭСА остается универсальным методом, востребованным благодаря простоте исполнения и большой информативности. Особенно этот метод эффективен, когда дисперсия содержаний химических элементов в природе, которая зависит от типа горных пород, масштаба проводимых работ, особенностей определяемых химических элементов и других факторов, значительно превышает дисперсию результатов анализа. В противном случае необходимо применять другие, более точные методы анализа.

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ традиционно развивались два основных метода ПКЭСА: испаре-

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского, г. Санкт-Петербург, Россия.

ние из канала угольных электродов и более производительный метод «просыпки». Интерпретацию спектрограмм выполняли визуальной интерполяцией по плотности почернения аналитических линий. Следует отметить, что визуальная интерполяция субъективна в любой модификации ПКЭСА: как в способе появления и усиления аналитических линий, так и с применением многоступенчатых ослабителей. Качество анализа в значительной степени зависело от квалификации и опыта работы с природными объектами. Результаты ПКЭСА представляли собой ряд дискретных значений, каждое из которых выражает середину равновеликих в логарифмическом масштабе интервалов содержаний. Число интервалов на один математический порядок обычно принималось равным восьми. Объективные ограничения визуальной расшифровки спектрограмм лимитировали улучшение метрологических параметров ПКЭСА. Очевидно, что достичь

**Таблица 1.** Химические элементы и диапазоны определяемых содержаний

| Определяемый элемент                       | Интервал определяемых содержаний | Определяемый элемент | Интервал определяемых содержаний, г/т |
|--|----------------------------------|----------------------|---------------------------------------|
| Кремний (SiO <sub>2</sub> )                | 0,01 – 50 %                      | Иттербий             | 0,5 – 100                             |
| Алюминий (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,001 – 30 %                     | Бериллий             | 0,5 – 300                             |
| Магний (MgO)                               | 0,001 – 40 %                     | Литий                | 10 – 3000<br>10 – 100*                |
| Кальций (CaO)                              | 0,01 – 20 %                      | Вольфрам             | 5 – 1000                              |
| Железо (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )   | 0,001 – 40 %                     | Молибден             | 0,5 – 10000                           |
| Калий (K <sub>2</sub> O)                   | 0,08 – 10 %                      | Олово                | 2 – 3000<br>2 – 80*                   |
| Натрий (Na <sub>2</sub> O)                 | 0,01 – 10 %                      | Медь                 | 0,5 – 80000<br>0,5 – 40*              |
| Фосфор (P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )    | 0,05 – 20 %                      | Свинец               | 2 – 99000<br>2 – 90*                  |
| Стронций (Sr)                              | 0,01 – 10 %                      | Цинк                 | 10 – 80000<br>10 – 500*               |
| Барий (Ba)                                 | 0,001 – 10 %                     | Кадмий               | 3 – 1000<br>3 – 50*                   |
| Титан (TiO <sub>2</sub> )                  | 0,001 – 20 %                     | Висмут               | 2 – 300<br>2 – 30*                    |
| Марганец (MnO)                             | 0,001 – 10 %                     | Серебро              | 0,03 – 1000<br>0,03 – 10*             |
| Ванадий                                    | 2 – 10000 г/т                    | Германий             | 2 – 100<br>2 – 30*                    |
| Хром                                       | 0,5 – 30000 г/т                  | Галлий               | 2 – 300<br>2 – 40*                    |
| Кобальт                                    | 1 – 1000 г/т                     | Мышьяк               | 30 – 80000<br>30 – 500*               |
| Никель                                     | 1 – 30000 г/т                    | Сурьма               | 20 – 80000<br>20 – 100*               |
| Цирконий                                   | 10 – 3000 г/т                    | Бор                  | 5 – 10000                             |
| Ниобий                                     | 8 – 300 г/т                      | Уран                 | 300 – 10000                           |
| Скандий                                    | 1 – 100 г/т                      | Торий                | 100 – 3000                            |
| Церий                                      | 10 – 1000 г/т                    | Тантал               | 100 – 1000                            |
| Лантан                                     | 10 – 1000 г/т                    | Теллур               | 30 – 3000                             |
| Иттрий                                     | 1 – 1000 г/т                     |                      |                                       |

\* Определение с использованием программы «Дистилляция».

большой информативности метода можно только при более высоком уровне анализа. Без совершенно нового технологического решения дальнейшее развитие метода становилось невозможным.

Таким решением стало внедрение многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС на основе многокристальных сборок линеек фотодиодов [5]. В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ такой анализатор был установлен на спектрограф со скрещенной дисперсией СТЭ-1 с дифракционной решеткой 600 штр./мм и кварцевой призмой. Спектральный диапазон — 220 – 450 нм. Модернизации подлежала методика испарения из канала угольного электрода.

Методика предназначена для одновременного экспрессного определения 45 химических элементов в горных породах, почвах, золах торфов, донных отложений и в других объектах окружающей среды. Минимальная аналитическая навеска пробы — 40 мг. Перечень определяемых элементов и интервалы определяемых содержаний приведены в табл. 1.

В табл. 2 дан перечень более 100 применяемых аналитических линий. При необходимости расширения диапазона определяемых содержаний этот архив пополняется. Для удобства работы аналитика линии каждого элемента группируются по увеличению чувствительности [6].

Для возбуждения спектра используют дуговой разряд, источником которого является дуговой генератор переменного тока ИВС-28. Размеры кратера электрода: внутренний диаметр — 3 мм, глубина — 5 мм, наружный диаметр затачивают на конус, длина обточенной части — 7 – 8 мм, в такой электрод помещается около 40 мг пробы. При заполнении электродов смесь уплотняют стальным стержнем. Верхний электрод затачивают на усеченный конус. Дуговой промежуток поддерживают постоянным в течение всей экспозиции до полного испарения пробы. В течение первых 5 – 7 с сила тока составляет 7 А, затем она повышается до 13,5 – 14 А. Через одну минуту ток доводят до 16,5 А. По истечении 2,5 мин от начала экспозиции сила тока повышается до 19 А. При этом режиме экспозиция длится до полного испарения вещества. Для горных пород общая продолжительность регистрации спектра составляет от 5 до 6 мин. Программа «Атом» обеспечивает синхронизацию запуска генератора и начала считывания спектра.

Расчет содержаний химических элементов выполняют по градуировочным графикам в координатах  $\lg C - \lg I$ , где  $C$  — массовая доля определяемого элемента в образце,  $I$  — интенсивность излучения аналитической линии. Для построения градуировочных графиков использовали Государственные стандартные образцы состава горных пород и руд [7]. Они экспонировались 2 – 3 раза с интервалом 3 – 4 дня. Полученные графики сохраняли как «постоянные». За последние три года графики не изменялись. Для контроля стабильности всей системы каждый день в начале и

Таблица 2. Аналитические линии

| Элемент | Аналитическая линия, нм                              |
|---------|--|
| Si      | 243,515; 243,876; 257,715                            |
| Al      | 306,429; 305,467; 305,007                            |
| Mg      | 278,141; 279,077; 291,545                            |
| Ca      | 315,886; 299,731; 272,164                            |
| Fe      | 301,618; 234,811; 301,898; 243,974                   |
| K       | 404,720; 404,414                                     |
| Na      | 330,236; 330,297                                     |
| P       | 255,326; 255,491; 253,398; 213,618                   |
| Sr      | 346,445; 293,183                                     |
| Ba      | 230,424; 233,526; 234,759                            |
| Ti      | 334,940; 264,662; 264,109; 293,353; 255,599          |
| Mn      | 293,305; 304,457; 307,026; 259,294                   |
| V       | 310,228; 311,837; 295,206; 293,079                   |
| Cr      | 425,433; 301,492; 302,434; 267,717                   |
| Co      | 345,351; 304,4; 228,615                              |
| Ni      | 341,476; 305,081; 310,155; 299,259                   |
| Zr      | 339,198; 327,305; 343,053; 272,261; 257,139          |
| Hf      | 313,472  |
| Nb      | 316,34; 319,498; 295,088                             |
| Sc      | 255,235; 335,372; 424,682                            |
| Ce      | 320,171; 306,301                                     |
| La      | 433,374; 333,749                                     |
| Y       | 332,787; 437,493                                     |
| Yb      | 328,937; 289,138                                     |
| U       | 424,166  |
| Th      | 259,704; 310,829                                     |
| Be      | 234,861; 332,134; 313,042                            |
| Li      | 323,264; 274,131                                     |
| W       | 294,698; 289,645; 272,435                            |
| Mo      | 281,615; 319,397; 315,816; 320,883                   |
| Sn      | 317,503; 283,999; 303,412                            |
| Cu      | 327,395; 324,753; 282,437; 261,836; 303,610; 301,083 |
| Pb      | 283,305; 266,315; 261,417                            |
| Zn      | 334,557; 334,501                                     |
| Cd      | 326,105; 228,802                                     |
| Bi      | 306,772; 298,903                                     |
| Ag      | 328,068; 338,289                                     |
| Ga      | 294,363; 294,417                                     |
| Tl      | 276,787  |
| As      | 286,044; 278,022; 234,984                            |
| Sb      | 259,807; 326,751                                     |
| Ge      | 303,906; 265,117                                     |
| Te      | 238,578  |
| B       | 249,677; 249,772                                     |

по окончании работы экспонируются две «опорные» пробы с известными содержаниями элементов и доверительными интервалами. Результаты ежедневных определений должны попадать в доверительный интервал. В случае значимого расхождения работа останавливается до выяснения причины сбоя.

Следует отметить, что программный пакет «Атом» [8], входящий в состав анализатора МАЭС, — гибкий, универсальный и удобный для работы спектроскописта. Он позволяет легко управлять аналитическим процессом, что особенно важно при анализе

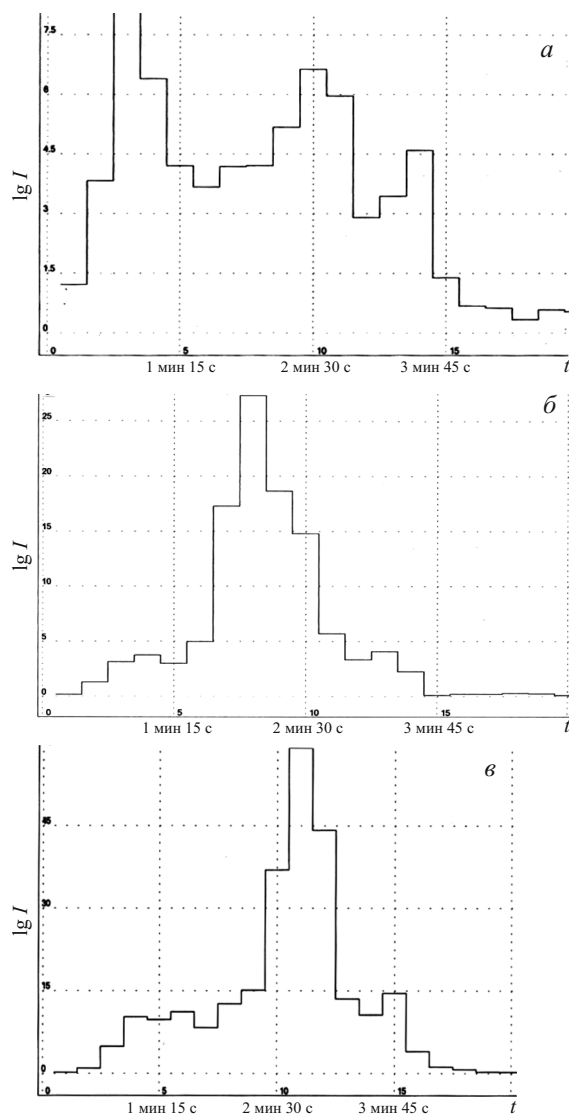


Рис. 1. Кривые испарения иттрия, иттербия, циркония, лантана, ниобия в различных пробах: а — ТДФ; б — алевролит; в — гранит

сложных по составу проб. Визуализация контура аналитической линии и ее окрестностей с одновременным представлением градуировочного графика исключительно полезны, например, для уточнения точки измерения фона и анализа неучтенных наложений. Изучение кинетики испарения различных элементов при экспонировании проб горных пород различного состава позволило обеспечить объективность выбора параметров анализа для достижения максимально возможных значений чувствительности определения и воспроизводимости. На рис. 1 представлена кривая испарения таких труднолетучих элементов, как цирконий, иттрий, иттербий, лантан, ниобий в трех типах проб. Гранит и алевролит истерты в одинаковых условиях по стандартной методике на дисковом истирателе ЛДИ-65. Основная фракция с размером зерна менее 71 мкм (200 меш) составляет не менее 93 %. Тонкодисперсная фракция (ТДФ) отобрана методом воздушной классификации из рыхлых отложений на

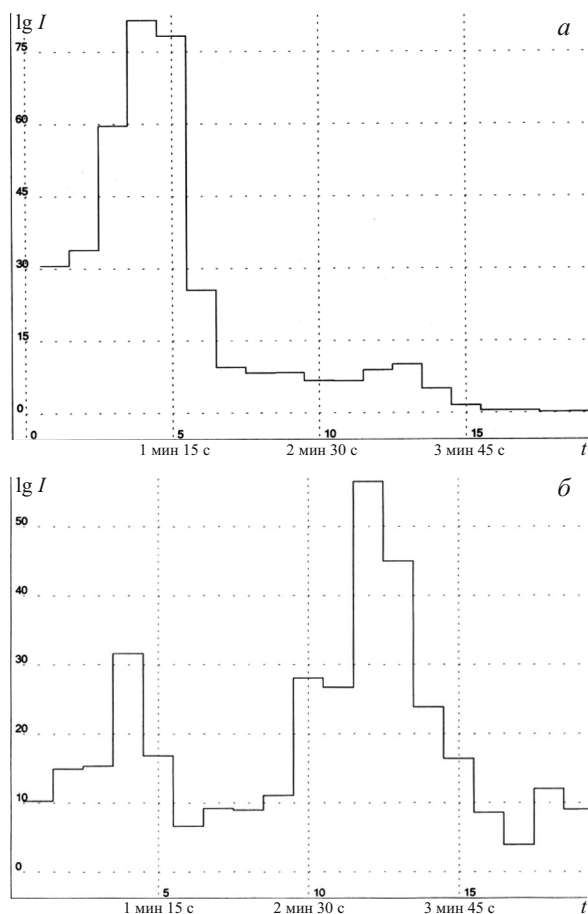


Рис. 2. Кривая испарения меди: *a* — в андезите; *б* — в сланце

классификаторе «ГОЛЬФ» (ЗАО «Центр прикладной механохимии «ГЕФЕСТ», Россия). Основная фракция (не менее 90 %) имеет размер зерен менее 10 мкм (ТДФ применяют для нового метода геохимических исследований). Гранулометрический состав определяли на лазерном гранулометре «Микросайзер-201» (ООО «ВА ИНСТАЛТ», Россия).

Гистограммы наглядно демонстрируют, что динамика испарения типичных труднолетучих элементов различна. Эта информация позволила уточнить режим тока для проб разного состава и тем самым понизить пределы определения.

Многообразие возможных сочетаний породообразующих элементов и различие в минеральных формах вхождения элементов значительно изменяют динамику испарения. На рис. 2 представлена кривая испарения меди (Cu 327,395 нм) в сланце и андезите. В таком случае фракционное испарение вещества является причиной больших систематических погрешностей. Только интегральная интенсивность за время полного испарения элемента может быть аналитическим параметром. Для снижения влияния трудноконтролируемых факторов и уменьшения систематических погрешностей необходимо строго соблюдать все меры по стабилизации условий испарения (размеры кратера электрода, межэлектродный промежуток,

сила тока в определенные интервалы экспозиции, полнота испарения пробы).

При разработке методики особое внимание уделялось возможности регистрировать легколетучие элементы в начальной стадии экспонирования пробы, применяя инструмент программы «Дистилляция». Опыт показал, что рационально определять следовые содержания легколетучих элементов по графикам с дистилляцией, а повышенные содержания — по графикам, соответствующим интегральной интенсивности от начала экспозиции до полного испарения пробы, так как за время дистилляции не всегда происходит полный выход элемента из расплава. Это хорошо демонстрирует рис. 3. Следовые содержания серебра испаряются в начальной стадии экспозиции практически одинаково из проб разного валового и минералогического состава: ТДФ рыхлых отложений (см. рис. 3, б) и андезита (см. рис. 3, в). Для содержаний серебра более 10 г/т правильный результат даст только использование интегральной интенсивности (см. рис. 3, г). Аналогичную оценку диапазона применимости дистилляции проводили для всех легколетучих элементов. Применение дистилляции также помогает снизить мешающее влияние элементов, различающихся по летучести, например, разделить по времени возбуждения линии Ag 328,068 нм и Mn 328,076 нм (см. рис. 3, а). Особенно эффективно такое разделение в случае низкого содержания определяемого элемента с интенсивной помехой. Корректное определение времени дистилляции по кинетике испарения в пробах разного состава позволяет избежать грубых ошибок анализа и получить правильные и воспроизводимые результаты определения легколетучих элементов.

Влияние состава является причиной больших систематических погрешностей при выполнении прямого (без буферирования) многоэлементного анализа геохимических проб. При проведении ПКЭСА больших партий геохимических проб практически нет возможности для каждого типа пород подбирать идентичные по валовому и минералогическому составу градуировочные образцы. Однако возможности программного пакета «Атом» (корректный учет фона с индивидуальной настройкой; введение коэффициентов, учитывающих мешающее влияние, для линий с наложениями; определение каждого химического элемента по нескольким линиям) позволили снизить степень влияния состава пробы. Благодаря этому удалось улучшить градуировочные характеристики, уменьшить разброс точек, более четко определить наклон градуировочного графика. В результате мы получили возможность применить метод «постоянного графика» для широкого круга пород различного состава: анализируемые пробы должны содержать не более 30 % оксида магния, 30 % оксида алюминия и 20 % оксида кальция. В этот круг попадает достаточно большое число горных пород. На рис. 4 представлены результаты опре-



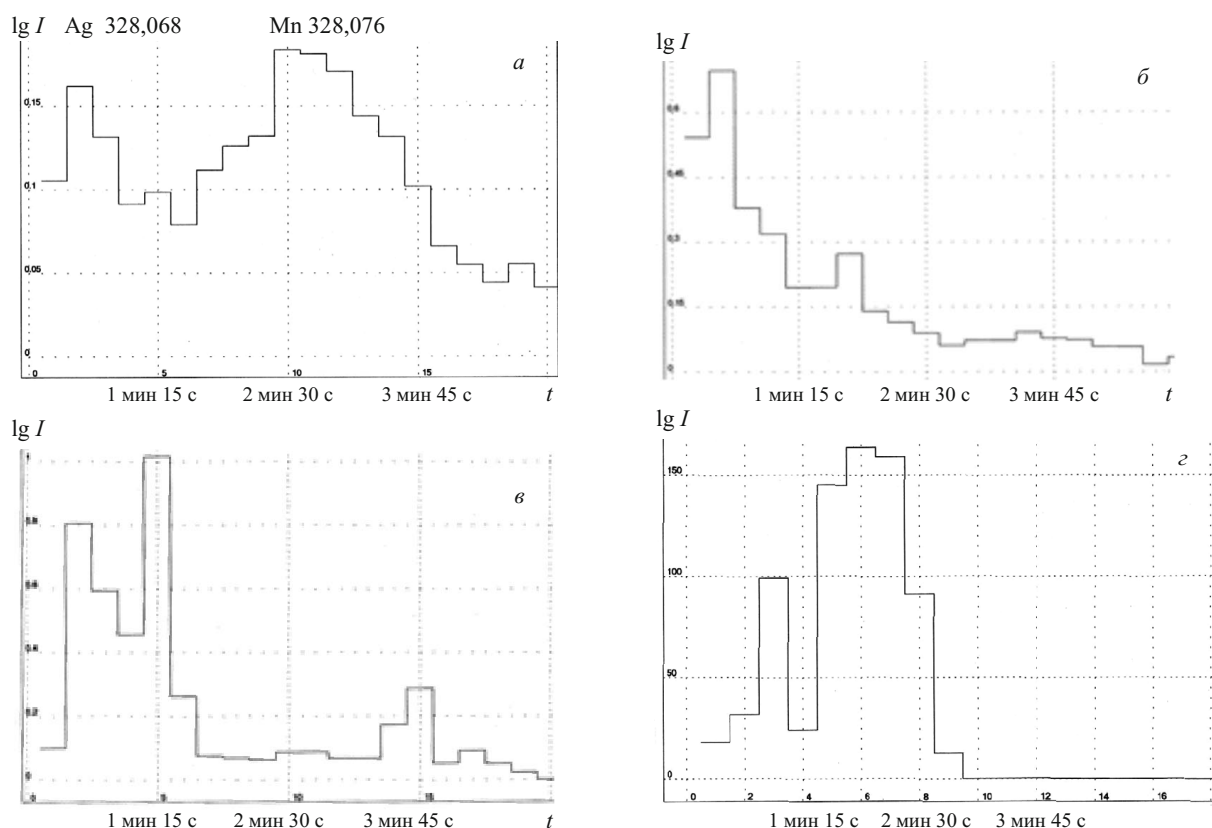


Рис. 3. Кривые испарения серебра (Ag 328,068 нм) в пробах разного состава: а, б — 0,1 г/т Ag в ТДФ донных отложений; в — 0,03 г/т Ag в гиалоандезите; г — 17 г/т Ag в руде

деления титана, ванадия, хрома, бария в ГСО различного состава в течение нескольких лет. Описание ГСО приведено в табл. 3.

Архитектура программы «Атом» позволила легко преобразовать результаты определений в формат Excel для окончательной обработки. В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ разработана подпрограмма передачи результатов анализа в СУКАР ЦЛ (Система управления качеством аналитических работ ЦЛ).

В процессе работы установлено, что чем лучше отработана методика, тем существенней влияние качества пробоподготовки, особенно для методов, оперирующих навеской менее 50 мг. На участке пробоподготовки Центральной лаборатории ВСЕГЕИ дробление и истирание выполняют в соответствии со стандартом отрасли ОСТ 41-08-249-12 [9]. Для истирания применяют дисковые истиратели ЛДИ-65 с дисками из карбида кремния. В случае недостаточно тонкого истирания в пробе могут оставаться отдельные более крупные зерна аксессуарных минералов повышенной твердости. В основном пробы независимо от твердости истираются достаточно тонко («до пудры») — не менее 93–95 % массы пробы составляет фракция с размером зерна менее 71 мкм. По ОСТ 41-08-249-12 не менее 85 % от общей массы истертой пробы должно состоять из пудры с размером зерен менее 71 мкм. Нами установлено, что в пробах, истертых с допуском содержания крупной фракции (зерна крупнее 71 мкм)

около 15 %, присутствуют зерна различных минералов размером до 200 мкм. Наличие таких неравномерно распределенных зерен приводит к ухудшению вос-

Таблица 3. Перечень стандартных образцов

| Номер образца | Наименование СО       | Индекс  | Номер по Госреестру |
|---------------|-----------------------|---------|---------------------|
| 1             | Святоносит            | ССв-1   | 6104-91             |
| 2             | Кварцевый диорит      | СКД-1   | 6103-91             |
| 3             | Ил вулканический      | ООПЕ201 | 5369-9              |
| 4             | Глина терригенная     | ООПЕ101 | 5368-90             |
| 5             | Ил карб. (ООКО 303)   | СГХ-1   | 3131-85             |
| 6             | Ил терриг. (ООКО 301) | СГХ-3   | 3132-85             |
| 7             | Алюмосил.             | СГХМ-2  | 3484-86             |
| 8             | Сланец мет.           | ССЛ     | 3191-85             |
| 9             | Алеврит ГПОС 101      | СА-1    | СТ СЭВ<br>811-80    |
| 10            | Глин. сланец          | ТВ      | СТ СЭВ<br>2301-80   |
| 11            | Трахиориолит          | ДВТ     | 4323-88             |
| 12            | Риодацит              | ДВР     | 4321-88             |
| 13            | Меймечит              | ДВМ     | 4317-88             |
| 14            | Дацит                 | ДВД     | 4320-88             |
| 15            | Гранит                | ДВГ     | 4322-88             |
| 16            | Базальт               | ДВБ     | 4318-88             |
| 17            | Гиалоандезит          | ДВА     | 4319-88             |
| 18            | Трапп                 | СТ-1А   | 519-841             |
| 19            | Гранит                | СГ-1А   | 520-841             |
| 20            | Габбро                | СГД-1А  | 521-841             |

производимости анализа, а иногда к промахам при определении отдельных групп элементов в зависимости от минерального состава крупной фракции. В связи с этим в лаборатории налажен гранулометрический контроль всех порошковых проб, поступающих на анализ (3 – 5 % от общего количества проб), с применением лазерного анализатора размеров частиц «Микросайзер-201».

В результате комплексного подхода к модернизации классического ПКЭСА удалось повысить эффективность метода по сравнению с фотографической регистрацией, увеличив производительность в два раза. Достоверное определение содержаний заменило достаточно субъективную визуальную расшифровку спектров. Пятнадцать химических элементов (барий, титан, марганец, ванадий, хром, кобальт, никель, цирконий, бериллий, медь, свинец, цинк, серебро, галлий, бор) аттесованы по IV категории.

Благодаря тому, что в настоящее время шаг размещения фотодиодов линеек (12,5 мкм), применяемых в анализаторах МАЭС, соизмерим с размером зерна мелкозернистой фотоэмульсии (спектрографическая тип ПФС-01), практически сохранилась разрешающая способность. Динамический диапазон (не менее четырех порядков величины интенсивности) и спектральная адаптация [10] позволили получить значительно более широкий по сравнению с фотоэмульсией рабочий диапазон для каждой аналитической линии. Это имеет особое значение для спектральной области 210 – 280 нм, где располагается много аналитических линий, свободных от наложений и спектральных помех.

Внедрение анализатора МАЭС открыло новые возможности для дугового атомно-эмиссионного анализа. Результатом стало значительное снижение погрешностей определения элементов, что обеспечило успешное применение аналитического комплекса для анализа горных пород и других объектов окружающей

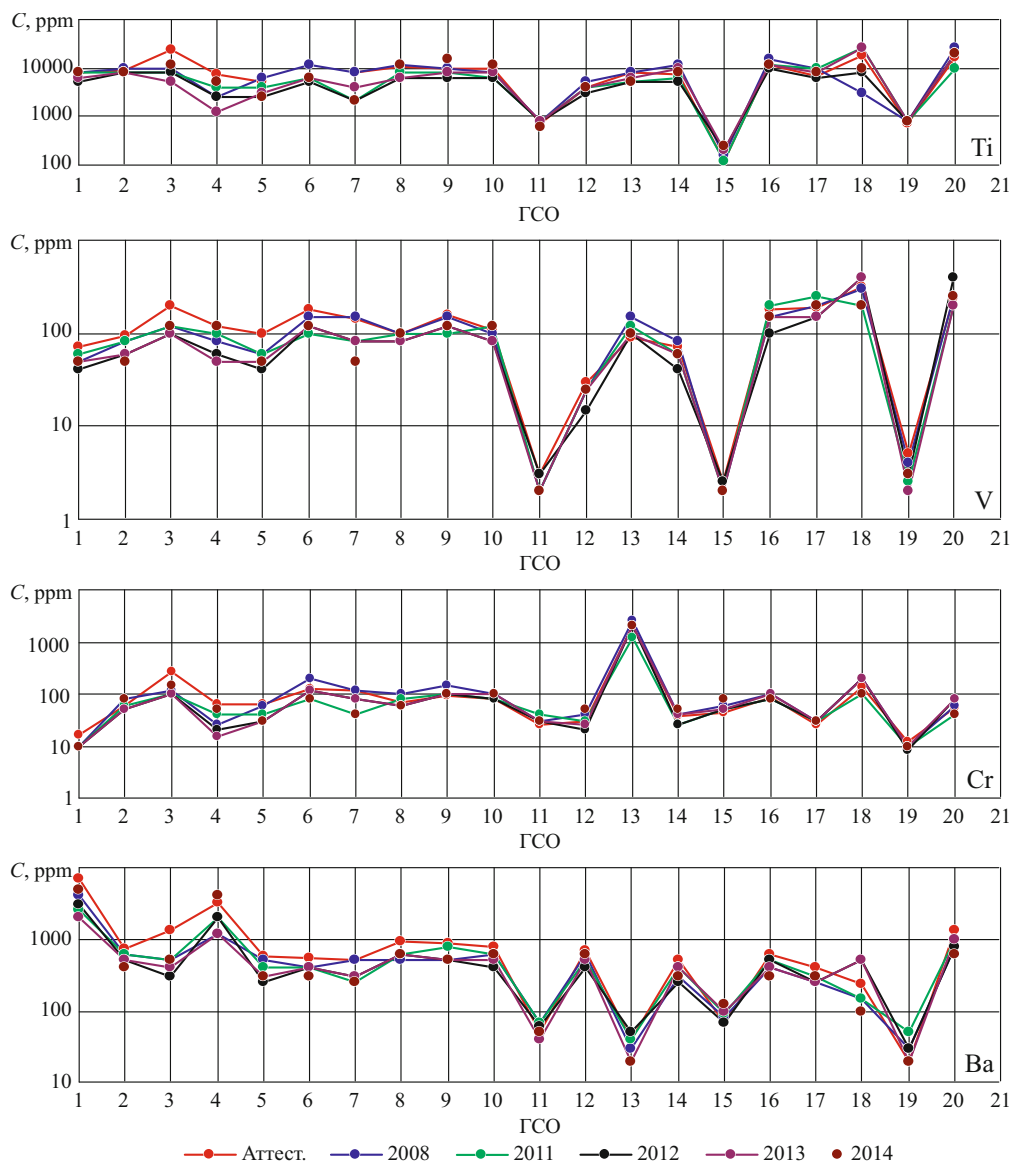


Рис. 4. Результаты определения Ti (а), V (б), Cr (в) и Ba (г) в стандартных образцах состава

среды. В настоящее время модернизированный метод ПКЭСА рекомендован к применению для геолого-съемочных работ [11].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гершман Д. М., Губанов В. А. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ Мингео СССР, 1981.
2. Юфа Б. Я. Метрологическое обеспечение качества аналитических работ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ, 1979.
3. Лонщик С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д., Хохлов В. В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. — Л.: Недра, 1969.
4. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ, 1981.
5. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
6. Арнаутов Н. В., Глухова Н. М., Яковлева Н. А. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. — Новосибирск: Наука, 1987.
7. Арнаутов Н. В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: методические рекомендации. — Новосибирск: АН СССР Сибирское отделение, 1990.
8. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
9. ОСТ 41-08-249-12. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения исследований химического состава минерального сырья. — М., 2012.
10. Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Зарубин И. А., Галлямов Р. Г. Измерение квантовой эффективности многоэлементных фотодетекторов в спектральном диапазоне 180 – 800 нм / Автотметрия. 2008. Т. 44. № 1. С. 27 – 38.
11. Требования к организации, проведению и конечным результатам геолого-съемочных работ, завершившихся созданием Геолкарты-200 (2-е издание). — СПб: ВСЕГЕИ, 2014.

УДК 543.423

## ПРИМЕНЕНИЕ УСТАНОВКИ «ПОТОК» И АНАЛИЗАТОРА МАЭС ПРИ ПОИСКОВЫХ РАБОТАХ НА ЗОЛОТО

© М. С. Малюгин, Л. В. Гребиновская<sup>1</sup>

*Статья поступила 7 октября 2014 г.*

Рассмотрено применение оборудования ООО «ВМК-Оптоэлектроника» для анализа горных пород и золотосодержащих руд, а также руд цветных металлов в Байкальском филиале «Сосновгеология» Федерального государственного унитарного геологического предприятия «Урангеологоразведка» при поисковых работах на золото. Показаны преимущества его использования в сравнении с классическим приближенно-количественным атомно-эмиссионным анализом (спектрозолотометрия) с визуальной интерпретацией спектра. Выбраны аналитические линии для определения золота, обеспечивающие удовлетворительное качество результатов, соответствующее требованиям отраслевых инструктивных документов, проведена оценка метрологических характеристик методики анализа.

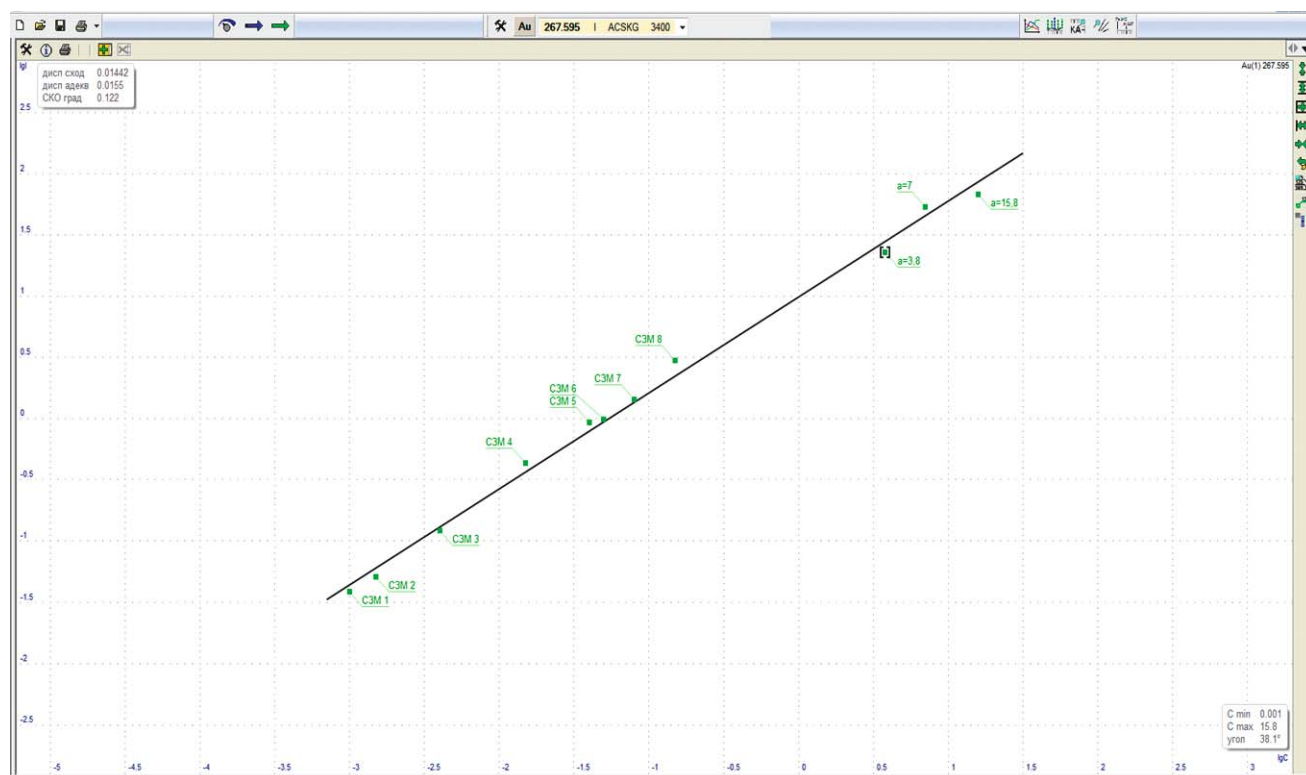
**Ключевые слова:** многоканальный анализатор эмиссионных спектров; атомно-эмиссионный спектральный анализ; дуга переменного тока; методика анализа.

Приближенно-количественный метод атомно-эмиссионного спектрального анализа на золото с предварительным концентрированием является основным при поисково-разведочных работах. Учитывая многолетний опыт применения этого метода с фотографической регистрацией спектра способом просыпки, центральная аналитическая испытательная лаборатория

<sup>1</sup> Центральная аналитическая испытательная лаборатория, Байкальский филиал «Сосновгеология» ФГУПП «Урангеологоразведка» МПРиЭ РФ, г. Иркутск, Россия; e-mail: malyugin@sosnabf.ru

(ЦАЛ) проводит работы по адаптации существующей методики анализа к спектральной установке, созданной на основе спектрографа СТЭ-1 путем его оснащения системой регистрации спектров — многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС [1 – 3] и электродуговой установкой для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» [4] производства компании «ВМК-Оптоэлектроника».

Ранее нами были показаны преимущества применения МАЭС для автоматизации многоэлементного дугового атомно-эмиссионного анализа [5]. При этом



Градуировочный график для определения Au

необходимо принимать во внимание, что на стадии поисково-оценочных геологоразведочных работ требования к точности, характеризующей результаты определения элементов, не так высоки, как при геохимических исследованиях [6, 7]. Основное значение имеет высокая производительность работ. За основу при определении золота в горных породах взята методика его полуколичественного химико-спектрального определения, разработанная одним из авторов в ЦАЛ БФ «Сосновгеология» в 1987 г.

Методика включает переведение металла (в данном случае золота) из порошковой пробы в раствор с помощью царской водки, сорбционное концентрирование золота на кремнийорганическом сорбенте ПСТМ-3Т и атомно-эмиссионное определение с возбуждением спектра в дуговом разряде при введении пробы способом просыпки на установке «Поток» с регистрацией спектра с помощью анализатора МАЭС.

Преимущества ПСТМ-3Т по сравнению с традиционно используемым в спектрозолотометрии активированным углем и рядом других полимерных и органических сорбентов следующие: удобная форма (после озоления представляет собой сыпучий продукт, состоящий из диоксида кремния), высокая селективность (50 000-кратные количества сопутствующих элементов не оказывают влияния на сорбцию), большая емкость (0,7 г золота на 1 г сорбента), возможность проведения сорбции из растворов любых кислот (кроме фтористоводородной) и их смесей любой концентрации.

Испарение золота и возбуждение его спектра осуществляют в дуге переменного тока частотой 100 Гц при силе тока 21 А и времени 22 с. Спектры регистрируют после обжига в течение 7 с с целью исключения загрязнения материалом предыдущей анализируемой пробы. Накопление информации о спектре проводят в течение последующих 14 с. После 20 – 30 мин работы корректируют темновой ток линеек фотодиодов анализатора МАЭС.

На рисунке приведен градуировочный график для определения золота в горных породах и рудах. Как видно из графика, результаты анализа стандартных образцов различного состава хорошо ложатся на одну прямую. Этот факт делает возможным определение элементов по единым градуировочным графикам в отличающихся по составу пробах.

В соответствии с действующими в отрасли инструктивными документами — ОСТ 41-08-214-04 и ОСТ 41-08-265-04, определяющими требования к методикам при их разработке и процедуру оценки качества результатов анализа, рассчитали: внутрилабораторную прецизионность, значимость систематического расхождения при внутрилабораторном контроле качества, запас точности, а также оценили категорию анализа. В табл. 1 приведены результаты оценки значимости систематического расхождения результатов определения различных содержаний золота, а в табл. 2 — результаты расчетов запаса точности при определении золота в 16 пробах и категория анализа

**Таблица 1.** Оценка значимости систематического расхождения результатов определения различных содержаний золота

| Диапазон определяемых содержаний, г/т | Критерий знаков |    | Отн. систем. расхождение, % | Среднеквадратическое отклонение разностей $G_d$ | Критерий Стьюдента |            | Критерий «ничтожной погрешности» |
|---------------------------------------|-----------------|----|-----------------------------|---|--------------------|------------|----------------------------------|
|                                       | +               | -  |                             |   | $t_{расч}$         | $t_{табл}$ |                                  |
| 0,0010 – 0,0019                       | 8               | 8  | -2,5                        | 0,00036   | 0,41               | 2,12       | $0,214 \leq 0,33$                |
| 0,0020 – 0,0049                       | 6               | 10 | -1,2                        | 0,00091   | 0,16               | 2,12       | $0,128 \leq 0,33$                |
| 0,0050 – 0,0099                       | 9               | 7  | -0,5                        | 0,00151   | 0,08               | 2,12       | $0,072 \leq 0,33$                |
| 0,010 – 0,019                         | 10              | 6  | 1,4                         | 0,00367   | 0,21               | 2,12       | $0,219 \leq 0,33$                |
| 0,020 – 0,049                         | 9               | 7  | 0,7                         | 0,01093   | 0,09               | 2,12       | $0,115 \leq 0,33$                |
| 0,050 – 0,099                         | 7               | 9  | 1,7                         | 0,00954   | 0,47               | 2,12       | $0,255 \leq 0,33$                |
| 0,10 – 0,19                           | 8               | 8  | -1,8                        | 0,02816   | 0,36               | 2,12       | $0,278 \leq 0,33$                |
| 0,20 – 0,49                           | 9               | 7  | -2,2                        | 0,03304   | 1,06               | 2,12       | $0,333 \leq 0,33$                |
| 0,50 – 0,99                           | 7               | 9  | -1                          | 0,05495   | 0,55               | 2,12       | $0,153 \leq 0,33$                |
| 1,0 – 1,9                             | 10              | 6  | 1,8                         | 0,28635   | 0,35               | 2,12       | $0,277 \leq 0,33$                |
| 2,0 – 4,9                             | 9               | 7  | 0,4                         | 0,50183   | 0,11               | 2,12       | $0,054 \leq 0,33$                |

в соответствии с требованиями НСАМ. Из данных табл. 1 можно сделать вывод о незначимости систематического расхождения для всего диапазона определяемых содержаний золота.

Таким образом, оборудование, выпускаемое «ВМК-Оптоэлектроника» с программой «Атом», вполне соответствует требованиям, предъявляемым к качеству аналитических исследований в геологической отрасли, и может использоваться при определении золота в поисковых пробах. Регистрация спектров с помощью анализатора МАЭС обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с фотографическим способом: более высокую производительность работ, достоверность получаемых результатов за счет исключения ряда субъективных факторов, присущих фотографическому способу.

Метрологические характеристики разработанной методики анализа, оцененные в соответствии с отраслевыми инструктивными документами, удовлетворяют требованиям, предъявляемым при поисково-разведочных работах, и сопоставимы с аналогичными для классического способа. По запасу точности методика соответствует IV – V категориям анализа по классификации НСАМ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
2. Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В. Новые возможности модернизированных спектральных приборов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 26 – 28.
3. Лабусов В. А., Кайдалов С. А., Щербаква О. И., Кошеров В. В. Метрологическое обеспечение комплексов при-

**Таблица 2.** Запас точности и категория анализа при определении различных содержаний золота

| Диапазон определяемых содержаний, г/т | Среднеквадратическое отклонение относительной погрешности |             | Запас точности $z$ | Категория анализа |
|---------------------------------------|---|-------------|--------------------|-------------------|
|                                       | допустимое (III кат.)                                     | фактическое |                    |                   |
| 0,0010 – 0,0019                       | 12  | 24          | 0,5                | IV                |
| 0,0020 – 0,0049                       | 9   | 28          | 0,3                | V                 |
| 0,0050 – 0,0099                       | 6,5   | 22          | 0,3                | V                 |
| 0,010 – 0,019                         | 6,5   | 27          | 0,2                | V                 |
| 0,020 – 0,049                         | 6,5   | 33          | 0,2                | V                 |
| 0,050 – 0,099                         | 6,5   | 14          | 0,5                | IV                |
| 0,10 – 0,19                           | 6,5   | 20          | 0,3                | V                 |
| 0,20 – 0,49                           | 6,5   | 8           | 0,8                | IV                |
| 0,50 – 0,99                           | 6,5   | 7           | 0,9                | IV                |
| 1,0 – 1,9                             | 6,5   | 21          | 0,3                | V                 |
| 2,0 – 4,9                             | 6,5   | 14          | 0,5                | IV                |

боров для атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализаторами МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 40 – 46.

4. Гаранин В. Г., Рашенко В. В. Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 54 – 58.
5. Малюгин М. С., Гребинская Л. В. Метрологические характеристики ПКАЭА на установке «Поток» с анализатором МАЭС / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2013. С. 95 – 97.
6. 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.
7. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 14 – 24.

УДК 543.423.1:54.08

## АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ИЗ ГИДРОТЕРМ ВБЛИЗИ ВУЛКАНОВ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ПОТОК»<sup>1</sup>

© С. Б. Заякина<sup>2</sup>, Ф. П. Леснов<sup>2</sup>, Г. Н. Аношин<sup>2,3</sup>, А. В. Балухтин<sup>4</sup>

Статья поступила 26 сентября 2014 г.

Представлены результаты атомно-эмиссионного анализа проб из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов. Показано, что предложенный способ регистрации обеспечивает получение информации не только о содержании благородных металлов, но и формах их нахождения в пробе.

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

Одно из развивающихся направлений современной геологии связано с изучением природных наночастиц благородных металлов (БМ), содержащихся в горных породах и рудах, что требует разработки новых прецизионных инструментальных методов анализа.

Современный атомно-эмиссионный анализ с применением перспективных источников возбуждения и новой системы регистрации спектров, а также компьютеризации всего процесса анализа дает принципиально новые возможности для исследования вещества.

Согласно имеющимся данным в растворах из гидротермальных источников вблизи действующих вулканов Камчатки и Курильских островов были обнаружены элементы платиновой группы и Au. В ряде работ обсуждалась проблема использования этих возобновляемых источников БМ в практических целях [1, 2]. Разработана технология извлечения благородных металлов из гидротермальных источников посредством накопления на различных сорбентах является актуальной задачей.

Целью настоящей работы являлась оценка аналитических возможностей комплекса «Гранд-Поток» для определения благородных металлов в сорбентах из гидротермальных источников вблизи действующих вулканов Камчатки и Курильских островов.

Исследования проводили с помощью комплекса для атомно-эмиссионного спектрального анализа «Гранд-Поток» («ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), предназначенного для возбуждения в электрической дуге атомно-эмиссионных спектров порошковых проб методом просыпки-вдувания. Пре-

имущества метода «просыпки» между горизонтальной угольной дугой: экспрессность; экономичность; возможность анализа представительной навески; простота обслуживания. Однако пределы обнаружения БМ в этом случае на порядок выше, чем при использовании дугового двухструйного плазматрона [3].

Комплекс (рис. 1) включает электродуговую установку для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» и спектрометр «Гранд» [4]. Быстродействующий многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС [5] позволяет регистрировать спектры с временем экспозиции от 4 до 4000 мс. В наших экспериментах время экспозиции в режиме сцинтилляции составляло 4 мс. С помощью встроенной компьютерной программы можно выбирать режим работы генератора, транспортера подачи проб и модуля дополнительного взмучивания проб. Комплекс позволяет проводить эмиссионный спектральный анализ твердофазных дисперсных проб как в обычном интегральном режиме, так и «сцинтилляционным» способом, что обеспечивается специальным дополнением в программе «Атом».



Рис. 1. Общий вид комплекса «Гранд-Поток» для анализа проб методом просыпки-вдувания

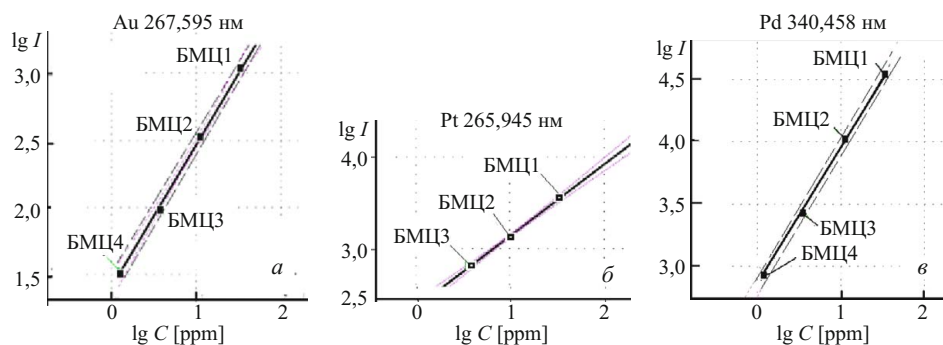
<sup>1</sup> Работа выполнена по гранту РФФИ 12-05-00832-а.

<sup>2</sup> ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: zayk@uiggm.nsc.ru

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

<sup>4</sup> Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

**Рис. 2.** Градуировочные графики для определения Au (267,595 нм) (а), Pt (265,945 нм) (б) и Pd (340,458 нм) (в) интегральным атомно-эмиссионным методом



Условия регистрации спектра: ток — 20 А; навеска — 50 мг; полное время экспозиции — 15 с, базовая экспозиция — 150 мс. Для традиционного интегрального способа регистрации проводили три независимых измерения. При сцинтилляционном способе регистрации условия не изменяли, но из одной навески обрабатывали около 4000 спектров, время базовой экспозиции составляло 4 мс.

При определении благородных металлов для построения градуировочных графиков использовали комплект стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ 13 (СО1-4-94), выпускаемых Российской арбитражной лабораторией Испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета. Образцы содержат от  $9,6 \cdot 10^{-2}$  (СОГ 13-1) до  $1,01 \cdot 10^{-4}$  % масс. (СОГ 13-4) Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru.

Сцинтилляционный метод опробован на наборе стандартных образцов состава руды рассыпного месторождения платиновых металлов СОП, разработанных в НИИ Прикладной физики при Иркутском государственном университете и предназначенных для градуировки сцинтилляционных спектрометров. Содержание БМ в образцах и число частиц в навеске 1 г (по данным С. И. Прокопчука) приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Пробы отобраны сотрудниками ИГМ СО РАН летом 2013 г. на трех гидротермальных источниках, функционирующих вблизи действующих вулканов Курильских островов. Первый пункт отбора проб располагался на о. Парамушир в верховьях р. Юрьева (пробы Юр-1 – Юр-5). Второй пункт отбора — тер-

мальный источник вблизи вулкана Эбеко (пробы П-1, П-2), третий — термальный источник вблизи вулкана Мутновский (пробы Пр-1 – Пр-4).

Для накопления благородных металлов на сорбенте цеолит (клиноптилолит из Холинского месторождения, Республика Бурятия) навески сорбента (~50 г, фракции 2 – 5 мм) закладывали в проточные накопители. Комплекты накопителей помещали на фиксированное время в гидротермальные источники для инфильтрации вытекающих из них растворов.

*Результаты определения интегральным атомно-эмиссионным методом.* Поскольку все исследуемые пробы были приготовлены на сорбенте цеолит, для построения градуировочных графиков готовили образцы сравнения на основе цеолита. В качестве головного использовали стандартный образец СОГ 13-2, который содержит  $10^{-2}$  г/т Ag, Au, Pt, Pd. Путем последовательного разбавления СОГ 13-2 цеолитом в три раза приготовили четыре образца: БМЦ 1, БМЦ 2, БМЦ 3, БМЦ 4, содержащие 33,3, 11,1, 3,7 и 1,2 г/т соответственно.

Параметры градуировочных зависимостей, построенных по образцам сравнения БМЦ 1 – БМЦ 4, приведены в табл. 3. На рис. 2 показаны градуировочные графики для определения Au, Pt и Pd интегральным атомно-эмиссионным методом.

**Таблица 1.** Содержание БМ в образцах (г/т)

| Элемент | СОП 1-90 | СОП 2-90 | СОП 3-90 |
|---------|----------|----------|----------|
| Au      | 1,94     | 0,64     | 0,21     |
| Pt      | 91       | 30       | 10       |
| Rh      | 1,9      | 0,6      | 0,2      |
| Ir      | 7,3      | 2,4      | 0,8      |
| Pd      | 0,9      | 0,3      | 0,1      |
| Ru      | 1,8      | 0,6      | 0,2      |
| Os      | 3,6      | 1,2      | 0,4      |

**Таблица 2.** Число частиц в навеске 1 г

| Элемент | СОП 1-90 | СОП 2-90 | СОП 3-90 |
|---------|----------|----------|----------|
| Au      | 240      | 80       | 21       |
| Pt      | 1250     | 360      | 110      |
| Rh      | 810      | 270      | 102      |
| Pd      | 120      | 40       | 10       |

**Таблица 3.** Параметры градуировочной зависимости ( $\lg I = a + b \lg C$ )

| Элемент | a     | b     | СКО <sub>градуировки</sub> | С <sub>мин</sub> , ppm |
|---------|-------|-------|----------------------------|------------------------|
| Au      | 1,417 | 1,062 | 0,049                      | 1,2                    |
| Pd      | 2,841 | 1,122 | 0,042                      | 0,1                    |
| Pt      | 2,362 | 0,781 | 0,020                      | 1,2                    |

Таблица 4. Результаты анализа (г/т) проб атомно-эмиссионным методом ( $n = 10$ ;  $p = 0,95$ )

| Проба | Pd (340,458 нм) | $S_p, \%$ | Pd (342,124 нм) | $S_p, \%$ | Pt (265,945 нм) | $S_p, \%$ |
|-------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| Пр1   | 0,08 ± 0,05     | 7         | 0,085 ± 0,035   | 17        | 2,82 ± 0,05     | 5         |
| Пр2   | 0,088 ± 0,059   | 8         | 0,071 ± 0,057   | 9         | 2,89 ± 0,01     | 1         |
| Пр3   | 0,087 ± 0,099   | 13        | 0,123 ± 0,083   | 8         | 3,98 ± 0,05     | 5         |
| Пр4   | 0,08 ± 0,01     | 4         | 0,073 ± 0,002   | 1         | 2,91 ± 0,07     | 7         |
| П-1   | 0,243 ± 0,029   | 7         | 0,266 ± 0,025   | 6         | 5,23 ± 0,05     | 5         |
| П-2   | 0,326 ± 0,052   | 10        | 0,323 ± 0,042   | 11        | 4,97 ± 0,06     | 6         |
| Юр-1  | 0,044 ± 0,004   | 1         | 0,048 ± 0,013   | 11        | 3,04 ± 0,03     | 3         |
| Юр-2  | 0,08 ± 0,11     | 16        | 0,072 ± 0,091   | 14        | 3,18 ± 0,11     | 11        |
| Юр-3  | 0,09 ± 0,17     | 12        | 0,09 ± 0,01     | 8         | 3,26 ± 0,09     | 9         |
| Юр-4  | 0,096 ± 0,005   | 1         | 0,082 ± 0,015   | 2         | 3,84 ± 0,06     | 6         |
| Юр-5  | 0,088 ± 0,024   | 11        | 0,087 ± 0,009   | 4         | 2,80 ± 0,03     | 3         |

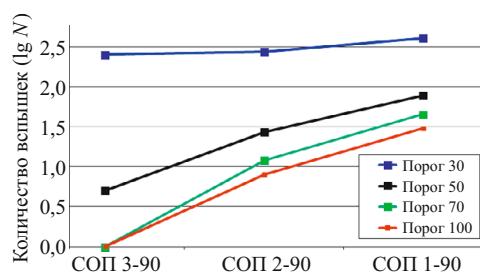


Рис. 3. Распределение количества вспышек в образцах сравнения в зависимости от выбранного порога

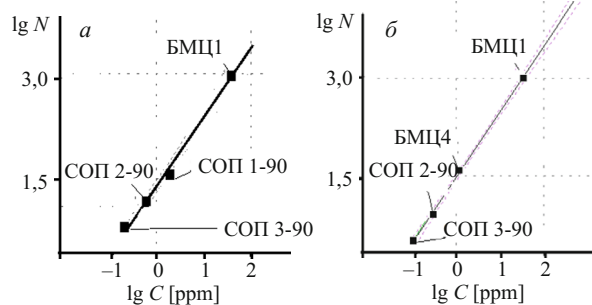


Рис. 4. Градуировочные графики для определения Au (а), Pd (б)

Результаты анализа проб термальных источников этим методом приведены в табл. 4. Интегральным способом обнаружить золото не удалось.

*Результаты определения сцинтилляционным атомно-эмиссионным методом.* Основой для сцинтилляционного метода служат статистические свойства аналитического сигнала, количество и величина

Таблица 5. Количество вспышек линии Au (267,595 нм) при разных порогах интенсивности

| Образец (содержание Au, г/т) | Порог 30 | Порог 50 | Порог 70 | Порог 100 |
|------------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| СОП 3-90 (0,21)              | 252      | 5        | 1        | 1         |
| СОП 2-90 (0,64)              | 273      | 27       | 12       | 8         |
| СОП 1-90 (1,94)              | 406      | 78       | 45       | 30        |

его «вспышек». Под «вспышкой» подразумевается появление спектральных линий определяемых элементов и изменение во времени интенсивности этих линий [6]. Распределение «вспышек» по времени содержит важную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектра. Важно отметить, что сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ применим, когда определяемые элементы представляют собой интерметаллические частицы или содержатся в породах в виде собственных минералов.

Для сцинтилляционного метода было разработано специальное дополнение к ПО «Атом». Для корректного определения числа частиц необходимо установить минимальный уровень сигнала, который приписывается реальной частице, так называемый «порог». Порог интенсивности для определяемого элемента устанавливали по зависимости общего количества вспышек аналитической линии от концентрации этого элемента в образце сравнения (табл. 5).

Для установления этих зависимостей использовали образцы СОП 1-90 и СОП 2-90, образец СОП 3-90 получен разбавлением СОП 2-90 графитовым порошком в три раза.

Для определения золота (рис. 3) выбрали порог интенсивности 50, поскольку для данного значения зависимость количества вспышек аналитической линии от концентрации Au наиболее близка к линейной. Аналогично выбирают порог интенсивности для каждого определяемого элемента. От правильного выбора порога зависит точность определения элемента. При выборе низкого порога возрастает уровень фона, а в случае слишком высокого порога можно потерять сигнал от относительно мелких частиц.

На рис. 4 показаны градуировочные графики для определения Au, Pd. Результаты атомно-эмиссионного сцинтилляционного анализа приведены в табл. 6.

Сравнивая результаты анализа проб двумя рассмотренными методами, можно отметить, что, во-первых, сцинтилляционный метод анализа обеспечивает более низкие пределы обнаружения. Например, золото в этих пробах прямым методом не определяется, а



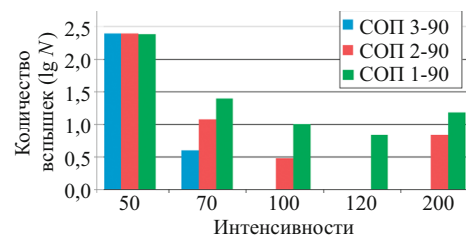
**Таблица 6.** Результаты анализа проб (г/т) сцинтилляционным атомно-эмиссионным методом ( $n = 10$ ;  $P = 0,95$ )

| Проба | Au (267,595 нм) | Pd (342,124 нм) |
|-------|-----------------|-----------------|
| Пр-1  | $0,04 \pm 0,01$ | $0,10 \pm 0,02$ |
| Пр-2  | $0,14 \pm 0,02$ | $0,07 \pm 0,01$ |
| Пр-3  | $0,10 \pm 0,02$ | $0,10 \pm 0,02$ |
| Пр-4  | $0,06 \pm 0,01$ | $0,09 \pm 0,01$ |
| П-1   | $0,14 \pm 0,02$ | $0,15 \pm 0,02$ |
| П-2   | $0,22 \pm 0,02$ | $0,23 \pm 0,02$ |

сцинтилляционным методом определено его содержание на уровне от 0,03 до 0,2 г/т. Во-вторых, результаты определения палладия обоими методами достаточно близки.

Для дальнейшего развития сцинтилляционного метода необходимо улучшение программного обеспечения. В настоящее время дополнение к программе «Атом» для режима «сцинтилляция» позволяет проводить полуколичественное определение. При построении градуировочных графиков учитывается суммарное количество вспышек, но не принимается во внимание различие в интенсивностях. На рис. 5 показано распределение количества вспышек по интенсивностям в образцах сравнения СОП 1-90, СОП 2-90 и СОП 3-90 для золота.

Следует отметить, что количество малых сигналов, интенсивность которых не превышает 50 отн.ед., практически одинаково для этих образцов. С увеличением концентрации регистрируются более интенсивные сигналы, количество которых в некоторой степени зависит от концентрации. Для повышения точности определения БМ сцинтилляционным методом следует учитывать такие эффекты в алгоритме обработки сигналов.

**Рис. 5.** Распределение количества вспышек по интенсивностям в образцах сравнения СОП 1-90 (1,94 г/т), СОП 2-90 (0,64 г/т) и СОП 3-90 (0,21 г/т) для золота

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Разин Л. В.** Единственный возобновляемый природный источник платиновых металлов и золота в продуктах современного вулканизма Курило-Камчатской гряды / VI Международный горно-геологический форум «Природные ресурсы стран СНГ» (тезисы докладов). Санкт-Петербург, 1998. С. 29 – 30.
2. **Разин Л. В.** Нетрадиционный перспективный минерально-сырьевой источник платиновых металлов и золота — производные современного вулканизма Курило-Камчатского пояса / IV Международный форум-симпозиум «Минерально-сырьевые ресурсы стран СНГ» (тезисы докладов). Санкт-Петербург, 1996. С. 16.
3. **Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н., Верякин А. Ф.** Возможности и перспективы кинетического спектрального метода для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 50 – 53.
4. **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. Ч. II. С. 7 – 13.
5. **Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А.** Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
6. **Прокопчук С. И.** Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии / Под ред. Л. Л. Петрова. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. — 64 с.

УДК 533.9

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ НАРУШЕНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ ДУГОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА

© А. С. Черевко<sup>1</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Рассчитаны заселенности энергетических уровней для 25 атомных и 26 ионных спектральных линий железа в аналитической зоне плазменной струи дугового аргонового двухструйного плазмотрона. Показано, что Саха – Больцмановское равновесие существует между высоковозбужденными атомными уровнями и основным состоянием иона. Основной и низколежащие (<4,0 эВ) энергетические уровни атома железа, однако, не находятся в Саха – Больцмановском равновесии с этими уровнями. Результаты исследования рассмотрены в рамках частично равновесного ионизирующего механизма возбуждения спектров аналита.

**Ключевые слова:** дуговой аргоновый двухструйный плазмотрон; частичное локальное термодинамическое равновесие (чЛТР); ионизирующее и рекомбинирующее состояние плазмы; радиационный распад.

В настоящее время наиболее популярными источниками возбуждения спектров в атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) являются индуктивно-связанная плазма (ICP) и плазмы, генерируемые дуговыми арговыми трехструйным (DCP) и двухструйным (ДДП) плазмотронами. ICP и DCP — это источники света, преимущественно производимые за рубежом, которые по понятным причинам у нас доступны далеко не каждой аналитической лаборатории. В отечественной аналитической практике используют два варианта ДДП: разработанный еще в 70-х годах В. С. Энгельштом и Ж. Ж. Жеенбаевым в Институте физики и математики Киргизской АН и в дальнейшем усовершенствованный А. П. Тагильцевым, и плазмотрон «Факел» производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» [1]. В ДДП «Факел» система питания выполнена на основе современной твердотельной элементной базы, величина тока и расход рабочего газа регулируются с помощью компьютера, реализована автоматическая подача пробы. По своим аналитическим возможностям и метрологическим характеристикам ДДП не уступает ICP и DCP. В то же время ДДП благодаря особенностям конструкции и высокой мощности (5 – 10 кВт) выгодно отличается от ICP и DCP возможностью одновременного определения большого числа элементов не только в растворах, но и непосредственно в порошкообразных пробах. АЭС с ДДП в ряде лабораторий России успешно используют для многоэлементного анализа природных объектов, таких как горные породы, руды, минералы, почвы, материалы растительного и животного происхождения [2 – 6].

Успех плазменных источников света в аналитической практике обусловлен высокой стабильностью плазменного потока, низкими пределами обнаружения, слабым влиянием основы пробы и широким диапазоном линейности градуировочных графиков. Эти особенности плазмотронов способны обеспечить высокое качество и надежность результатов анализа при грамотном использовании отработанных методик и умении обнаруживать и учитывать появление дополнительных помех при изменении химического состава пробы. Для управления аналитическим процессом в источниках света необходимо понимание свойств плазмы и протекающих в ней процессов. Исследование фундаментальных основ спектроскопии с плазменными струями представляется важным по ряду причин и, прежде всего, в свете выявления преобладающих плазменных процессов, поиска путей воздействия на них, возможности интерпретации наблюдаемых аналитических закономерностей и в целом определения направления, в котором необходимо двигаться для расширения аналитических возможностей метода. К основным понятиям атомно-эмиссионной спектроскопии относится представление о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР), подразумевающее, что термодинамическое равновесие имеет место только в некотором объеме плазмы, т.е. локально, и в некоторый момент времени. Хорошо известно, что ЛТР соблюдается в дуговом разряде в воздухе. Плазменные струи в атмосфере аргона могут быть неравновесными. В многочисленных публикациях (в основном в зарубежной литературе 70 – 90-х годов) активно дискутируются вопросы механизма возбуждения аналита в ICP и DCP. Общепризнано мнение о

<sup>1</sup> Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: cherevko@issa.nsc.ru

незначительном нарушении ЛТР в этих источниках света. Подобное нарушение ЛТР, однако, приводит к аномальному соотношению ион-атомной эмиссии (по сравнению с равновесной системой) и создает принципиальную основу для благоприятных аналитических свойств ICP и DCP. Показано, что высокая интенсивность ионной эмиссии по сравнению с атомной и значительное ослабление ионизационных помех в этих источниках света связаны с увеличением роли радиационных процессов в плазме и участием в процессах ионизации и возбуждения аналита не только электронов, но и возбужденных и ионизированных атомов аргона. Гораздо менее изучено состояние ЛТР плазмы, генерируемой ДДП. Мы располагаем пока единичными публикациями, затрагивающими данный вопрос. О них будет сказано ниже. Поскольку наша работа посвящена исследованию степени нарушения ЛТР в аналитической зоне плазменной струи ДДП, остановимся коротко на концепции ЛТР.

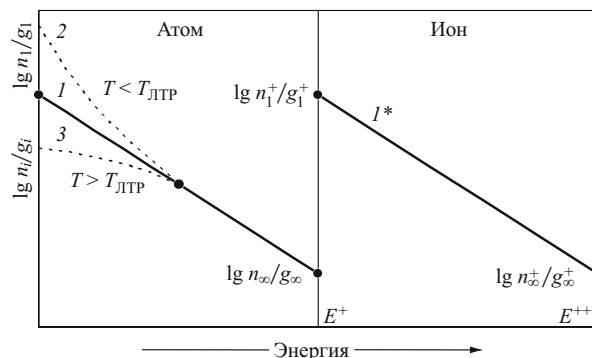
*Термодинамическое равновесие плазмы, признаки его нарушения.* В равновесной плазме соблюдается принцип детального баланса для всех процессов, связанных с изменением энергии. Каждый прямой процесс возбуждения и ионизации атомов в такой плазме уравнивается обратным процессом — релаксации и ионной рекомбинации. Отклонение от ЛТР происходит по причине нарушения этого детального баланса. Считается, что все равновесные процессы в плазме являются следствием столкновений (главным образом с участием электронов), а все радиационные процессы вносят в ее общую энергетическую систему настолько незначительный вклад, что ими можно пренебречь. При этом соблюдается равновесие между возбужденными уровнями (включая основной уровень иона) и основным уровнем атома, описываемое уравнением Больцмана:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT_e}\right). \quad (1)$$

Равновесие между возбужденными уровнями (включая основной уровень атома) и основным уровнем иона описывается уравнением Саха:

$$S(T_e, E_i) = \frac{n_e n^+}{n_i} = \frac{2g^+}{g_i} \left(\frac{2\pi m k T_e}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E^+ - E_i}{kT_e}\right). \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2)  $n_e$  — электронная плотность;  $n^+$  — концентрация ионов в основном состоянии;  $n_i, n_j$  — концентрации атомов (или ионов) в состояниях  $i, j$ ;  $g_i, g_j$  — статистические веса уровней  $i, j$ ;  $g^+$  — статистический вес основного уровня иона;  $E_i, E_j$  — энергии возбуждения уровней  $i, j$ ;  $E^+$  — потенциал ионизации атома;  $T_e$  — электронная температура;  $m$  — масса электрона;  $h$  — постоянная Планка;  $k$  — постоянная Больцмана.



**Рис. 1.** Схематический график распределения заселенностей энергетических уровней  $\lg(n_i/g_i)$ : кривые 1 и 1\* соответствуют ЛТР заселенности, кривая 2 — ионизирующей плазме, кривая 3 — рекомбинирующей плазме

Общеизвестно, что при равновесных условиях возбуждения спектров бoльцмановская зависимость заселенности возбужденных уровней от энергии представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, пропорциональным  $(-1/kT)$  и одинаковым как для атомов, так и для ионов, что указывает на единое значение температуры для всех энергетических уровней. Состояние ЛТР плазмы схематично отражено на рис. 1 сплошными кривыми 1 и 1\*. На этом рисунке  $E^+$  и  $E^{++}$  — первый и второй потенциалы ионизации соответственно,  $n_1$  — заселенность основного состояния атома,  $n_1^+$  — заселенность основного состояния иона,  $n_\infty$  — заселенность некоторого фиктивного уровня на грани ионизационного предела, которую можно вычислить из уравнения Саха, заменив  $E_i$  на  $E^+$ :

$$\frac{n_\infty}{g_\infty} = \frac{n_e n^+}{2 g^+} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T_e}\right)^{3/2}. \quad (3)$$

Из этого уравнения вытекает, что заселенность уровней, близких к ионизационному пределу, пропорциональна  $T_e^{-3/2}$  и, следовательно, слабо зависит от электронной температуры. Поэтому данные уровни остаются связанными с электронной и ионной плотностями через уравнение (3), даже если имеет место отклонение от ЛТР. Заселенность более низлежащих уровней, когда  $E^+ - E_i \gg kT_e$ , включает очень чувствительный к электронной температуре экспоненциальный множитель. В неравновесной плазме бoльцмановская кривая 1 для этих уровней может трансформироваться в кривые 2 или 3 (см. рис. 1) с соответствующим изменением температуры. При этом зависимость заселенности уровней от энергии становится нелинейной. Различают два предельных состояния неравновесной плазмы: ионизирующее и рекомбинирующее. Плазма определяется как ионизирующая, когда ее энергетический баланс благоприятен для ионного производства. В рекомбинирующей плазме преобладают рекомбинационные процессы, а процессы ионизации протекают слабо. Ясно, что в неравно-

весной ионизирующей плазме наблюдается избыток атомов в основном состоянии по сравнению с системой, находящейся в состоянии ЛТР. В рекомбинирующей плазме основные состояния атомов недозаселены. Рис. 1 показывает, что кривые 2 и 3 сливаются с кривой 1 при приближении к ионизационному пределу. Это означает, что высоковозбужденные атомные уровни и основное состояние иона находятся в равновесии с окружающим электронным газом. Заселенность этих уровней становится близкой к равновесному значению. Основной и низлежащие уровни атома, однако, не находятся в Саха равновесии с этими уровнями. Энергетический уровень, для которого «стартует» отклонение от ЛТР, называют «термальным пределом». Описанное поведение плазмы демонстрирует часто встречаемое и (как показано в многочисленных публикациях) присущее аргоновым плазмам ICP и DCP частичное отклонение от ЛТР (чЛТР).

В настоящей работе проведена оценка степени отклонения аналитической зоны плазменной струи ДДП от ЛТР при заданном (оптимальном для аналитических целей) режиме работы плазменного генератора. Использовали традиционный способ, основанный на проверке выполнения Саха – Больцмановского распределения возбужденных состояний атомов и ионов по отношению к основному. Для этого находили заселенности энергетических уровней, соответствующие 25 атомным и 26 ионным линиям железа (таблица).

*Используемое оборудование и условия возбуждения спектров.* В работе использовали спектрометр PGS-2 (дифракционная решетка 900 штр/мм), оснащенный многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС в комплекте с программным обеспечением «Атом 3.3» [7]. Данный аналитический комплекс позволил осуществить одновременную регистрацию всех выбранных спектральных линий железа и надежно измерить их интенсивность с учетом фона в диапазоне длин волн, указанных в таблице.

Определение неравновесного состояния плазменного потока ДДП на различных его высотах, а также зависимости степени неравновесности плазмы от оперативных условий работы плазмотрона не входило в задачу настоящего исследования. Акцент был сделан на одну из аналитических зон плазменной струи, расположенную после слияния струй, и оптимальный режим работы плазменного генератора при использовании этой зоны. Таким образом, измерения проводили при следующих условиях: сила тока 80 А; расход плазмообразующего газа 3,0 л/мин; расход газа, транспортирующего порошок в струю плазмы, 1,0 л/мин; аналитическая зона плазмы расположена на расстоянии ~10 мм от точки слияния струй. За точку слияния струй принимали место области слияния струй с максимальным значением континуума. Это испытанные на практике «компромиссные условия» работы исследуемого плазмотрона при многоэлемент-

Характеристика атомных (Fe I) и ионных (Fe II) линий железа

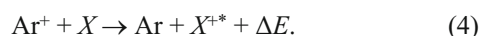
| Длина волны Fe I линий, нм | Энергия возбуждения, эВ | $gA, \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ | Длина волны Fe II линий, нм | Энергия возбуждения, эВ | Суммарная энергия возбуждения и ионизации, эВ | $gA, \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ |
|----------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|----------------------------------|
| 355,37                     | 7,06                    | 9,81                             | 276,18                      | 5,58                    | 13,45   | 0,970                            |
| 356,54                     | 4,44                    | 3,86                             | 275,57                      | 5,48                    | 13,35   | 21,50                            |
| 357,01                     | 4,39                    | 7,44                             | 275,33                      | 7,77                    | 15,64   | 22,70                            |
| 358,12                     | 4,32                    | 13,30                            | 274,65                      | 5,59                    | 13,46   | 12,30                            |
| 360,55                     | 6,17                    | 6,31                             | 274,32                      | 5,62                    | 13,49   | 7,88                             |
| 360,67                     | 6,13                    | 10,80                            | 273,95                      | 5,51                    | 13,38   | 17,70                            |
| 360,89                     | 4,45                    | 4,06                             | 273,07                      | 5,62                    | 13,49   | 1,12                             |
| 361,88                     | 4,42                    | 5,05                             | 272,75                      | 5,59                    | 13,46   | 3,75                             |
| 365,15                     | 6,15                    | 5,25                             | 271,44                      | 5,55                    | 13,42   | 3,42                             |
| 368,22                     | 6,91                    | 7,50                             | 266,66                      | 8,07                    | 15,94   | 15,00                            |
| 371,99                     | 3,33                    | 1,78                             | 266,47                      | 8,04                    | 15,91   | 19,10                            |
| 373,49                     | 4,18                    | 9,91                             | 262,83                      | 4,84                    | 12,71   | 3,50                             |
| 373,71                     | 3,37                    | 1,27                             | 262,57                      | 4,77                    | 12,64   | 3,52                             |
| 374,95                     | 4,22                    | 6,87                             | 262,17                      | 4,85                    | 12,72   | 1,12                             |
| 376,55                     | 6,53                    | 14,30                            | 261,76                      | 4,82                    | 12,69   | 2,93                             |
| 381,58                     | 4,73                    | 7,84                             | 261,38                      | 4,85                    | 12,72   | 4,24                             |
| 382,04                     | 4,10                    | 6,00                             | 261,19                      | 4,79                    | 12,66   | 9,60                             |
| 382,59                     | 4,15                    | 4,18                             | 260,71                      | 4,84                    | 12,71   | 6,92                             |
| 382,78                     | 4,80                    | 5,25                             | 259,94                      | 4,77                    | 12,64   | 23,50                            |
| 385,99                     | 3,21                    | 0,872                            | 259,84                      | 4,82                    | 12,69   | 8,58                             |
| 388,63                     | 3,24                    | 0,370                            | 259,15                      | 5,82                    | 13,69   | 3,43                             |
| 388,85                     | 4,80                    | 1,25                             | 258,59                      | 4,79                    | 12,66   | 7,15                             |
| 389,57                     | 3,29                    | 0,094                            | 258,56                      | 5,87                    | 13,74   | 3,52                             |
| 392,03                     | 3,28                    | 0,078                            | 256,69                      | 5,91                    | 13,78   | 2,3                              |
| 392,29                     | 3,21                    | 0,097                            | 256,35                      | 5,87                    | 13,74   | 6,04                             |
| 393,03                     | 3,24                    | 0,139                            | 256,25                      | 5,82                    | 13,69   | 10,7                             |

ном анализе порошковых проб [6, 8]. Они обеспечивают ламинарный режим течения потока плазмы, равномерное запыление плазмы твердым аэрозолем, незначительные боковые потери вводимого порошка и оптимальные условия атомизации и возбуждения спектров, когда формируется максимальный аналитический сигнал, а спектральные помехи и влияние основы пробы минимальны.

В струю плазмы вводили тонкодисперсный очищенный кварц с примесью железа. Критерии выбора концентрации железа и его спектральных линий следующие: 1) диапазон энергий возбуждения Fe I и Fe II линий должен быть как можно более широким; 2) отсутствие спектральных помех; 3) возможность одновременной регистрации всех выбранных линий; 4) интенсивности всех линий должны находиться в области «нормальных почернений», обеспечивающих отношение сигнала к фону в пределах прямолинейного участка градуировочного графика.

Все экспериментальные данные усредняли по результатам 3–5 измерений. Относительное стандартное отклонение интенсивности каждой рассматриваемой спектральной линии не превышало 0,10–0,12.

*Результаты исследования.* Как было отмечено выше, фундаментальные основы плазмы ДДП изучены недостаточно. В какой мере плазму ДДП можно описать в понятиях ЛТР? Как аномальное соотношение ионной и атомной эмиссии и отсутствие значительного влияния основы пробы соотносится с процессами возбуждения — релаксации, ионизации — рекомбинации? Ответы на эти вопросы важны как для понимания механизма возбуждения спектров в ДДП, так и в практическом (аналитическом) отношении. В настоящее время можно назвать всего несколько публикаций, посвященных данному вопросу. Определено [9], что температура возбуждения атомов цинка существенно выше температуры тяжелых частиц, приблизительно найденной по вращательной структуре спектра молекулярного иона азота. В работе [10] представлены результаты исследования, демонстрирующие выполнение Саха — Больцмановского распределения для атомов и ионов железа и хрома в основном потоке плазменной струи ДДП в диапазоне энергий 4,5–15 эВ. Однако в области энергии 15–16 эВ, близкой к потенциалу ионизации атома аргона, отмечено увеличение заселенности ионных уровней по сравнению с равновесным значением. Отклонение заселенностей этих уровней от ЛТР распределения авторы объясняют явлением нерезонансной перезарядки:



Возможность протекания данного процесса в плазме ДДП при определенных условиях была показана и нами в работе [11]. В другой аналитической зоне плазменной струи ДДП, расположенной до слияния струй, также установлено наличие больцмановского распределения атомов железа по возбужденным уров-

ням в диапазоне энергий 3,9–7,0 эВ, но отмечается различие атомных и ионных эффективных температур возбуждения [3]. Эти же авторы допускают возбуждение атомов, потенциал ионизации которых больше 8 эВ, через пенинговскую ионизацию с метастабильным атомом аргона и последующую рекомбинацию с электроном [12].

Это все, что известно о нарушении ЛТР в струе плазмы, генерируемой ДДП. Заметим особо, что в работах [3, 10] не была изучена важная область энергий  $E < 3,9 - 4$  эВ. В наших исследованиях мы фактически повторили эксперимент, описанный в этих работах, однако увеличили в 2,5 раза число рассматриваемых атомных и ионных линий железа, расширили диапазон энергий их возбуждения (главным образом в сторону более низких значений) и использовали самые последние (и наиболее точные) значения вероятностей переходов [13]. Как будет показано ниже, это позволило получить принципиально новые результаты.

Интенсивность спектральной линии для перехода  $i \rightarrow j$  можно представить в виде [14]:

$$I_{ij} = \left( \frac{A_{ij} hc}{4\pi \lambda_{ij}} \right) n_i. \quad (5)$$

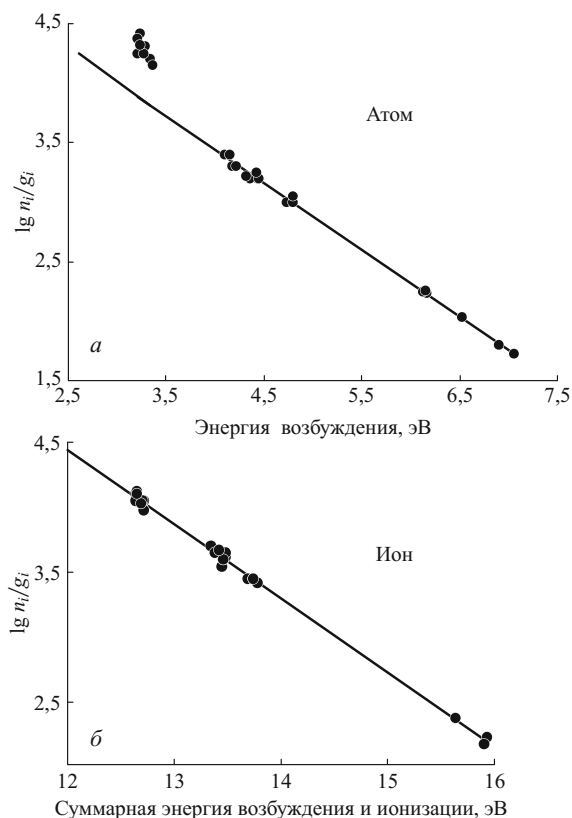
Комбинация уравнения (5) и уравнения Больцмана приводит к известному для  $I_{ij}$  выражению:

$$I_{ij} = \frac{h g_i A_{ij}}{Z_{ij} \lambda_{ij}} N \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right). \quad (6)$$

В этих уравнениях  $\lambda_{ij}$  и  $A_{ij}$  — длина волны и вероятность рассматриваемого перехода соответственно;  $N$  и  $n_i$  — концентрация атомов (ионов) в основном и возбужденном состояниях соответственно;  $T$  — температура возбуждения;  $Z_{ij}$  — сумма по состояниям. В нашем исследовании значения интенсивностей приведены в относительных единицах. По этим значениям для спектральных линий железа рассчитывали величину  $\lg(I_{ij} \lambda_{ij} / g_i A_{ij})$ , пропорциональную согласно уравнению (5),  $\lg n_i / g_i$ . Затем строили график зависимости заселенности атомных и ионных уровней железа от энергии возбуждения и суммарной энергии возбуждения и ионизации соответственно. При этом считали сумму по состояниям  $Z_{ij}$  постоянной величиной, поскольку исследования проводили в точке плазменного потока при неизменных условиях возбуждения и регистрации спектров.

Результаты эксперимента представлены на рис. 2, на основании которого можно сделать следующие выводы.

1. В области энергии  $\geq 4,0$  эВ наблюдается линейная зависимость заселенности атомных и ионных уровней железа от энергии возбуждения и суммарной энергии возбуждения и ионизации соответственно. Наклон кривых для этих энергий одинаков в случае как атомных, так и ионных линий, что свидетельству-



**Рис. 2.** Зависимость  $\lg(n_i/g_i) \approx \lg(I_{ij}\lambda_{ij}/g_i A_{ij})$  (отн. ед.) от энергии возбуждения для атомных линий (а) и от суммарной энергии возбуждения и ионизации для ионных линий железа (б)

ет о выполнении Саха – Больцмановского распределения и равенстве атомных и ионных температур возбуждения рассматриваемых уровней. Приведенные нами данные о характере заселенности Fe I уровней в диапазоне энергий возбуждения 4,1 – 7,06 эВ подтверждают результаты исследований, описанных в работах [3, 10].

2. Имеет место нарушение больцмановского равновесия для группы уровней с энергией <4,1 эВ (см. рис. 2, а). Отклонение от линейности зависимости  $\lg(n_i/g_i) = f(E_i)$  для низколежащих состояний атома Fe, приводящее к увеличению интенсивностей линий, свидетельствует об уменьшении температуры возбуждения этих уровней и увеличении их заселенности. Зависимость заселенности возбужденных атомных уровней железа от энергии, полученная нами экспериментально, подобна теоретической (см. кривую 2 на рис. 1).

3. Для трех уровней иона железа, которым соответствуют линии Fe II 275,33, 266,66 и 266,47 нм с суммарной энергией возбуждения и ионизации 15,64, 15,94 и 15,91 эВ соответственно, близкой к потенциалу ионизации Ag (15,75 эВ), теоретически допустима реакция (4) асимметричного переноса заряда. Тот факт, что в наших экспериментах эти состояния находятся в Саха – Больцмановском равновесии с более низколежащими уровнями (см. рис. 2, б), исключает возможность реакции (4) как значимого механиз-

ма возбуждения ионов железа при выбранном режиме работы плазмотрона. В этом случае расхождение наших результатов с описанными в работе [10], возможно, обусловлено отличающимися режимами работы ДДП, а также (что более вероятно) использованием вероятностей переходов ( $gA$ ), взятых из различных источников.

Проведенный эксперимент показал, что отклонение от ЛТР в аналитической зоне ДДП невелико. Нарушение больцмановского равновесия установлено только для низколежащих атомных уровней железа (<4,0 эВ). Вид зависимости заселенности уровней железа от их энергии, полученной нами и представленной на рис. 2, а (см. также кривую 2 на рис. 1), позволяет сделать вывод, что исследуемая аналитическая зона плазмы ДДП, запыленная твердым аэрозолем, пребывает в ионизирующем чЛТР режиме. Считается, что ионизирующий неравновесный режим формируется в процессе быстрого нагревания плазмы [15] и определяет готовность последней к активной ионизации. В исследуемой плазме это условие реализуется, когда смесь холодного газа и твердого аэрозоля, введенная в разряд, нагревается до температуры окружающей среды. В аналитической зоне ДДП «термальным пределом», для которого проявляется отклонение плазмы от ЛТР, является энергетический уровень 4,0 эВ. Выше этого уровня атомы находятся в равновесии с основным состоянием иона через столкновительную ионизацию и рекомбинацию с электронами. Эти уровни поддерживают заселенность, очень близкую к равновесной. Однако все более низколежащие уровни менее связаны с основным состоянием иона и таким образом, как показывает эксперимент, перезаселены по сравнению с ЛТР. Наиболее вероятной причиной этого является нарушение доминирующего влияния столкновительных процессов. Надо полагать, что радиационные процессы, роль которых в состоянии ЛТР плазмы незначима, начинают вносить заметный вклад в заселение основных и низколежащих атомных уровней. По-видимому, это возможно, когда скорость радиационных процессов для некоторых уровней сравнима или превышает скорость столкновительных. Детальное изучение причин неравновесного состояния аналитической зоны ДДП не было целью настоящей работы. Однако результаты исследования [16] наводят на размышление. Автор указанной работы, рассматривая механизм возбуждения аналита в плазме ICP, рассчитал скорости всех столкновительных и радиационных процессов для электронной плотности  $n_e = 3,34 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и температуры  $T_e = 8200 \text{ К}$ . Вывод таков: отклонение от ЛТР в такой плазме происходит вследствие исключительного вклада в заселение основного состояния атома радиационного распада  $X_q^* \rightarrow X_p + h\nu$  и радиационной рекомбинации  $X_c + e \rightarrow X_p + h\nu$ . В данной публикации выбранные значения  $n_e$  и  $T_e$  близки к тем, которые реализуются в исследуемой нами плазменной

струе. В связи с этим можно допустить, что наши экспериментальные данные подтверждают основополагающее заключение работы [16]. При возбуждении спектров в ДДП электронные соударения и радиационные процессы одинаково важны. Предполагается, что отклонение заселенностей низколежащих уровней от Саха – Больцмановской (их перезаселение) происходит вследствие радиационного распада из высоковозбужденных уровней и радиационной рекомбинации.

Таким образом, установленное нами ионизирующее чЛТР состояние исследуемой плазмы, запыленной твердым аэрозолем, означает, что ионная эмиссия для большинства элементов преобладает над атомной эмиссией. Это объясняет преимущественное использование в АЭС с ДДП ионных спектральных линий в качестве аналитических. Поскольку температура исследуемой плазмы достаточно высока, в ряде случаев удастся достичь хорошей чувствительности определения и в случае атомных спектральных линий. Надо полагать, что перезаселение низколежащих энергетических уровней должно быть неодинаковым для различных элементов. Радиационная рекомбинация воздействует на заселенность уровней в зависимости от потенциала ионизации элемента: заселенность основного состояния атома будет расти с ростом заселенности основного состояния иона. Другими словами, для элементов с более низким ионизационным потенциалом перезаселение низколежащих уровней будет проявляться в большей степени.

Заметим, что большинство важных в практическом отношении характеристик ДДП, о которых было сказано выше, изучали эмпирически без учета механизмов, лежащих в основе процессов в плазме. Их понимание может подсказать путь совершенствования исследуемого источника возбуждения спектров и улучшения его аналитических возможностей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А. Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.

2. Черевко А. С., Юделевич И. Г., Попова В. П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона / Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. С. 426 – 434.
3. 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 / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. С. 254 – 260.
4. Черевко А. С., Сысо А. И. Атомно-эмиссионное spectroграфическое определение микроэлементов в объектах окружающей среды с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном / Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. С. 828 – 836.
5. Заксас Н. П. Возможности двухструйного дугового плазматрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа высокочистых веществ и биологических проб / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 34 – 38.
6. Черевко А. С., Сысо А. И., Полякова Г. Е. Одновременное атомно-эмиссионное spectroграфическое определение с дуговым аргоновым двухструйным плазматроном макро- и микроэлементов в золе растительных материалов / Агрехимия. 2000. № 10. С. 75 – 82.
7. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
8. Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S., et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta. 1984. Vol. 39B. P. 777 – 785.
9. Жеенбаев Ж. Ж., Оторбаев Д. К., Чылымов А. О. Материалы XI Всесоюзной конференции «Генераторы низкотемпературной плазмы». — Новосибирск, 1989. С. 273 – 274.
10. Смирнова Е. В., Кузнецова А. И., Чумакова Н. Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. — Новосибирск: Наука, 1993. С. 186 – 190.
11. Черевко А. С., Полякова Г. Е. К вопросу о механизме возбуждения спектров в запыленной твердым аэрозолем плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазматрона / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. С. 1262 – 1266.
12. Zaksas N. P., Gerasimov V. A. Consideration on excitation mechanism in high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. 2013. Vol. 88. P. 174 – 179.
13. Ralchenko Yu., Kramida A. E., Reader J. and NIST ASD Team (2011) NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), URL: <http://physics.nist.gov/asd> (2012, April 25).
14. Walker Z., Blades M. W. Measurement of excited state level population for atomic and ionic iron in the inductively coupled plasma / Spectrochim. Acta. 1986. Vol. 41B. P. 761 – 775.
15. Park C. / Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1979. Vol. 22. P. 113.
16. Lovett R. J. A rate model of inductively coupled argon plasma analyte spectra / Spectrochim. Acta. 1982. Vol. 37B. P. 969 – 985.

УДК 543.423

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ДВУХСТРУЙНОЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ: ДОСТОИНСТВА И ОГРАНИЧЕНИЯ

© Н. П. Закас<sup>1</sup>, А. Ф. Веряскин<sup>2</sup>, В. А. Лабусов<sup>2</sup>*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Проведено сравнение возможностей аналитических зон двухструйной плазмы высокой мощности. Показано, что зона до слияния плазменных струй обеспечивает более низкие пределы обнаружения элементов, но при анализе термостойких материалов имеет место сильная зависимость эффективности испарения от размера частиц. В зоне после слияния струй наблюдается более эффективное испарение проб, но пределы обнаружения элементов хуже, чем в зоне до слияния, из-за высокого ровня фона. Выбор зоны наблюдения зависит от конкретной аналитической задачи.

**Ключевые слова:** двухструйная дуговая плазма; аналитические зоны; пределы обнаружения; эффективность испарения; влияние основы пробы.

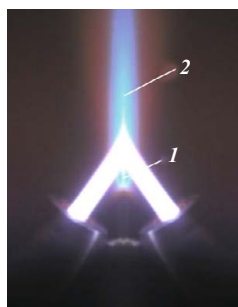
Двухструйная дуговая плазма (ДДП) высокой мощности (~10 кВт), разработанная в середине 70-х годов в Институте физики Киргизской АН, применяется для атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб [1]. Известны две аналитические зоны ДДП — до и после слияния плазменных струй (рис. 1). Наличие двух аналитических зон в ДДП было впервые показано А. С. Черевко и др. в 1988 г. [2], до этого наблюдение спектров эмиссии проводили только в зоне после слияния (ЗПС) струй. Аналитические работы с использованием зоны до слияния (ЗДС) струй относятся уже к 2000-м годам. ЗДС нашла применение для анализа биологических проб [3–5], высокочистых материалов [6–9], объектов окружающей среды [10]. В настоящее время для анализа используют как ЗДС, так и ЗПС. Остается открытым вопрос, какую из этих зон лучше использовать. Цель настоящей работы — оценить возможности каждой из зон наблюдения для решения конкретных аналитических задач, сравнить пределы обнаружения (ПО) элементов, эф-

фективность испарения проб и матричные влияния в этих зонах.

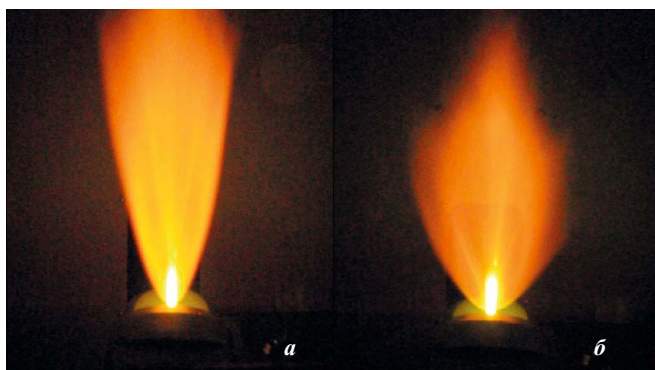
Все исследования проводили на плазмотроне новой конструкции «Факел» производства фирмы «ВМК-Оптоэлектроника». Системы питания плазмотрона, регулирования тока электрической дуги, газовых потоков и автоматической подачи пробы полностью управляются компьютером. Для регистрации спектров использовали спектрометр «Гранд» с вогнутой дифракционной решеткой (2400 штр/мм) и двумя многокристальными сборками линеек фотодиодов, являющихся основой многоканального анализатора эмиссионных спектров и позволяющих проводить регистрацию в диапазонах 190–350 и 390–470 нм [11, 12].

Эффективный ввод пробы в плазму можно обеспечить при сравнительно небольших расходах плазмообразующего газа. На рис. 2 показан вид плазменного факела, полученного при расходах плазмообразующего аргона 3 и 5 л/мин, транспортирующего — 1 л/мин и силе тока 85 А. Видно, что при расходе плазмообра-

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



**Рис. 1.** Аналитические зоны ДДП: 1 — до слияния струй; 2 — после слияния



**Рис. 2.** Вид плазменного факела сбоку при расходе плазмообразующего газа 3 (а) и 5 л/мин (б)



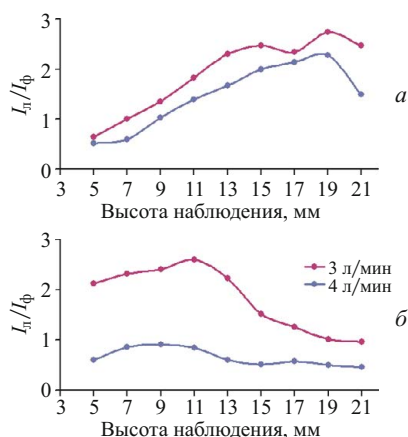


Рис. 3. Распределение  $I_n/I_\phi$  для линий Cu I 324,75 нм (а) и Mn II 260,57 нм (б) вдоль зоны после слияния струй при расходах плазмообразующего газа 3 и 4 л/мин

зующего газа 5 л/мин факел шире, что обусловлено частичными боковыми потерями при столкновении транспортирующего потока с плотными плазменными струями. Чем больше расход плазмообразующего газа, тем больше потери, что приводит к уменьшению коэффициента использования пробы в ЗПС. Изучение поведения широкого круга элементов в графитовом порошке (ГП) показало, что в ЗПС большее значение  $I_n/I_\phi$  ( $I_n$  — интенсивность линий,  $I_\phi$  — интенсивность фона) наблюдается при небольших расходах плазмообразующего газа. В качестве примера на рис. 3 приведены распределения  $I_n/I_\phi$  для линий Cu I 324,75 нм и Mn II 260,57 нм вдоль ЗПС при расходах плазмообразующего газа 3 и 4 л/мин.

Видно, что значения  $I_n/I_\phi$  больше при 3 л/мин. Дальнейшее сравнение аналитических зон проводили в следующих условиях: сила тока дуги — 85 А, расход плазмообразующего газа — 3 л/мин, транспортирующего — 1 л/мин.

*Распределение  $I_n$  и  $I_n/I_\phi$  вдоль плазменного факела.* На рис. 4 показано распределение  $I_n$  и  $I_n/I_\phi$  вдоль плазменного факела для атомных линий элементов с разными потенциалами ионизации, полученное при введении в плазму ГП с добавленными примесями: Mn I 280,11 нм ( $E_i = 7,43$  эВ); Al I 308,22 нм ( $E_i = 5,98$  эВ); Cd I 228,80 нм ( $E_i = 8,99$  эВ); Fe I 302,06 нм ( $E_i = 7,87$  эВ). Максимальная интенсивность аналитических линий элементов наблюдается в зоне слияния плазменных струй (высота наблюдения 0 мм) и прилегающей к ней области, но значения  $I_n/I_\phi$  в этой области минимальны из-за высокой эмиссии фона. Аналогичная закономерность наблюдается и для ионных линий элементов. Для всех исследуемых элементов значения  $I_n/I_\phi$  в ЗДС в несколько раз выше, чем в ЗПС, что обеспечивает более низкие ПО элементов в этой зоне. Представленные результаты хорошо согласуются с полученными на плазмотроне старой конструкции [2].

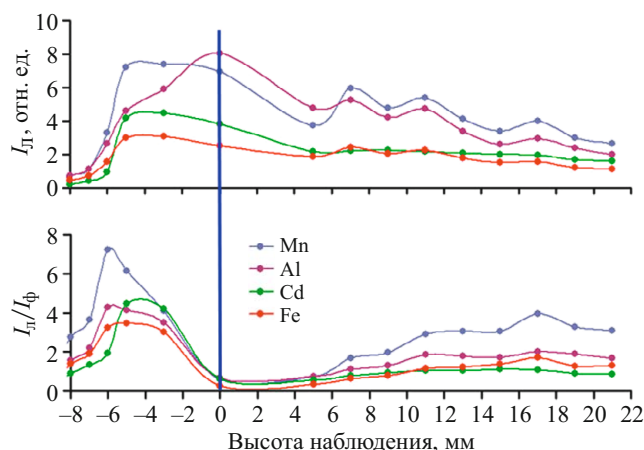


Рис. 4. Распределение  $I_n$  и  $I_n/I_\phi$  элементов вдоль плазменного факела

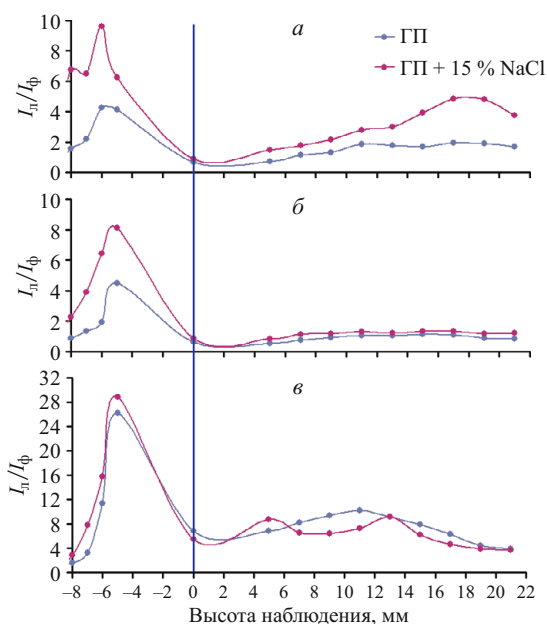


Рис. 5. Распределение  $I_n/I_\phi$  вдоль плазменного факела для линий Al I 308,22 нм (а), Cd I 228,80 нм (б) и Fe II 259,94 нм (в) в присутствии добавки NaCl

*Влияние легкоионизируемой добавки.* Добавка легкоионизируемого элемента (ЛИЭ) усиливает  $I_n$  в ДДП [13]. Степень влияния ЛИЭ зависит от потенциала ионизации аналита и зоны наблюдения. Так, при введении в плазму ГП и ГП с добавкой 15 % NaCl в обеих зонах наблюдается заметное усиливающее действие натрия для линии Al I 308,22 нм ( $E_i = 5,98$  эВ), в то время как для линии Cd I 228,80 нм ( $E_i = 8,99$  эВ) влияние натрия в ЗПС значительно меньше, чем в ЗДС (рис. 5, а, б). Для ионных линий в ЗДС сохраняется сравнительно небольшой по сравнению с атомными линиями усиливающий эффект, а в ЗПС можно наблюдать небольшое ослабляющее действие натрия. На рис. 5, в показано распределение  $I_n/I_\phi$  вдоль плазменного факела для линии Fe II 259,94 нм.

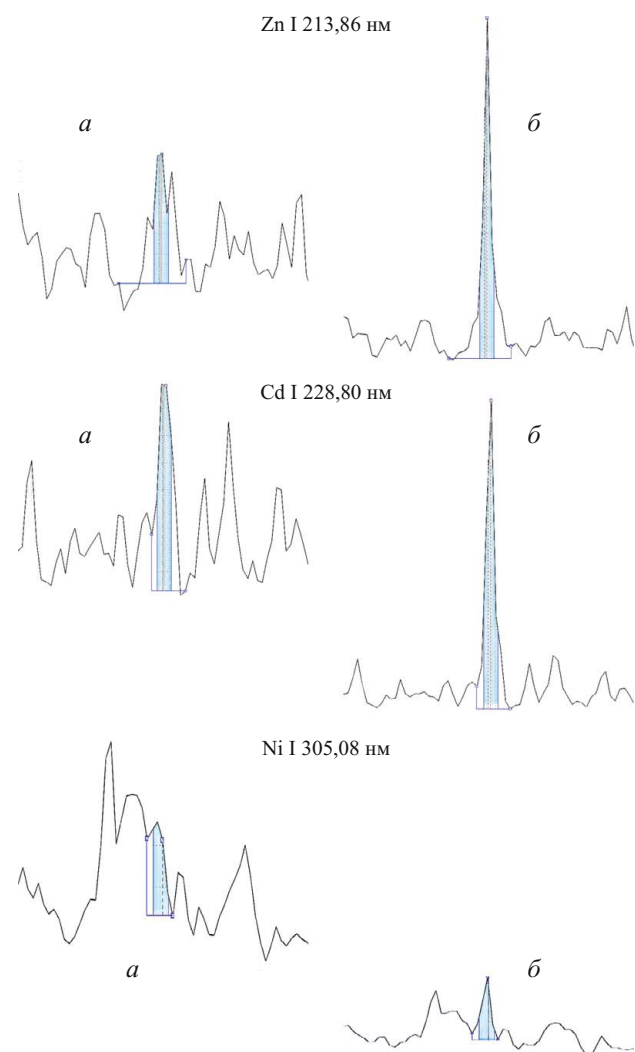


Рис. 6. Линии Zn I 213,86 нм ( $C = 0,5$  мкг/г), Cd I 228,80 нм ( $C = 0,2$  мкг/г) и Ni I 305,08 нм ( $C = 0,1$  мкг/г), зарегистрированные в ЗПС (а) и ЗДС (б)

Таким образом, усиливающее влияние натрия в ЗДС выражено сильнее, чем в ЗПС, что позволяет получить еще более низкие ПО элементов в этой зоне. Следует отметить, что наряду с усиливающим влиянием на интенсивности аналитических линий добавка натрия способствует подавлению влияния основы пробы на аналитический сигнал элементов [10]. На рис. 6 приведены линии Zn I 213,86 нм, Cd I 228,80 нм и Ni I 305,08 нм, зарегистрированные в ЗПС и ЗДС в оптимально-компромиссных зонах наблюдения при введении в плазму ГП с добавкой 15 % NaCl. Как видно, в ЗПС аналитические сигналы элементов находятся на уровне флуктуаций фона и близки к ПО, поскольку высокая интенсивность фона мешает выделению слабых сигналов аналитов. Высокая электронная плотность в ЗПС, расположенной в основном потоке плазмы, способствует не только эффективному возбуждению атомов, но и создает высокий уровень фона, обусловленный тормозным излучением и процессами рекомбинации. В ЗДС сигналы элементов значительно превышают фоновый уровень.

Значения  $I_{\lambda}/I_{\phi}$ , полученные в обеих аналитических зонах при введении различных навесок пробы

| Аналитическая линия, нм | ЗДС   |        | ЗПС   |        |
|-------------------------|-------|--------|-------|--------|
|                         | 20 мг | 200 мг | 20 мг | 200 мг |
| Ag I 328,07             | 5,0   | 6,7    | 0,87  | 1,7    |
| Al I 308,21             | 0,71  | 0,97   | 0,33  | 0,53   |
| Be 234,86               | 13    | 23     | 2,3   | 5,4    |
| Cd I 228,80             | 3,2   | 4,7    | 0,77  | 1,1    |
| Co I 345,35             | 0,49  | 0,63   | 0,52  | 0,53   |
| Cr II 283,56            | 0,87  | 0,94   | 0,42  | 0,67   |
| Mn I 280,11             | 1,1   | 2,0    | 0,33  | 0,66   |
| Mn II 260,57            | 2,1   | 2,9    | 0,43  | 0,95   |

Все приведенные выше зависимости получены при введении в плазму 20 мг ГП с добавленными примесями. Согласно литературным данным в ЗПС обычно работают с большими навесками пробы (100–300 мг). Это обеспечивает лучшую представительность пробы, однако не позволяет существенно снизить ПО элементов. В таблице приведены значения  $I_{\lambda}/I_{\phi}$  для ряда элементов, полученные в обеих зонах при введении в плазму 20 и 200 мг ГП. Как видно, увеличение навески пробы в 10 раз позволяет повысить значения  $I_{\lambda}/I_{\phi}$  не более чем в 1,5–2 раза.

Эффективность испарения проб зависит от химического состава, структуры вещества и размера частиц пробы [14]. Одной из проблем, возникающих при атомно-эмиссионном анализе порошковых проб с использованием ДДП, является их неполное испарение, приводящее к систематическому занижению результатов анализа. По приблизительным оценкам время пребывания пробы в ЗДС не превышает нескольких мс. Для многих термостойких и тугоплавких материалов этого времени недостаточно для плавления и испарения пробы. При регистрации спектров в ЗПС время пребывания пробы в «горячей» зоне значительно больше, поскольку она проходит через ЗДС, высокотемпературную область слияния струй и частично ЗПС, что обеспечивает более эффективное испарение пробы. Для сравнения эффективности испарения в исследуемых зонах использовали порошки карбида кремния со средним размером частиц 1, 3, 7,5, 17, 22 и 36 мкм. Благодаря высокой твердости, близкой к твердости алмаза, SiC используют в качестве абразивного материала, а высокая термическая устойчивость делает его пригодным для создания подшипников и частей оборудования высокотемпературных печей. За испарением SiC следили по интенсивности слабой линии Si I 212,30 нм. Поскольку кремний является основным компонентом пробы, порошки разбавляли ГП в 100 раз, чтобы исключить возможность самопоглощения. Зависимость интенсивности линии Si I 212,30 нм от размера частиц приведена на рис. 7. Видно, что поведение линии кремния в исследуемых зонах различно. В ЗДС происходит рост интенсивности линии кремния с уменьшением размера частиц, что свидетельствует об улучшении эффективности испаре-

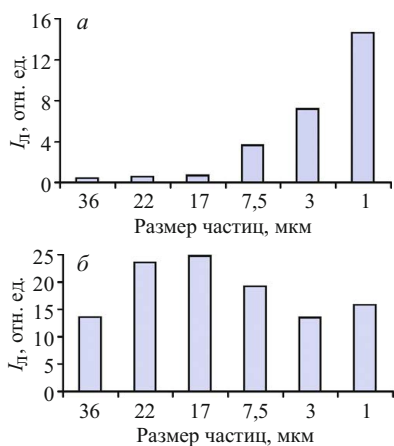


Рис. 7. Зависимость интенсивности линии Si I 212,30 нм от размера частиц SiC в ЗДС (а) и ЗПС (б)

ния. Как видно из рис. 7, а, даже при размере частиц 3 мкм полного испарения пробы в этой зоне еще не происходит. В ЗПС максимум интенсивности наблюдается уже при размере частиц 17 мкм, а при его дальнейшем уменьшении происходит небольшой спад интенсивности (см. рис. 7, б). Можно предположить, что введение легких частиц в ЗПС затруднено из-за сопротивления плотных плазменных струй, отталкивающих их, и что эффективность ввода частиц в плазму зависит не только от расходов рабочих газов, но и массы частиц пробы. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Из полученных данных видно, что в ЗПС эффективность испарения проб существенно выше, а влияние размера частиц на полноту испарения гораздо меньше, чем в ЗДС.

Существенным недостатком ЗПС является высокий уровень фона, обусловленный высокой электронной плотностью, как было упомянуто выше, и спектральными наложениями компонентов основы пробы. Установлено, что при полном испарении пробы интенсивность линий компонентов основы значительно выше в ЗПС, поскольку из-за большего объема этой зоны процессы самопоглощения в ней выражены слабее, что ведет к более сильным спектральным помехам. На рис. 8 показана линия Ni I 341,48 нм, зарегистрированная в ЗДС и ЗПС при размере частиц SiC 1 и 17 мкм соответственно. Как видно, измерение сигнала никеля в ЗПС затруднено из-за сложного спектрального фона, в то время как в ЗДС наблюдается свободный от наложений пик.

В связи с вышесказанным можно сделать следующие выводы. При анализе термостойких материалов использование ЗПС обеспечивает более эффективное испарение пробы, однако определение низких концентраций элементов проблематично из-за высокой интенсивности спектрального фона. Для получения более низких ПО элементов в таких пробах использование ЗДС предпочтительнее, однако при этом возрастают требования к дисперсности пробы. Получение

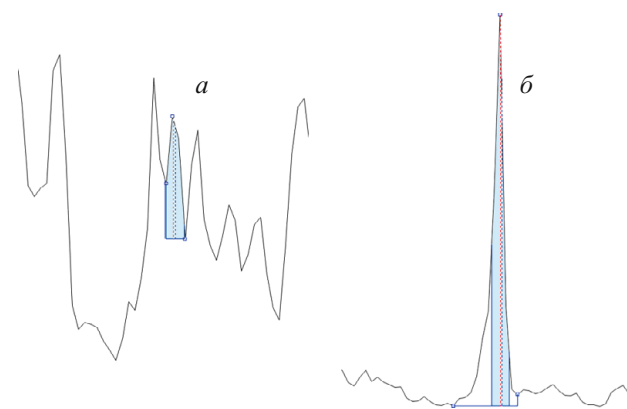


Рис. 8. Линия Ni I 341,48 нм, зарегистрированная в ЗПС (а) и ЗДС (б)

мелкодисперсной пробы твердых материалов является непростой технической задачей и часто сопровождается нежелательным загрязнением пробы материалом ступки или мельницы. В этих случаях можно провести предварительную химическую обработку пробы (не растворение), чтобы разрушить структуру исследуемого материала. Выбор способа обработки зависит от химической природы анализируемого материала. Отметим, что несмотря на ограничения, связанные с полнотой испарения пробы, ЗДС применима для анализа широкого круга объектов разной природы со средним размером частиц 5 – 50 мкм.

Таким образом, выбор зоны наблюдения спектров в ДДП зависит от конкретной аналитической задачи: природы анализируемого материала и концентрации определяемых элементов. Зона до слияния плазменных струй обеспечивает более низкие пределы обнаружения элементов, но имеет жесткие требования к крупности частиц при анализе термостойких материалов, зона после слияния струй — более эффективное испарение проб, но пределы обнаружения элементов хуже, чем в зоне до слияния струй из-за высокого уровня фона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Энгельшт В. С., Урманбетов К. У., Жеенбаев Ж. Ж. Двухструйный плазматрон для спектрального анализа / Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. № 2. С. 174 – 176.
2. Черевко А. С., Юделевич И. Г., Попова В. П. Вертикальные пространственные профили излучения атомов и ионов в аргоновой плазменной струе дугового двухструйного плазматрона / Известия СО АН СССР. Сер. хим. 1988. № 2. С. 59 – 63.
3. 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.
4. 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.
5. Zaksas N. P., Nevinsky G. A. Solid sampling in analysis of animal organs by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Spectrochim. Acta Part B. 2011. Vol. 66. P. 861 – 865.

6. **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.
7. **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.
8. **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.
9. **Заксас Н. П.** Прямой атомно-эмиссионный анализ оксидов висмута, германия и кристаллов ортогерманата висмута с использованием двухструйной дуговой плазмы / *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 5. С. 529 – 534.
10. **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 / *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
11. **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.
12. **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. Ч. II. С. 7 – 13.
13. **Черевко А. С., Юделевич И. Г., Попова В. П., Тагильцев А. П.** Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона / *Журн. аналит. химии.* 1988. Т. 43. № 3. С. 426 – 434.
14. **Черевко А. С.** Механизм испарения частиц порошкового анализируемого материала в разряде дугового аргонового двухструйного плазматрона / *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 7. С. 722 – 731.

УДК 543.423

## ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ АНАЛИТОВ ПО ВЫСОТЕ ПЛАЗМЕННОГО ФАКЕЛА ДУГОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА

© А. В. Купцов<sup>1</sup>, С. Б. Заякина<sup>2</sup>, А. И. Сапрыкин<sup>1</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

С использованием многоканального эмиссионного спектрометра «Гранд» с дуговым плазматроном в качестве источника возбуждения изучено распределение температуры, интенсивности спектральных линий благородных металлов и фонового сигнала по высоте плазменного факела. Показано, что угол между электродами плазменной горелки оказывает значимое влияние на распределение температуры и интенсивности аналитических линий благородных металлов.

**Ключевые слова:** двухструйный дуговой плазматрон; атомно-эмиссионная спектрометрия; благородные металлы.

Компанией «ВМК-Оптоэлектроника» разработан новый спектральный комплекс на основе спектрометра «Гранд» [1, 2] с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) [3] и двухструйного дугового плазматрона (ДДП) новой конструкции [4]. Преимущество использования ДДП состоит в возможности прямого элементного анализа порошковых проб. Это обусловлено высокой мощностью ДДП и относительно слабыми матричными влияниями. Применение такого источника возбуждения особенно эффективно для анализа геологических объектов, которые отличаются большим разнообразием и сложным матричным составом. В этом случае упрощается пробоподготовка, так как исключается стадия разложения пробы, что

для геологических объектов зачастую является сложной задачей, и значительно сокращается время анализа. Как показано в работах [5 – 7], ДДП является перспективным источником возбуждения при анализе таких объектов.

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния температуры плазменного факела двухструйного дугового плазматрона на интенсивности спектральных линий для выбора аналитической зоны (зоны регистрации сигнала) при определении благородных металлов в геологических образцах.

Внешний вид горелок плазматрона в двух существующих вариантах показан на рис. 1. Второй вариант горелок, используемый в данной работе, отличается более массивным корпусом, снижающим влияние восходящего воздушного потока на ввод пробы в плазму. Такая конструкция позволяет повысить воспроизводимость и точность результатов спектрального ана-

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

<sup>2</sup> ФГБУН Институт геологии и минералогии им. акад. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.



Рис. 1. Внешний вид горелок плазмотрона: первый (а) и второй (б) варианты

лиза. Известно, что конструкция горелки и такие параметры, как угол между электродами (соответственно угол между плазменными струями), расходы газов и мощность дуги, оказывают сильное влияние на распределение температуры и интенсивности спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела, что в конечном итоге сказывается на результатах количественного химического анализа (КХА). Основное внимание в данной работе уделяли исследованию условий формирования аналитического сигнала в плазмотроне новой конструкции с целью выбора аналитической зоны и оптимального угла между электродами.

В качестве объекта анализа использовали стандартный образец (СО) концентрата платинового КП-1, состав которого приведен в таблице. Пробы СО готовили последовательным разбавлением навески КП-1 (10 мг) спектрально чистым графитовым порошком в 15 000 раз.

Изначали распределения температуры плазмы и интенсивности спектральных линий Ag, Au, Pd и Pt, а также фонового сигнала ( $I_{\text{ф}}$ ) по высоте факела. За интенсивность аналитической линии ( $I_{x, \text{ал}}$ ) определяемого элемента  $x$  принимали разность измеренной интенсивности линии ( $I_x$ ) и фонового сигнала: ( $I_{x, \text{ал}} = I_x - I_{\text{ф}}$ ). При проведении измерений за нулевую точку отсчета принимали нижнее положение горелки,

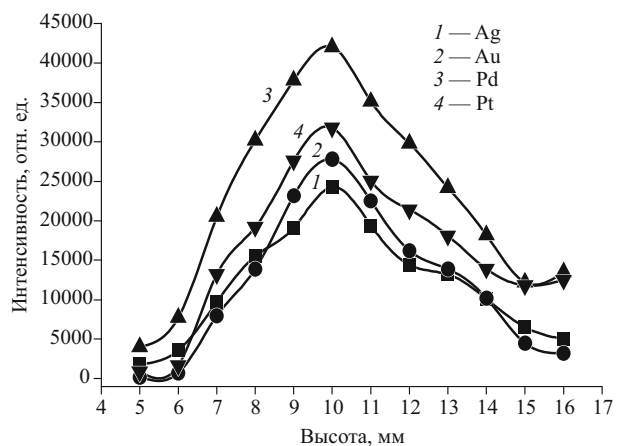


Рис. 2. Распределение интенсивностей аналитических линий Ag, Au, Pd и Pt по высоте факела ДДП при угле между горелками 60°

заданное конструкцией ДДП. Спектры проб СО регистрировали с шагом по высоте факела 1 мм. Исследования проводили при силе тока 85 А и угле между электродами 60°. Расход аргона составлял: 4 л/мин (плазмообразующий поток) и 0,75 л/мин (транспортирующий поток). Результаты измерений интенсивности аналитических линий Ag I 338,289 нм, Au I 267,595 нм, Pd I 340,458 нм и Pt I 306,471 нм приведены на рис. 2. Видно, что измеренная интенсивность имеет единственный максимум на высоте 10 мм от нижнего положения горелки. Фоновый сигнал при этом равномерно растет и достигает максимума на высоте 12 – 14 мм (рис. 3), что соответствует точке слияния плазменных струй. Минимум относительного стандартного отклонения интенсивности наблюдается в той же области, что и максимум интенсивности аналитических линий, и не превышает 10 % (рис. 4).

Поскольку конструкция прибора допускает возможность изменения угла между электродами горелки в диапазоне 60 – 90° (рис. 5), было изучено влияние угла между электродами. Регистрацию спектров СО проводили по высоте факела с шагом 1 мм при углах 60°, 70°, 80° и 90°. Показано (рис. 6), что увеличение угла между электродами горелки сказывается на интенсивности аналитических линий благородных металлов (БМ). Максимальная интенсивность достигается при угле 60 – 70°. Дальнейшее увеличение угла

Аттестованные содержания элементов в СО концентрата платинового КП-1

| Элемент | Содержание, % | Элемент          | Содержание, % |
|---------|---------------|------------------|---------------|
| Au      | 3,06          | Ru               | 0,22          |
| Ag      | 13,42         | Cu               | 0,07          |
| Ir      | 0,072         | Fe               | 0,78          |
| Pd      | 46,90         | Ni               | 0,36          |
| Pt      | 12,33         | Se               | 2,33          |
| Os      | 0,012         | SiO <sub>2</sub> | 0,29          |
| Rh      | 0,51          | S                | 1,41          |

между электродами горелки приводит к падению интенсивности, но не вызывает существенного сдвига максимума по высоте факела. Минимальное стандартное отклонение наблюдали при угле между горелками  $70^\circ$ .

Температуру плазмы ДДП оценивали методом относительных интенсивностей, используя линии железа:

$$T = 5040(E_2 - E_1) / \lg\{(I_1 a_2) / (I_2 a_1)\}, \quad (1)$$

где  $a = \lambda/gA$ ,  $A$  — вероятность перехода;  $g$  — статистический вес нижнего уровня;  $E$  — энергия верхнего уровня;  $\lambda$  — длина волны;  $I$  — интенсивность. Этот прием широко используется для характеристики плаз-

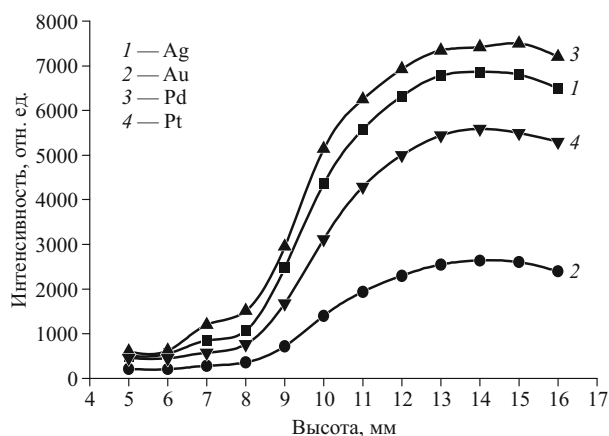


Рис. 3. Распределение интенсивности фонового излучения по высоте факела

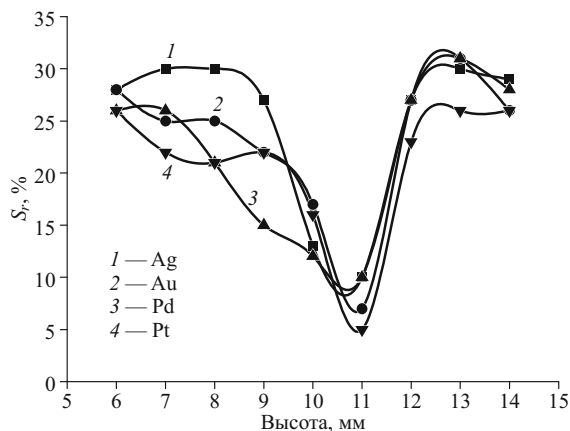


Рис. 4. Распределение относительного стандартного отклонения по высоте факела

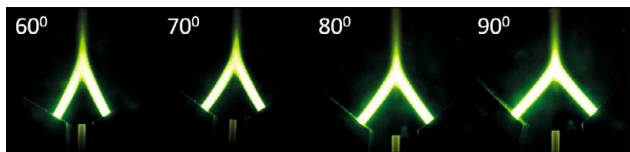


Рис. 5. Вид факела при разных углах между горелками

мы [8]. Точность оценки температуры при этом тем выше, чем больше разность энергий  $E_2 - E_1$ . В нашей работе использовали атомные линии железа: Fe 244,257; Fe 246,515; Fe 246,887; Fe 298,357; Fe 304,266 нм. На рис. 7 показано распределение температуры по высоте факела. Максимальная температура наблюдается при углах между плазменными струями  $60^\circ$  и  $70^\circ$  и достигает 7500–8000 К на высоте 12–13 мм от основания факела (точка слияния). Дальнейшее изменение угла приводит к понижению температуры до 6500–7000 К, что в свою очередь сказывается на интенсивности спектральных линий. Отметим, что распределение температуры при углах  $80^\circ$  и  $90^\circ$  имеет ярко выраженный максимум, который сдвинут к основанию факела и находится на высоте 11 мм. Это объясняется изменением положения точки слияния плазменных струй.

Проведенные исследования показали зависимость распределения интенсивностей аналитических линий БМ, а также температуры факела от угла между горелками. Из экспериментов следует, что оптимальный угол между горелками для определения БМ —  $70^\circ$ .

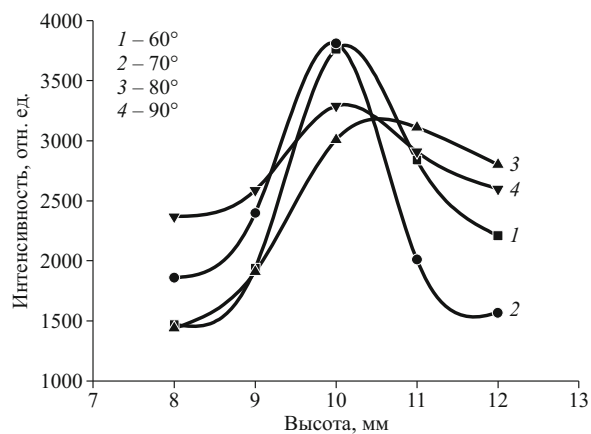


Рис. 6. Распределение интенсивности линии Pt 306,471 нм по высоте факела ДДП при разных углах

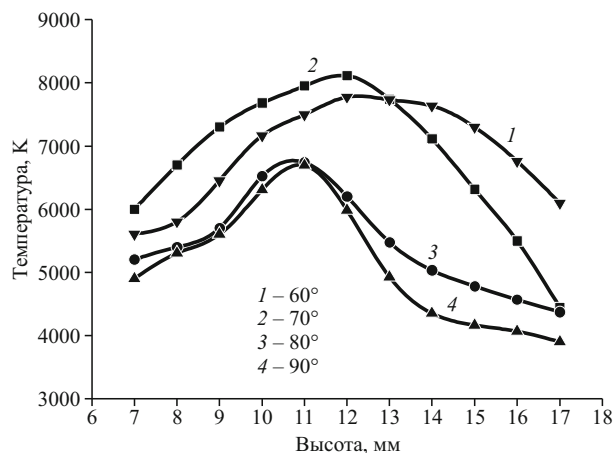


Рис. 7. Распределение температуры факела при разных углах между горелками

При таком угле интенсивность аналитических линий и температура факела максимальны, а стандартное отклонение минимально. Выполненные исследования являются частью работы по оптимизации условий анализа порошковых проб с использованием двухструйного дугового плазматрона. Для выбора оптимальных условий проведения анализа необходимо провести изучение зависимости этих параметров от мощности дуги и расхода газов (плазмообразующего и транспортирующего). В дальнейшем планируется провести такое многофакторное исследование. Оно позволит не только установить влияние каждого фактора, но и их взаимное влияние, что является необходимым для выбора оптимальных условий атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием спектрального комплекса на основе спектрометра «Гранд» и двухструйного дугового плазматрона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н. и др. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистра-

ции и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 110 – 115.

3. Черевко А. С., Юделевич И. Г., Попова В. П., Тагильцев А. П. Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков с использованием дугового двухструйного плазматрона / Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 3. С. 426 – 434.
4. Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Герасимов П. А., Смирнов А. В. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов / Журн. аналит. химии. 1999. № 8. С. 877 – 884.
5. Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Сравнение распределений температуры возбуждения и интенсивностей аналитических линий благородных металлов в двухструйных дуговых плазматронах, применяемых в атомно-эмиссионном анализе / Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 4. С. 319 – 324.
6. Пат. 2458489 РФ. Двухструйный дуговой плазматрон / Герасимов В. А., Лабусов В. А., Саушкин М. С.; заявитель и патентообладатель ООО «ВМК-Оптоэлектроника». — 2006105035/28; заявл. 17.02.2006; опубл. 10.05.2007, бюл. № 13.
7. Пат. 2298889 РФ. Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа / Тагильцев А. П., Тагильцев Е. А., Карпов Ю. А., Барановская В. Б.; заявитель и патентообладатель ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». — № 2011108246/07; заявл. 04.03.2011; опубл. 10.08.2012, бюл. № 22.
8. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена, пер. с англ. — М.: Мир, 1971. С. 140 – 144.

УДК 543.423

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И ПОРОШКОВЫХ ПРОБ С УЧЕТОМ ФРАКЦИОННОГО ПОСТУПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД

© В. Г. Гаранин, О. А. Неклюдов<sup>1</sup>

*Статья поступила 7 октября 2014 г.*

Представлен опыт анализа металлических проб меди и рутения, а также порошковых геологических проб. Описаны параметры учета времени поступления элементов в дуговой разряд, режимы анализа и параметры градуировочных графиков. Показаны возможности снижения пределов обнаружения и улучшения метрологических характеристик результатов анализа.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; сплавы; анализатор МАЭС; ПО «Атом»; глобульная дуга.

Большое количество атомно-эмиссионных методик анализа основано на достаточно длительном дуговом возбуждении спектров исследуемых проб, находящихся в расплавленном состоянии. Существует специальный общепринятый термин для обозначения такого способа анализа — «глобульная дуга».

Данный способ позволяет достичь хороших результатов за счет довольно быстрого перевода твердой

пробы металла или оксида в расплав непосредственно на графитовом электроде в спектроаналитическом штативе.

При выборе условий для спектрального анализа капли расплава (глобулы) следует учесть размеры графитового электрода, температуру плавления металла, обеспечить теплоотвод, достаточный для сохранения глобулы в стабильном состоянии, а также предотвратить ее закипание и соскакивание. При соблюдении указанных условий полученные результаты практиче-

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

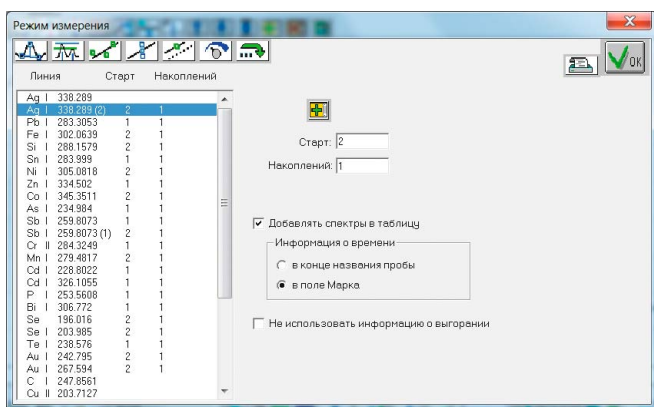


Рис. 1. Настройки анализа меди в программе «Атом 2.04 – 2.10» с одинаковыми по времени частями экспозиции

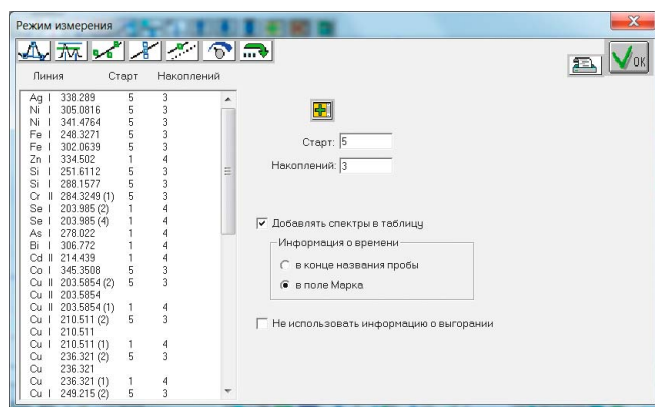


Рис. 2. Настройки анализа меди в программе «Атом 2.04 – 2.10» с разными временами частей экспозиции

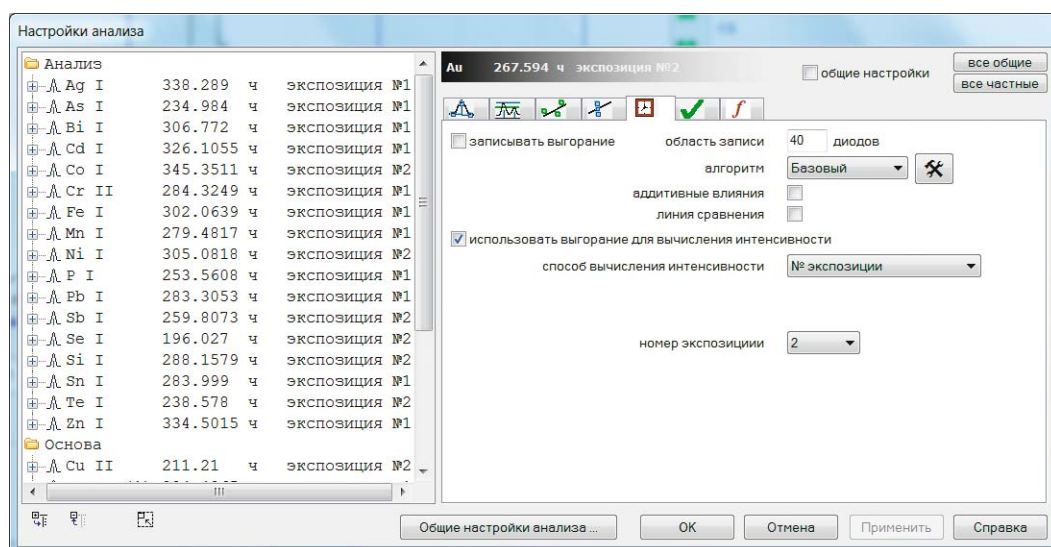


Рис. 3. Настройки анализа меди в программе «Атом 3.2» с одинаковыми по времени частями экспозиции

ски всегда удовлетворяют нормативным требованиям методик анализа [1 – 5].

Способом глобульной дуги анализируют высокочистые медь, свинец, кобальт, никель, золото, платину и другие металлы, используя отработанные методики [1 – 7]. Как правило, основной расчет аналитического сигнала в таких методиках производится интегральным способом — за все время возбуждения спектра при одном режиме работы генератора дуги.

*Эволюция параметров анализа с учетом фракционного поступления.* Для определения примесного состава катодной меди современный ГОСТ 31382–2009 [2] предусматривает анализ таблетки из оксида меди в двух последовательных режимах — анодном и катодном. Такой же режим был указан и в предыдущей версии ГОСТ 27981.3–88. С помощью анализатора МАЭС методика реализована достаточно давно — на рис. 1 показаны настройки 2001 – 2004 гг. в программе «Атом 2.04 – 2.10». С учетом возможностей персональных компьютеров тех лет анализ катодной меди проводили в режиме одинаковых по длительности экспозиций, когда одну часть элементов определяли в

первой половине, а другую часть — во второй половине общего времени экспозиции. Средний объем информации для одного измерения составлял 100 – 300 Кб. Расчет интенсивностей выполняли сразу после регистрации спектров и для правильного вычисления следовало заранее задать все параметры для всех линий. В долговременной памяти компьютера обычно хранился только общий средний спектр.

Похожие настройки в программе «Атом 2.04 – 2.10» представлены на рис. 2, но анализ катодной меди проводится в режиме разных по длительности экспозиций. Указанный режим реализован в программе следующим образом: вся экспозиция разделяется на семь одинаковых секций, одну часть элементов определяют в течение первых четырех секций экспозиции, а другую — в течение следующих трех. Средний объем информации для одного измерения также составляет 100 – 300 Кб, как и в первом варианте.

Более современная программа «Атом 3» смогла обеспечить анализ катодной меди в режиме любых по длительности экспозиций (любого количества). На рис. 3 показан аналог настроек с равными экспозиция-



Рис. 4. Настройки в программе «Атом 3.2» для анализа порошков геологических проб (испарение из кратера) с одинаковыми по времени частями экспозиции

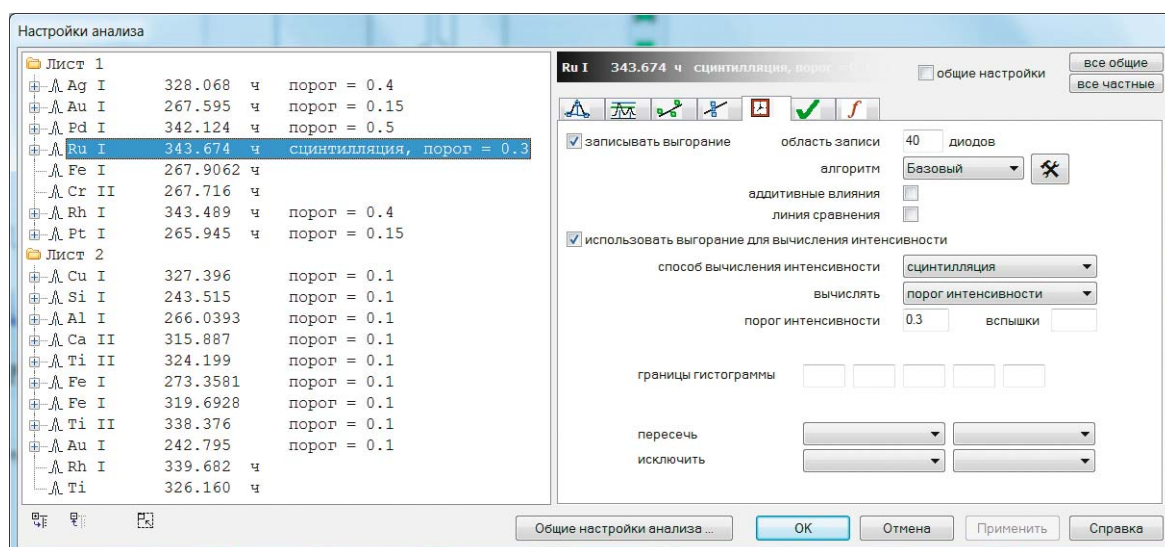
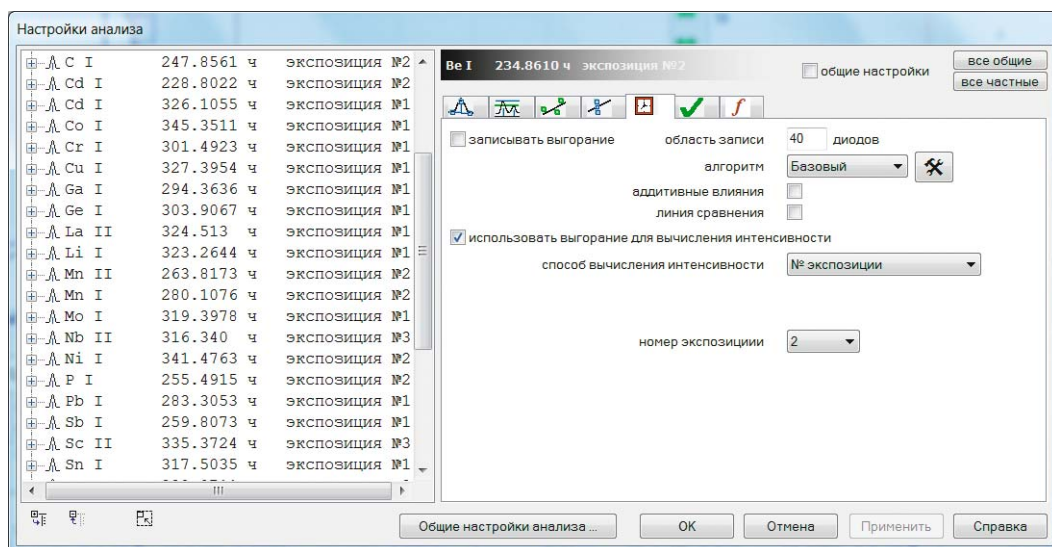


Рис. 5. Настройки в программе «Атом 3.3» для определения драгметаллов в геологических пробах методом просыпки — сцинтилляции

ми. Средний объем информации для одного измерения — 300 – 500 Кб. Главным отличием от программы «Атом 2» являются хранение всех частей экспозиций в виде отдельных спектров и возможность проведения расчета в любое время после окончания анализа. Таким образом, можно добавлять новые линии и рассматривать спектры в полном объеме после их регистрации.

Очевидно, что разделение всей экспозиции на временные отрезки можно использовать в любых методиках, например, при анализе геологических порошков методом испарения из кратера электрода. На рис. 4 приведены настройки для случая равных по длительности экспозиций (3 за 100 с). По методике в конце второй части включается повышенный ток дуги, при этом легколетучие элементы (Co, Cr, Cu, Sb и т.д.) определяют в первой части, среднелетучие элементы (Mn, Ni и т.д.) — во второй, а труднолетучие (Nb, Sc и

т.д.) — в третьей части экспозиции. Средний объем информации для одного измерения — 400 – 500 Кб.

При работе с анализатором МАЭС в случае применения современной программы «Атом 3.3» [8 – 10] возможны новая дополнительная математическая обработка и учет фракционного поступления элементов в плазму дуги. Современная версия ПО «Атом 3.3» (рис. 5) обеспечивает запись участка спектра для всех накоплений полного времени экспозиций (любого количества), и для каждой спектральной линии устанавливают собственные настройки расчета аналитического сигнала. Средний объем информации для одного измерения составляет 400 Кб – 2 Мб. Таким образом достигается полная универсальность при учете фракционного поступления.

Учет фракционного поступления примесей при анализе металлического рутения. При сильно различающихся температурах плавления основы (металла)

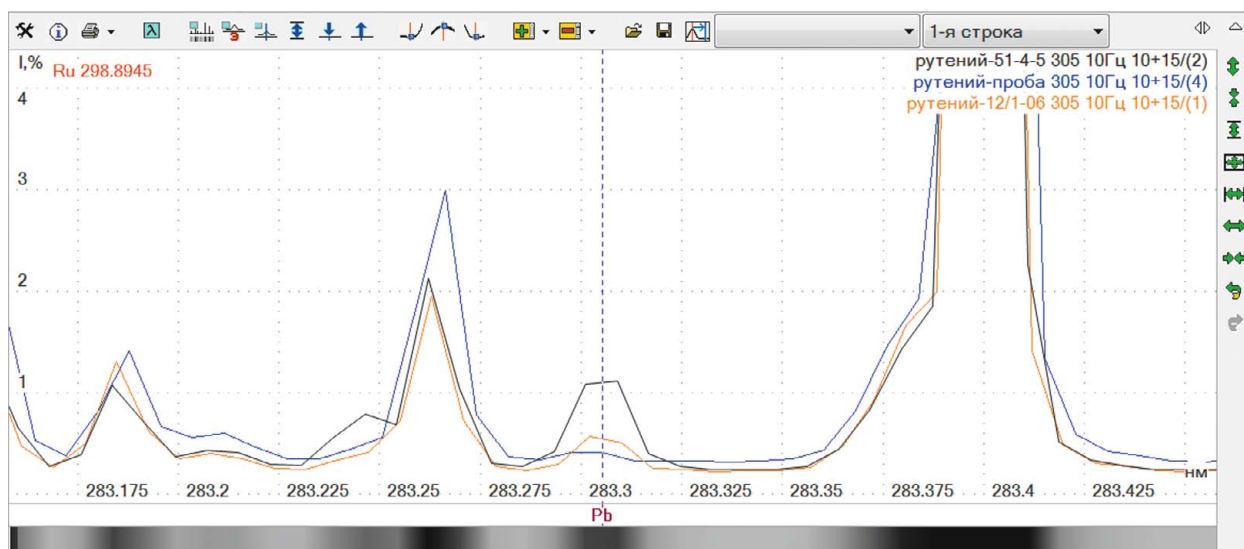


Рис. 6. Участок спектра пробы металлического рутения с линией свинца 283,3 нм

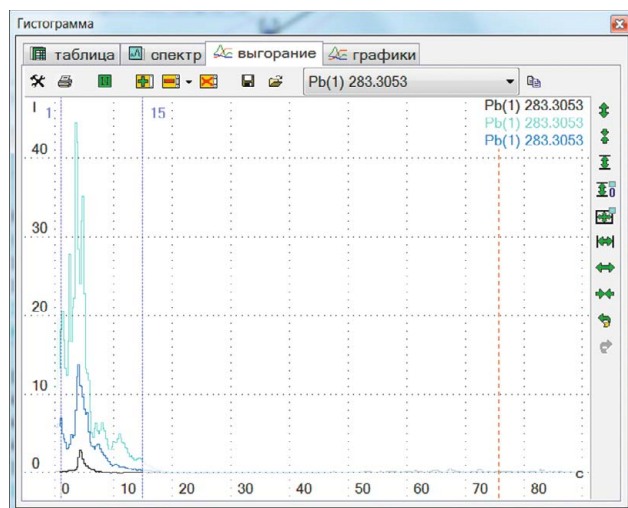


Рис. 7. Кривые выгорания свинца (283,3 нм)

и примесей их фракционное поступление в плазму дуги наиболее заметно проявляется. Например, рутений является очень тугоплавким металлом с температурой плавления более 2330 °С. Очевидно, что поддержание стабильной глобулы, образованной расплавленным рутением, требует высоких энергозатрат. В частности, в экспериментах, проведенных при анализе металлического рутения, использовали дугу постоянного тока с двумя ступенями 10 и 14 А, возбуждаемую генератором «Шаровая молния-40». Длительность ступеней в 45 с обеспечила стабильное расплавление и поддержание расплава в режиме равномерного испарения.

В таком режиме анализа легкоплавкие элементы, содержащиеся в исследуемых пробах, должны быстро «покидать» глобулу. Рассмотрим это предположение на примере свинца. На рис. 6 представлен участок спектра с линией свинца 283,3 нм, полученный при анализе металлического рутения. Разница интенсив-

ностей линий свинца визуально заметна, но невелика, особенно для пробы с минимальным содержанием свинца 0,00002 % масс. (синяя линия) в сравнении с 0,001 % масс. (оранжевая линия). Черным цветом обозначен спектр пробы с содержанием свинца 0,004 % масс.

На рис. 7 приведены кривые выгорания свинца в пробах рутения, содержащих 0,004 (голубой), 0,001 (синий), 0,00002 (черный) % масс Pb. Хорошо видно, что время свечения линии свинца составляет всего 15 – 20 с. С учетом температур плавления (327 °С) и кипения (1749 °С) это вполне объяснимо. Похожая картина наблюдается для большинства легкоплавких элементов. В качестве примера разного характера выгорания на рис. 8 приведены графики для меди и магния с температурами плавления 1083 и 650 °С (кипения 2595 и 1090 °С) соответственно.

Особо следует отметить, что корреляция времени поступления в плазму дуги с температурой плавления элемента наиболее заметна. В начале экспозиции большая часть пробы только прогревается, а плавление (формирование глобулы) происходит последовательно от зоны межэлектродного промежутка до края графитового электрода: соответственно, легколетучие элементы «спешат выйти» из расплава и хорошо разогретой части пробы в отличие от труднолетучих, которые начинают поступать из более чем наполовину расплавленной пробы.

На рис. 9 приведены кривые выгорания для железа и титана с температурами плавления 1540 и 1660 °С соответственно. На графиках видно смещение поступления элементов в сторону большего тока и увеличения времени выгорания. Для титана приведены зависимости для двух параллельных измерений — у одной есть сильный всплеск яркости в начале, который обусловлен наличием титана в графитовых электро-

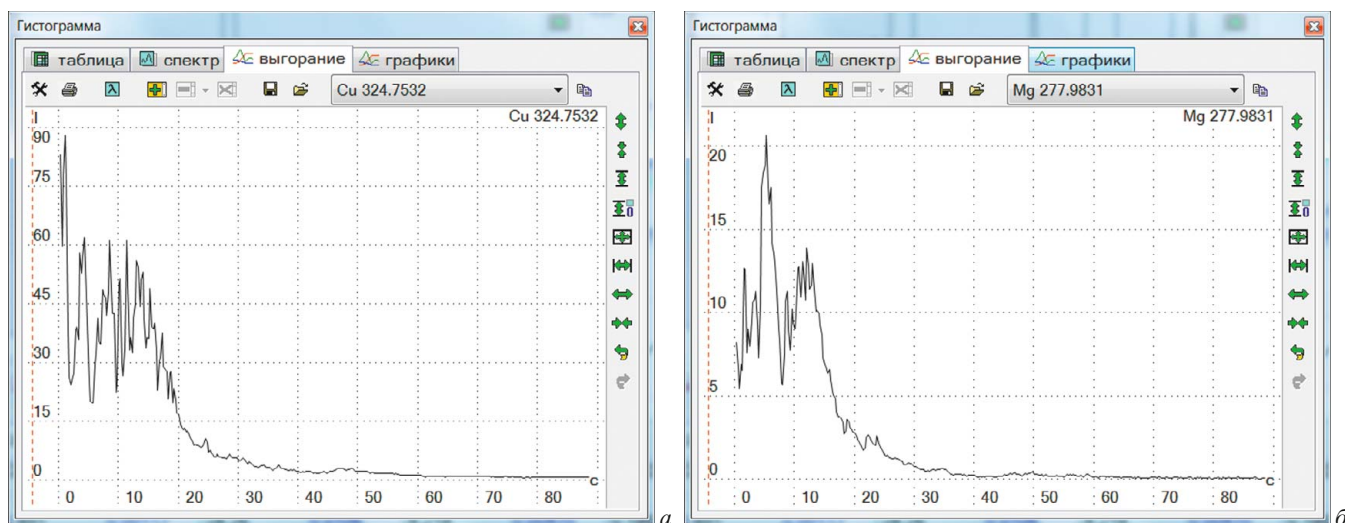


Рис. 8. Поступление 0,0019 % масс. меди (а) и 0,002 % масс. магния (б) в плазму дуги

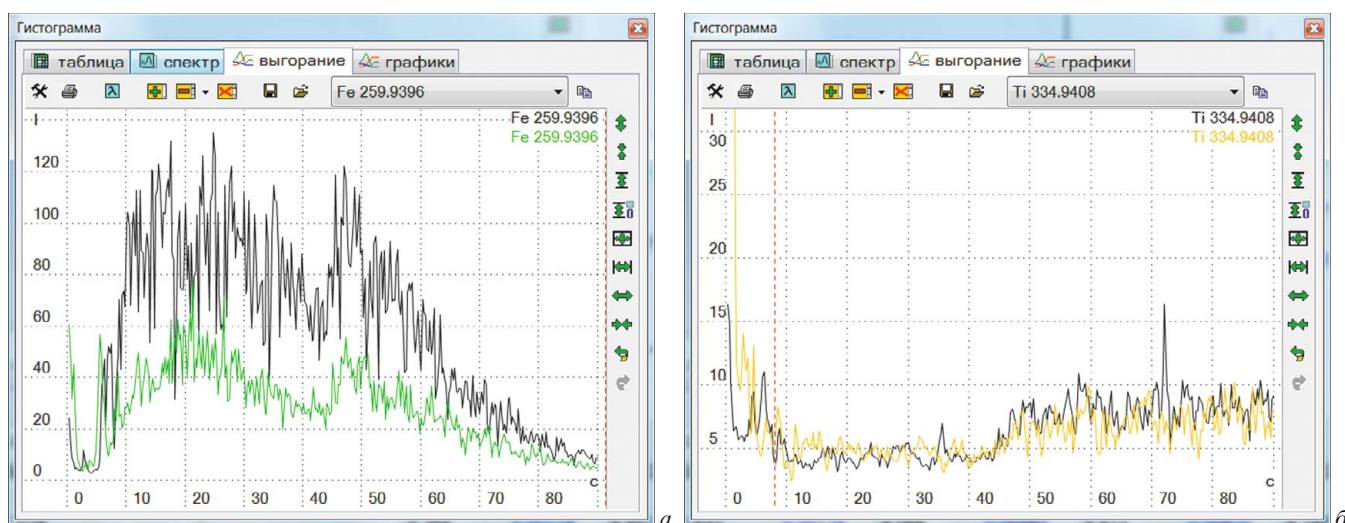


Рис. 9. Поступление 0,0058 (зеленый) и 0,0195 % масс. (черный) железа (а) и 0,0178 % масс. (оранжевый и черный) титана (б) в плазму дуги

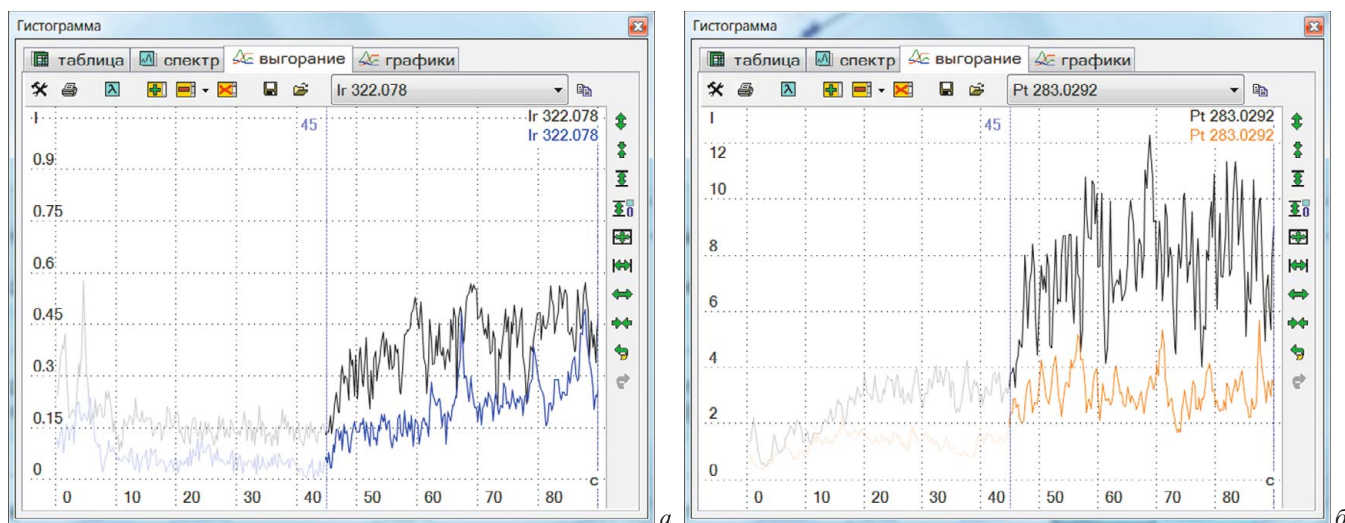


Рис. 10. Поступление 0,02 (синий) и 0,0525 % масс. (черный) иридия (а) и 0,008 (оранжевый) и 0,02 % масс. (черный) платины (б) в плазму дуги

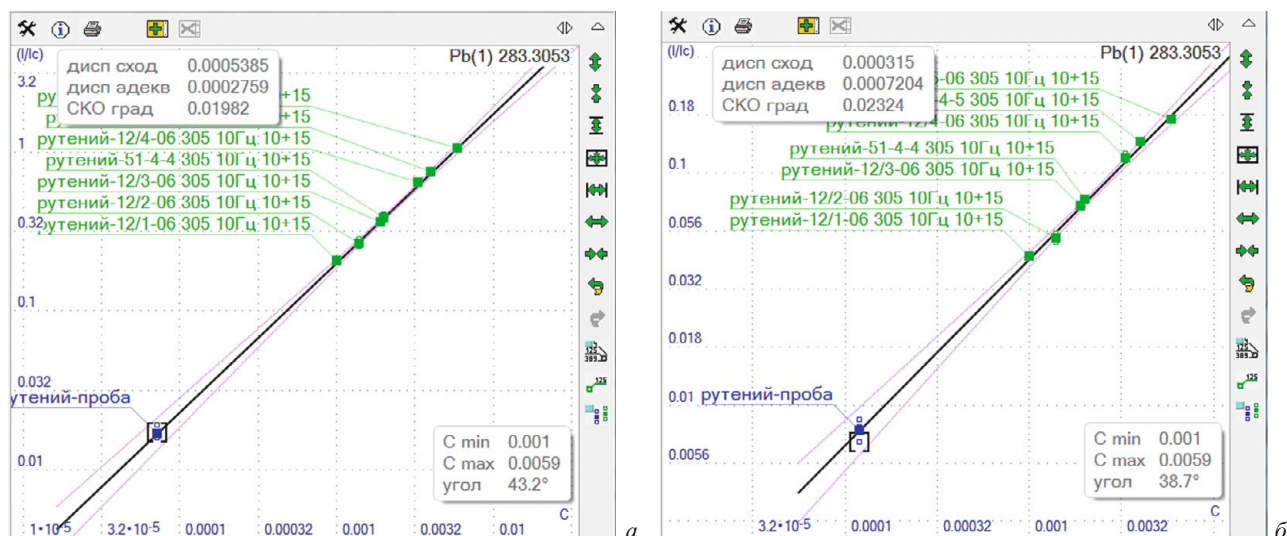


Рис. 11. Градуировочные графики для определения свинца по линии 283,305 нм, построенные с учетом фракционного поступления свинца за 15 с (а) и по интегральному спектру за все время экспозиции 90 с (б)

дах, из которых он выгорает в первые секунды дугового разряда.

На рис. 10 приведены кривые выгорания для иридия и платины с температурами плавления 2466 и 1780 °С соответственно. На графиках видно основное поступление элементов во второй части экспозиции во время большего тока.

Автоматический индивидуальный учет разного времени для каждого элемента позволяет решить сразу несколько задач. Например, для титана можно отсечь время поступления из графита и тем самым уменьшить поправку на холостой опыт, а для свинца, меди, магния (и других легкоплавких примесей) — снизить пределы обнаружения за счет использования начального («сокращенного») времени регистрации. Для платины, иридия (и других тугоплавких примесей) можно снизить пределы обнаружения за счет использования времени регистрации, которое относится к действию большого тока, после активного расплавления исследуемой пробы.

Рассмотрим разницу между градуировочными графиками для определения свинца, построенными по спектрам за все время регистрации (90 с) и с учетом короткого времени поступления (15 с). На графиках

(рис. 11, а, б) хорошо видны параллельные измерения для пробы с минимальным содержанием свинца. Предел обнаружения свинца, рассчитанный по 3σ-критерию, в случае учета фракционного поступления втрое ниже, чем при интегральном способе расчета интенсивностей (см. таблицу). Как видно из таблицы, при похожих общих параметрах графика результаты определения свинца в пробе заметно отличаются. ГОСТ 12228.1–78 [7] нормирует контроль правильности в диапазоне 0,001–0,1 % масс., а допуски для таких низких содержаний отсутствуют. По аналогии можно предположить, что расхождение  $4 \cdot 10^{-5}$  % масс. наверняка уложилось бы в норматив. Тем не менее предел обнаружения гораздо ниже, что дает возможность лучше контролировать процессы очистки металла и выпускаемую продукцию — чистый металлический рутений.

На рис. 12 показаны параметры, которые нужно задать для вычисления аналитического сигнала с учетом фракционного поступления свинца. Нужно «включить» следующие опции:

«записывать выгорание» обязательно перед регистрацией спектра, чтобы получить исходные данные для учета и расчета;

«использовать выгорание...», чтобы программа «Атом» применяла имеющиеся данные для вычисления аналитического сигнала;

«способ вычисления интенсивности — интервал» — таким образом задается временной интервал 1–15 с для расчета интенсивностей спектральных линий для всех параллельных измерений;

«вычислять — среднее» — интенсивности усредняются по времени, что обеспечивает совместимость при сравнении с интегральными спектрами.

Кроме того, линии сравнения также следует «записывать» в режиме выгорания и использовать наиболее точные соотношения для каждой примеси с инди-

Результаты определения свинца (% масс.) по линии 283,305 нм в рутении с разными параметрами учета фракционного поступления

| Номер измерения                | Время интеграции, с  |                     |
|--------------------------------|----------------------|---------------------|
|                                | 15                   | 90                  |
| 1                              | $6,68 \cdot 10^{-5}$ | 0,000135            |
| 2                              | $6,63 \cdot 10^{-5}$ | 0,000117            |
| 3                              | $8,10 \cdot 10^{-5}$ | 0,000124            |
| 4                              | $7,17 \cdot 10^{-5}$ | 0,000103            |
| Среднее, % масс.               | $7,15 \cdot 10^{-5}$ | 0,00012             |
| ОСКО, %                        | 9,5                  | 11                  |
| Предел обнаружения 3σ, % масс. | $2,2 \cdot 10^{-5}$  | $5,7 \cdot 10^{-5}$ |

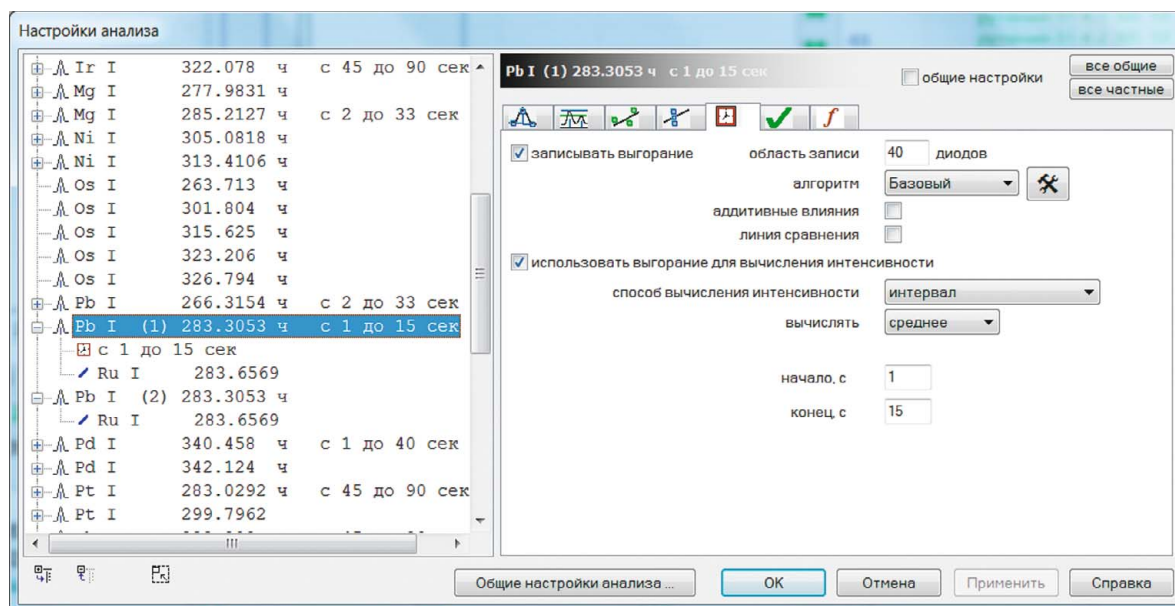


Рис. 12. Пример настроек учета фракционного поступления разных примесей в программе «Атом 3.3»

видуальным учетом времени. Используя такую функциональность программного обеспечения анализатора МАЭС, можно назначать индивидуальное время регистрации для каждого элемента с учетом оптимизации условий возбуждения спектров.

Таким образом, показаны возможности снижения пределов обнаружения легколетучих элементов при атомно-эмиссионном анализе металлических и порошковых проб с учетом фракционной дистилляции при использовании анализаторов МАЭС с программным обеспечением «Атом».

Современные компьютеры способны обработать большой массив накапливаемых за время регистрации данных (кривых выгорания) для многих спектральных линий. Использование компьютеров позволяет полностью реализовать все возможности спектроаналитического оборудования для получения лучших результатов, снижения пределов обнаружения и уменьшения систематических погрешностей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Гаранин В. Г., Борисов А. В.** Современное оборудование для спектрального анализа металлической меди / Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С. 72 – 75.

2. ГОСТ 31382–2009. Медь. Методы анализа.
3. **Кириякко В. Г., Радченко Е. О., Мальцев А. В., Путьмаков А. Н.** Расширение возможностей спектрального оборудования для анализа благородных металлов на ОАО «НАЗ» / Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С. 90 – 95.
4. ГОСТ 12227.0–76. Родий. Метод спектрального анализа.
5. **Пивоварова О. А., Светличная О. О., Алексеева Е. А., Исхакова Г. Р.** Применение МАЭС для количественного атомно-эмиссионного анализа элементов-примесей в иридии / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С. 88 – 92.
6. ГОСТ 8857–77. Свинец. Метод спектрального анализа (с Изменениями № 1, 2, 3).
7. ГОСТ 12228.1–78. Рутений. Метод спектрального анализа.
8. **Селюнин Д. О., Лабусов В. А., Гаранин В. Г. и др.** Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 21 – 25.
9. **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. Ч. II. С. 7 – 13.
10. **Баландина Н. П., Захарова М. Л.** Методика современного приближенно-количественного эмиссионного спектрального анализа геологических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 29 – 35.

УДК 543.42:546.93

## ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ИРИДИЯ ДЛЯ НАНОПОРОШКОВОГО МЕТАЛЛА

© М. А. Домбровская<sup>1</sup>, Д. Г. Лисиенко<sup>1</sup>, Е. Д. Кубрина<sup>1</sup>,  
А. С. Казаков<sup>2</sup>, Е. П. Александров<sup>2</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Представлены уникальные свойства наноразмерного порошка металлического иридия, производимого ООО «НПО «Металлы Урала». Рассмотрены особенности атомно-эмиссионного спектрального определения примесей в нанопорошке иридия с применением анализатора МАЭС методом испарения из канала графитового электрода в дуговом разряде переменного тока.

**Ключевые слова:** иридий; наноразмерный порошок; атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Совершенствование технологий получения благородных металлов дало возможность ООО НПО «Металлы Урала» (МУ) выпустить уникальный продукт — наноразмерный порошковый иридий, позволяющий принципиально изменить традиционный способ изготовления иридиевых изделий. Сочетание таких свойств иридия, как высокая температура плавления и наивысшая среди металлов химическая инертность, делает его незаменимым конструкционным материалом при эксплуатации в условиях повышенных температур (до 2200 °С) и агрессивных сред. Иридий — единственный металл, из которого производят изделия специального назначения: тигли для выращивания крупногабаритных алюмо-иттриевых и галлий-гадолиниевых гранатов, используемых в микроэлектронике и лазерной технике, а также сапфиры для производства светодиодов; диски для изготовления источников радиоизотопов <sup>192</sup>Ir, <sup>194</sup>Ir, применяемые в приборах неразрушающего контроля и при лечении онкологических заболеваний; проволоку для термопар с максимальной измеряемой температурой до 2200 °С; прокат для корпусов малогабаритных ядерных реакторов и контейнеров термоэлектрических генераторов с диоксидом плутония в качестве топлива; электроды для автомобильных свечей зажигания, обеспечивающие пробег более 250 тыс. км. В отличие от обычного дисперсного иридия, выпускаемого отечественными и зарубежными производителями, нанопорошковый (НП) металл, полученный по технологии МУ, обладает следующими преимуществами:

более низкое содержание примесей (до 10 раз), что обеспечивает более высокие потребительские характеристики изделий;

в 5–10 раз меньшая насыпная плотность (0,4–0,9 г/см<sup>3</sup>), что позволяет снизить расход металла при изготовлении катализаторов;

в 20–40 раз большая удельная поверхность (3–7 м<sup>2</sup>/г), повышающая эффективность катализаторов;

устойчивость к окислению до 2000 °С; пожаро- и взрывобезопасность, которые делают его высокотехнологичным при изготовлении различных изделий;

наноразмерность и сверхпластичность, позволяющие модернизировать существующие технологии изготовления иридиевых изделий для придания материалу новых физико-химических свойств (рис. 1).

Коммерческой ценностью обладает и сам нанопорошковый иридий, значительно превосходящий требования нормативной документации по примесному составу [1–3], и изготовленные с его использованием изделия, технология выпуска которых основана на сверхпластичности наноматериала. Последнее свойство обеспечивает более эффективное использование иридия по сравнению с традиционным и открывает новые сферы применения: изготовление сенсоров экологического контроля, использование в микроэлектронике, в высокотемпературных топливных элементах, новых конструкционных материалах для ракетно-космической техники. К настоящему времени разработана технология получения НП иридия химическим методом с использованием электролиза расплавленных солей, опробованная в условиях производства на предприятии ОАО «ЕЗ ОЦМ». Сейчас на ООО НПО «Металлы Урала» организовано опытно-промышленное производство с производительностью до 2 кг в месяц, оценены основные физико-химические свойства материала.

Специальная партия НП металла выпущена в виде стандартного образца удельной площади поверхности (м<sup>2</sup>/г) утвержденного типа (ГСО № 9943–2011).

Очевидно, что потребительские свойства материала существенно зависят от содержания примесей, поэтому целью настоящей работы являлось опробование существующих методик для анализа нанопорошкового иридия при оперативном контроле технологии его получения.

<sup>1</sup> ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: m.a.dombrovskaja@urfu.ru

<sup>2</sup> ООО НПО «Металлы Урала», г. Екатеринбург, Россия.



**Рис. 1.** Внешний вид исходного НП иридия и изделий из него (трубок, дисков), изготовленных магнитно-импульсным прессованием

Стандартизованная методика ГОСТ 12223.0 [4] предусматривает определение Pt, Pd, Rh, Ru, Au, Os, Cu, Fe, Ni, Al, Pb, Si, Ag, Ti, Ba и Sn в диапазоне содержаний от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  %, для Mg нижняя граница составляет  $5 \cdot 10^{-4}$  %. Спектр возбуждают в дуговом разряде постоянного тока силой 8–10 А. Навеску металла (100 мг) испаряют из углубления графитового электрода диаметром 3–3,5 мм, глубиной 1,5–2 мм при времени экспозиции 60 с. Регистрация спектров — фотографическая. Из расплава пробы выделяется шлак (оксидная пленка), содержащий аналиты, на который непосредственно воздействует дуговой разряд, что обеспечивает эффективное поступление элементов в плазму (рис. 2). Глобульная дуга — разновидность метода фракционной дистилляции с сильно развитым эффектом фракционного поступления элементов в зону разряда. Поэтому для определения элементов с близкими к иридию температурами кипения и необходимо большое время экспозиции — 60 с.

В Российской арбитражной лаборатории испытания материалов ядерной энергетики (РАЛ) УрФУ для определения примесей в качестве базовой была выбрана атомно-эмиссионная методика анализа иридия, разработанная и аттестованная ОАО «ЕЗ ОЦМ» [5]. Методика включает возбуждение спектра пробы из глобулы в дуговом разряде постоянного тока ( $I = 12$  А, навеска материала — 100 мг) с фотоэлектрической регистрацией спектров.

В условиях АИЦ-РАЛ измерения выполняли на спектрометре PGS-2, оснащённом многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС [6], в режиме однократной дифракции. Спектр возбуждали с помощью генератора «Везувий-1» [7], позволяющего осуществлять дуговые разряды постоянного и переменного тока при регулировке силы тока от 5 до 30 А. Обработку данных проводили при помощи программного обеспечения «Атом». В связи с дефицитом и раритетностью анализируемого материала



**Рис. 2.** Схема формирования шлаковой пленки на поверхности глобулы

ла — НП иридия — перед нами была поставлена задача валидации методики при использовании навески не более 30 мг. Кроме того, из-за существенно меньшей, чем у обычного порошкового металла, насыпной массы проб ( $0,8$  г/см<sup>3</sup>) при размещении навески в обычном электроде с углублением для глобулы образования устойчивой капли расплава не происходило из-за рассеяния порошка разрядом. Были опробованы два вида электродов: «рюмка» и «узкий кратер» — электрод с цилиндрической проточкой диаметром 4,5 мм, центральным каналом диаметром 3 мм и глубиной 2,5 мм. Предпочтение отдано последнему из-за меньшей навески металла, составляющей всего 25 мг, и изменения характера испарения компонентов анализируемого металла. При поступлении аналитов в плазму из такого электрода фракционирование подавлено вследствие очень быстрого подъема температуры электрода вплоть до  $\sim 2500$  °С. За счет этого достигается высокая яркость излучения, для снижения которой применили рассеивающую сетчатую насадку, устанавливаемую при регистрации спектра на линзу штатива.

При изучении влияния вида и силы тока разряда, а также формы электрода на динамику его прогрева и время достижения максимальной температуры установлено, что возбуждение в дуге переменного тока силой 12 А позволяет получить более повторяемые результаты. Оптимальное время экспозиции, обеспечивающее полное выгорание примесей из пробы без существенной деформации электрода, составляет 30 с.

Базовая и реализованная методики позволяют контролировать более широкий круг примесных элементов по сравнению с методикой [4], включающий Bi, Ca, Mn, Sb и Zn. Градуировку измерительного комплекса проводили по комплексу стандартных образцов состава иридия СОИ-22 (ГСО № 7292–96), разработанному и изготовленному АИЦ-РАЛ, с навеской образца 25 мг методом «постоянного графика». На рис. 3 приведены градуировочные графики типичного вида для определения алюминия и цинка с демонстрацией возможностей программного обеспечения «Атом», позволяющего проводить коррекцию положения графика смещением по «контрольным» точкам

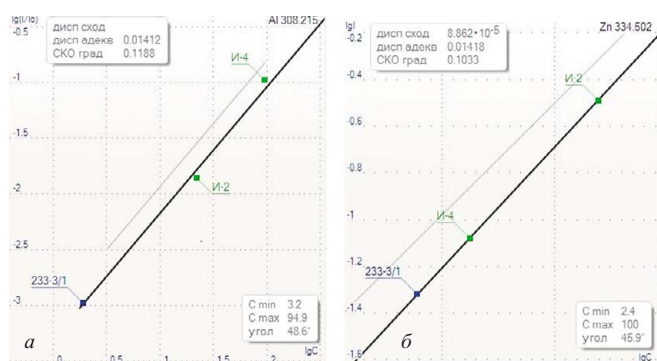


Рис. 3. Градуировочные графики для определения Al (308,2 нм) (а) и Zn (334,5 нм) (б)

для двух образцов комплекта СОИ-22, проанализированных совместно с пробами.

Нижняя граница определяемых содержаний реализованной методики полностью соответствует показателям методики ОАО «ЕЗ ОЦМ» и для всех аналитов, кроме осмия и бария, воспроизводит нижнюю границу диапазона аттестованных содержаний ГСО 7292–96. Программное обеспечение «Атом» позволяет в полуавтоматическом режиме поиска аналитического пика достоверно выделять и оценивать значения сигналов даже при малой интенсивности линий. Это расширяет диапазон линейности графиков до трех порядков величины концентрации по одной аналитической линии. Необходимо отметить, что рекомендованные в методике [4] в качестве спектральных линий элемента сравнения линии иридия с длинами волн 251,87, 270,0, 300,0, 324,02 нм в спектре отсутствуют, линии 331,05 и 341,94 нм имеют слишком высокую интенсивность, в связи с чем использовали другие, обеспечивающие надлежащие метрологические характеристики. Как следует из сравнения значений относительных стандартных отклонений повторяемости  $V_r$  и внутрилабораторной прецизионности (воспроизводимости)  $V_R$ , представленных в таблице, полученные оценки в сопоставляемых методиках практически совпадают.

Правильность предложенной методики подтверждена сопоставлением результатов анализа партии нанопорошкового иридия, аттестованной в качестве СО утвержденного типа, полученных в АИЦ-РАЛ и в

#### Метрологические характеристики методик анализа иридия

| Аналит             | ОСКО методики ОАО «ЕЗ ОЦМ», % |       | ОСКО методики ОАО АИЦ-РАЛ, % |       |
|--------------------|-------------------------------|-------|------------------------------|-------|
|                    | $V_r$                         | $V_R$ | $V_r$                        | $V_R$ |
| Al, Ba, Cu, Ni, Rh | 32                            | 47    | 30                           | 44    |
| Au, Pd, Sn, Zn     | 14                            | 20    | 15                           | 20    |
| Mg, Si             | 50                            | 65    | 50                           | 63    |
| Fe, Pd, Pt, Sb     | 23                            | 33    | 25                           | 35    |
| Ag                 | 76                            | 78    | 50                           | 65    |
| Bi                 | 18                            | 22    | 20                           | 25    |
| Os                 | 19                            | 30    | 19                           | 30    |

ИАСЦ «ГИРЕДМЕТ» методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрографе JVS-01-BM2. Хорошая согласованность результатов анализа явилась дополнительным подтверждением их достоверности. Безусловно, искровая масс-спектрометрия обеспечивает более низкие пределы обнаружения и более широкий круг определяемых элементов, но в целом результаты анализа не противоречат друг другу. Данное обстоятельство позволяет рекомендовать разработанную методику для оперативного контроля технологии получения нанопорошкового иридия особой чистоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 13099–2006. Иридий. Марки. — М.: Стандартинформ, 2007.
- ГОСТ 10297–94. Иридий. Технические условия. — М.: Стандарты, 1996.
- ГОСТ 12338–81. Иридий в порошке. Технические условия. — М.: Стандарты, 1981.
- ГОСТ 12223.0–76. Иридий. Метод спектрального анализа. — М.: Стандарты, 1997.
- Методика КХА № 006-С-2008. Определение массовых долей примесей в пробах иридия атомно-эмиссионным спектральным фотоэлектрическим методом / Свидетельство об аттестации методики № 132 метрологической службы ОАО «ЕЗ ОЦМ», аттестат аккредитации № 01.00101. — Екатеринбург: ОАО «ЕЗ ОЦМ», 2008.
- Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
- Боровиков В. М., Петроченко Д. В., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О. Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62 – 66.



УДК 621.039.7:543.423

## АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧАЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ФОСФАТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ И ПРИМЕСЕЙ

© М. И. Хамдеев, О. Н. Васильева, В. М. Чистяков, Е. А. Ерин<sup>1</sup>*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Представлены результаты использования методики атомно-эмиссионного спектрального анализа для определения химического состава получаемых в процессе пирохимической регенерации облученного ядерного топлива фосфатных концентратов продуктов деления и примесей. Выбран метод прямого анализа порошков с их испарением и возбуждением эмиссии в электрической дуге. Для устранения влияния на результаты анализа физико-химических свойств и состава проб предложено вскрытие пробы в кратере электрода восстановлением фосфатов угольным порошком. С целью улучшения воспроизводимости и правильности результатов предложено использование спектроскопического носителя  $\text{BaCl}_2$ . Выбраны оптимальные масса пробы, параметры электрода, сила тока, время экспозиции. Оценена относительная погрешность определений — 6,5 – 25,0 %.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; облученное ядерное топливо; пирохимическая регенерация; фосфатные концентраты продуктов деления; спектроскопический буфер и носитель.

Одно из направлений энергетической стратегии России на период до 2030 г. предусматривает реализацию замкнутого ядерного топливного цикла, в котором отработанное ядерное топливо (ОЯТ), выгруженное из реактора, перерабатывается для повторного использования.

На сегодняшний день существует несколько радиохимических технологий переработки ОЯТ:

1) гидрометаллургические технологии включают перевод извлеченного из ТВЭЛов отработанного топлива в азотнокислые водные растворы, последующее извлечение делящихся материалов и их очистку от продуктов деления с помощью водно-химических процессов;

2) неводные технологии, в которых ОЯТ перерабатывают либо в расплавах солей, металлов, либо в газовой фазе; для очистки делящихся материалов используют пирометаллургические, пироэлектрохимические и газофторидные процессы;

3) гибридные технологии сочетают в себе водно-химическую и неводную технологии.

ОАО «ГНЦ НИИАР» активно занимается разработкой неводных процессов переработки ОЯТ, в частности пироэлектрохимическими методами. В качестве среды для переработки используют расплавы хлоридов щелочных металлов (ЩМ), например,  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ ,  $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$  и др.

Отработанный солевой плав хлоридов ЩМ после пироэлектрохимической переработки ОЯТ является

одним из видов высокоактивных отходов, требующих дальнейшей утилизации с целью перевода в устойчивые малорастворимые формы для дальнейшего хранения или захоронения. С целью иммобилизации указанных отходов применяют остекловывание, отверждение в виде содалита, а также натрий-циркониевые фосфаты [1].

Так, для перевода ЩМ, продуктов деления и примесных элементов в малорастворимые фосфаты к солевому расплаву добавляют фосфаты четырехвалентных элементов (Ti, Zr) [1]. В результате ионы поливалентных металлов образуют твердые фосфаты, пригодные для длительного контролируемого хранения.

Состав соединений и твердых растворов, образующихся при осадительном концентрировании радиоактивных элементов, представлен в табл. 1 [1].

Изучение физико-химических свойств и состава подобных материалов является актуальной задачей.

Из табл. 1 видно, что фосфатные концентраты, получаемые в процессе очистки расплавов солей от продуктов деления и технологических примесей, характеризуются сложным химическим составом. При этом указанные соединения отличаются термической и химической стойкостью. В связи с этим применение химических методов анализа в данной ситуации ограничено и затруднительно, так как практически невозможно получить пригодные для анализа растворы. По этой причине для определения химического состава фосфатных концентратов продуктов деления и примесей выбрали прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков.

<sup>1</sup> ОАО «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград-10, Россия; e-mail: hamdeev@niiar.ru

**Таблица 1.** Фосфатные соединения продуктов деления и примесей

|  |   |
|--|---|
| $Me^I Me_2^{IV} (PO_4)_3$              | $Me^I = Li, Na, K, Rb, Cs; Me^{IV} = Ti, Zr, Th, U, Pu$               |
| $Me_{0,5}^{II} Me_2^{IV} (PO_4)_3$     | $Me^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba; Me^{IV} = Ti, Zr, Th, U, Pu$               |
| $Me_3 Me_2^{III} (PO_4)_3$             | $Me^I = Na, K; Me^{III} = Ru, Rh, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Pu, Am, Cm$ |
| $Me_x^I Me_y^{III} Me_z^{IV} (PO_4)_3$ | $Me = \text{металл соответствующей валентности}$                      |

Указанный метод анализа позволяет одновременно определять широкий круг элементов без предварительной пробоподготовки [2, 3], сочетает в себе высокую чувствительность, достаточную точность и экспрессность, что очень важно при работе с радиоактивными пробами. При этом можно изготовить образцы сравнения (ОС) практически любого химического состава путем смешивания оксидов и солей различных элементов с последующей обработкой ортофосфорной кислотой. Однако нужно учитывать, что не всегда возможно получить ОС, адекватные составу пробы, например, по соотношению орто-, мета- и пирофосфатов.

Целью работы являлась разработка методики атомно-эмиссионного спектрального анализа получаемых в процессе регенерации ОЯТ фосфатных концентратов продуктов деления и примесей.

В процессе работы необходимо было решить следующие задачи:

- 1) найти способы устранения влияния химического состава фосфатных концентратов продуктов деления и образцов сравнения на результаты определения;
- 2) оптимизировать условия возбуждения-испарения определяемых элементов;
- 3) выбрать свободные от наложения аналитические линии определяемых элементов.

Экспериментальная установка включала специальный бокс со штативом, спектрометры СТЭ-1 и PGS-2, генератор «Везувий-3» [4] и систему управления установкой. Применяли угольные графитизированные электроды квалификации осч 7 – 3 диаметром 6 мм. Спектры возбуждали в дуге переменного тока и регистрировали на многоканальном анализаторе эмиссионных спектров (МАЭС) производства «ВМК-Оптоэлектроника» [5].

При синтезе фосфатных ОС использовали оксиды и хлориды металлов квалификаций хч и осч и ортофосфорную кислоту квалификации хч.

Смесь оксидов Ce, Nd, La, Gd, Sm, Eu, Pr, Y, Cr, Mn, Ni, Mo, Pb, Zn, Ca, Mg, Ti, Sr, Fe, Cu и хлоридов Ru, Cs, Na, K, Al, помещенную во фторопластовый стакан, обрабатывали при нагревании (до 300 °С) избыточным количеством концентрированной ортофосфорной кислоты для перевода элементов в фосфаты. При этом образовывались ортофосфаты с общей

**Таблица 2.** Содержание примесных элементов (%) в фосфатных образцах сравнения

| Элемент | Номер образца |       |        |        |         |
|---------|---------------|-------|--------|--------|---------|
|         | I             | II    | III    | IV     | V       |
| La      | 0,185         | 0,060 | 0,019  | 0,006  | 0,002   |
| Ce      | 0,336         | 0,112 | 0,004  | 0,0120 | 0,004   |
| Pd      | 0,853         | 0,300 | 0,090  | 0,030  | 0,010   |
| Nd      | 0,706         | 0,230 | 0,070  | 0,023  | 0,007   |
| Gd      | 0,009         | 0,003 | 0,0009 | 0,0003 | 0,0001  |
| Sm      | 0,188         | 0,062 | 0,020  | 0,006  | 0,002   |
| Eu      | 0,013         | 0,005 | 0,002  | 0,0005 | 0,0002  |
| Pr      | 0,850         | 0,283 | 0,094  | 0,030  | 0,010   |
| Y       | 0,036         | 0,012 | 0,004  | 0,0012 | 0,0004  |
| Al      | 0,014         | 0,005 | 0,0015 | 0,0005 | 0,00015 |
| Cr      | 0,142         | 0,050 | 0,016  | 0,005  | 0,0016  |
| Mn      | 0,016         | 0,006 | 0,002  | 0,0006 | 0,0002  |
| Fe      | 0,314         | 0,100 | 0,030  | 0,010  | 0,003   |
| Ni      | 0,114         | 0,038 | 0,013  | 0,0038 | 0,0013  |
| Ti      | 0,013         | 0,005 | 0,001  | 0,0005 | 0,0002  |
| Mo      | 0,045         | 0,013 | 0,0045 | 0,001  | 0,00045 |
| Cu      | 0,030         | 0,010 | 0,003  | 0,001  | 0,0003  |
| Zn      | 0,430         | 0,015 | 0,004  | 0,0015 | 0,0005  |
| Mg      | 0,200         | 0,069 | 0,023  | 0,0077 | 0,0025  |
| Pb      | 0,027         | 0,009 | 0,003  | 0,001  | 0,0003  |
| Ca      | 0,565         | 0,188 | 0,0627 | 0,0209 | 0,0069  |
| Sr      | 0,192         | 0,064 | 0,021  | 0,007  | 0,0023  |
| Zr      | 0,258         | 0,085 | 0,028  | 0,0095 | 0,003   |
| Ru      | 0,034         | 0,011 | 0,003  | 0,001  | 0,0004  |
| Cs      | 0,200         | 0,068 | 0,023  | 0,0076 | 0,0025  |
| Na      | 0,200         | 0,068 | 0,023  | 0,0076 | 0,0025  |
| K       | 0,200         | 0,068 | 0,023  | 0,0076 | 0,0025  |

формулой  $Me_3(PO_4)_x \cdot nH_2O$ , пирофосфаты —  $Me_3(P_2O_7)_x \cdot nH_2O$ , гидрофосфаты —  $Me_2(HPO_4)_x \times nH_2O$ , где  $x$  — степень окисления элемента,  $n$  может принимать значения 2, 4, 6. «Головной» ОС готовили, размалывая полученный образец в платиновой ступке в течение 16 ч. Для получения серии ОС «головной» ОС последовательно разбавляли угольным порошком. Химический состав образцов сравнения представлен в табл. 2.

Различные условия синтеза фосфатных проб и образцов сравнения обуславливают разную химическую форму определяемых элементов, что в свою очередь может повлиять на кинетику испарения в кратере электрода и процессы возбуждения в плазме. Для устранения такого рода влияния практикуется предварительное добавление к пробе различных реагентов — спектроскопического буфера и носителя [6]. При этом испарению в дуговом разряде всегда предшествуют сложные химические процессы термического разложения и восстановления соединений пробы в электроде.

В качестве спектроскопического буфера использовали угольный порошок, который при добавлении в пробу фосфата и ОС играет роль химического реагента, вступающего в канале электрода в реакции с со-

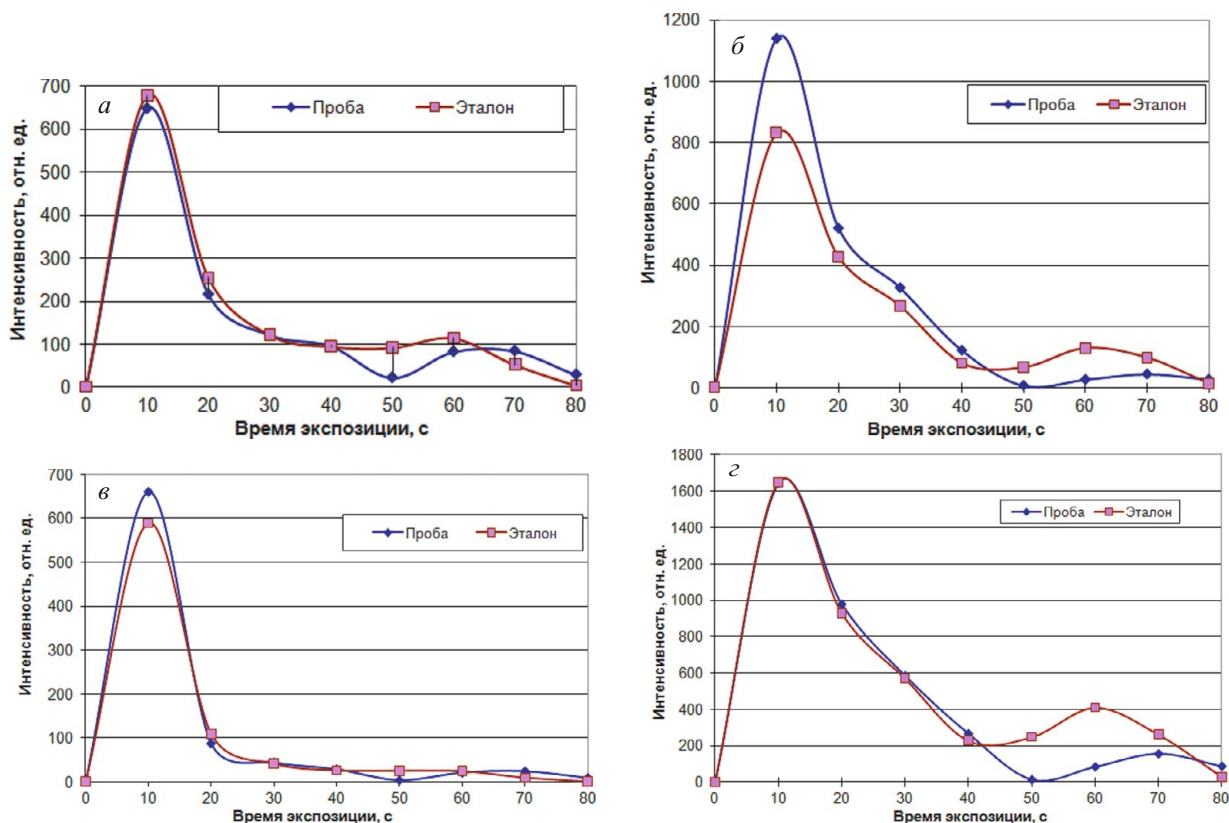
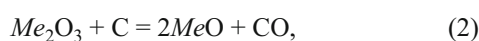
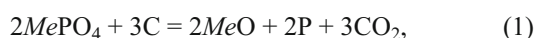


Рис. 1. Кинетические зависимости относительной интенсивности линии от времени экспозиции для Nd II 428,452 нм (а), Ce II 320,171 нм (б), La II 333,749 нм (в) и Cr I 301,492 нм (z)

единениями определяемых элементов. В общем виде указанные реакции можно представить следующим образом:



Основными реакциями, сопровождающими испарение элементов из кратера электрода, являются восстановление фосфатов (1), термическая диссоциация оксидов и карбидов (2) – (5).

Реакции образования карбидов и оксидов протекают через промежуточные стадии восстановления высших оксидов до оксидов низкой валентности, затем до металлов с последующим образованием карбидов. Возможность протекания этих процессов подтверждается как литературными данными, так и расчетами с помощью термодинамической базы данных «ИВТАНТЕРМО» [7, 8].

Влияние химического состава ОС и пробы исследовали с помощью кривых «испарения-возбуждения». На рис. 1 приведены кинетические зависимости отно-

сительной интенсивности линии от времени экспозиции для Nd, Ce, La и Cr.

Учитывая, что спектроскопический буфер стабилизирует условия возбуждения в плазме разряда на протяжении всей экспозиции, эти кривые преимущественно отражают кинетику испарения. Совпадение приведенных кривых «испарения-возбуждения» для пробы и ОС свидетельствует о том, что восстановление фосфатов угольным порошком в электроде приводит к нивелированию влияния химического состава образцов разного происхождения.

Из приведенных графиков также можно сделать вывод, что поступление основной массы элемента происходит в течение первых 25 – 35 с. На основании этих данных выбрали время экспозиции для всех определяемых элементов — 30 с. Его дальнейшее увеличение нецелесообразно за счет уменьшения отношения «сигнал-фон».

Таким образом, введение угольного порошка позволило устранить предысторию синтеза проб и ОС, перевести их в химические формы, позволяющие проводить анализ различных образцов фосфатов по единым образцам сравнения.

Для уменьшения влияния состава пробы на условия возбуждения спектров и их стабилизации в качестве спектроскопического носителя использовали  $BaCl_2$  (10 %) [6], который вводили в ОС и пробу на протяжении всей экспозиции. На рис. 2 представлен

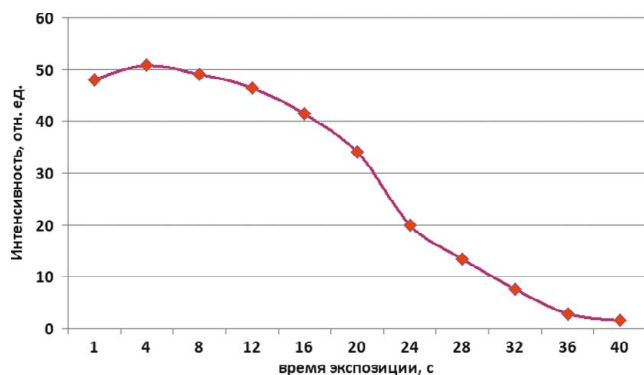


Рис. 2. Кинетическая зависимость относительной интенсивности линии Ba II 233,527 нм от времени экспозиции

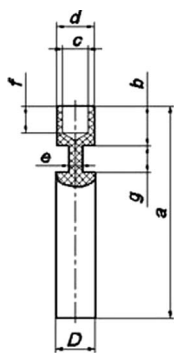


Рис. 3. Форма и размеры угольного электрода

график зависимости относительной интенсивности линии от времени экспозиции для Ba. Из графика следует, что барий поступает в плазму разряда на протяжении всей экспозиции более или менее равномерно, стабилизируя условия возбуждения спектров.

С целью оптимизации условий испарения и возбуждения спектра пробы также варьировали размеры и форму электродов: диаметр (4 – 6 мм), высоту кратера электрода (3 – 6 мм) и толщину стенок (0,5 – 1 мм). Установлено, что для достаточно полного испарения труднолетучих компонентов пробы необходимы минимальные размеры электрода, при этом сила переменного тока должна быть практически максимальной (18 – 20 А), масса навески — 20 мг.

Форма угольного электрода с выбранными параметрами ( $a$  — 60 мм,  $b$  — 3 мм,  $c$  — 3,5 мм,  $d$  — 4 мм,  $f$  — 2,5 мм,  $D$  — 6 мм,  $e, g$  — 2,5 мм) представлена на рис. 3.

С целью выбора свободных от наложений аналитических линий изучили индивидуальные и совместные спектры определяемых элементов [9]. Выбранные аналитические линии представлены в табл. 3.

Таким образом, на основании проведенных исследований предложено определять продукты деления и примеси в фосфатных концентратах после регенерации ОЯТ прямым атомно-эмиссионным спектральным

Таблица 3. Аналитические линии определяемых элементов

| Элемент | Длина волны, нм  | Элемент | Длина волны, нм   |
|---------|------------------|---------|-------------------|
| Ce II   | 322,117; 320,171 | Ti II   | 308,803           |
| Nd II   | 428,452; 311,517 | Mo I    | 3153,816; 317,034 |
| La II   | 324,513; 333,749 | Cu I    | 324,753           |
| Pd I    | 324,270; 340,458 | Zn I    | 328,232; 334,501  |
| Gd II   | 280,972; 301,013 | Mg I    | 277,983           |
| Sm II   | 336,586; 428,079 | Pb I    | 283,305           |
| Eu II   | 290,668          | Ca II   | 315,886           |
| Pr II   | 316,824; 317,231 | Sr II   | 346,445           |
| Y II    | 324,227; 332,787 | Zr II   | 327,305; 327,929  |
| Al I    | 308,215          | Ru I    | 343,673; 342,832  |
| Cr I    | 301,492; 302,434 | Cs I    | 852,113           |
| Mn I    | 279,826          | Na I    | 330,297           |
| Fe I    | 296,689          | K I     | 766,490; 769,896  |
| Ni I    | 305,081          |         |                   |

методом. Выбраны оптимальные условия проведения анализа: форма угольного электрода типа «рюмка» с установленными размерами; сила переменного тока 18 А; масса навески пробы и образцов сравнения 20 мг; время экспозиции 30 с; введение в пробу угольного порошка и 10 % BaCl<sub>2</sub>.

Проведена оценка случайной и систематической составляющих погрешности определения примесных элементов. Диапазон погрешностей результатов составил 6,5 – 25,0 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Копырин А. А., Карелин А. И., Карелин В. А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива: учебное пособие для вузов. — М.: Атомэнергоиздат, 2006. — 576 с.
2. Карякин А. В., Аникина Л. И., Павленко Л. И., Лактионова Н. В. Спектральный анализ редкоземельных окислов. — М.: Наука, 1974. — 154 с.
3. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 400 с.
4. Боровиков В. М., Петрович Д. В., Путьмаков А. Н., Селонин Д. О. Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62 – 66.
5. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
6. Зильберштейн Х. И. Спектральный анализ чистых веществ. — Л.: Химия, 1971. — 415 с.
7. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. — М.: Металлургия, 1969. — 576 с.
8. Фришберг А. А., Недлер В. В., Нестерова А. А. О термодинамическом обосновании путей управления процессами, предшествующими поступлению паров в плазму разряда при спектральном анализе / Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34 В. № 10. С. 1877 – 1885.
9. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. — М.: Наука, 1969. — 782 с.

УДК 543.423.1; 543.621

## МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТТЕСТОВАННЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ

© С. Г. Леухин, Г. Р. Кочергина<sup>1</sup>*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Предложен подход к расчету метрологических характеристик аттестованных смесей (АС), применяемых для определения микропримесей в порошковых пробах стали, сплавов на никелевой основе, ферросплавов и чистых металлов. Проведено сравнение алгоритмов расчета, описанных в ГОСТ 8.531 и рекомендации ЗАО «ИСО» М-25. С помощью предложенного подхода с использованием Microsoft Excel значительно ускорено установление аттестационных характеристик и проведен более точный учет погрешности их определения. Методика разработана с использованием спектрометра PGS-2, оснащенного анализатором МАЭС, и успешно применяется в отделении аналитического контроля с 2005 г. С ее помощью аттестовано более 20 комплектов смесей на содержание семи элементов (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Sn, Zn).

**Ключевые слова:** аттестованная смесь; микропримеси; дисперсный материал; погрешность.

Интеграция российских производителей в мировую экономику требует решения новых задач по сертификации продукции. В значительной части экспортных заказов металлопродукции оговаривается содержание микропримесей в углеродистой и легированной сталях в диапазоне массовых долей от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  %. От требований зарубежных заказчиков не отстают и российские потребители — во многих заказах нормируется содержание микропримесей, влияющих на качество стали.

В отделении аналитического контроля Златоустовского электрометаллургического завода, кроме традиционных химических методов определения микропримесей, связанных в большинстве случаев с отделением и концентрированием, успешно применяют спектральные методы с использованием спектрографа PGS-2, оснащенного многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС [1]. Визуализация и математическая обработка спектра ПО «Атом» позволяют выбирать оптимальные условия возбуждения и создавать методики определения практически всех элементов. Государственные стандартные образцы (ГСО) на основе графита, аттестованные на содержание микропримесей (СОГ), из-за их высокой стоимости используют только для разработки и аттестации методик, проведения поверки оборудования и т.п., а в рутинном анализе металлопродукции значительную роль в настоящее время играют аттестованные смеси (АС).

Приготовление АС проводят по схеме, предложенной ГОСТ 14339.5 [2]. Производственную пробу с минимальным содержанием примесей (согласно предварительным результатам анализа) переводят в оксид-

ную форму путем растворения в азотной кислоте и разложения полученных солей в муфельной печи при температуре 800 °С. По изменению массы определяют коэффициент пересчета из оксида в чистый металл для расчетов навесок при кратных разбавлениях.

Из части полученного материала (основы) готовят головную смесь путем введения определяемых элементов в форме оксидов с достаточно большим содержанием для уменьшения погрешности при взвешивании и перемешивании их со спиртом в течение 2 ч. Определяемые элементы можно вводить в виде растворов на стадии растворения пробы в азотной кислоте (ГОСТ 6012 [3]) или «напиткой» основы (введением в сухую основу растворов солей).

Затем путем кратного разбавления головной смеси основой готовят комплект смесей в требуемом диапазоне концентраций для проведения градуировки. Поскольку в большинстве случаев применяют логарифмическую градуировку, степень разбавления головной смеси изменяется от 2 до 3, давая ряды 1:2:4:8:16 (при разбавлении в два раза) или 1:3:9:27 (при разбавлении в три раза). Алгоритм приготовления смесей оговорен утвержденной на заводе технологической инструкцией (ТИ), составленной с учетом требований ГОСТ 8.531 [4]. Расчеты состава головной смеси и ее разбавления основой с учетом примесного содержания элементов в основе проводят с помощью Microsoft Excel (рис. 1 и 2).

Схема эксперимента и расчетов аттестационных характеристик регламентируется двумя документами: ГСОЕИ ГОСТ 8.531–2002 «Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов» и рекомендацией ЗАО «ИСО» М-25–2012 «Разработка стандартных образцов предприятия материалов металлургического производства» [5].

<sup>1</sup> ООО «Златоустовский электрометаллургический завод», г. Златоуст, Челябинская область, Россия; e-mail: lesk@zmk.ru

Таблица 1. Результаты определения ( $\omega$ , %) цинка в АС 69-0 по процедуре ГОСТ 8.531

| Номер измерения        | Номер серии |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                        | 1           | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      |
| 1                      | 0,0021      | 0,0021 | 0,0022 | 0,0020 | 0,0022 | 0,0024 | 0,0024 | 0,0021 |
| 2                      | 0,0019      | 0,0024 | 0,0024 | 0,0031 | 0,0022 | 0,0025 | 0,0019 | 0,0033 |
| 3                      | 0,0023      | 0,0018 | 0,0015 | 0,0023 | 0,0025 | 0,0022 | 0,0025 | 0,0026 |
| 4                      | 0,0019      | 0,0025 | 0,0025 | 0,0011 | 0,0022 | 0,0028 | 0,0021 | 0,0021 |
| 5                      | 0,0021      | 0,0025 | 0,0028 | 0,0023 | 0,0022 | 0,0019 | 0,0029 | 0,0025 |
| 6                      | 0,0023      | 0,0032 | 0,0022 | 0,0030 | 0,0036 | 0,0023 | 0,0032 | 0,0035 |
| 7                      | 0,0025      | 0,0024 | 0,0023 | 0,0032 | 0,0027 | 0,0019 | 0,0017 | 0,0022 |
| 8                      | 0,0025      | 0,0027 | 0,0023 | 0,0033 | 0,0031 | 0,0030 | 0,0025 | 0,0024 |
| Среднее по серии $X_c$ | 0,0022      | 0,0025 | 0,0023 | 0,0025 | 0,0026 | 0,0024 | 0,0024 | 0,0026 |

Согласно ГОСТ 8.531 установление однородности и аттестационных характеристик дисперсного материала зависит от соотношения погрешностей аттестуемой характеристики и методики измерений. В соответствии с ГОСТ 8.531 общее количество измерений составляет 88 (11 серий по восемь параллельных измерений).

Согласно М 25 для дисперсного материала, каким в основном являются применяемые АС, оговариваются: исследование однородности (четыре серии по пять параллельных измерений) и установление аттестационных характеристик при отсутствии ГСО — не менее пяти серий по два и более измерений. Таким образом, минимальное количество измерений по М 25 равно 30.

В соответствии с ТИ был изготовлен комплект смесей 69-0, 69-1, 69-2, 69-3, 69-4 состава стали марки

10X18N10T. Измерения проводили с помощью спектрографа PGS-2 с анализатором МАЭС. Навеску материала АС помещали в кратер графитового электрода марки С-3М и утрамбовывали. Далее с использованием в качестве противоиэлектрода графитового стержня диаметром 6 мм проводили определение цинка в дуге постоянного тока. Математическое обеспечение анализатора МАЭС (ПО «Атом») позволяет проводить анализ основы (69-0) и вносить в расчетную концентрацию остальных смесей полученную в ней массовую долю цинка (метод добавок). Сравним расчеты и аттестационные характеристики, полученные по результатам независимых измерений в соответствии с М 25 и ГОСТ 8.531 при аттестации АС на содержание цинка в легированной стали типа 10X18N10T.

С целью уменьшения расхода приготовленного материала для установления аттестационных характеристик АС 69-0 по ГОСТ 8.531 провели восемь серий по восемь параллельных измерений (при этом статистическую значимость оценивали с помощью  $T$ -критерия). Таким образом, общее количество измерений для одной смеси составило 64. Процедура обработки предусматривает отклонения результатов измерений внутри серий. Для этих расчетов требуются значения погрешностей средства измерений (СИ) и методики измерений (МИ). Поскольку нормированное значение погрешности для цинка в сталях отсутствует, его рассчитывали вышеприведенным способом. Результаты измерений, проведенных по ГОСТ 8.531, приведены в табл. 1.

| Расчет АС микропримесей на 7 добавок   |          |          |          |          |          |          |          |          |        |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| В желтых ячейках заполняются выходные данные, жирным шрифтом расчетные данные, в оранжевых ячейках - суммы |          |          |          |          |          |          |          |          |        |
| 10X18N10T на основе С-49, С-50   |          |          |          |          |          |          |          |          |        |
| К ме основы 0,7020   |          |          |          |          |          |          |          |          |        |
| Процентное содержание добавок и основы, %  |          |          |          |          |          |          |          |          |        |
|  | PbO      | SnO2     | Bi2O3    | ZnO      | CdO      | Sb2O3    | As2O3    | C49      |        |
| PbO  | 100,0000 |          |          |          |          |          |          |          |        |
| SnO2   | 0,0050   | 100,0000 |          |          |          |          |          |          |        |
| Bi2O3  | 0,0100   | 99,5000  | 100,0000 |          |          |          |          |          |        |
| ZnO  | 0,0000   | 99,0000  |          | 100,0000 |          |          |          |          |        |
| CdO  |          |          |          |          | 100,0000 |          |          |          |        |
| Sb2O3  |          |          |          |          |          | 100,0000 |          |          |        |
| As2O3  |          |          |          |          |          |          | 100,0000 |          |        |
| C49  |          |          |          |          |          |          |          | 100,0000 |        |
|  |          |          |          |          |          |          |          |          | Основа |

| Учет загрязнений |                                   |                        |          |         |         |         |         |         |         |         |                               |         |
|------------------|-----------------------------------|------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------------------------|---------|
| К ме             | Загрязнение в % на 100 г. металла | Перерасчет от % основы | PbO      | SnO2    | Bi2O3   | ZnO     | CdO     | Sb2O3   | As2O3   | C49     | Окислительный на 100% оксидов | на 25г. |
| PbO              | 0,0003                            | 0,0003                 | 5,1454   | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,1452                        | 0,0003  |
| SnO2             | 0,7875                            | 1,35                   | 1,7136   | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 1,7136                        | 0,4284  |
| Bi2O3            | 0,8970                            | 0,405                  | 0,4538   | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,4538                        | 0,1135  |
| ZnO              | 0,8034                            | 1,35                   | 1,8973   | 0,0001  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 1,8973                        | 0,4243  |
| CdO              | 0,0774                            | 0,405                  | 0,4926   | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,4926                        | 0,1167  |
| Sb2O3            | 0,0003                            | 0,005                  | 0,0003   | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0003                        | 0,0003  |
| As2O3            | 0,7574                            | 0,005                  | 0,3472   | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,3472                        | 0,3368  |
| C49              | 0,7020                            | 88,255                 | 125,7184 | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 0,0000  | 125,7184                      | 31,4289 |
| Суммы            |                                   | 11,75                  | 140,3880 | 0,00019 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 140,3877                      | 35,0969 |

Рис. 1. Пример расчета головной смеси

| Расчет состава с учетом загрязнения основы |                       |         |         |         |         |         |         |         |         | Расчет коэффициентов и масс СОП |         |                     |                              |                                     |
|--|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------------------------------|---------|---------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Номер СОП                                  | Кратность разбавления | PbO     | SnO2    | Bi2O3   | ZnO     | CdO     | Sb2O3   | As2O3   | C49     | № Разбавляемого                 | К ме    | Масса Разбавляемого | Масса основы для разбавления | Масса окончательных остатков СОП, г |
| Г.С.                                       |                       | 0,0081  | 0,0810  | 0,0243  | 0,0810  | 0,0243  | 0,2430  | 0,2430  | 88,2550 |                                 | 0,71231 | 35,0969             | 0                            | 20,0969                             |
| 4  | 3                     | 0,00270 | 0,02700 | 0,00810 | 0,02700 | 0,00810 | 0,08100 | 0,08100 |         | Г.С.                            | 0,70540 | 15                  | 30,4407                      | 30,4407                             |
| 3  | 3                     | 0,00090 | 0,00900 | 0,00270 | 0,00900 | 0,00270 | 0,02700 | 0,02700 |         | 4                               | 0,70313 | 15                  | 30,1455                      | 31,1455                             |
| 2  | 3                     | 0,00030 | 0,00300 | 0,00090 | 0,00300 | 0,00090 | 0,00900 | 0,00900 |         | 3                               | 0,70238 | 14                  | 28,0451                      | 32,0451                             |
| 1  | 3                     | 0,00010 | 0,00100 | 0,00030 | 0,00100 | 0,00030 | 0,00300 | 0,00300 |         | 2                               | 0,70213 | 10                  | 20,0107                      | 30,0107                             |
| Требуемая масса основы для всего           |                       |         |         |         |         |         |         |         |         |                                 |         |                     | 143,7390                     |                                     |

Рис. 2. Пример расчета комплекта АС

Среднее значение по всем сериям  $A_{AC} = 0,0024$  %. Все измерения в сериях признаны принадлежащими к данным совокупности определений по  $T$ -критерию, а все дисперсии серий — однородными по критерию Кохрена. Расчеты и обработку результатов измерений проводили с использованием Microsoft Excel.

Согласно алгоритму расчета по ГОСТ 8.531 вычисляют характеристику неоднородности, в данном случае  $\sigma_n = 0,00017$  %, и характеристику погрешности AC (для доверительной вероятности 0,95) с учетом  $\sigma_n$ :  $\Delta_{AC} = 0,0004$  %. Этой погрешности удовлетворяет 85 % (54 из 64) результатов измерений в сериях, а по всему комплекту (5 AC) — 91 % (290 из 320).

Исследование однородности распределения цинка в AC 69-0 согласно М25 проводили по четырем сериям из пяти параллельных измерений. Так как предел повторяемости 0,002 – 0,004 % для определения цинка в стали химическим методом (ГОСТ 12362 [6]) равен 0,0020 %, материал аттестованной смеси однороден.

Расчет аттестационной характеристики цинка в смеси 69-0 проводили по 11 сериям из трех параллельных измерений. Результаты определения приведены в табл. 2.

Среднее значение массовой доли цинка по всем сериям составило 0,0019 %, выборочное среднеквадратическое отклонение  $S = 0,000237$ , выборочное значение  $T$ -критерия  $T_{max} = 1,90$  удовлетворяет табличному, равному 2,23, следовательно, все значения признаются принадлежащими данной совокупности определений. Рассчитанная погрешность установления аттестационной характеристики  $\Delta A_{AC} = 0,00016$ .

Таким образом, согласно М 25 аттестованное значение массовой доли цинка в AC 69-0 составило 0,0019 % с погрешностью его установления (для доверительной вероятности 0,95), равной 0,00016 %. Однако при оценке результатов измерений в сериях видно, что в данную погрешность входят не 95, а 72 % (24 из 33) измерений, а по всему комплекту — 80 % (132 из 165). Это связано с тем, что обрабатываются только средние значения по сериям и не учитываются все полученные результаты измерений.

Результаты установления метрологических характеристик и их погрешностей по всему комплекту AC № 69 приведены в табл. 3. Сравнение результатов показывает, что аттестованные значения, полученные по

| Исследование однородности AC по М 25-2012 |          |         |         |         |   |
|---|----------|---------|---------|---------|---|
| при выпаде изменяет фон на красный цвет   |          |         |         |         |   |
| Число зн. Цифр=                           | 5        |         |         |         |   |
| 1-я серия                                 | N=       |         |         |         |   |
|   | 5        | 5       | 5       | 5       | 5 |
|   | 1 серия  | 2 серия | 3 серия | 4 серия | 5 |
| 1   | 0.0021   | 0.0021  | 0.0025  | 0.0024  |   |
| 2   | 0.0019   | 0.0024  | 0.0022  | 0.0025  |   |
| 3   | 0.0023   | 0.0024  | 0.0022  | 0.0022  |   |
| 4   | 0.0019   | 0.0025  | 0.0036  | 0.0028  |   |
| 5   | 0.0021   | 0.0025  | 0.0027  | 0.0019  |   |
| R   | 0.0004   | 0.0004  | 0.0014  | 0.0009  |   |
| Rcp                                       | 0.000775 |         |         |         |   |
| C сред                                    | 0.00236  |         |         |         |   |
| C max-C сред                              | 0.00124  |         |         |         |   |
| C сред-C min                              | 0.00046  |         |         |         |   |
| 1 условие                                 | ИСТИНА   | ИСТИНА  | ИСТИНА  | ИСТИНА  |   |
| 2 условие                                 | ИСТИНА   |         |         |         |   |
| 3 условие                                 | ИСТИНА   |         |         |         |   |
| 4 условие                                 | ИСТИНА   |         |         |         |   |

Рис. 3. Пример расчета однородности по М-25

двум процедурам, довольно близки. Погрешность определения массовой доли по ГОСТ 8.531 выше, причем значения массовой доли цинка, определенные по М 25, входят в доверительный диапазон по ГОСТ 8.531, а полученные по ГОСТ 8.531 результаты не всегда удовлетворяют доверительному диапазону, установленному по М 25. Из опыта определения микропримесей спектральными и химическими методами с использованием разделения и концентрирования из-

Таблица 2. Результаты определения ( $\omega$ , %) цинка в AC 69-0 по процедуре М 25

| Номер серии | Номер измерения |        |        | Среднее значение по серии |
|-------------|-----------------|--------|--------|---------------------------|
|             | 1               | 2      | 3      |                           |
| 1           | 0,0021          | 0,0017 | 0,0014 | 0,0017                    |
| 2           | 0,0016          | 0,0019 | 0,0020 | 0,0018                    |
| 3           | 0,0020          | 0,0018 | 0,0020 | 0,0019                    |
| 4           | 0,0024          | 0,0021 | 0,0019 | 0,0021                    |
| 5           | 0,0021          | 0,0020 | 0,0018 | 0,0020                    |
| 6           | 0,0010          | 0,0015 | 0,0022 | 0,0016                    |
| 7           | 0,0021          | 0,0020 | 0,0017 | 0,0019                    |
| 8           | 0,0022          | 0,0021 | 0,0019 | 0,0021                    |
| 9           | 0,0018          | 0,0017 | 0,0014 | 0,0016                    |
| 10          | 0,0018          | 0,0010 | 0,0020 | 0,0016                    |
| 11          | 0,0027          | 0,0020 | 0,0021 | 0,0023                    |

Таблица 3. Результаты расчета аттестационных характеристик AC цинка в легированной стали 10X18N10T согласно М 25 и ГОСТ 8.531

| Комплект AC | М 25                |                            |                              | ГОСТ 8.531          |                            |                              |
|-------------|---------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------|----------------------------|------------------------------|
|             | массовая доля Zn, % | погрешность определения, % | относительная погрешность, % | массовая доля Zn, % | погрешность определения, % | относительная погрешность, % |
| 69-0        | 0,0019              | 0,0002                     | 10,5                         | 0,0024              | 0,0004                     | 16,6                         |
| 69-1        | 0,0030              | 0,0002                     | 6,7                          | 0,0034              | 0,0004                     | 11,7                         |
| 69-2        | 0,0044              | 0,0004                     | 9,1                          | 0,0051              | 0,0008                     | 15,7                         |
| 69-3        | 0,0108              | 0,0009                     | 8,3                          | 0,0108              | 0,0011                     | 10,2                         |
| 69-4        | 0,0306              | 0,0012                     | 3,9                          | 0,031               | 0,003                      | 9,6                          |

вестно, что относительная погрешность определения микросодержаний высока и доходит до 50–100 % с составляющими погрешностями: 1) от пробоподготовки; 2) методики измерений, включая градуировку СИ; 3) приготовления АС. В связи с этим относительная погрешность определения аттестованного значения массовой доли элементов в АС ожидается высокой, что соответствует расчету, проведенному по ГОСТ 8.531, и составляет 16,6 % в приведенном выше примере.

Таким образом, предложен метод расчета метрологических характеристик аттестованных смесей, позволяющий при значительной экономии материала проводить более точный учет погрешности определения элементов.

Показано, что обработку результатов измерений при установлении аттестационных характеристик микропримесей целесообразно проводить по процедуре, предусмотренной ГОСТ 8.531.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697–707.
2. ГОСТ 14339.5–91. Вольфрам. Методы анализа. — М.: Издательство стандартов, 1992. — 54 с.
3. ГОСТ 6012–2011. Никель. Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 26 с.
4. ГОСТ 8.531–2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. — Минск: ИПК Издательство стандартов, 2003. — 11 с.
5. М-25–2012. Рекомендация. Разработка стандартных образцов предприятия материалов металлургического производства. — Екатеринбург, 2012. — 33 с.
6. ГОСТ 12362–79. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения микропримесей свинца, сурьмы, олова, цинка и кадмия. — М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. — 41 с.

УДК 543.07

## ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОГО ШТАТИВА «КРИСТАЛЛ»

© О. А. Пивоварова, Е. А. Алексеева, Ю. Г. Васильева<sup>1</sup>

*Статья поступила 7 октября 2014 г.*

Приведены результаты практического применения спектроаналитического штатива «Кристалл» производства компании «ВМК-Оптоэлектроника». Рассмотрены основные параметры, влияющие на экспрессность проведения аналитических процедур и удобство эксплуатации спектроаналитического штатива. Описаны эксплуатационные особенности нового штатива «Кристалл» в сравнении со штативами прошлых поколений на примере УШТ-4.

**Ключевые слова:** аналитический контроль; атомно-эмиссионный спектральный анализ; спектрометры; анализаторы спектров; спектроаналитический штатив.

При исследовании любых материалов важной характеристикой анализа является экспрессность при сохранении показателей качества получаемых результатов. Все без исключения фирмы — производители аналитического оборудования стремятся создать продукт, отвечающий современным требованиям, т.е. максимально удобное в практическом применении оборудование, которое позволяет упростить и сократить рабочий цикл, не создавая помех для получения результата с максимальной точностью. Но не всегда есть возможность правильно и адекватно оценить рабочие параметры того или иного оборудования без длительной эксплуатации на производственном или научно-исследовательском участке.

Основным поставщиком спектроаналитического оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа с дуговым или искровым возбуждением спектра в нашей стране является компания «ВМК-Оптоэлектроника» [1]. Оборудование производства этой компании наиболее широко применяется в России и странах ближнего зарубежья в области металлургии. Перечень выпускаемого «ВМК-Оптоэлектроника» оборудования чрезвычайно велик: от станков для заточки угольных спектральных электродов до различных аналитических комплексов. Одна из последних разработок этой компании — спектроаналитический штатив «Кристалл» [2].

Цель работы — оценка рабочих параметров спектроаналитического штатива последнего поколения «Кристалл» на основе практических наблюдений и его

<sup>1</sup> ЗАО «Уральские Инновационные Технологии» (ЗАО «УРАЛ-ИНТЕХ»), г. Екатеринбург, Россия;  
e-mail: olga.pivovarova@pm-ural.com



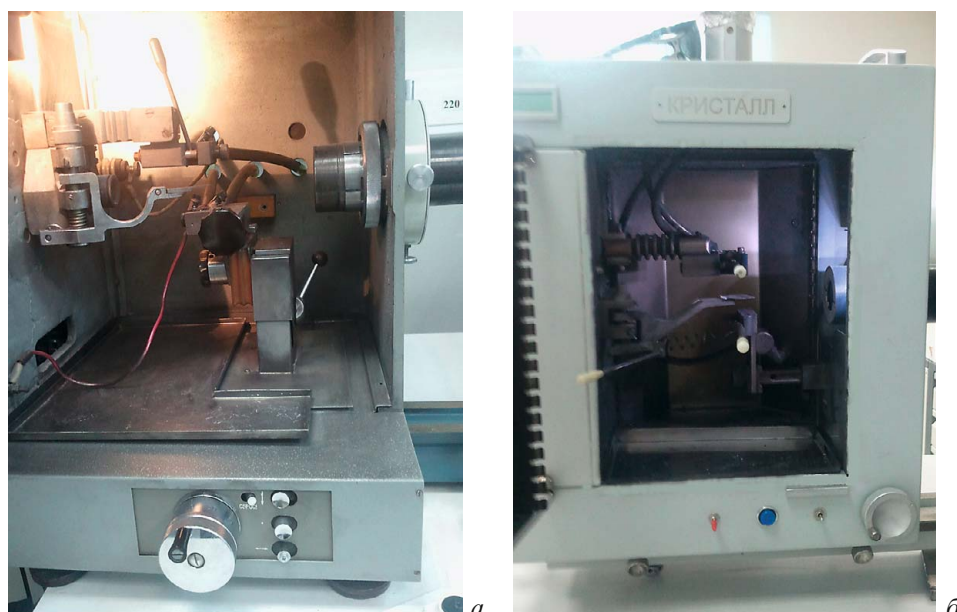


Рис. 1. Вид держателей электродов в штативах УШТ-4 (а) и «Кристалл» (б)

сравнение со штативами прошлых поколений на примере УШТ-4.

ЗАО «Уральские Инновационные Технологии» (далее — ЗАО «УРАЛИНТЕХ») производит широкий ассортимент продукции из драгоценных металлов: заготовки для ортопедической стоматологии на основе золота и палладия; химические соединения металлов платиновой группы; изделия, в том числе сварные, из иридия, платины, палладия и сплавов на их основе, а также из дисперсионно-упроченных и композиционных материалов.

Испытательная аналитическая лаборатория предприятия проводит входной контроль качества сырья, контроль химического состава готовой продукции, обеспечивает аналитический контроль исследовательских работ и технологических операций.

Лаборатория оснащена современными приборами аналитического контроля: атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометром с индуктивно-связанной плазмой, спектрофотометром, автоматическим титратором и двумя атомно-эмиссионными спектрометрами с дуговым разрядом и многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» [3].

Атомно-эмиссионные спектрометры с дуговым возбуждением спектра обеспечивают экспрессный и точный анализ проб чистых металлов с низкими пределами обнаружения определяемых элементов-примесей.

С увеличением выпуска готовой продукции увеличивается количество проб исходного сырья и готовой продукции, поступающих в лабораторию. В связи с этим в 2013 г. была проведена модернизация имеющегося спектрального оборудования, в ходе которой на базе дифракционного спектрографа PGS-2 был

установлен новый спектроаналитический штатив «Кристалл» производства компании «ВМК-Оптоэлектроника». Длительное использование этого штатива позволило оценить его достоинства и отрицательные стороны в сравнении со штативом УШТ-4, который применяется до сих пор на многих предприятиях различных отраслей промышленности.

При рассмотрении особенностей нового штатива «Кристалл» относительно УШТ-4 мы выделили несколько важных параметров, обеспечивающих удобство эксплуатации, а также соблюдение правильности и высокую скорость выполнения всех процедур анализа, касающихся работы штативов.

*Электрододержатели и установка электродов.* В штативе УШТ-4 верхний электрод устанавливают по откидному упору, а нижний регулируется по трем направлениям с помощью барабанчика перемещения через переключение направлений движения. При установке электродов межэлектродный промежуток проверяют по показаниям барабанчика перемещения нижнего электрода (верхний электрод в фиксированном положении) (рис. 1, а).

В штативе «Кристалл» верхний держатель также находится в фиксированном положении, и электрод устанавливают по откидному упору, а нижний держатель регулируется по трем направлениям, причем в процессе горения дуги его можно регулировать по двум направлениям одновременно с помощью шагового двигателя и винтовой пары (механически). Для точной установки межэлектродного промежутка предусмотрена возможность автоматического перемещения нижнего держателя вниз на 1 и 2 мм по нажатию кнопки на передней панели (рис. 1, б).

Межэлектродный промежуток проверяют по теневому отражению на промежуточной диафрагме. Освещение камеры и изображение электродов обеспечиваются осветительной линзой и ярким светодиодом, обладающим большим сроком службы при минимальных энергозатратах.

*Корпус штатива.* Штатив УШТ-4 имеет массу около 43 кг и значительные габариты. Это затрудняет доступ к задней и боковой стенкам. Штатив устанавливается на стол, поэтому дополнительным требованием является отсутствие вибраций.

Спектроаналитический штатив «Кристалл» выполнен по современным технологиям и весит всего



Рис. 2. Защелка на дверце штатива УШТ-4



Рис. 3. Вид дверцы штатива «Кристалл»

13,5 кг. Небольшая масса позволяет устанавливать штатив практически без контакта с рабочим столом — на рельсе, что снижает влияние сторонних вибраций. Штатив имеет две дверцы (на передней и задней панелях), что обеспечивает легкий доступ ко всем узлам в камере для проведения ремонта, замены частей или очистки от возможных загрязнений. Дверцы имеют выпуклую форму, что увеличивает объем камеры сгорания без увеличения массы самого штатива.

Система запирания дверцы в этих штативах тоже различна: в УШТ-4 установлена массивная защелка (рис. 2), а в «Кристалле» — ряд металлических «язычков» (рис. 3). Наша практика показывает, что при текущей работе удобнее защелка, поскольку для закрытия или открытия дверцы штатива «Кристалл» необходимо некоторое усилие. Кроме того, в некоторых случаях дверца оказывается закрытой не полностью (не по всей высоте) и требуется каждый раз проверять плотность закрытия.

*Контроль сгорания пробы.* Формирование глобулы и процесс горения металла в кратере электрода можно отслеживать в обоих рассматриваемых штативах. Однако в штативе УШТ-4 изображение этого процесса выведено на переднюю панель через систему зеркал, а в штативе «Кристалл» его можно наблюдать непосредственно через защитное стекло на передней панели (рис. 4).

Спектроаналитический штатив «Кристалл» обладает рядом преимуществ, которые не предусмотрены в штативе УШТ-4: наличие регулятора интенсивности вытяжной вентиляции, датчика температуры на держателях, возможность установки измерителя потока воздуха, а также держателей и конденсоров от других штативов типа УШТ и различных типов держателей электродов (для стержневых электродов и для ком-

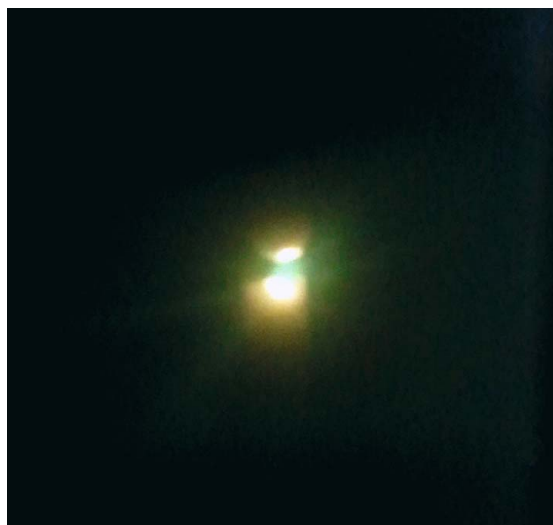


Рис. 4. Процесс горения металла в кратере электрода через защитное стекло штатива «Кристалл»

пактных проб). Все это делает штатив «Кристалл» по-настоящему универсальным.

Таким образом, использование в лабораторной практике спектроаналитического штатива «Кристалл» позволяет проводить более точную настройку электрододержателей, управлять в режиме «онлайн» процессами горения дуги и положением нижнего электрода, а также отслеживать скорость потока воздуха в камере. Гибкая система настроек и управления штативом обеспечивает экспрессность, точность и удобство в эксплуатации в сравнении со штативом прошлого поколения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Лабусов В. А.** Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
2. **Пустьмаков А. Н., Печуркин В. И., Попков В. А., Селюнин Д. О.** Универсальный спектроаналитический штатив «Кристалл» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 66 – 68.
3. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.

УДК 543.423

## МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, ВЫПОЛНЕННОГО НА ВАКУУМНЫХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ POLYVAC E980 И E983 С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС И ГЕНЕРАТОРОМ «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ 250»

© Н. А. Сарычева<sup>1</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Проведена метрологическая оценка результатов спектрального анализа образца углеродистой стали УГ4 комплекта стандартных образцов состава стали ГСО 4165–91П, 2489–91П – 2497–91П с использованием вакуумных атомно-эмиссионных спектрометров (Hilger Analytical): Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями, а также Polyvac E980 и E983, модернизированных многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС и генератором «Шаровая молния 250». Показано, что спектрометр Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» продемонстрировал лучшие результаты. Модернизированные спектрометры рекомендованы для работы в условиях непрерывного производства.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; углеродистая сталь; многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС; генератор «Шаровая молния 250».

С 1986 г. в химических лабораториях ОАО «Горьковский автомобильный завод» для спектрального анализа сплавов на основе железа, меди и алюминия используют английские спектрометры Polyvac (Hilger Analytical) моделей E980, E982, E983, которые отличаются источниками возбуждения спектра и набором выбранных аналитических линий. Спектрометры Polyvac E980 и Polyvac E982, предназначенные для анализа среднелегированных сталей и сплавов на основе меди и алюминия, оснащены дуговым генератором SY274, а Polyvac E983, предназначенный для анализа чугунов и высоколегированных сталей, — дуговым генератором SY169.

В 2006 г. в химической лаборатории литейных цехов была проведена модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 путем замены фотоэлектронных умножителей на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС [1], а английского программного обеспечения «PC-PLUS» — на программный пакет «Атом 3.2», входящий в состав МАЭС. Штатный генератор SY169 был оставлен в эксплуатации. В 2008 г. источник возбуждения спектра SY274 спектрометра Polyvac E980 был заменен генератором «Шаровая молния 250», который имеет ряд преимуществ по сравнению SY169 и SY274. Он обладает более высокой мощностью импульса разряда, возможностью гибкого изменения параметров разряда в одной аналитической програм-

<sup>1</sup> ОАО «Горьковский автомобильный завод», г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: sarychevana@gaz.ru

ме, а также меньшей чувствительностью разряда к чистоте аргона. Полученные результаты приведены в работах [2 – 4]. В настоящее время эти спектрометры используют для анализа углеродистых и высоколегированных сталей, литейных чугунов, бронз различных марок.

Современные требования к качеству работы спектрального оборудования очень высоки. Оборудование и его программное обеспечение, используемое для проведения испытаний, должны обеспечивать необходимую точность и соответствовать техническим требованиям, предъявляемым к данным испытаниям [5].

В условиях непрерывного производства важно, чтобы повторяемость и правильность результатов анализа сохранялись в течение рабочей смены. Для оценки данных показателей мы воспользовались мето-

дикой поверки вакуумных атомно-эмиссионных спектрометров моделей ARL 3460, ARL 4460 [6]. Согласно этой методике проводят определение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) случайной составляющей погрешности спектрометра за 10 мин и за 6 ч непрерывной работы путем анализа государственного стандартного образца состава низколегированной стали, меди или алюминия (в зависимости от назначения спектрометра). В образце определяют компоненты, содержание которых превышает 0,5 % масс. Спектрометр признают годным для применения, если ОСКО случайной составляющей погрешности спектрометра не превышает 1,5 % за 10 мин и 2 % за 6 ч непрерывной работы.

В работах использовали спектрометры: Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями и генера-

**Таблица 1.** Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 ( $\omega$ , % масс.), полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E983 с ФЭУ, генератор SY169

| Время измерения, ч-мин    | C (193,1 нм) | Si (288,1 нм) | Mn (293,3 нм) | Cr (267,7 нм) | Ni (231,6 нм) |
|---------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 8-30                      | 0,561        | 1,21          | 1,23          | 0,374         | 0,474         |
| 8-31                      | 0,579        | 1,27          | 1,27          | 0,382         | 0,488         |
| 8-32                      | 0,587        | 1,26          | 1,27          | 0,381         | 0,495         |
| 8-33                      | 0,584        | 1,26          | 1,27          | 0,380         | 0,493         |
| 8-34                      | 0,582        | 1,26          | 1,27          | 0,383         | 0,494         |
| 8-35                      | 0,585        | 1,27          | 1,27          | 0,383         | 0,494         |
| 8-37                      | 0,599        | 1,26          | 1,26          | 0,380         | 0,495         |
| 8-38                      | 0,570        | 1,26          | 1,26          | 0,379         | 0,485         |
| 8-39                      | 0,574        | 1,26          | 1,26          | 0,378         | 0,484         |
| 8-40                      | 0,583        | 1,28          | 1,28          | 0,385         | 0,492         |
| 8-41                      | 0,574        | 1,25          | 1,26          | 0,380         | 0,488         |
| Среднее значение, % масс. | 0,580        | 1,26          | 1,26          | 0,380         | 0,489         |
| ОСКО, %                   | 1,7*         | 1,4           | 1,0           | 0,77          | 1,3           |

**Таблица 2.** Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 ( $\omega$ , % масс.), полученные в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра Polyvac E983 с ФЭУ, генератор SY169

| Время измерения, ч-мин    | C (193,1 нм) | Si (288,1 нм) | Mn (293,3 нм) | Cr (267,7 нм) | Ni (231,6 нм) |
|---------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 10-00 (1)                 | 0,605        | 1,25          | 1,30          | 0,390         | 0,500         |
|                           | 0,596        | 1,22          | 1,27          | 0,382         | 0,491         |
|                           | 0,624        | 1,27          | 1,31          | 0,399         | 0,523         |
| 11-00 (2)                 | 0,592        | 1,26          | 1,29          | 0,384         | 0,493         |
|                           | 0,596        | 1,28          | 1,31          | 0,392         | 0,503         |
|                           | 0,580        | 1,24          | 1,28          | 0,384         | 0,490         |
| 12-00 (3)                 | 0,590        | 1,26          | 1,29          | 0,386         | 0,495         |
|                           | 0,589        | 1,25          | 1,29          | 0,387         | 0,500         |
|                           | 0,573        | 1,26          | 1,26          | 0,377         | 0,477         |
| 13-00 (4)                 | 0,559        | 1,24          | 1,24          | 0,370         | 0,471         |
|                           | 0,575        | 1,27          | 1,27          | 0,382         | 0,491         |
|                           | 0,588        | 1,26          | 1,26          | 0,378         | 0,490         |
| 14-00 (5)                 | 0,603        | 1,27          | 1,28          | 0,384         | 0,503         |
|                           | 0,580        | 1,26          | 1,25          | 0,376         | 0,487         |
|                           | 0,581        | 1,26          | 1,25          | 0,376         | 0,485         |
| 15-00 (6)                 | 0,620        | 1,33          | 1,33          | 0,401         | 0,524         |
|                           | 0,623        | 1,31          | 1,30          | 0,394         | 0,521         |
|                           | 0,604        | 1,31          | 1,30          | 0,392         | 0,509         |
| Среднее значение, % масс. | 0,593        | 1,27          | 1,28          | 0,385         | 0,497         |
| ОСКО, %                   | 3,0*         | 2,1*          | 1,9           | 2,2*          | 3,0*          |

тором SY169; Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором SY169; Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250». Анализировали государственный стандартный образец углеродистой стали УГ4 комплекта ГСО 4165–91П, 2489–91П – 2497–91П.

Аттестованное содержание элементов стандартного образца УГ4 составляет, % масс.: 0,59 С; 1,25 Si; 1,24 Mn; 0,405 Cr; 0,47 Ni. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1 – 6. Знаком (\*) отмечены результаты анализа, в которых ОСКО случайной составляющей погрешности спектрометра превышает значение, регламентированное методикой поверки [6].

Из эксперимента очевидно, что наименее надежные результаты получены с применением вакуумного

атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями и генератором SY169 (см. табл. 1, 2). ОСКО случайной составляющей погрешности спектрометра за 6 ч непрерывной работы прибора превышает 2 % для большинства определяемых компонентов сплава. Это означает, что на данном приборе сложно работать в условиях непрерывного производства, так как необходимо постоянно контролировать аналитические сигналы определяемых элементов сплава с помощью стандартных образцов и несколько раз за смену выполнять корректировку градуировочных графиков.

Для вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором SY169 метрологические характеристики значительно улучшились (см. табл. 3, 4). ОСКО случайной

**Таблица 3.** Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 ( $\omega$ , % масс.), полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E983-МАЭС, генератор SY169

| Время измерения, ч-мин    | C (193,1 нм) | Si (181,7 нм) | Mn (293,3 нм) | Cr (267,7 нм) | Ni (227,0 нм) |
|---------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 8-30                      | 0,580        | 1,29          | 1,24          | 0,409         | 0,475         |
| 8-31                      | 0,591        | 1,27          | 1,24          | 0,405         | 0,472         |
| 8-32                      | 0,587        | 1,25          | 1,24          | 0,402         | 0,463         |
| 8-33                      | 0,577        | 1,22          | 1,24          | 0,395         | 0,457         |
| 8-34                      | 0,582        | 1,25          | 1,24          | 0,410         | 0,473         |
| 8-35                      | 0,592        | 1,23          | 1,24          | 0,404         | 0,463         |
| 8-36                      | 0,566        | 1,24          | 1,24          | 0,402         | 0,455         |
| 8-37                      | 0,582        | 1,26          | 1,24          | 0,409         | 0,459         |
| 8-38                      | 0,567        | 1,25          | 1,24          | 0,415         | 0,469         |
| 8-39                      | 0,562        | 1,25          | 1,24          | 0,414         | 0,472         |
| 8-40                      | 0,583        | 1,23          | 1,24          | 0,412         | 0,470         |
| Среднее значение, % масс. | 0,579        | 1,25          | 1,24          | 0,407         | 0,466         |
| ОСКО, %                   | 1,7*         | 1,4           | 0,24          | 1,5           | 1,5           |

**Таблица 4.** Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 ( $\omega$ , % масс.), полученные в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра Polyvac E983-МАЭС, генератор SY169

| Время измерения, ч-мин    | C (193,1 нм) | Si (181,7 нм) | Mn (293,3 нм) | Cr (267,7 нм) | Ni (227,0 нм) |
|---------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 9-00 (1)                  | 0,595        | 1,20          | 1,25          | 0,407         | 0,474         |
|                           | 0,593        | 1,19          | 1,24          | 0,407         | 0,469         |
|                           | 0,588        | 1,19          | 1,22          | 0,402         | 0,468         |
| 10-00 (2)                 | 0,592        | 1,21          | 1,26          | 0,419         | 0,458         |
|                           | 0,592        | 1,19          | 1,26          | 0,415         | 0,461         |
|                           | 0,594        | 1,18          | 1,24          | 0,413         | 0,454         |
| 11-00 (3)                 | 0,592        | 1,21          | 1,26          | 0,422         | 0,472         |
|                           | 0,608        | 1,18          | 1,26          | 0,421         | 0,477         |
|                           | 0,610        | 1,20          | 1,25          | 0,415         | 0,471         |
| 12-00 (4)                 | 0,592        | 1,22          | 1,25          | 0,429         | 0,450         |
|                           | 0,587        | 1,20          | 1,25          | 0,429         | 0,461         |
|                           | 0,593        | 1,21          | 1,25          | 0,425         | 0,462         |
| 13-00 (5)                 | 0,582        | 1,19          | 1,26          | 0,428         | 0,455         |
|                           | 0,589        | 1,20          | 1,27          | 0,428         | 0,455         |
|                           | 0,588        | 1,17          | 1,25          | 0,424         | 0,463         |
| 14-00 (6)                 | 0,594        | 1,18          | 1,25          | 0,440         | 0,446         |
|                           | 0,588        | 1,18          | 1,27          | 0,438         | 0,444         |
|                           | 0,595        | 1,18          | 1,23          | 0,433         | 0,458         |
| Среднее значение, % масс. | 0,593        | 1,19          | 1,25          | 0,422         | 0,461         |
| ОСКО, %                   | 1,1          | 1,1           | 0,9           | 2,5*          | 2,0           |

составляющей погрешности спектрометра превышает регламентированное значение лишь для некоторых определяемых элементов. Улучшение метрологических характеристик можно объяснить удачным выбором линий сравнения железа для аналитических линий определяемых элементов. Корректировку градуировочных графиков в течение рабочей смены приходится выполнять значительно реже.

Наилучшие результаты получены для вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» (см. табл. 5, 6). При непрерывной работе спектрометра как в течение 10 мин, так и 6 ч ОСКО случайной составляющей погрешности не превышает значение, регламентированное методикой поверки.

Следовательно, для данного спектрометра не требуется многократно корректировать графики в течение рабочей смены и прибор пригоден для работы в условиях непрерывного производства.

Таким образом, метрологические характеристики результатов анализа государственного стандартного образца углеродистой стали УГ4 с применением вакуумных атомно-эмиссионных спектрометров Polyvac E980 и Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» значительно превосходят полученные при использовании спектрометра Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями. Данные модернизированные спектрометры, оснащенные анализаторами МАЭС, могут успешно приме-

**Таблица 5.** Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 ( $\omega$ , % масс.), полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E980-МАЭС, генератор ШМ 250

| Время измерения, ч-мин    | C (193,1 нм) | Si (288,1 нм) | Mn (293,3 нм) | Cr (267,7 нм) | Ni (310,1 нм) |
|---------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 8-30                      | 0,582        | 1,19          | 1,21          | 0,407         | 0,427         |
| 8-31                      | 0,581        | 1,18          | 1,20          | 0,404         | 0,465         |
| 8-32                      | 0,572        | 1,18          | 1,20          | 0,402         | 0,463         |
| 8-33                      | 0,588        | 1,19          | 1,21          | 0,406         | 0,477         |
| 8-34                      | 0,580        | 1,19          | 1,21          | 0,403         | 0,473         |
| 8-35                      | 0,588        | 1,19          | 1,21          | 0,406         | 0,475         |
| 8-36                      | 0,585        | 1,22          | 1,20          | 0,406         | 0,476         |
| 8-37                      | 0,591        | 1,20          | 1,21          | 0,410         | 0,469         |
| 8-38                      | 0,578        | 1,19          | 1,20          | 0,411         | 0,462         |
| 8-39                      | 0,587        | 1,20          | 1,21          | 0,405         | 0,470         |
| 8-40                      | 0,582        | 1,22          | 1,20          | 0,403         | 0,472         |
| 8-41                      | 0,571        | 1,19          | 1,19          | 0,408         | 0,468         |
| Среднее значение, % масс. | 0,582        | 1,19          | 1,20          | 0,406         | 0,470         |
| ОСКО, %                   | 1,1          | 1,2           | 0,61          | 0,67          | 1,0           |

**Таблица 6.** Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 ( $\omega$ , % масс.), полученные в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра Polyvac E980-МАЭС, генератор ШМ 250

| Время измерения, ч-мин    | C (193,1 нм) | Si (288,1 нм) | Mn (293,3 нм) | Cr (267,7 нм) | Ni (310,1 нм) |
|---------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 9-00 (1)                  | 0,587        | 1,16          | 1,19          | 0,405         | 0,474         |
|                           | 0,576        | 1,14          | 1,18          | 0,401         | 0,472         |
|                           | 0,569        | 1,14          | 1,18          | 0,399         | 0,469         |
| 10-00 (2)                 | 0,559        | 1,18          | 1,21          | 0,406         | 0,468         |
|                           | 0,556        | 1,17          | 1,23          | 0,403         | 0,463         |
|                           | 0,579        | 1,20          | 1,23          | 0,411         | 0,469         |
| 11-00 (3)                 | 0,554        | 1,18          | 1,21          | 0,404         | 0,471         |
|                           | 0,565        | 1,17          | 1,21          | 0,405         | 0,470         |
|                           | 0,566        | 1,19          | 1,22          | 0,407         | 0,476         |
| 12-00 (4)                 | 0,569        | 1,17          | 1,20          | 0,407         | 0,472         |
|                           | 0,569        | 1,17          | 1,20          | 0,408         | 0,476         |
|                           | 0,564        | 1,17          | 1,20          | 0,407         | 0,465         |
| 13-00 (5)                 | 0,572        | 1,17          | 1,20          | 0,406         | 0,471         |
|                           | 0,571        | 1,17          | 1,22          | 0,406         | 0,470         |
|                           | 0,558        | 1,17          | 1,20          | 0,407         | 0,468         |
| 14-00 (6)                 | 0,558        | 1,18          | 1,19          | 0,403         | 0,470         |
|                           | 0,560        | 1,16          | 1,21          | 0,403         | 0,467         |
|                           | 0,570        | 1,17          | 1,20          | 0,403         | 0,470         |
| Среднее значение, % масс. | 0,567        | 1,17          | 1,20          | 0,405         | 0,470         |
| ОСКО, %                   | 1,5          | 1,2           | 1,2           | 0,67          | 0,70          |

няться для работы в условиях непрерывного производства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
2. Сарычева Н. А., Кондрашева М. Е. Модернизация вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 (Hilger Analytical) с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 128 – 134.
3. Сарычева Н. А., Уткин В. В., Лосева Л. А., Кондрашева М. Е. Модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical) с помощью

- МАЭС и генератора «Шаровая молния-250» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Спектральный анализ высоколегированных сталей / Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2012. С. 84 – 89.
4. Сарычева Н. А., Карпова Е. А. Определение углерода в чугуне при помощи вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical), модернизированного анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С. 118 – 123.
  5. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2006. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2007. — 25 с.
  6. Спектрометры оптико-эмиссионные моделей ARL 3460, ARL 4460. Методика поверки. Приложение 1 к Руководству по эксплуатации. 2008. С. 53 – 56.

УДК 543.423

## ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

© В. Г. Гаранин<sup>1</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Представлены результаты спектрального анализа аэрокосмических сплавов на основе магния, титана и алюминия с применением оптического вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт». Описаны условия анализа и приведены рабочие диапазоны определяемых содержаний.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; магниевые сплавы; титановые сплавы; алюминиевые сплавы; анализатор МАЭС; спектрометр «Гранд-Эксперт».

Оперативное и точное определение состава металлов и сплавов в ходе производства материалов, используемых в авиации и космонавтике, необходимо при контроле качества продукции для этих отраслей. Решение о соответствии сплава производственным требованиям должно быть принято в течение 3 – 5 мин. Задержки ведут к дорогостоящим простоям производственных линий, а ошибка в составе продукции может стать причиной поломки ответственной детали во время эксплуатации самолетов и космических аппаратов.

Одними из распространенных объектов анализа в заводских лабораториях являются сплавы на основе титана, алюминия и магния. Многие предприятия имеют оборудование для проведения анализа широко распространенных алюминиевых сплавов типа АК, АМГ или Д16 по ГОСТ [1 – 4]. Количество лабораторий, проводящих определение состава сплавов на основе магния и титана [5, 6], ограничено предприятиями, производящими (ВСМПО АВИСМА, КУМЗ,

ТМК) и потребляющими (КнААЗ, НАЗ им. Чкалова, Иркутский авиазавод, УУАЗ) соответствующую продукцию, а также научно-исследовательскими лабораториями ВИАМ, ВИЛС, МИСИС, ИМЕТ РАН, ЦНИИ КМ «Прометей» и рядом других [7 – 14].

В работе [7] особо отмечено, что «современная авиационная техника — это техника с многообразной и длительной эксплуатацией (30000 – 60000 летных часов). Ее изделия находятся под воздействием циклических нагрузок, температуры и атмосферной среды».

Российские предприятия при изготовлении авиационной техники используют «упрочняемые термической обработкой высокопрочные алюминиевые сплавы системы Al – Zn – Mg – Cu и сплавы средней и повышенной прочности системы Al – Mg – Cu. Они являются конструкционным материалом для обшивки и внутреннего силового набора элементов планера самолета (фюзеляж, крыло, киль и др.). Свариваемые алюминиевые сплавы систем Al – Mn, Al – Mg, Al – Cu, Al – Mg – Li, Al – Mg – Si применяют для изготовления планера, бортовых систем, шасси, лопастей воздушного винта, приборов и элементов внутренней

<sup>1</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника»; Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: vs@vmk.ru

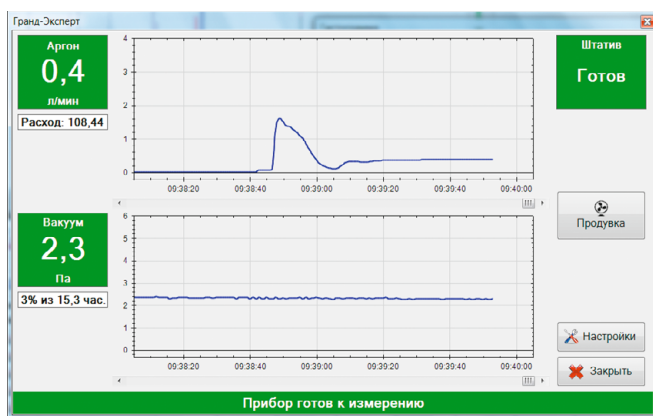


Рис. 1. Окно подпрограммы управления спектрометром «Гранд-Эксперт»

отделки салона» [7]. Подробная информация о применении алюминиевых и титановых сплавов в ответственных деталях современных самолетов представлена в работах [9, 10].

Цель настоящей работы состоит в адаптации существующих методик [3 – 6] прямого спектрального анализа алюминиевых, титановых и магниевых сплавов с высокими содержаниями легирующих примесей (лития, циркония, скандия, церия и других редкоземельных элементов) для спектрометра «Гранд-Эксперт».

### Многоканальный спектрометр «Гранд-Эксперт»

Определение обычного набора примесей (Cu, Fe, Ti, Al, Si, Ni, Mn, Mg) в алюминиевых и титановых сплавах с помощью спектрометра «Гранд-Эксперт» было рассмотрено в работах [15, 16]. Основу спектрометра составляют вакуумированный полихроматор высокого разрешения (0,4 нм/мм) с рабочим диапазоном длин волн 170 – 350 нм и воздушный полихроматор среднего разрешения (1,1 нм/мм) с диапазоном 350 – 700 нм.

Вакуумной системой и подачей аргона в искровой штатив спектрометра управляет микропроцессорный блок, который автономно поддерживает вакуум, по командам компьютера включает продувку штатива во время ожидания и экспозиции, а также измеряет давление в вакуумном корпусе и поток аргона через штатив. Для дозированной подачи аргона применяется специальный регулятор массового расхода аргона, откалиброванный для работы в рабочих режимах искрового штатива от 0,2 до 3 л/мин.

Компьютерное управление спектрометром «Гранд-Эксперт» (рис. 1) позволяет задать поток аргона для каждого режима работы (продувки, обжига, экспозиции, ожидания), а также варьировать время перехода из режима ожидания в состояние «сна».

Возможность гибко варьировать параметры работы оборудования позволяет решить задачу анализа разных сплавов с высокой степенью легирования,

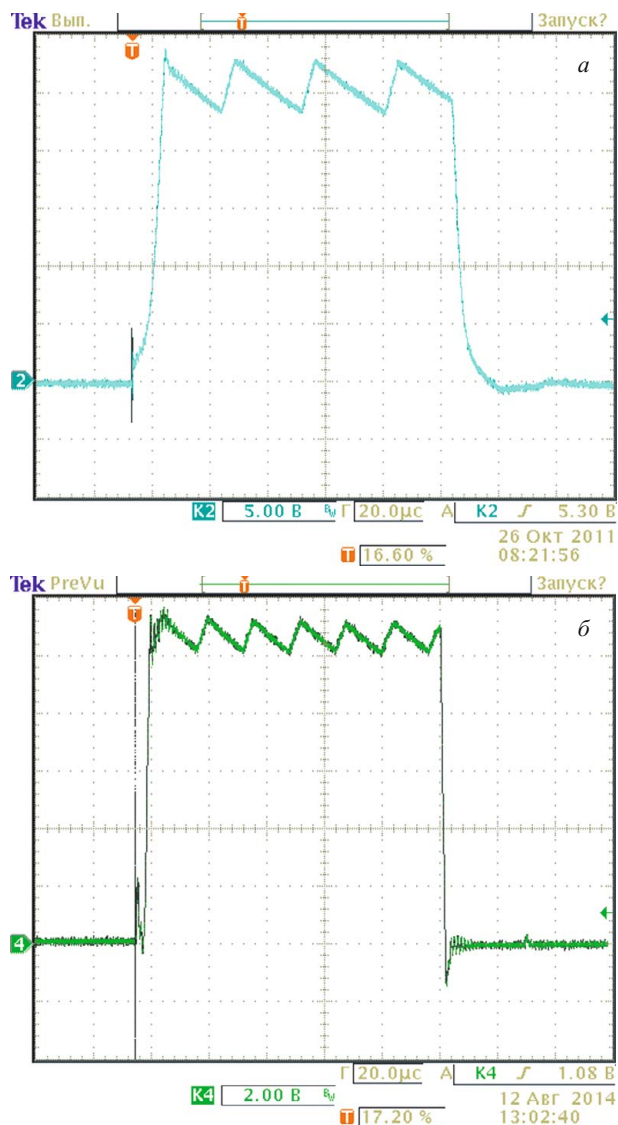


Рис. 2. Осциллограмма искрового импульса в атмосфере аргона для версий генератора ШИМ-250А 2011 г. (а) и 2014 г. (б) в режиме 100 А, 100 мкс

особенно такими придающими жаропрочность анализируемым сплавам элементами, как церий и цирконий, которые обладают большим числом спектральных линий.

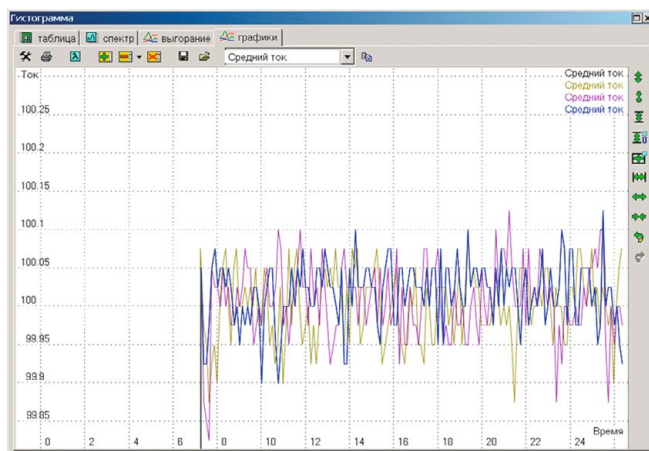
Для получения наиболее стабильных результатов генератор «Шаровая молния-250» был усовершенствован путем повышения быстродействия схемы стабилизации искрового импульса в два раза. На рис. 2 приведена осциллограмма искрового импульса в режиме разряда 100 А, 100 мкс для версий генераторов 2011 и 2014 годов. Фронты искрового импульса стали круче, а частота обновления тока увеличилась. Эти улучшения позволили получить хорошую стабильность на более коротких импульсах (рис. 3), снизить расход материала и эрозию поверхности при сохранении качества анализа и обеспечении представительности пробы исследуемого материала.

Параметры прибора и установки времен обжига и экспозиции для анализатора МАЭС и генератора

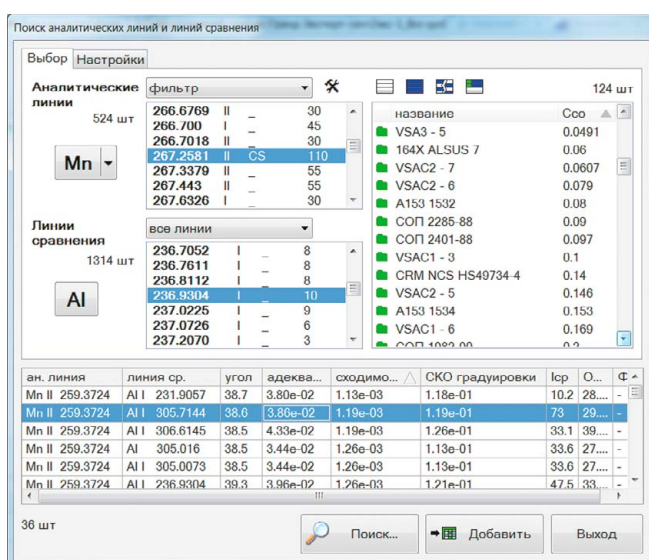


**Таблица 1.** Параметры спектрометра для анализа сплавов на основе алюминия, титана, магния

|  |                              |  |          |
|--|------------------------------|--|----------|
| Базовая экспозиция МАЭС                            | 100 мс                       |  |          |
| Вольфрамовый противоэлектрод                       | 6 мм, заточка на угол 90°    |  |          |
| Аналитический промежуток вы-<br>ставлен по калибру | 3 мм                         |  |          |
| Подача аргона в режиме продувки                    | 2,0 (Mg), 3,0 (Al, Ti) л/мин |  |          |
| Подача аргона в режиме анализа                     | 1,0 (Mg), 2,0(Al, Ti) л/мин  |  |          |
| Режим измерения                                    | Время, с                     | Режим генератора                       | Время, с |
| <b>Для анализа алюминиевых сплавов</b>             |                              |  |          |
| Продувка   | 6                            | Пауза                                  | 7        |
| Обжиг  | 14                           | 100 мкс, ток<br>50 А с частотой 300 Гц | 24       |
| 1-я экспозиция                                     | 10                           | 100 мкс, ток<br>50 А с частотой 300 Гц |          |
| 2-я экспозиция                                     | 5                            | 50 мкс, ток<br>50 А с частотой 200 Гц  | 100      |
| <b>Для анализа титановых сплавов</b>               |                              |  |          |
| Продувка   | 5                            | Пауза                                  | 7        |
| Обжиг  | 9                            | 75 мкс, ток<br>50 А с частотой 300 Гц  | 100      |
| Задержка   | 2                            |  |          |
| Экспозиция   | 10                           | 75 мкс, ток<br>50 А с частотой 300 Гц  |          |
| <b>Для анализа магниевых сплавов</b>               |                              |  |          |
| Продувка   | 1                            | Пауза                                  | 7        |
| Обжиг  | 12                           | 80 мкс, ток<br>100 А с частотой 150 Гц | 100      |
| Задержка   | 2                            |  |          |
| Экспозиция   | 5                            | 80 мкс, ток<br>100 А с частотой 150 Гц |          |



**Рис. 3.** Запись значений четырех параллельных измерений тока во время экспозиции для генератора ШМ-250А в режиме 150 Гц, 100 А, 80 мкс



**Рис. 4.** Окно инструмента «Поиск аналитических линий»

ШМ-250А приведены в табл. 1. Для анализа алюминиевых сплавов применяется двухэтапная экспозиция, для остальных основ — экспозиция в один этап. Анализ алюминиевых и титановых сплавов проводят в условиях увеличенного тока аргона в силу большей зависимости результата от наличия кислорода в аргоне во время обыскривания.

Для выбора оптимальных пар «аналитическая линия – линия сравнения» использовали встроенный инструмент программы «Атом» — «Поиск аналитических линий» (рис. 4), обеспечивающий проверку разных комбинаций указанных линий в ускоренном режиме.

Рабочие диапазоны определяемых содержаний указаны в табл. 2. Примеры сплавов, которые могут быть проанализированы в соответствии с табл. 2:

Тi-основа — ОТ4, ВТ1-0, ВТ20, ВТ6, ВТ5-1, ВТ3-1, ВТ22, ВТ8, ВТ23 и др.;

Al-основа — АЛ5, АЛ9, АМГ, АМ4-5, АК4, АВ, В95, В93, АМц, Д16, Д1, АК8, АК6,1420Т, АЦР1У,

В65-1, сплавы серий 14XX, 2XXX, 5XXX, 6XXX, 7XXX, 8XXX;

Mg-основа — МА5, МА8, Мл5, МА12, МА14 и др.

### Особенности определения состава алюминиевых сплавов

Для анализа алюминиевых сплавов применяют двухэтапную экспозицию. На первом этапе с более интенсивным разрядом определяют большинство примесных и легирующих элементов. Во время второго генератор работает с меньшей нагрузкой, что обеспечивает более подходящие условия построения градуировочных зависимостей для определения высоких содержаний легирующих элементов в широком рабочем диапазоне концентраций.

При определении титана и лития в алюминиевых сплавах «перепад» определяемых концентраций со-

Таблица 2. Диапазоны определяемых содержаний легирующих элементов и примесей (% масс.) в различных сплавах

| Определяемый элемент | Алюминий     | Магний       | Титан     | Определяемый элемент | Алюминий    | Магний      | Титан      |
|----------------------|--------------|--------------|-----------|----------------------|-------------|-------------|------------|
| Al                   | Основа       | 0,01 – 11    | 0,01 – 9  | Mo                   | —           | —           | 0,03 – 9   |
| Ag                   | —            | 0,01 – 1,6   | —         | Nb                   | —           | —           | 0,5 – 4    |
| As                   | 0,001 – 0,03 | —            | —         | Nd                   | —           | 0,03 – 3,5  | —          |
| B                    | 0,001 – 0,1  | 0,01 – 0,1   | —         | Ni                   | 0,001 – 3   | 0,002 – 0,3 | 0,05 – 0,2 |
| Be                   | 0,0001 – 0,3 | 0,001 – 0,01 | —         | Pb                   | 0,005 – 0,5 | —           | —          |
| Cd                   | 0,0002 – 0,4 | 0,01 – 2     | —         | Sb                   | 0,001 – 0,2 | —           | —          |
| Ce                   | 0,05 – 6,5   | 0,01 – 4     | —         | Sc                   | 0,03 – 0,6  | —           | —          |
| Cr                   | 0,001 – 0,5  | —            | 0,02 – 12 | Si                   | 0,01 – 13   | 0,01 – 2    | 0,01 – 2   |
| Cu                   | 0,006 – 9    | 0,01 – 0,2   | —         | Sn                   | 0,005 – 0,4 | 0,002 – 0,1 | 0,06 – 3   |
| Fe                   | 0,01 – 2     | 0,001 – 0,05 | 0,08 – 2  | Ti                   | 0,002 – 3,5 | —           | Основа     |
| In                   | —            | 0,05 – 1     | —         | V                    | 0,002 – 0,2 | —           | 0,05 – 6   |
| La                   | —            | 0,01 – 2     | —         | W                    | —           | —           | 0,1 – 1,5  |
| Li                   | 0,0001 – 4   | 1 – 12       | —         | Y                    | —           | 0,01 – 2,2  | —          |
| Mg                   | 0,001 – 13   | Основа       | —         | Zn                   | 0,001 – 9   | 0,01 – 10   | —          |
| Mn                   | 0,001 – 7    | 0,01 – 3     | 0,02 – 5  | Zr                   | 0,005 – 2   | 0,03 – 2    | 0,01 – 12  |

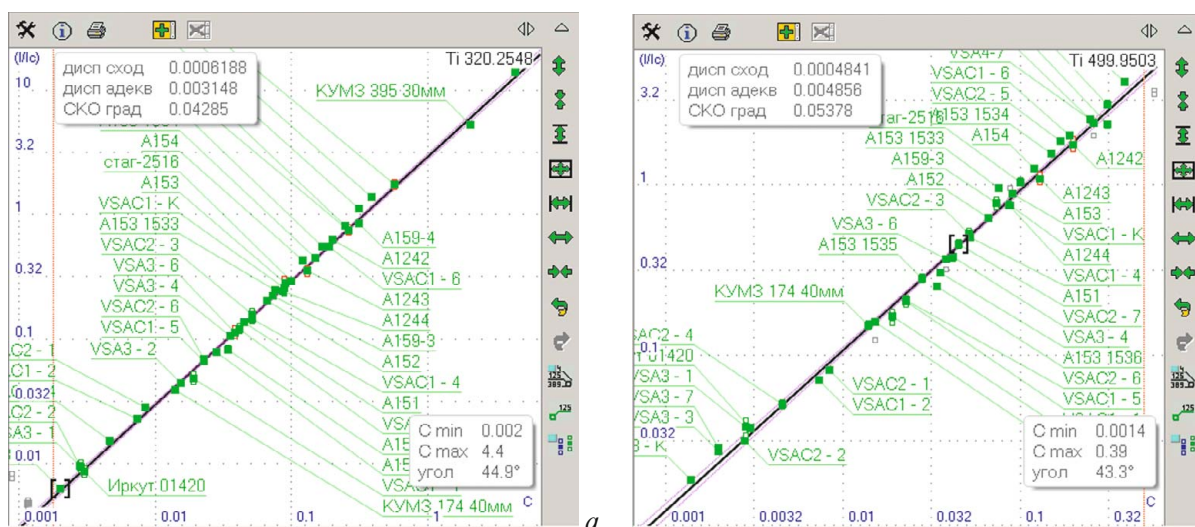


Рис. 5. Градуировочные графики для определения титана в алюминиевых сплавах по двум аналитическим линиям — 320,255 (а) и 499,95 (б) нм

ставляет почти три и четыре порядка величины соответственно. В результате поиска для титана было обнаружено несколько вариантов построения градуировочных графиков «одна линия на весь диапазон» (рис. 5). Для усреднения результата используют две линии титана — 320,255 и 499,95 нм в вакуумном и воздушном полихроматорах. Для построения графиков применены российские ГСО и СОП, ряд образцов КУМЗ и ООО «Виктори-Стандарт», а также ряд образцов состава алюминиевых сплавов иностранного производства.

При определении лития использовали большой набор образцов сравнения (27 шт.), что обеспечило возможность построения градуировочного графика для более чем 4 порядков величины концентрации (рис. 6). Для полного диапазона концентраций 0,0001 – 4 % масс. используют две аналитические линии лития в воздушном диапазоне спектра 610,365 и

497,174 нм с перекрытием градуировочных графиков в районе 0,3 % масс. (СОП CRM NCS HS49730-3). При построении графиков для определения высоких содержаний лития использованы СОП и ГСО разных размеров (8, 30, 40, 45, 55 мм в диаметре), а также комплект CRM NCS HS49730 (сплавы Al-Cu-Mg-Li) с аттестованными содержаниями в диапазоне 0,4 – 1,8 % масс. Дополнительная точка на графике соответствует специально приготовленному сплаву алюминий – литий с 2,57 % масс. лития. В случае высоких содержаний лучший график для определения лития (как и других элементов) получается при уменьшении степени обсыкивания — на втором этапе экспозиции.

Специфическим для аэрокосмической продукции является наличие легирующих добавок лития, церия, скандия, циркония в алюминиевых сплавах некоторых марок (серия сплавов 14XX [8], АЦР1У, 8019). Скандий имеет достаточно большое количество спектраль-



Рис. 6. Градуировочные графики для определения лития: а — при низких и средних содержаниях в алюминиевых сплавах по линии 610,365 нм; б — в сплавах Al-Li серии 14XX на втором этапе экспозиции по линии 497,174 нм

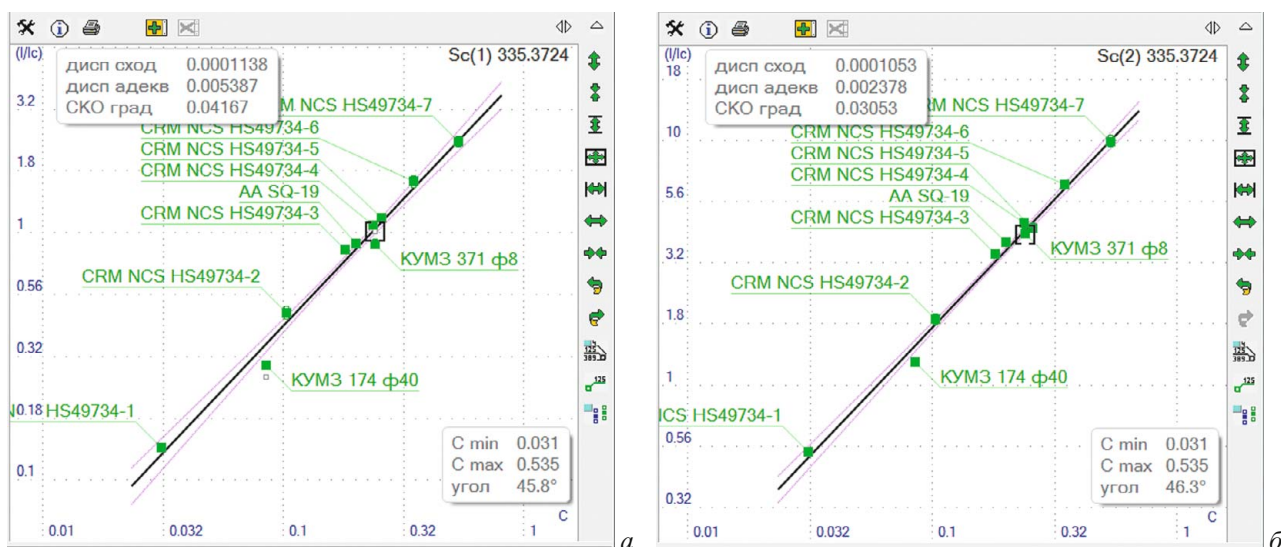


Рис. 7. Градуировочные графики для определения скандия в алюминиевых сплавах по аналитической линии 335,372 нм на первом (а) и втором (б) этапах экспозиции

ных линий для выбора подходящей. Для определения скандия в алюминиевых сплавах использовали аналитическую линию 335,372 нм (рис. 7), которую регистрировали вместе с линией сравнения (Al 305,903 нм) на втором этапе экспозиции (с меньшей длительностью искрового импульса), что обеспечивает лучшие, чем на первом этапе, значения дисперсий сходимости (0,000105 и 0,000114 соответственно) и адекватности (0,0024 и 0,0054 соответственно). Это связано с меньшим влиянием на результат анализа размера и диаметра пробы в таком режиме обыскривания.

Количество доступных образцов сравнения для определения церия в алюминии очень мало, и с целью построения графика для определения высоких концентраций были специально изготовлены сплавы (лигатуры), содержащие 4,2 и 6,5 % масс. церия. Как видно из рис. 8, образцы разных производителей и спе-

циально приготовленные демонстрируют хорошую адекватность и сходимость, что позволяет получать достоверные результаты.

### Особенности определения состава магниевых сплавов

Магний склонен к окислению при долгом нахождении на воздухе, по сравнению с алюминием не образует прочной оксидной пленки на поверхности, а по сравнению с титаном является довольно легкоплавким металлом. Необходимость определять в магнии алюминий, кремний, медь, железо, никель на довольно низком уровне (0,001 – 0,1 % масс.) предъявляет к аналитику такие дополнительные требования, как аккуратная подготовка прибора к работе, чистка штатива и применение щадящих способов подготовки поверхности проб к анализу.

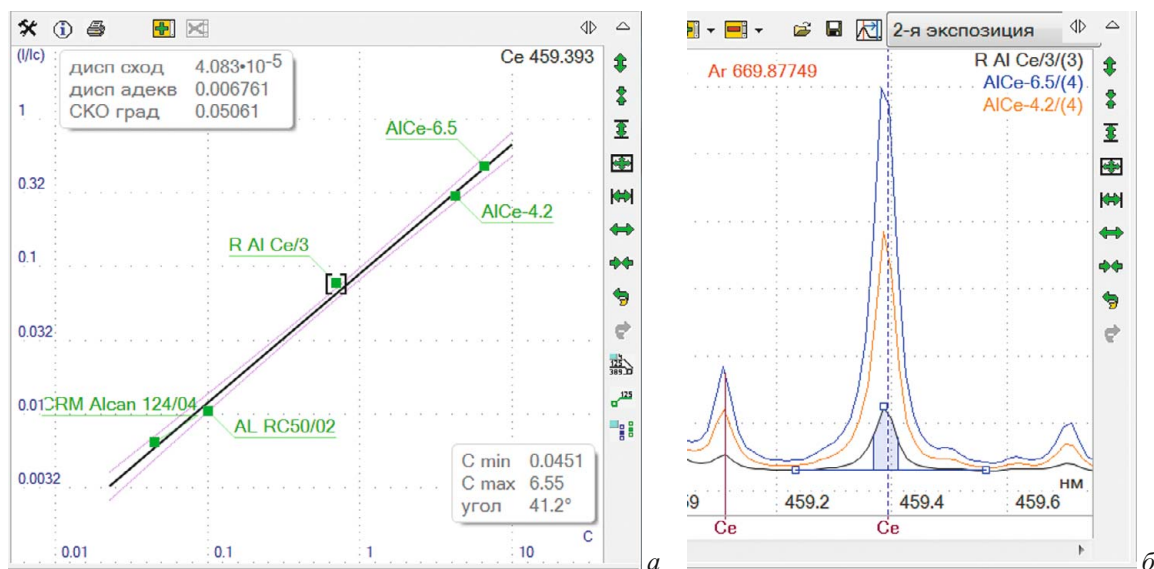


Рис. 8. Градуировочный график для определения церия в алюминиевых сплавах на втором этапе экспозиции (а) и участок спектра (б) с аналитической линией  $\text{Ce}$  459,393 нм

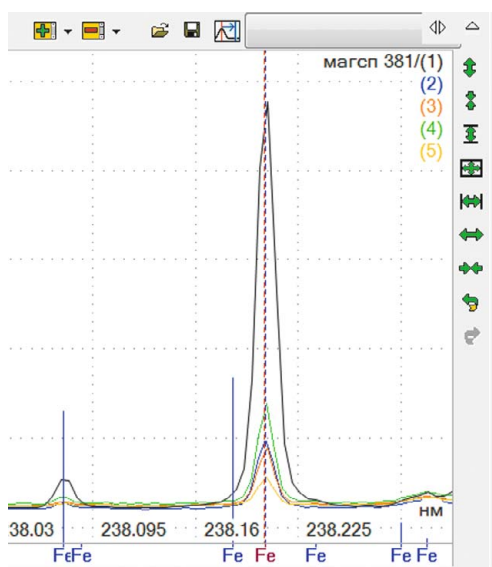


Рис. 9. Пять измерений участка спектра ГСО 381

Для примера рассмотрим участок спектра ГСО 381 с аттестованным содержанием железа  $0,0017\%$  масс. (рис. 9). Все спектры были сняты после анализа образца стали и чистки штатива. Наблюдается закономерное снижение интенсивности линий железа до ожидаемого значения для аттестованного содержания (пятое параллельное измерение). При аккуратном подходе к подготовке проб и получению спектров удастся построить градуировочный график для определения железа от  $0,001\%$  масс. (рис. 10).

Для определения алюминия в диапазоне содержания  $0,003 - 10\%$  масс. используют две аналитические линии  $176,325$  и  $394,4 \text{ nm}$  (рис. 11).

Наличие повышенного количества «разбегающихся» точек на графиках говорит о важности подготовки поверхности проб и искрового штатива, чистки проти-

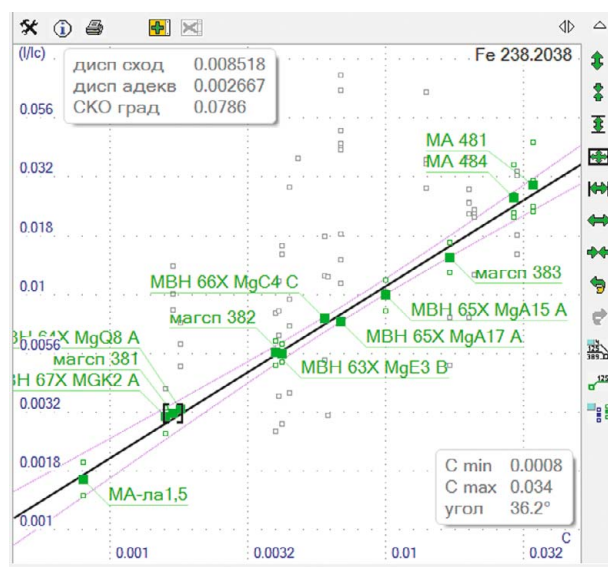


Рис. 10. Градуировочный график для определения железа по аналитической линии  $238,204 \text{ nm}$

возлеэлектрода и применения отдельной щетки при работе с магниевыми сплавами.

Влияние редкоземельных металлов на прочностные характеристики и теплостойкость сплавов на основе магния всесторонне изучается достаточно давно [12, 17]. Для получения магниевых сплавов с заданными свойствами важно знать концентрации легирующих элементов. С целью построения графиков для определения редкоземельных элементов (неодима, иттрия, лантана, церия) были использованы образцы иностранного и российского производства разных размеров. На рис. 12 показано хорошее согласие между образцами с аттестованными содержаниями. Аналитические линии и линии сравнения большей частью



Рис. 11. Градуировочные графики для определения алюминия по двум аналитическим линиям — 176,325 (а) и 394,4 нм (б) с «перекрытием» по концентрациям в районе 1 % масс.

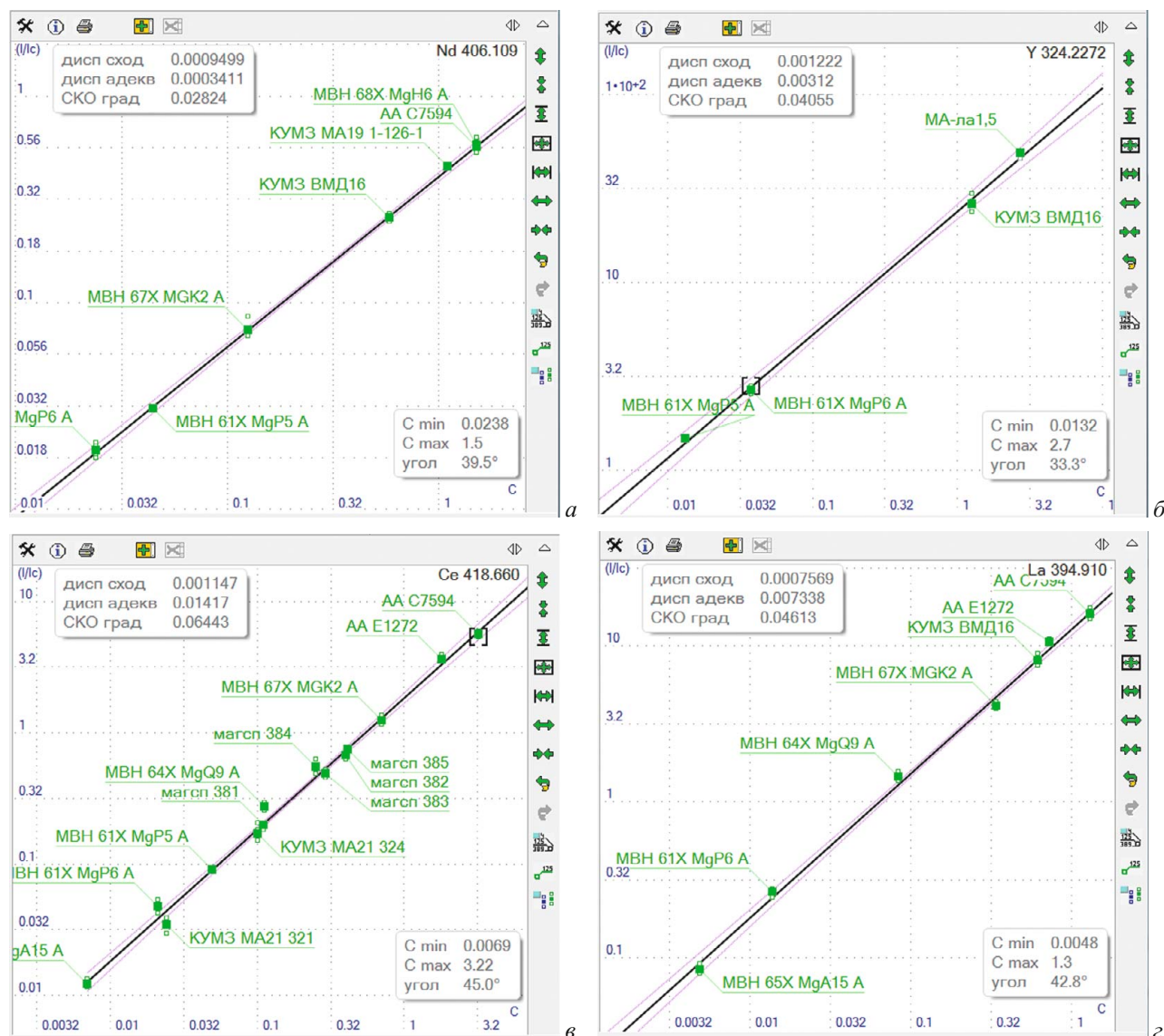


Рис. 12. Градуировочные графики для определения редкоземельных элементов: неодима (а), иттрия (б), церия (в) и лантана (г)

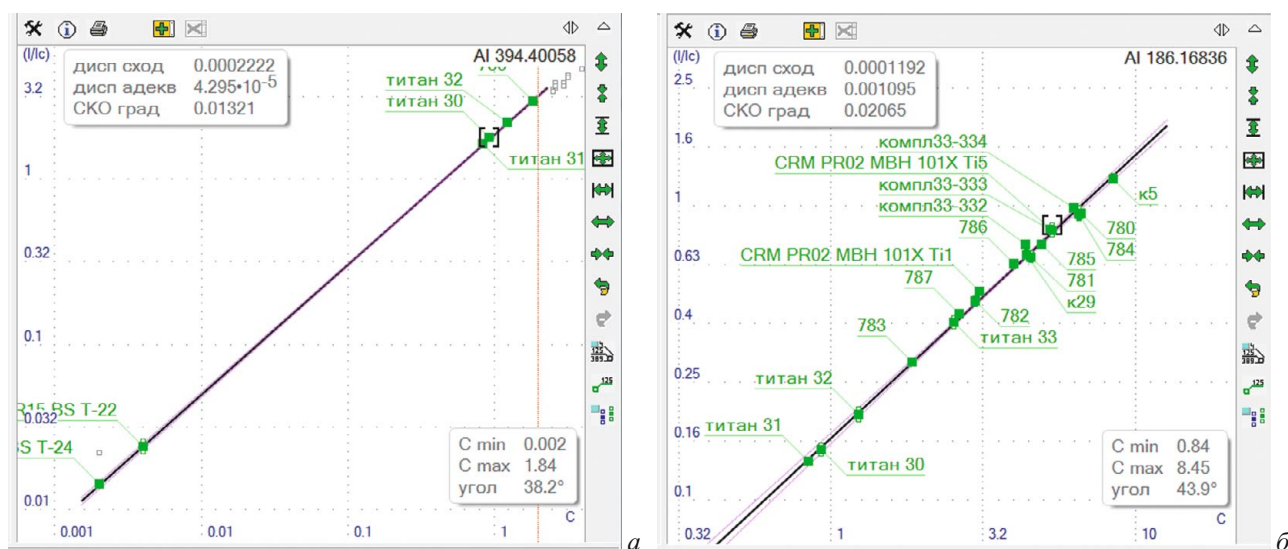


Рис. 13. Градуировочные графики для определения алюминия в титановых сплавах: а — при низких и средних концентрациях по аналитической линии 394,4 нм; б — при концентрациях до 10 % по линии 186,17 нм

Таблица 3. Проверка долговременной сходимости результатов определения алюминия в титане

| Проба    | C, % масс. | Время измерения (число.месяц, ч:мин) | $\bar{C}$ , % масс. | ОСКО, % | Допуск      |
|----------|------------|--------------------------------------|---------------------|---------|-------------|
| 781      | 4,52       |                                      | 4,3                 | 2,5     | 0,25 < 0,42 |
|          | 4,34       | 28.08, 20:37                         |                     |         |             |
|          | 4,47       | 28.08, 20:38                         |                     |         |             |
|          | 4,29       | 09.09, 9:45                          |                     |         |             |
|          | 4,22       | 09.09, 9:46                          |                     |         |             |
| 783      | 1,84       |                                      | 1,8                 | 1,4     | 0,06 < 0,8  |
|          | 1,84       | 28.08, 20:33                         |                     |         |             |
|          | 1,84       | 28.08, 20:34                         |                     |         |             |
|          | 1,80       | 09.09, 9:47                          |                     |         |             |
|          | 1,87       | 09.09, 9:48                          |                     |         |             |
| 787      | 2,64       |                                      | 2,7                 | 1,4     | 0,08 < 0,27 |
|          | 2,75       | 28.08, 20:30                         |                     |         |             |
|          | 2,75       | 28.08, 20:31                         |                     |         |             |
|          | 2,67       | 09.09, 9:49                          |                     |         |             |
|          | 2,74       | 09.09, 9:50                          |                     |         |             |
| 101X Ti5 | 5,33       |                                      | 5,4                 | 2,9     | 0,39 < 0,53 |
|          | 5,40       | 28.08, 21:00                         |                     |         |             |
|          | 5,36       | 28.08, 21:01                         |                     |         |             |
|          | 5,21       | 09.09, 9:51                          |                     |         |             |
|          | 5,59       | 09.09, 9:52                          |                     |         |             |
| Титан 30 | 0,93       |                                      | 0,9                 | 2,8     | 0,56 < 0,88 |
|          | 0,91       | 28.08, 20:49                         |                     |         |             |
|          | 0,88       | 28.08, 20:53                         |                     |         |             |
|          | 0,89       | 09.09, 9:50                          |                     |         |             |
|          | 0,93       | 09.09, 9:51                          |                     |         |             |
| Титан 32 | 1,23       |                                      | 1,2                 | 3,6     | 0,10 < 0,12 |
|          | 1,19       | 28.08, 20:51                         |                     |         |             |
|          | 1,26       | 28.08, 20:55                         |                     |         |             |
|          | 1,22       | 09.09, 10:01                         |                     |         |             |
|          | 1,15       | 09.09, 10:07                         |                     |         |             |

расположены в рабочем диапазоне воздушного полихроматора 350 – 700 нм.

### Особенности определения состава титановых сплавов

Плохая теплопроводность титана за счет ускоренного прогрева материала пробы в районе пятна обыскривания позволяет сократить время предварительного обжига и начинать измерение (накопление экспозиции) через 6 с после начала обыскривания. В таком режиме за одну минуту можно легко провести два параллельных измерения. Сокращение времени позволяет уменьшить эрозию поверхности и загрязнение штатива материалом пробы.

При выборе аналитических линий алюминия (рис. 13) были проверены несколько участков спектров (рис. 14). Лучшие аналитические линии без уширений и наложений находятся в вакуумном ультрафиолете около 176 и 185 нм. Остальные участки заполнены мешающими линиями титана или содержат слишком широкие и яркие для определения высоких концентраций линии алюминия.

Для проверки долговременной стабильности градуировочных характеристик спектры ряда стандартных образцов повторно зарегистрировали через несколько дней. В табл. 3 представлены результаты контроля измерений. Из представленных данных следует хорошая согласованность с требованиями ГОСТ 23902–79 [5], в котором нормируется допустимое расхождение для таких концентраций по формуле  $(X_{\max} - X_{\min}) \leq 3S_r X_{\text{ср}}$  ( $S_r = 0,03$  для фотоэлектрических измерений в рассматриваемом диапазоне концентраций).

Аналогичным образом построены градуировочные графики для других определяемых элементов, например Zr и Fe (рис. 15). Большое число спектральных линий титана позволяет довольно легко выбрать

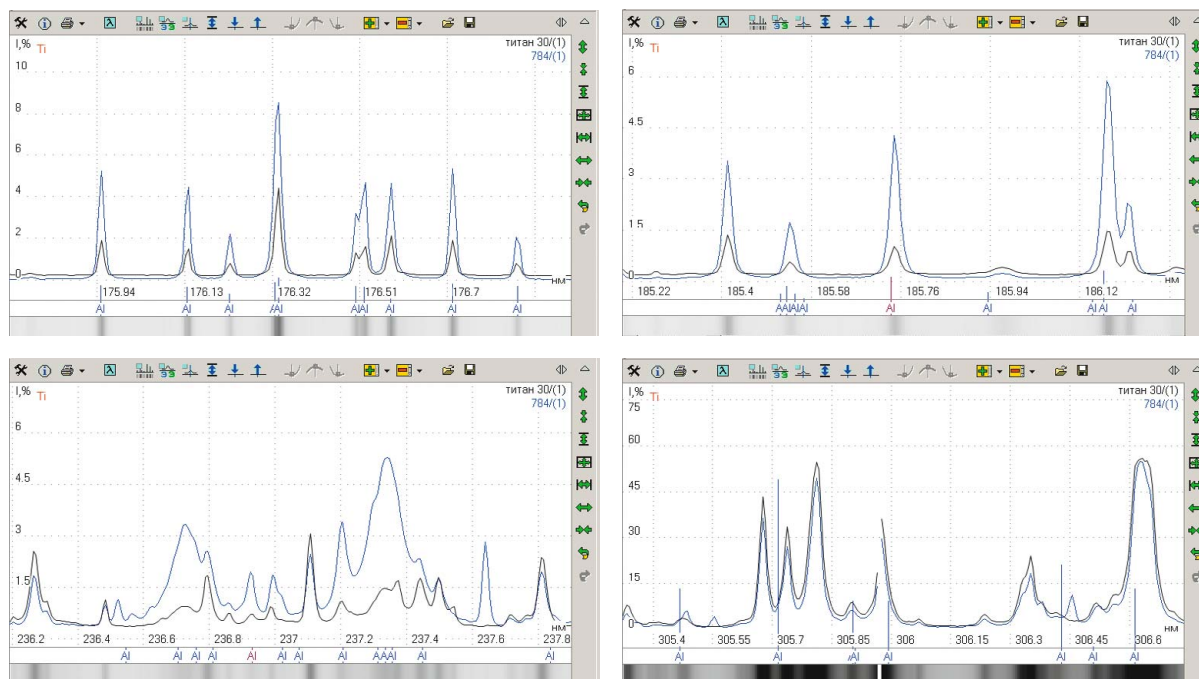


Рис. 14. Участки спектра образца, содержащего 1 и 6,5 % масс. алюминия (синим цветом линии обозначен спектр пробы с более высоким содержанием алюминия)

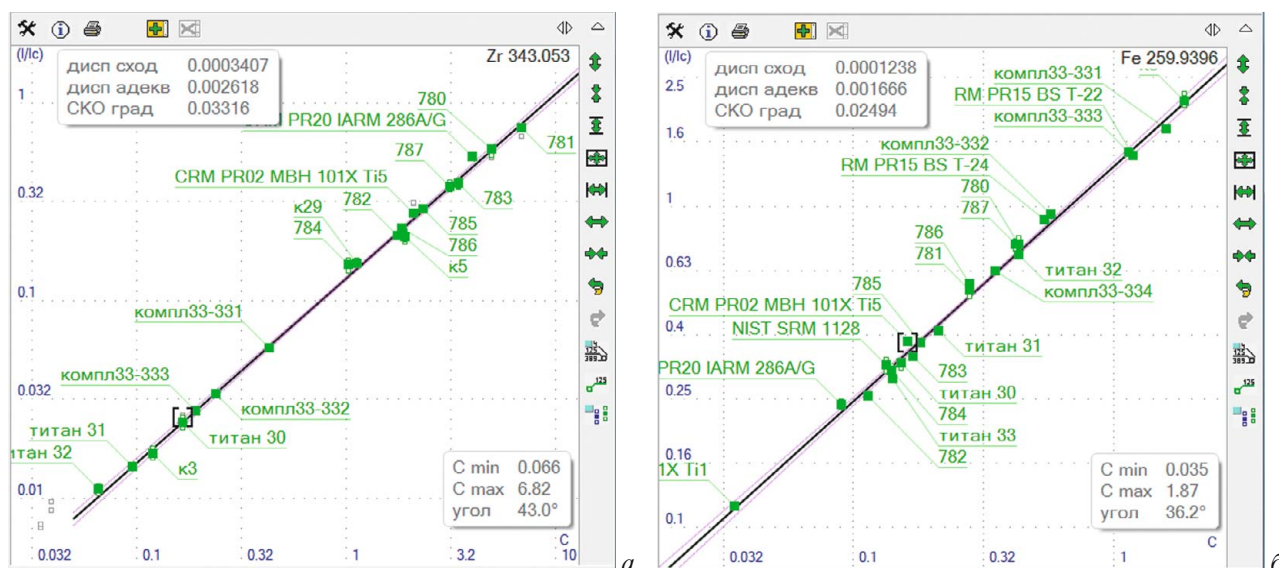


Рис. 15. Градуировочные графики для определения Zr по линии 343,053 нм (а) и Fe по линии 259,94 нм (б) во всем рабочем диапазоне концентраций

линии сравнения для всех аналитических линий определяемых элементов.

Таким образом, найдены устойчивые градуировочные зависимости для всех определяемых элементов в сплавах на основе титана, алюминия и магния с использованием спектрометра «Гранд-Эксперт». Сокращение времени искрового разряда позволило при сохранении качества результатов уменьшить эрозию исследуемых материалов и расход образцов сравнения.

По сравнению с предыдущими результатами было проведено расширение диапазонов концентраций

основных легирующих элементов до рабочих. Показано, что при условии однородности состава проб спектрометр «Гранд-Эксперт» может решить задачу одновременного определения примесных и легирующих элементов за несколько минут даже в сложнелегированных жаропрочных сплавах на основе алюминия и титана в пробах разных форм и размеров.

При выбранных условиях анализа средний расход аргона на получение одного спектра составил от 1 до 1,5 л в зависимости от материала основы. С учетом увеличенного периода контроля градуировки и проведения двух параллельных измерений для каждой

пробы стандартного баллона аргона (40 л) хватает для проведения до 2500 определений с производительностью до 25 – 35 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. ГОСТ 3221–85. Алюминий первичный. Методы спектрального анализа. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1998.
4. ГОСТ 7727–81. Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1997.
5. ГОСТ 23902–79. Сплавы титановые. Методы спектрального анализа. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1988.
6. ГОСТ 7728–79. Сплавы магниевые. Методы спектрального анализа. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1998.
7. Гуреева М. А. и др. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств / Заготовительные производства в машиностроении. 2009. № 3. С. 11 – 21.
8. Колобнев Н. И. Алюминиево-литиевые сплавы со скандием / Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 30 – 32.
9. Муравьев В. И., Якимов В. И., Хосен Ри и др. Изготовление литых заготовок в авиастроении. — Владивосток: Дальнаука, 2003. — 616 с.
10. Ильин А. А., Колачев Б. А., Польшкин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / М.: ВИЛС — МАТИ, 2009. — 520 с.
11. Белов Н. А., Алабин А. Н. Перспективные алюминиевые сплавы с повышенной жаропрочностью для арматуростроения как возможная альтернатива сталям и чугунам / Арматуростроение, 2010. Т. 2(65). С. 50 – 54.
12. Рохлин Л. Л. Исследования магниевых и алюминиевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы, в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН / Цветные металлы. 2011. № 5.
13. Горынин И. В., Ушков С. С., Хатунцев А. Н., Лошакова Н. И. Титановые сплавы для морской техники / СПб.: Политехника, 2007. — 387 с.
14. Дождикова Л. Н., Файзуллина А. М., Патрушева И. Г. Атомно-эмиссионный спектральный анализ магниевых сплавов на квантометре МФС-8 с анализатором МАЭС и источником возбуждения спектров «ВЕЗУВИЙ-2» / Материалы VII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2006. С. 83 – 84.
15. 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. Ч. II. С. 7 – 13.
16. Гаранин В. Г., Зарубин И. А., Лабусов В. А. и др. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2013. С. 101 – 113.
17. Савицкий Е. М. Редкоземельные металлы и перспективы их использования в промышленности / Вестник АН СССР. 1960. № 6. С. 81 – 88.

УДК 543.423

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СТАЛЕЙ

© И. Н. Куропятник<sup>1</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Изучена стабильность градуировочных характеристик вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», с помощью которых определяют основные элементы, входящие в состав стали: Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, P, S, Si, Ti, V, W. Установлено, что для таких элементов, как медь и марганец, следует делать переградуировку с периодичностью около 30 дней. В то же время для углерода, кремния, ванадия необходимость в переградуировке в течение времени наблюдения не выявлена.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; сталь; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; МАЭС.

Точное знание химического состава металлов и сплавов, из которых изготавливают детали различных

устройств, необходимо для правильного ведения технологических процессов с целью достижения высокого качества производимой продукции. Атомно-эмиссионную спектрометрию широко применяют для анализа металлов и сплавов в силу высокой чувствитель-

<sup>1</sup> Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН, г. Новосибирск, Россия;  
e-mail: ikuropyatnik@mail.ru



ности и экспрессности метода. Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» [1] на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС [2] позволяет оперативно и с высокой точностью определять в сталях такие элементы, как углерод и кремний, используя линии в ультрафиолетовой области спектра [3, 4].

Результатом количественного анализа в конечном итоге является значение концентрации определенного химического элемента в изучаемом образце и погрешность или расширенная неопределенность, с которой оно получено. В атомно-эмиссионном методе определение элемента основано на градуировочных зависимостях, полученных с использованием аттестованных стандартных образцов (СО). При этом стабильность градуировки является важным моментом, определяющим периодичность ее повторного проведения.

В данной работе проведено изучение стабильности градуировочных характеристик вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», с помощью которых определяют различные элементы в сталях.

В атомно-эмиссионном анализе измеряемой величиной является интенсивность излучения, испускаемого искровым разрядом, на определенной длине волны, характеризующей данный химический элемент. Градуировочная зависимость имеет вид

$$\lg \frac{I(\lambda)}{I_{\text{ср}}} = a + b \lg C, \quad (1)$$

где  $I(\lambda)$  — интенсивность аналитической линии с длиной волны  $\lambda$ ;  $I_{\text{ср}}$  — интенсивность линии сравнения, как правило, линии основного элемента сплава (для стали — линии железа). Линия сравнения выбирается так, чтобы ее длина волны была максимально близка к длине волны аналитической линии. Коэффициенты  $a$  и  $b$  находят при проведении градуировки. На рис. 1 приведена градуировочная зависимость для определения углерода в стали.

При определении примесных элементов в изучаемом образце спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет проводить произвольное количество параллельных измерений. При этом согласно ГОСТ Р 54153 [5] для сталей должны быть выполнены дополнительные условия. Аналогичные требования имеются и для других металлов и сплавов. Согласно ГОСТ Р 54153, если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает предела  $r$ , т.е.

$$|C_1 - C_2| \leq r, \quad (2)$$

то данные признают приемлемыми и в качестве результата принимают среднее арифметическое двух измерений. В случае трех измерений используют предел  $CR_{0,95}$ . Значения пределов, а также погрешности, приписываемые найденной концентрации, для сталей приведены в ГОСТ Р 54153.

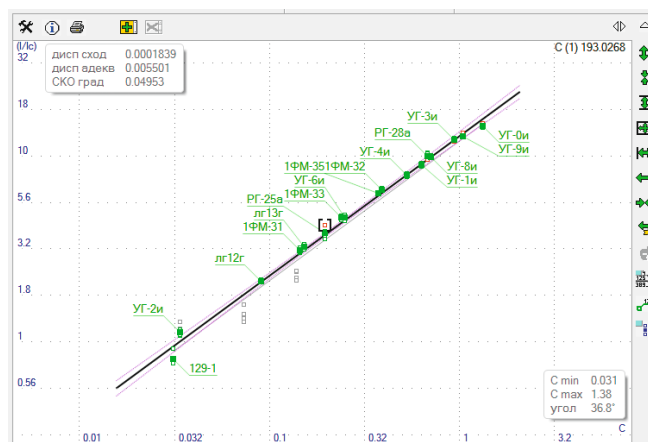


Рис. 1. Градуировочная зависимость определения углерода по линии 193,026 нм

С целью контроля стабильности градуировочных характеристик для выбранного СО проводят два измерения в условиях повторяемости, вычисляют среднее арифметическое концентрации  $C$  и проверяют выполнение условия

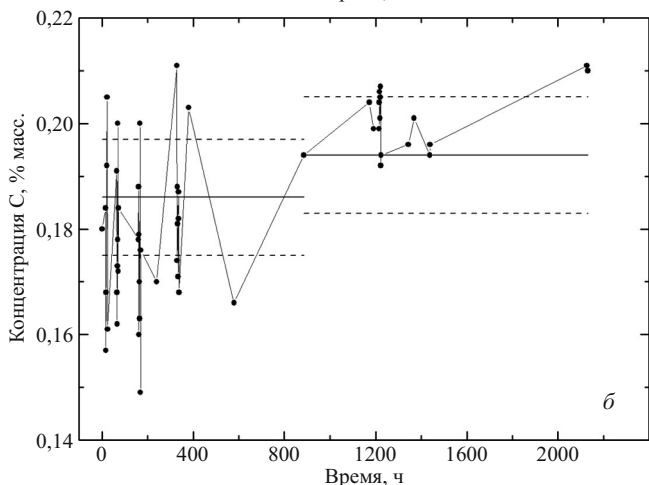
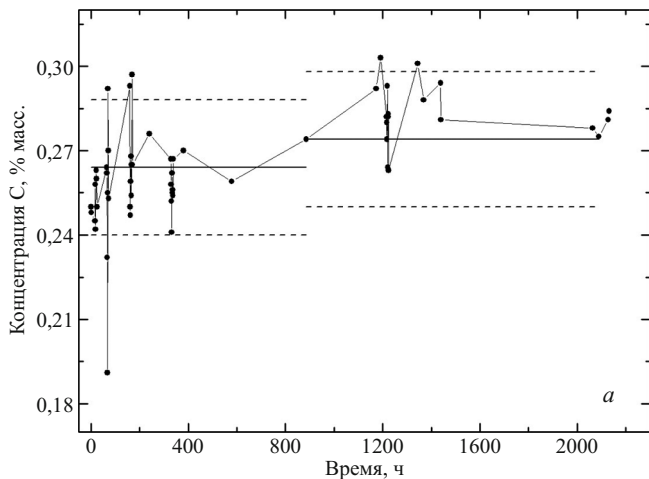
$$\Delta C = |C_0 - C| \leq \delta_{\text{ст}}, \quad (3)$$

где  $C_0$  — значение концентрации данного элемента в СО, полученное при построении градуировочной характеристики;  $\delta_{\text{ст}}$  — допустимое значение, которое для сталей приведено в ГОСТ Р 54153. Если это условие при неоднократном проведении измерений не выполняется, то необходимо произвести повторное построение градуировочной характеристики для данного элемента.

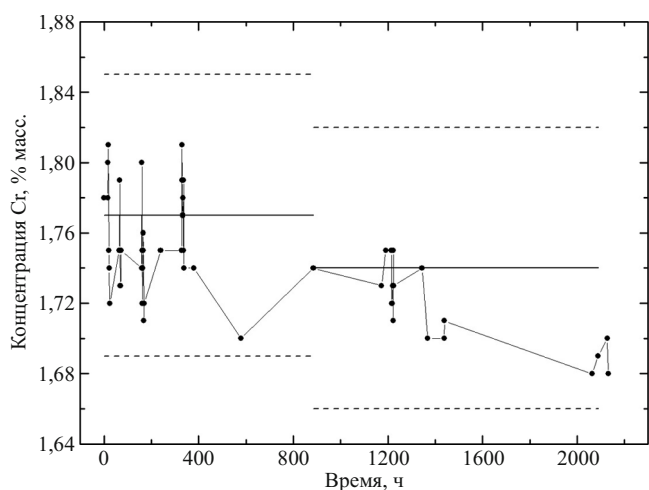
Для проверки стабильности градуировочных характеристик спектрометра «Гранд-Эксперт» использовали стандартные образцы марок РГ-25а и УГ6и. Измерения проводили в следующем режиме: продувка аргоном — 5 с, обжиг — 25 с, экспозиция — 10 с; параметры генератора «Шаровая молния»: частота — 150 Гц, длительность импульса — 100 мкс, токи 1 и 2 — 100 А.

Получили временные зависимости концентраций основных элементов, входящих в состав стали: Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, P, S, Si, Ti, V, W. Каждая экспериментальная точка представляет собой значение, усредненное по двум параллельным измерениям, проведенным в условиях повторяемости. На рис. 2–6 приведены зависимости концентрации от времени для некоторых элементов образцов УГ6и и РГ-25а. Сплошными линиями показано значение концентрации  $C_0$ , полученное при градуировке/переградуировке, пунктирными линиями обозначен диапазон допустимых значений  $\pm \delta_{\text{ст}}$  для данного значения  $C_0$  [5]. Скачкообразное поведение  $C_0$  при 860 ч (приблизительно 36 дней) — результат проведенной переградуировки, после чего изменилось значение концентрации  $C_0$ .

Полученные значения концентрации углерода (см. рис. 2) характеризуются повышенным разбросом. В отдельные дни измерений наблюдался аномальный разброс (~68 ч, см. рис. 2, а), причина которого неяс-



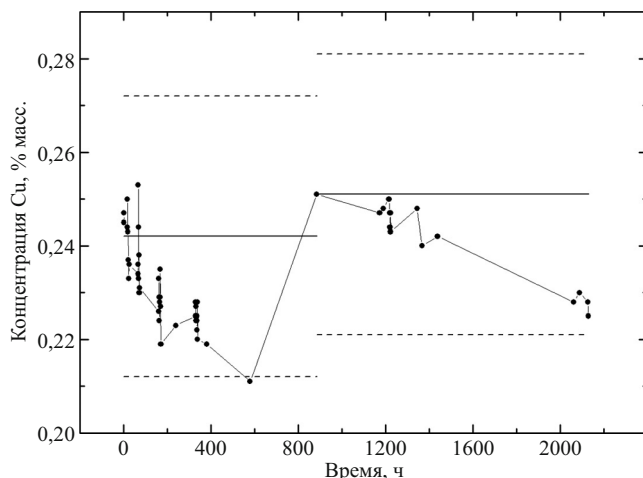
**Рис. 2.** Зависимости концентрации углерода от времени для образцов УГ6и (а) и РГ-25а (б) (аналитическая линия С 193,03 нм, линия сравнения Fe 203,94 нм)



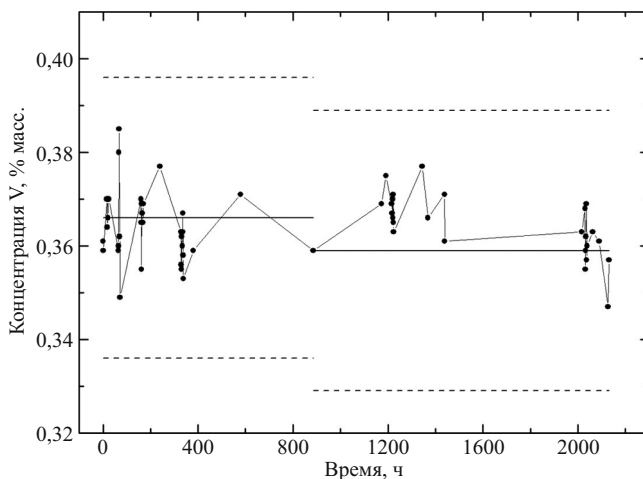
**Рис. 3.** Зависимость концентрации хрома от времени для образца УГ6и

на. В то же время в среднем систематического изменения полученного значения концентрации не наблюдается. Видно, что необходимости в проведенной переградуировке не было. Для ванадия (см. рис. 5) и кремния (см. рис. 6) ситуация аналогична. При этом для этих элементов выполняются требования ГОСТ Р 54153 в части контроля стабильности градуировочных характеристик. В случае меди (см. рис. 4) изменение полученной концентрации во времени наиболее выражено. Из полученных данных следует, что для меди необходимо проводить переградуировку с периодичностью около 30 дней. Аналогичным образом ведет себя концентрация марганца (данные не приведены). Концентрация хрома (см. рис. 3) также меняется во времени, но, по-видимому, характерное время этого процесса больше, чем для меди.

Проведенные исследования показали, что результаты определения концентраций всех элементов, за



**Рис. 4.** Зависимость концентрации меди от времени для образца УГ6и



**Рис. 5.** Зависимость концентрации ванадия от времени для образца УГ6и (аналитическая линия V 292,46 нм, линия сравнения Fe 302,56 нм)

Расчетные и приведенные в ГОСТ Р 54153 значения погрешности  $\Delta(C)$  для образцов РГ-25а и УГ6и

| Время,<br>ч | РГ-25а   |             |              | УГ6и     |             |              |
|-------------|----------|-------------|--------------|----------|-------------|--------------|
|             | $C_{av}$ | $\Delta(C)$ |              | $C_{av}$ | $\Delta(C)$ |              |
|             |          | расчет      | ГОСТ Р 54153 |          | расчет      | ГОСТ Р 54153 |
| 68          | 0,178    | 0,010       | 0,016        | 0,252    | 0,025       | 0,024        |
| 165         | 0,174    | 0,012       | 0,016        | 0,266    | 0,014       | 0,024        |

исключением углерода, удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 54153, поэтому при определении этих элементов в сталях можно использовать приведенные в нем значения погрешности. В случае углерода целесообразно использовать стандартный статистический метод как более адекватный [6]. В рамках этого метода вычисляют стандартное отклонение среднего арифметического

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

а затем — случайную составляющую погрешности

$$\Delta(C) = \pm t_p(\nu) S_n(C), \quad (5)$$

где  $C_i$  — значение концентрации для  $i$ -го параллельного измерения;  $n$  — общее количество измерений;  $C_{av}$  — среднее значение;  $t_p$  — коэффициент Стьюдента;  $\nu = n - 1$  — количество степеней свободы.

В ходе исследований в отдельные дни измерения проводили с периодичностью около 1 ч. Данные для времени около 68 и 165 ч (см. рис. 2) были использованы для расчета погрешности определения концентрации углерода согласно вышеописанной методике. Результаты расчета погрешности для доверительной вероятности 0,95 приведены в таблице. Видно, что расчетные значения либо меньше, либо сравнимы с приводимыми в ГОСТ Р 54153.

Таким образом, проведена проверка стабильности градуировочных характеристик вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» в течение около 2200 ч (92 дня) для определения элементов, входящих в состав сталей. Установлено, что для таких элементов, как медь и марганец, следует проводить переградуировку с периодичностью около 30 дней. В то же время для углерода, кремния, ванадия необходимость в переградуировке в течение времени наблюдения не выявлена. Показано, что результаты определения углерода ха-

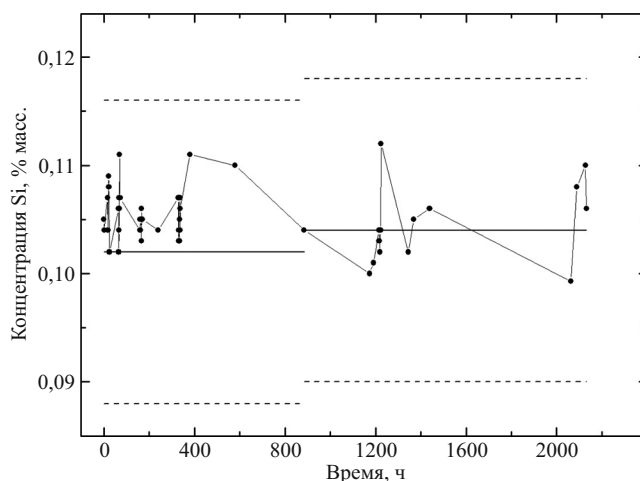


Рис. 6. Зависимость концентрации кремния от времени для образца РГ-25а (аналитическая линия Si 185,00 нм, линия сравнения Fe 187,26 нм)

рактеризуются повышенным разбросом, но это не приводит к значимому увеличению погрешности.

*Работа выполнена на вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт» Центра коллективного пользования по стандартизации на базе КТИ НП СО РАН.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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. Ч. II. С. 7 – 13.
2. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
3. 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. Ч. II. С. 115 – 123.
4. Куропятник И. Н., Макаров А. В. Опыт использования вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов нестандартной формы / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». — Новосибирск, 2013. С. 114.
5. ГОСТ Р 54153 2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 12 с.
6. РМГ 43–2001. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».

УДК 543.423

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСКРОВЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ<sup>1</sup>

© Д. Н. Бокк<sup>2</sup>, В. А. Лабусов<sup>2,3</sup>, И. А. Зарубин<sup>2</sup>*Статья поступила 8 сентября 2014 г.*

Показана возможность определения неметаллических включений в сталях и сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением образца в аргоне с помощью вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», оснащенного быстродействующим анализатором МАЭС с линейкой детекторов БЛПП-2000. Приведены первые количественные результаты.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектроскопия; искровое возбуждение; неметаллические включения; анализ сталей и сплавов.

При современных требованиях к материалам знание химического состава металлического сплава не является достаточным условием обеспечения его высокого качества. Примесные элементы, такие как углерод, азот, кислород, алюминий и др., образуют различные оксидные, карбидные, нитридные и карбонитридные включения, существенно изменяющие прочностные и пластические свойства металла. Особенно нежелательны оксидные неметаллические включения, оказывающие негативное влияние на весь комплекс рабочих свойств металла [1]. Поэтому состав, количество и размеры неметаллических включений необходимо контролировать.

Для определения неметаллических включений в сталях традиционно применяют металлографический метод и сканирующую электронную микроскопию. Второй способ дает наиболее прецизионные результаты, но требует больших затрат времени. Кроме того, применяют газовый фракционный анализ и атомно-эмиссионную спектроскопию (АЭС) с искровым возбуждением, основное преимущество которой при определении неметаллических включений — высокая скорость выполнения анализа, что позволяет использовать этот метод для производственного контроля. Впервые АЭС с искровым возбуждением использовали для обнаружения неметаллических включений в 1976 г. [2]. С тех пор метод начали применять в контроле производства сталей и других сплавов, к которым предъявляются особые требования по чистоте. Определение включений с помощью данного метода стало возможным после работы [3].

Наиболее часто АЭС с искровым возбуждением используют для определения включений оксида алюминия в сталях с предельно низким содержанием углерода (IF-сталях), которые применяются в автомобильной промышленности.

Анализ проводят следующим образом. Образец шлифуют, устанавливают на искровой штатив, продуваемый аргоном, и подвергают воздействию последовательных искровых разрядов (рис. 1). Излучение эмиссии, возбуждаемой каждой искрой в атмосфере аргона, раскладывается в спектр полихроматором. На длинах волн выбранных линий регистрируют интенсивность этого излучения, полученные данные представляют в виде зависимости интенсивности от номера искры для каждой линии. Среднее значение фонового сигнала соответствует содержанию элемента в растворенном виде, а вспышки аналитических линий элементов — включениям. Определение размера включений основывается на предположении, что интенсивность, соответствующая определенному элементу, пропорциональна его массе, испаренной искрой. Для определения массы элемента во включении используют градуировочные графики, построенные с помощью образцов с известными концентрациями элементов.

Большинство включений составляет малую долю вещества, испаренного одной искрой (см. таблицу) [5]. Нижний предел обнаружимого размера включений зависит от множества факторов, основным из которых является фоновый сигнал элементов, входящих в состав включений. На практике предел обнаружения часто соответствует размеру включения диаметром 1 мкм, но для некоторых элементов он может быть значительно ниже.

В качестве системы регистрации интенсивности аналитических линий элементов, входящих в состав включений, традиционно используют фотоэлектрон-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-9.3.

<sup>2</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: forem@bk.ru

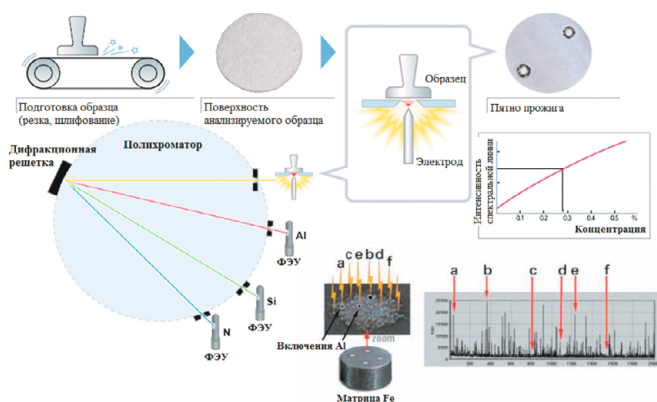


Рис. 1. Принцип атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением [4]

ные умножители (ФЭУ). Однако такая система чувствительна к дрейфу регистрируемых линий и не позволяет учитывать спектральный фон индивидуально для каждой искры, так как регистрируется не весь спектр, а только несколько спектральных линий. Спектрометры с системой регистрации на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения лишены этих недостатков, поэтому можно ожидать получения с их помощью лучших результатов определения неметаллических включений.

Таким образом, целью работы является исследование возможности определения неметаллических включений в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением и регистрацией спектров многоэлементными твердотельными детекторами излучения.

Экспериментальная установка была создана на основе вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», построенного по схеме Пашена – Рунге [6]. Спектрометр оснащен продуваемым аргоном штативом, искровые разряды в котором формируются с помощью генератора «Шаровая молния» ШМ-250, который позволяет с высокой точностью задать форму разряда. В качестве системы регистрации использовали быстродействующий многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) на основе опытной линейки БЛПП-2000 [7]. Начало времени экспозиции МАЭС было синхронизовано с искровым импульсом генератора ШМ-250. Линейка регистрировала эмиссию в спектральном диапазоне 309 – 319 нм, в который попадают аналитические линии Ca (315,89 и 317,93 нм) и Al (309,27 нм). Время экспозиции выбирали таким образом, чтобы все излучение, возбуждаемое одной искрой, было зарегистрировано.

Для обработки данных была разработана программа в среде Matlab, которая позволяет выделить всплески спектральной линии по критерию  $3\sigma$ , получить гистограмму распределения интенсивностей спектральной линии и распределение соответствующих всплескам включений по размерам, а также произвести статистический анализ данных.

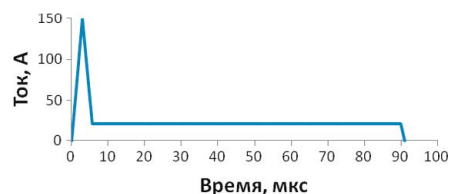


Рис. 2. Зависимость тока разряда от времени

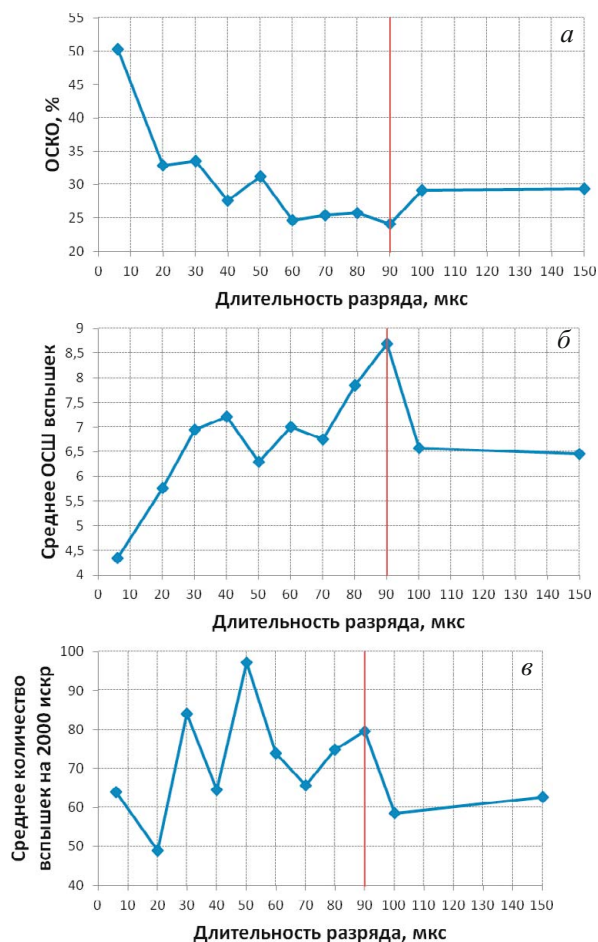
*Выбор режима работы искрового генератора.* Параметры искрового разряда, применяемого в традиционном интегральном атомно-эмиссионном спектральном анализе, не подходят для определения включений, поскольку такой разряд обладает слишком большой энергией, что приводит к локальному переплавлению, а значит, к гомогенизации пробы. С помощью серии экспериментов, а также с использованием параметров искрового разряда, приведенных в работе [8], был выбран оптимальный режим работы искрового генератора для определения неметаллических включений.

В качестве образца для экспериментов выбрали сталь марки 40X, в которой алюминий присутствует как в растворенном, так и в нерастворенном виде (в виде включений оксида алюминия). Для оценки метрологических характеристик определения произвели серии прожигов образца по несколько тысяч искр каждый с разными параметрами искры. Различные режимы разряда сравнивали по таким параметрам, как среднее отношение сигнал/шум (ОСШ) всплеск спектральной линии, соответствующих включениям; относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) уровня фонового сигнала, соответствующего растворенному элементу; количество зарегистрированных за фиксированное число искр всплеск спектральной линии, соответствующих включениям.

Выбранный режим разряда приведен на рис. 2. Разряд начинается коротким искровым импульсом с силой тока в максимуме 150 А, а завершается дугой. Для того чтобы свести к минимуму переплавление образца, значение тока дуговой части было выбрано настолько минимальным, насколько позволяет получить генератор ШМ-250, а именно 20 А. Длительность разряда (90 мкс) подбирали в соответствии с оптимальными значениями ОСКО, ОСШ и количества всплеск. Эти данные для различных длительностей разряда приведены на рис. 3.

Массовая и объемная доли включений оксида алюминия в веществе массой 64 нг, испаренной одной искрой

| Диаметр, мкм | Масса, нг | Массовая доля, % | Объемная доля, % |
|--------------|-----------|------------------|------------------|
| 0,7          | 0,00070   | 0,0011           | 0,0022           |
| 1,4          | 0,0056    | 0,0088           | 0,018            |
| 2,8          | 0,045     | 0,07             | 0,14             |
| 5,6          | 0,36      | 0,56             | 1,13             |
| 11,3         | 2,8       | 4,5              | 9,0              |



**Рис. 3.** Зависимости характеристик разряда от его длительности: *a* — ОСКО интенсивностей, соответствующих растворенному алюминию; *б* — среднее ОСШ вспышек, соответствующих включениям оксида алюминия; *в* — среднее количество вспышек (включений) на 2000 разрядов

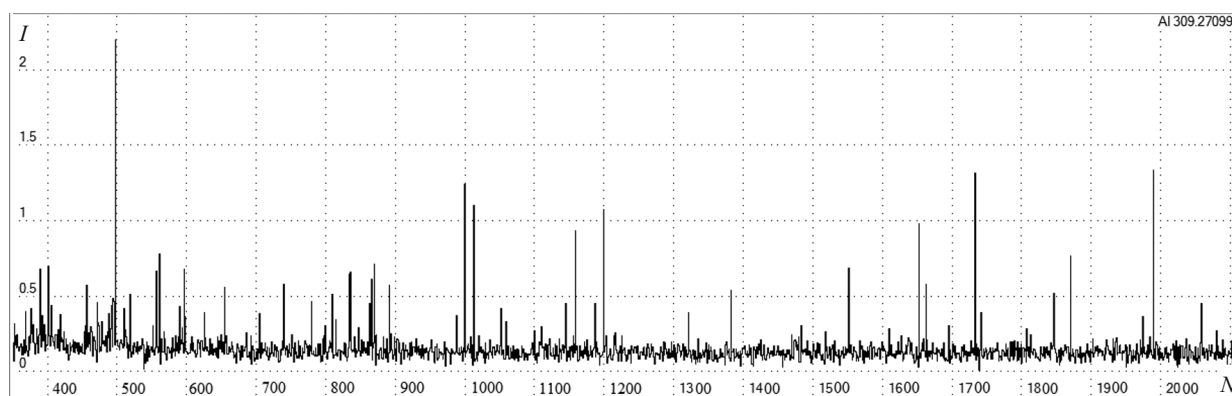
На рис. 4 приведена типичная зависимость интенсивности линии алюминия от номера искры, полученная с использованием выбранного режима. На графике видны вспышки интенсивности, соответствующие включениям, которые значительно превосходят средний уровень сигнала, соответствующий содержанию растворенного алюминия. ОСШ зарегистрированных вспышек  $>3$ , что свидетельствует о возможности

определения неметаллических включений в сталях методом АЭС с искровым возбуждением и регистрацией спектров быстродействующим анализатором МАЭС с опытной линейкой БЛПП-2000.

*Использование внутреннего стандарта.* Из литературы [9] известно, что можно использовать спектральную линию железа в качестве внутреннего стандарта при определении включений для повышения ОСШ при условии, что существует корреляция между интенсивностями линий аналита и основы. При этом каждое значение интенсивности линии аналита делится на соответствующее той же искре значение интенсивности линии основы. Но поскольку одним из существенных отличий использования линеек детекторов является то, что они позволяют для каждой отдельной искры вычислить интенсивность фона, которая существенно флуктуирует, возникает вопрос, целесообразно ли использовать линию железа в качестве внутреннего стандарта при условии, что фон вычитается индивидуально для каждой искры.

Корреляция между интенсивностями спектральных линий железа и алюминия существенно меняется от образца к образцу. Например, при анализе образца стали марки 30 корреляция практически отсутствует (рис. 5, *a*), тогда как для стандартного образца УГ5б она велика (рис. 5, *в*). Точки, лежащие на графике корреляции выше области, в которой сконцентрировано большинство остальных точек (рис. 5, *б*), соответствуют вспышкам линии алюминия, т.е. включениям. Значения интенсивностей линий железа и алюминия на рис. 5 вычислены с учетом фона и приведены в процентах от среднего значения интенсивности линии соответствующего элемента.

При применении линии основы (железа) в качестве внутреннего стандарта ОСКО сигнала, соответствующего растворенному алюминию, изменяется в соответствии с графиками корреляции: несколько ухудшается в случае низкой корреляции (сталь 30: ОСКО Al  $\sim 24\%$ , ОСКО Al/Fe  $\sim 28\%$ ) и существенно уменьшается в случае высокой (стандартный образец УГ5б: ОСКО Al  $\sim 27\%$ , ОСКО Al/Fe  $\sim 7,5\%$ ). При этом во всех случаях в сигнале появляются вспышки интен-



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности линии алюминия от номера искры в образце стали 40Х

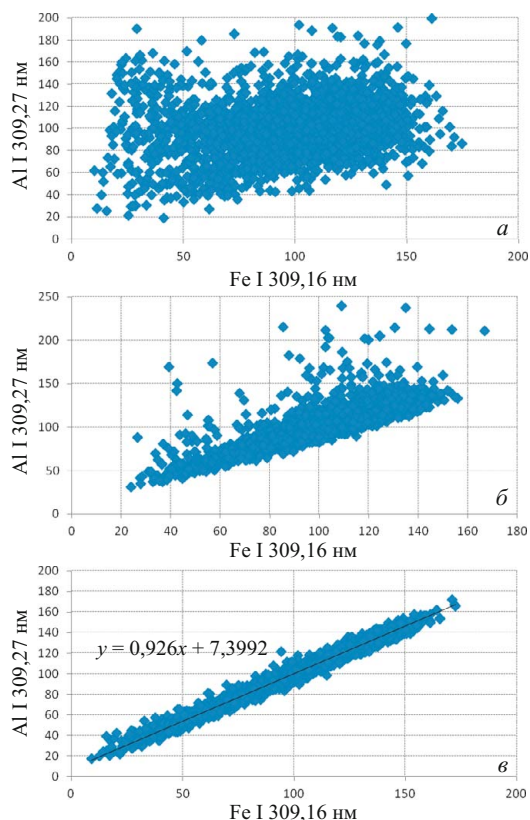


Рис. 5. Графики корреляции интенсивностей спектральных линий железа (Fe I 309,16 нм) и алюминия (Al I 309,27 нм) для различных образцов: *a* — сталь марки 30; *б* — стандартный образец УГ06; *в* — стандартный образец УГ56

сивности, которые отсутствовали до деления на линию основы (рис. 6). Эти новые всплески могут возникнуть даже в том случае, когда интенсивность спектральной линии алюминия принимает значение ниже среднего при условии, что интенсивность спектральной линии железа тоже мала.

Чтобы попытаться ответить на вопрос, действительно ли всплески интенсивности сигнала, возникающие после деления на линию основы, соответствуют включениям, рассмотрим гистограммы распределения интенсивностей линии алюминия и отношения интенсивностей линий алюминия и железа. Согласно теории [3] распределение интенсивностей спектральной линии растворенного элемента, в том числе алюминия, подчиняется закону Гаусса (рис. 7), а интенсивности, соответствующие включениям, формируют асимметричную добавку в правой части распределения.

На рис. 8 приведены гистограммы распределения интенсивностей линии Al в образце стали 30 и распределения отношений интенсивностей линий Al и Fe. Видно, что первая гистограмма ближе к распределению Лоренца, тогда как вторая в значительной степени соответствует теоретическому. Этот факт говорит в пользу применения линии железа в качестве внутреннего стандарта. Однако, насколько известно из литературы [11], при определениях отдельных

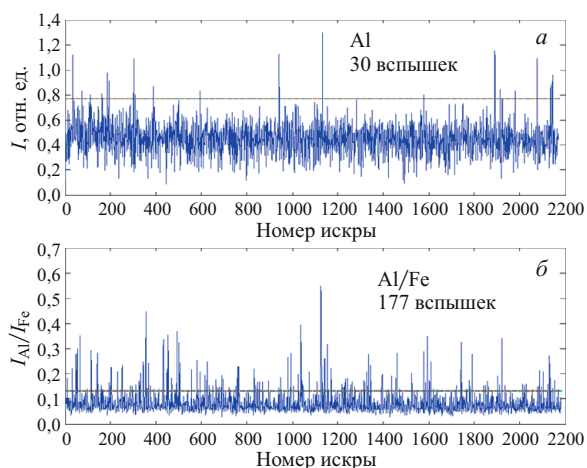


Рис. 6. Зависимость интенсивности спектральной линии алюминия (*a*) и интенсивности спектральной линии алюминия, отнесенной к интенсивности линии железа (*б*), от номера искры в образце стали 30

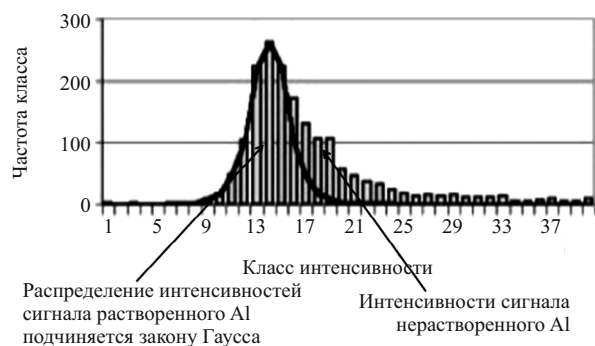


Рис. 7. Гистограмма распределения интенсивностей алюминия (теоретическая) [10]

включений, а также концентраций растворенной и нерастворенной долей алюминия в образце внутренний стандарт не используют.

Необходимость деления на линию основы является спорной, поскольку на поверхности или в приповерхностном слое образца могут присутствовать каверны или полости. Попадание искры в подобные дефекты приводит к экстремально низким значениям интенсивностей спектральных линий железа, а деление интенсивностей линии алюминия на такие значения в свою очередь может стать причиной ложной вспышки, которая будет обработана как соответствующая включению. Весьма вероятно, что эта неопределенность может быть устранена, если регистрировать интенсивности спектральной линии кислорода, по всплескам которой можно судить о наличии оксидных включений. Наиболее интенсивные спектральные линии кислорода расположены в области вакуумного ультрафиолета (~130 нм), их регистрация затруднительна.

**Определение включений.** В процессе проведения работы стандартные образцы с аттестованными размерами неметаллических включений были недо-

ступны. Тем не менее для того чтобы количественно охарактеризовать включения, можно воспользоваться аттестованными образцами для интегрального анализа [11]. Градуировочная зависимость, построенная с помощью таких образцов, позволяет вычислить концентрацию определяемого элемента в массе вещества, испаренной одной искрой. Для того чтобы перейти от концентрации к массе или диаметру включений, необходимо измерить с помощью профилометрии средний объем вещества, испаряемый одной искрой.

С помощью комплекта стандартных образцов УГ06 – УГ96 была построена градуировочная зависимость для определения алюминия по линии 309,27 нм (рис. 9) с использованием линии железа в качестве внутреннего стандарта. Если не использовать внутренний стандарт для построения зависимости, увеличивается отклонение точек от аппроксимирующей кривой, что приводит к увеличению погрешности и

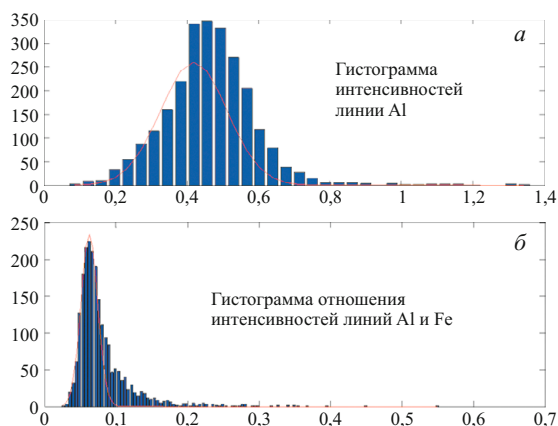


Рис. 8. Гистограммы распределения интенсивностей спектральной линии Al (а) и отношения интенсивностей линий Al и Fe (б)

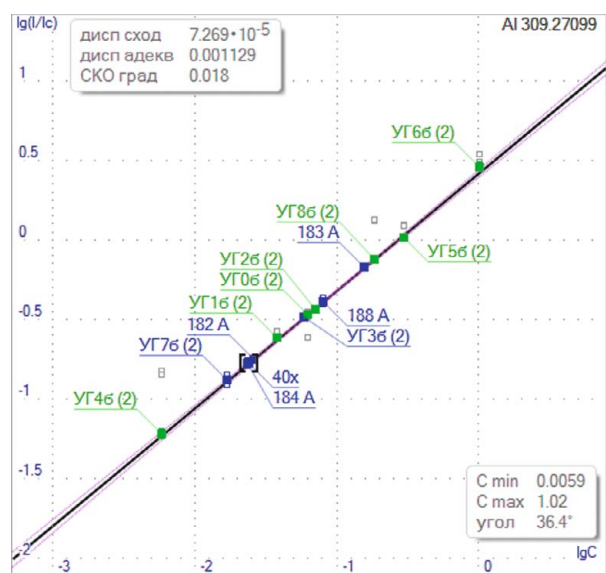


Рис. 9. Градуировочная зависимость для определения алюминия

повышению предела обнаружения. Этот факт также говорит в пользу применения внутреннего стандарта для определения включений, однако окончательное решение по этому вопросу можно будет принять только после сравнения результатов анализа с полученными независимым методом, например растровой электронной микроскопией.

Используя эту зависимость и аппроксимацию гистограммы распределения интенсивностей функцией Гаусса (см. рис. 8, б), можно вычислить общую концентрацию алюминия в образце ( $Al_{tot}$ ) и концентрацию растворенного алюминия ( $Al_{sol}$ ). Так, для образца стали марки 40X  $Al_{tot} = 0,025$  % масс.,  $Al_{sol} = 0,019$  % масс.

Проанализировали ряд образцов из комплекта CRM CZ 2001 [12] (182A, 183A, 184A, 188A), в паспорте которых, помимо общей аттестованной концентрации алюминия, указано справочное значение концентрации его растворенной части. На рис. 10 приведено сравнение полученных экспериментально и указанных в паспорте значений  $Al_{tot}$  и  $Al_{sol}$ . Из графиков видно, что полученные экспериментально значения как общей концентрации, так и концентрации растворенной части алюминия в высокой степени соответствуют значениям, указанным в паспорте.

Кроме того, с использованием приблизительного значения массы вещества, испаряемой одной искрой,

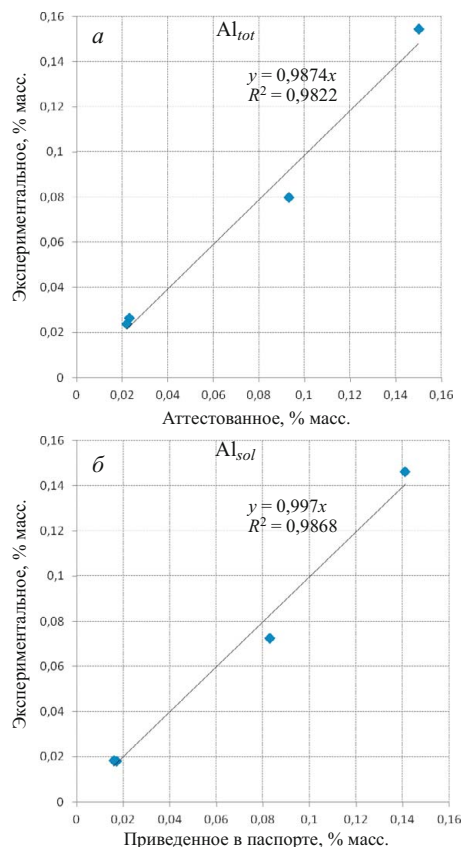


Рис. 10. Корреляция полученных экспериментально и указанных в паспорте значений: а — общей концентрации алюминия; б — концентрации растворенного алюминия



было получено оценочное распределение включений по размерам в образце стали марки 40X, гистограмма которого приведена на рис. 11. Видно, что количество мелких включений в стали превосходит количество крупных, что обусловлено физическими процессами, протекающими при ее изготовлении.

Таким образом, создана экспериментальная установка на основе вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», оснащенного быстродействующим анализатором МАЭС с опытной линейкой детекторов БЛПП-2000, время экспозиции которого синхронизовано с искровым разрядом в аргоне. Показана возможность проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа металлических сплавов на этой установке для определения неметаллических включений.

Получены первые количественные результаты, которые соответствуют теоретически ожидаемым, однако требуют валидации проверенным методом. Применение внутреннего стандарта формально улучшает качество анализа (предел обнаружения и погрешность), но может привести к неадекватным результатам. Поэтому для решения вопроса о возможности использования внутреннего стандарта также необходима проверка результатов анализа достоверным методом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Григорович К. В. Аналитическая химия в черной металлургии / Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI. № 4. С. 88 – 98.
2. Imamura N. PITCON 76, Abstract Proceedings, Paper 42, 1976.
3. Falk H., Wintjens P. Statistical evaluation of single sparks / Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 1998. Vol. 53. N 1. P. 49 – 62.
4. Описание спектрометра Shimadzu PDA-7000 <http://www.shimadzu.ru/brochures/PDA-7000.pdf>.
5. Bengston A., Didriksson R., Sedlakova M. Development of MVA techniques for quantitative determination of non-metallic inclusions in steels by OES/PDA [C] / Proceedings of 7<sup>th</sup> International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, 2006, Luxembourg.

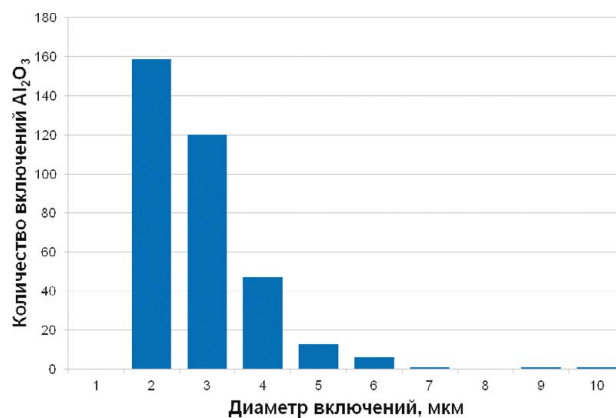


Рис. 11. Гистограмма распределения неметаллических включений по размерам в образце стали 40X

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. Ч. II. С. 7 – 13.
7. Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 108 – 113.
8. Kuss H. M. et al. Comparison of spark OES methods for analysis of inclusions in iron base matters / Anal. Bioanal. Chem. 2002. Vol. 374. N 7 – 8. P. 1242 – 1249.
9. Bohlen J. M., Vogeli M. Latest developments in inclusions and steel cleanliness analysis by OES [C] / Proceedings of 7<sup>th</sup> International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, 2006, Luxembourg.
10. Spark-DAT option on-line single spark analysis ARL 4460 Metals analyzer: Application Note 41232.
11. Manish Marotrao Pande, Muxing Guo, Ronny Dumarey, et al. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis — optical emission spectroscopy technique / ISIJ Int. 2011. Vol. 51. N 11. P. 1778 – 1787.
12. Паспорт комплекта образцов CRM CZ 2001. URL: [http://www.equilab.es/PDF/Patrones/CKD\\_%202009.pdf](http://www.equilab.es/PDF/Patrones/CKD_%202009.pdf).

УДК 543:(225+423.1)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА КОЛИБРИ-2 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ Na, K, Li И Rb В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ<sup>1</sup>

© Е. В. Шабанова, А. А. Зак, Г. А. Погудина,  
И. М. Хмелевская, В. И. Меньшиков<sup>2</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Появление приборов с многоканальными детекторами позволило одновременно определять группу щелочных металлов в растворах разнообразного состава методом пламенной фотометрии. В статье описаны этапы разработки методики одновременного нахождения содержания Na, K, Li и Rb в образцах горных пород, минералов, руд, донных и терригенных отложений, почв и золы. Представленная методика соответствует III категории точности Классификации методов лабораторного анализа (ОСТ 41-08-212-04). В методике матричные и спектральные влияния компенсированы благодаря выбору оптимальных условий измерения аналитических сигналов и градуировки по растворам природных ГСО.

**Ключевые слова:** пламенная фотометрия; спектрометр Колибри-2; геохимические объекты.

Знание о содержании щелочных металлов в горных породах, рудах и минералах необходимо для классификации этих объектов и, в некоторых случаях, их геохронологической датировки [1–3]. К точности результатов определения K и Rb, используемым для установления возраста, предъявляются повышенные требования [4]. Надёжное определение щелочных металлов в техногенных образцах помогает оценить степень и выделить источники загрязнения окружающей среды [5]. Как известно, проблемы анализа геологических проб, так называемого геоанализа, связаны со специфическими особенностями объектов исследования и требованиями к аналитическим данным [2, 3, 6]. Выбор метода и методик анализа или их сочетаний осложняется:

— широчайшим разнообразием состава и свойств исследуемых образцов;

— необходимостью определения элементов, желательно одновременно, в диапазонах от кларковых до рудных содержаний;

— жёсткими требованиями к достоверности результатов, экспрессности их получения (высокой производительности) и экономической привлекательности.

Применимость аналитического метода к конкретным задачам геоанализа связана с минимальным содержанием элемента, которое может быть определено конкретной методикой с заданной доверительной вероятностью; а также точностью, правильностью и прецизионностью результатов анализа (например [2] и др.).

Развитие современной аппаратуры для атомно-эмиссионного анализа, в том числе и для пламенной фотометрии (ПФ), позволяет одновременно регистрировать широкий спектральный диапазон и надёжно измерять интенсивности спектральных линий, что, в свою очередь, улучшает точность результатов анализа. Однако существующие методики определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах методом ПФ являются одноэлементными (для каждого аналита применяется специфический буфер; спектры регистрируются с помощью ФЭУ) и используют водные растворы для градуировки (табл. 1) [6–9]. В перечисленных методиках минимизация химических влияний, вызванных взаимодействием атомов аналита с компонентами конденсированной или газовой фаз, достигается такими приёмами как: оптимизация условий атомизации — выбор типа пламени и скорость подачи раствора; введение в раствор спектроскопического буфера или модифицирование основы; градуировка по стандартным образцам, близким по химическому составу к анализируемым пробам, или применением метода добавок. Кроме того, при расчете аналитического параметра (АП) каждой линии используется амплитуда сигнала без учета интенсивности фона в окрестности этой линии. Матричные эффекты в методиках [7, 8] учитываются применением метода добавок при определении содержания аналитов. Для современного оборудования с фотодиодной регистрацией спектров, которое позволяет одновременно записывать аналитические линии щелочных элементов, требуется адаптация существующих методик или создание новых. Поэтому, при пополнении приборной базы ИГХ СО РАН многоканальным спектрометром «Колибри-2» [10] с атомизатором от прибора Perkin-Elmer модель 303 и ПО «Атом» [11], появилась необходимость в методике одновременного определе-

<sup>1</sup> Работа подготовлена по материалам доклада на международном симпозиуме «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (г. Новосибирск, 2014 г.)

<sup>2</sup> ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия; e-mail: shev@igc.irk.ru

**Таблица 1.** Характеристики некоторых методик определения щелочных элементов с помощью ПФ

| Методика  | Список определяемых элементов |                 | C <sub>min</sub> , мас. % | Пробоподготовка                                     |   |  | Тип пламени (T, °C)       | Прибор                           | Способы расчёта   |                                 |
|---|-------------------------------|-----------------|---------------------------|---|---|--|---------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------------------|
|   | аналит                        | длина волны, нм |                           | навеска, г  | кислоты   | буфер  |                           |                                  | АП                | Концентрации                    |
| Спектрофотометрическое высокочувствительное определение [7] | Na                            | 589,0; 589,6    | 0,01*                     | 0,5 – 1<br>(горные породы); 0,1 – 0,5<br>(минералы) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF, HNO <sub>3</sub> | Не используется<br>KCl (0,03 M)                | пропан – воздух (~2000)   | монохроматор УМ-2; ФЭУ-17/ФЭУ-22 | амплитуда сигнала | метод добавок                   |
|   | K                             | 766,5           | 0,01*                     |   |   |  |                           |                                  |                   |                                 |
|   | Li                            | 670,8           | 0,0001                    |   |   |  |                           |                                  |                   |                                 |
|   | Rb                            | 794,8           | 0,0001                    |   |   |  |                           |                                  |                   |                                 |
| НСАМ № 61-С [8]   | Na                            | 589,0; 589,6    | 0,05                      | 0,5   | Не используется                                       | NaCl (0,85 M)                                  | ацетилен – воздух (~2800) | монохроматор УМ-2; ФЭУ           | амплитуда сигнала | метод добавок                   |
|   | K                             | 769,9; 766,5    | 0,05                      |   |   |  |                           |                                  |                   |                                 |
|   | Li                            | 670,8           | 0,001                     |   |   |  |                           |                                  |                   |                                 |
|   | Rb                            | 794,8           | 0,01                      |   |   |  |                           |                                  |                   |                                 |
| СТП ИГХ-009-97 [9]  | Na                            | 589,0           | 0,03                      | 0,1 – 0,5   | HClO <sub>4</sub> , HF, HCl                           | Не используется<br>KCl (0,05 M), NaCl (0,09 M) | пропан – воздух (~2000)   | спектрометр ДФС-12               | амплитуда сигнала | метод ограничивающих стандартов |
|   | K                             | 766,5           | 0,01                      |   |   |  |                           |                                  |                   |                                 |
|   | Li                            | 670,8           | 0,00035                   |   |   |  |                           |                                  |                   |                                 |
|   | Rb                            | 794,8           | 0,0002                    |   |   |  |                           |                                  |                   |                                 |

**Примечание.** Знаком «\*» обозначены величины минимального контрольного опыта, обеспечиваемого по методике; АП — аналитический параметр, являющийся численной оценкой величины спектральной линии.

**Таблица 2.** Две серии аттестованных смесей

| Обозначение АС |   | Аликвота (см <sup>3</sup> ), отбираемая от головного раствора с содержанием аналитов |                        |
|----------------|---|--|------------------------|
| Название серии | Концентрация каждого аналита в растворе, мг/см <sup>3</sup> | 1 г/дм <sup>3</sup>  | 100 мг/дм <sup>3</sup> |
| Li, Rb, Cs     | 100   | 100  | —                      |
|                | 8,0   | 16   | —                      |
|                | 6,0   | 12   | —                      |
|                | 4,0   | 8,0  | —                      |
|                | 2,0   | 4,0  | —                      |
|                | 1,0   | 2,0  | —                      |
|                | 0,50  | —  | 10,0                   |
|                | 0,10  | —  | 2,0                    |
|                | 0,050   | —  | 1,0                    |
|                | 0,025   | —  | 0,5                    |
|                | 0,001   | —  | 0,2                    |
| K, Na          | 100   | 100  | —                      |
|                | 25,0  | 50   | —                      |
|                | 20,0  | 40   | —                      |
|                | 15,0  | 30   | —                      |
|                | 10,0  | 20   | —                      |
|                | 5,0   | 10   | —                      |
|                | 2,0   | 4,0  | —                      |
|                | 1,0   | —  | 20                     |
|                | 0,50  | —  | 10                     |
|                | 0,25  | —  | 5,0                    |
|                | 0,10  | —  | 2,0                    |

ния щелочных элементов из одного раствора для снижения временных и экономических затрат.

Для твёрдых порошковых образцов было решено использовать рутинную пробоподготовку с кислотным разложением [12]. От каждого образца отбирают массу 0,20 г, которую помещают в платиновую чашку, смачивают водой и последовательно приливают концентрированные кислоты: 5 мл HClO<sub>4</sub> (осч.) и 15 мл HF (осч.). Смесь выпаривают до состояния влажных

**Таблица 3.** Операционные условия измерений

|  |                          |             |
|--|--------------------------|-------------|
| Давление газов в системе, кг/см <sup>2</sup> | пропан – бутан<br>воздух | 0,49<br>2,1 |
| Спектральный диапазон, нм                    |                          | 394 ÷ 874   |
| Обратная линейная дисперсия, нм/мм           |                          | 16          |
| Базовая экспозиция, мс                       |                          | 10          |
| Полная экспозиция, с                         |                          | 10          |
| Время стабилизации пламени, с                |                          | 10          |

солей, смачивают водой, снова выпаривают до прекращения выделения белых паров. Затем остаток смачивают дистиллированной водой и приливают 5,0 мл раствора HCl (осч.) (1:1), количественно переносят в мерные полипропиленовые колбы на 50 мл и доводят до метки дистиллированной водой. В приготовленных пробах концентрация составляет 4 М в фоновом растворе HCl. Для учёта содержания определяемых элементов в используемых реактивах с каждой партией проб параллельно проводят контрольный опыт. Приготовление аттестованных смесей K, Na, Li и Rb выполнено в виде двух серий (табл. 2), в которых каждая смесь получена последовательным разбавлением дистиллированной водой соответствующих аликуот головных растворов. Для каждой серии приготовлено из хлоридов металлов и дистиллированной воды по два головных раствора с концентрациями аналитов по 1 г/дм<sup>3</sup> и 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Операционные условия (табл. 3) подобраны эмпирическим путём. Выбор минимальной базовой экспозиции и оптимального времени стабилизации пламени, при которых наблюдалась максимальная интенсивность аналитического сигнала при его минимальном относительном среднеквадратичном отклонении (ОСКО), выполнен по спектрам растворов государственных стандартных образцов природного состава (ГСО). В табл. 4 дан список исследованных ГСО.

Таблица 4. Список используемых ГСО природного состава и содержания некоторых элементов в них

| Стандартные образцы       |            |          | Содержание  |               |               |               |                 |                         |            |
|---------------------------|------------|----------|-------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-------------------------|------------|
|                           |            |          | % мас.      |               |               |               |                 | 10 <sup>-4</sup> % мас. |            |
| Тип                       | Номер      | Индекс   | Al          | Ca            | Mg            | Na            | K               | Li                      | Rb         |
| Горные породы             | 4319–88    | ДВА      | 9,6 ± 0,1   | 5,7 ± 0,1     | 1,9 ± 0,1     | 2,39 ± 0,04   | 0,70 ± 0,02     | 7,0 ± 2                 | 11 ± 2,0   |
|                           | 4318–88    | ДВБ      | 8,7 ± 0,1   | 4,7 ± 0,1     | 2,4 ± 0,1     | 2,73 ± 0,04   | 1,74 ± 0,03     | 10 ± 2                  | 37 ± 2,0   |
|                           | 4322–88    | ДВГ      | 8,1 ± 0,1   | 0,54 ± 0,04   | 0,42 ± 0,007  | 2,83 ± 0,04   | 2,76 ± 0,05     | 3300 ± 200              | 1500 ± 100 |
|                           | 4317–88    | ДВМ      | 2,4 ± 0,1   | 3,2 ± 0,1     | 18,1 ± 0,2    | 0,13 ± 0,01   | 0,087 ± 0,004   | 9,0 ± 2                 | 12 ± 2     |
|                           | 4321–88    | ДВР      | 8,4 ± 0,1   | 2,1 ± 0,1     | 0,43 ± 0,2    | 2,61 ± 0,04   | 3,01 ± 0,05     | 40 ± 5                  | 200 ± 10   |
|                           | 4323–88    | ДВТ      | 6,6 ± 0,1   | 0,32 ± 0,4    | 0,24 ± 0,007  | 2,84 ± 0,04   | 3,89 ± 0,05     | 38 ± 4                  | 450 ± 20   |
|                           | 8871–2007  | ГБПг-1   | 8,4 ± 0,1   | 2,0 ± 0,1     | 1,6 ± 0,1     | 2,64 ± 0,06   | 1,87 ± 0,09     | 21 ± 3                  | 55 ± 5     |
|                           | 520–84П    | СГ-1А    | 7,3 ± 0,1   | 0,1 ± 0,02    | 0,33 ± 0,006  | 4,05 ± 0,04   | 3,44 ± 0,05     | 390 ± 20                | 1100 ± 100 |
|                           | 3333–85    | СГ-3     | 5,6 ± 0,1   | 0,23 ± 0,02   | 0,060 ± 0,012 | 3,15 ± 0,04   | 3,85 ± 0,05     | 52 ± 4                  | 140 ± 10   |
|                           | 8670–2005  | СГД-2    | 7,9 ± 0,1   | 7,6 ± 0,1     | 4,1 ± 0,1     | 2,02 ± 0,52   | 2,57 ± 0,09     | 12 ± 2                  | 80 ± 10    |
|                           | 4233–88    | СДУ-1    | 0,51 ± 0,04 | 1,1 ± 0,1     | 25,2 ± 0,2    | 0,026 ± 0,004 | 0,0083 ± 0,0008 | 2,0 ± 0,3               | н/д        |
|                           | 813–89П    | СИ-1     | 0,23 ± 0,05 | 21,1 ± 0,1    | 12,5 ± 0,2    | 0,059 ± 0,021 | 0,28 ± 0,01     | н/д                     | н/д        |
|                           | 1345–78    | СНС-2    | 11,1 ± 0,1  | 1,0 ± 0,1     | 0,29 ± 0,01   | 7,4 ± 0,1     | 4,9 ± 0,04      | 31 ± 2                  | 170 ± 10   |
|                           | 3191–85    | ССЛ-1    | 8,8 ± 0,1   | 0,064 ± 0,014 | 1,5 ± 0,1     | 0,059 ± 0,01  | 2,96 ± 0,03     | 60                      | 150 ± 10   |
|                           | 10171–2012 | ССн-1    | 11,9 ± 0,2  | 0,35 ± 0,01   | 0,11 ± 0,02   | 0,88 ± 0,06   | 14,9 ± 0,2      | 3,9 ± 0,3               | 776 ± 99   |
| Руда                      | 119/08*    | ИАЦ-5-08 | <i>0,64</i> | <i>0,05</i>   | н/д           | н/д           | 0,18 ± 0,01     | н/д                     | н/д        |
| Рыхлые отложения и осадки | 3132–85    | СГХ-3    | 8,7 ± 0,1   | 0,29 ± 0,2    | 0,96 ± 0,03   | 1,19 ± 0,04   | 2,02 ± 0,07     | 71 ± 4                  | 77 ± 5     |
|                           | 3486–86    | СГХМ-4   | 6,0 ± 0,1   | 0,37 ± 0,03   | 0,29 ± 0,02   | 1,24 ± 0,04   | 1,84 ± 0,03     | 150 ± 10                | 190 ± 30   |
|                           | 7126–94    | БИЛ-1    | 7,2 ± 0,1   | 1,3 ± 0,1     | 1,2 ± 0,1     | 1,45 ± 0,05   | 1,83 ± 0,07     | 37 ± 4                  | 93 ± 5     |
|                           | 7176–95    | БИЛ-2    | 7,5 ± 0,2   | 5,1 ± 0,2     | 1,9 ± 0,1     | 2,31 ± 0,07   | 1,25 ± 0,04     | 8,5 ± 1,6               | 39 ± 1     |
| Почва                     | 5359–90    | СП-1     | 5,5 ± 0,1   | 1,2 ± 0,1     | 0,61 ± 0,02   | 0,59 ± 0,02   | 1,9 ± 0,1       | 25 ± 6                  | 84 ± 7     |
| Зола                      | 7177–95    | ЗУА-1    | 14,3 ± 0,2  | 3,5 ± 0,2     | 0,89 ± 0,05   | 0,10 ± 0,01   | 0,49 ± 0,02     | 96 ± 9                  | 22 ± 3     |

\* Стандартный образец предприятия ОАО «Иргиредмет» (Иркутск); «н/д» — нет данных; курсивом выделены ориентировочные значения.

После кислотного разложения в растворах природных образцов сохраняются высокие содержания породообразующих элементов (таких как Al, Ca, Mg), которые могут оказывать сильные матричные влияния [13].

Для вычислений величин аналитических сигналов каждой линии любого аналита были найдены оптимальные аналитические параметры (ОАП), т.е. конкретный способ расчёта интенсивности и учёта фона в некоторой окрестности аналитического сигнала, который максимально устойчив к изменению химического состава исследуемых образцов и учитывающий особенности спектральной аппаратуры. Выбор ОАП каждой спектральной линии всех четырёх аналитов выполнен согласно рекомендациям [14]. При выборе учитываются такие показатели аналитического сигнала как величина, ширина и скошенность. Оптимальный аналитический параметр характеризуется наибольшей величиной сигнала, при наименьших размерах его ширины и скошенности. В табл. 5 приведены условия вычислений ОАП, задаваемые в ПО «Атом».

На рис. 1 показаны относительные систематические погрешности (ОСП), рассчитанные по результатам одновременного определения аналитов в образцах природного состава с помощью градуировки по водным растворам. Наблюдаемые большие систематические погрешности для 4 М фонового раствора,

не уменьшаются и при снижении его молярных концентраций (2; 0,8 и 0,4 М). Этот эффект может быть связан с химическими влияниями, вызванными различием состава анализируемых и градуировочных растворов. Использование водных аттестованных смесей не компенсирует матричные влияния в природных образцах, поскольку смеси готовятся из чистых солей определяемых элементов. Подтверждением этого является рис. 2, на котором показаны линия Ca 422,67 нм и молекулярные полосы CaO 554 нм и Ca(OH)<sub>2</sub> 622 нм в спектрах образцов с разным содержанием кальция, как в карбонатных (ГСО № 813–89П СИ-1) и силикатных (ГСО № 8670–2005 СГД-2) породах, так и в донных отложениях (ГСО № 7176–95 БИЛ-2). Для образцов, в которых Ca ≥ 4 % мас., наблюдается значительное занижение результатов определения Na и K. Для снижения анионного эффекта, влияющего на оптическую плотность пламени [6], далее исследовались только 0,4 М по HCl растворы.

Нивелировать состав растворов проб и аттестованных смесей можно с помощью спектроскопического буфера, например, CsCl<sub>3</sub> или LaCl<sub>3</sub> [15, 16]. Буфер CsCl<sub>3</sub> неприемлем, так как далее эти растворы используются для определения содержания цезия. Добавление буфера LaCl<sub>3</sub> привело к снижению интенсивности аналитических сигналов аналитов и перекрывает линии рубидия 794,7603 нм молекулярной полосой LaO (рис. 3).

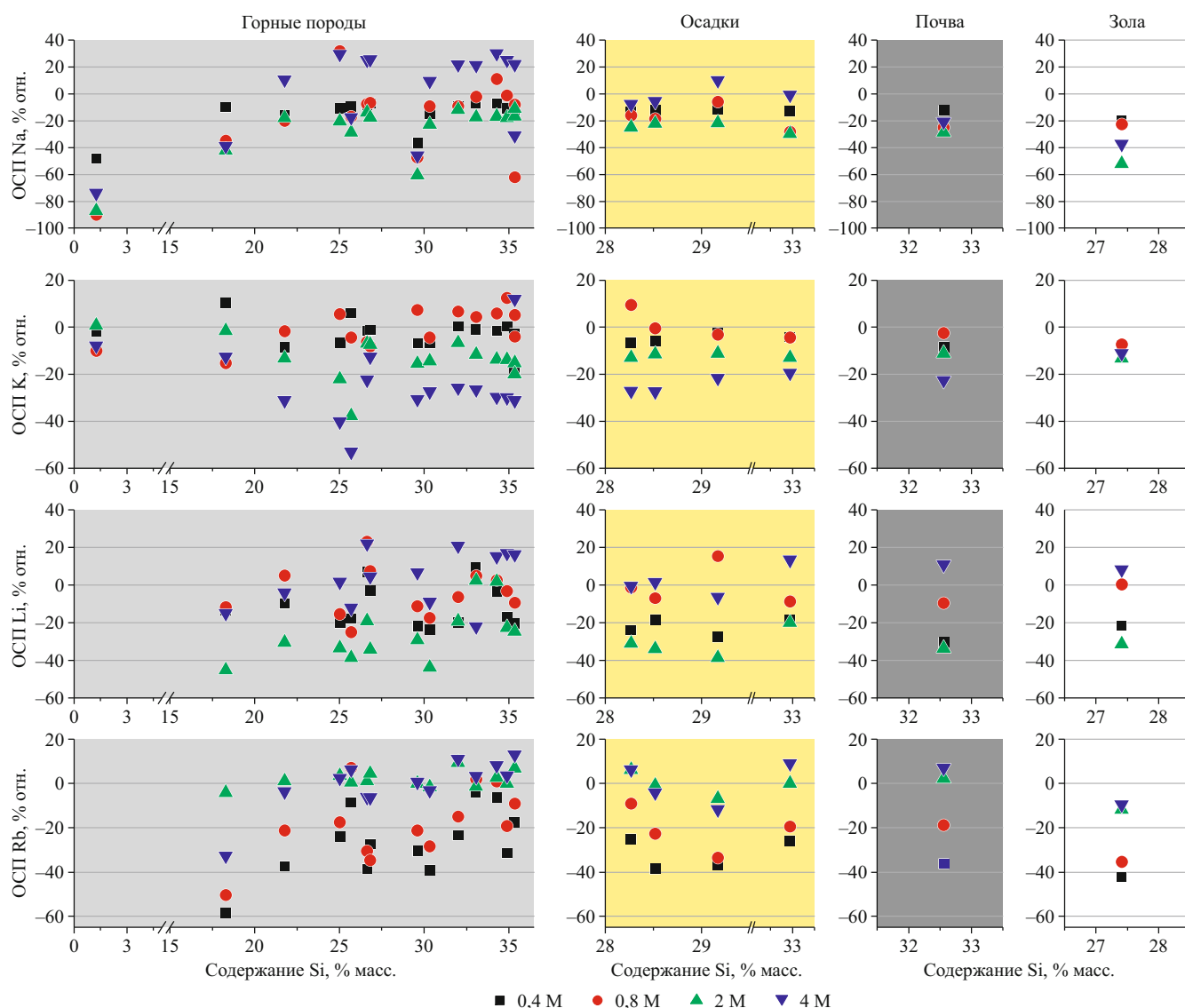


Рис. 1. Относительные систематические погрешности, рассчитанные по результатам одновременного определения аналитов в образцах природного состава

При рутинном анализе экономически не выгодно проводить дополнительное моделирование растворов и их разделение согласно типам пород. Исключить необходимость дополнительного буферирования растворов можно составлением набора образцов для градуирования из природных и техногенных ГСО. Для разрабатываемой методики список градуировочных образцов составлен таким образом, что охватывает наибольший диапазон определяемых содержаний четырёх аналитов. Градуировочные зависимости (рис. 4), построенные по этим образцам в билогарифмических координатах с использованием эмпирической формулы Ломакина – Шайбе, для Na и K аппроксимированы методом наименьших квадратов 2-й степени, а Li и Rb — 1-й степени, т.е. линейные. Заметим, что для всех градуировок погрешность предсказания при обучении (СКО градуировки) не превышает 5 % и угол наклона близок  $45^\circ$ , что свидетельствует об удовлетворительном учёте процессов атомизации, проходящих в пламени.

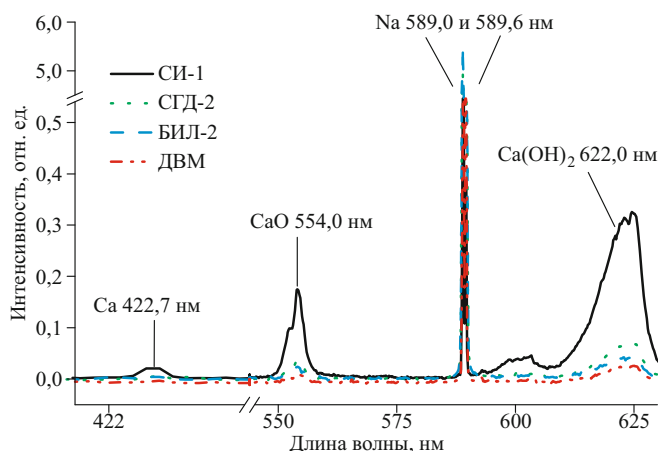


Рис. 2. Участки спектров государственных стандартных образцов с линиями кальция, натрия и молекулярных полос

На рис. 5 показаны результаты определения аналитов в тестовой выборке зашифрованных природных

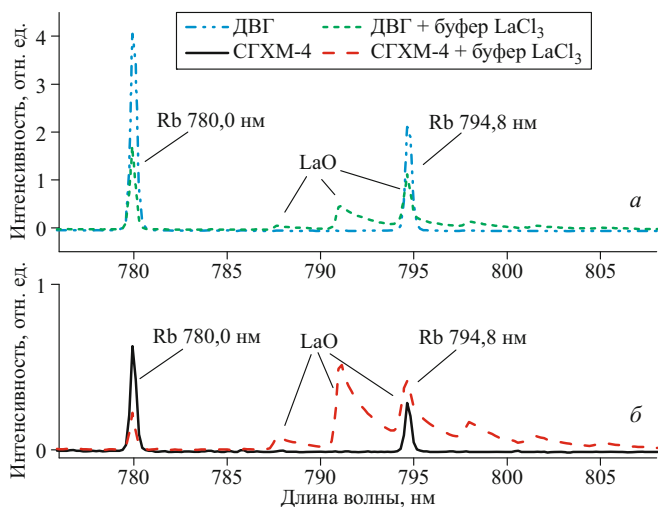


Рис. 3. Участки спектров государственных стандартных образцов без и с добавлением спектроскопического буфера  $\text{LaCl}_3$

ГСО разнообразного состава из табл. 4. Для результатов определения Na и Rb, рассчитанных с помощью градуировки по водным АС, наблюдаются систематические занижения, а в случае градуировок по растворам ГСО природного состава — отсутствие статистически значимых систематических погрешностей для результатов. Однако такого влияния матрицы не наблюдается для результатов определения K и Li.

Обработка полученных данных в соответствии с ОСТ 41-08-205-04 [17] позволила рассчитать метрологические характеристики разработанной методики. В таблице 6 даны показатели точности определения аналитов в разных диапазонах для разработанной и других существующих методик [8, 9].

Разработанная методика даёт более узкие границы погрешности по сравнению с методикой НСАМ № 61-С [8], что подтверждает её соответствие III ка-

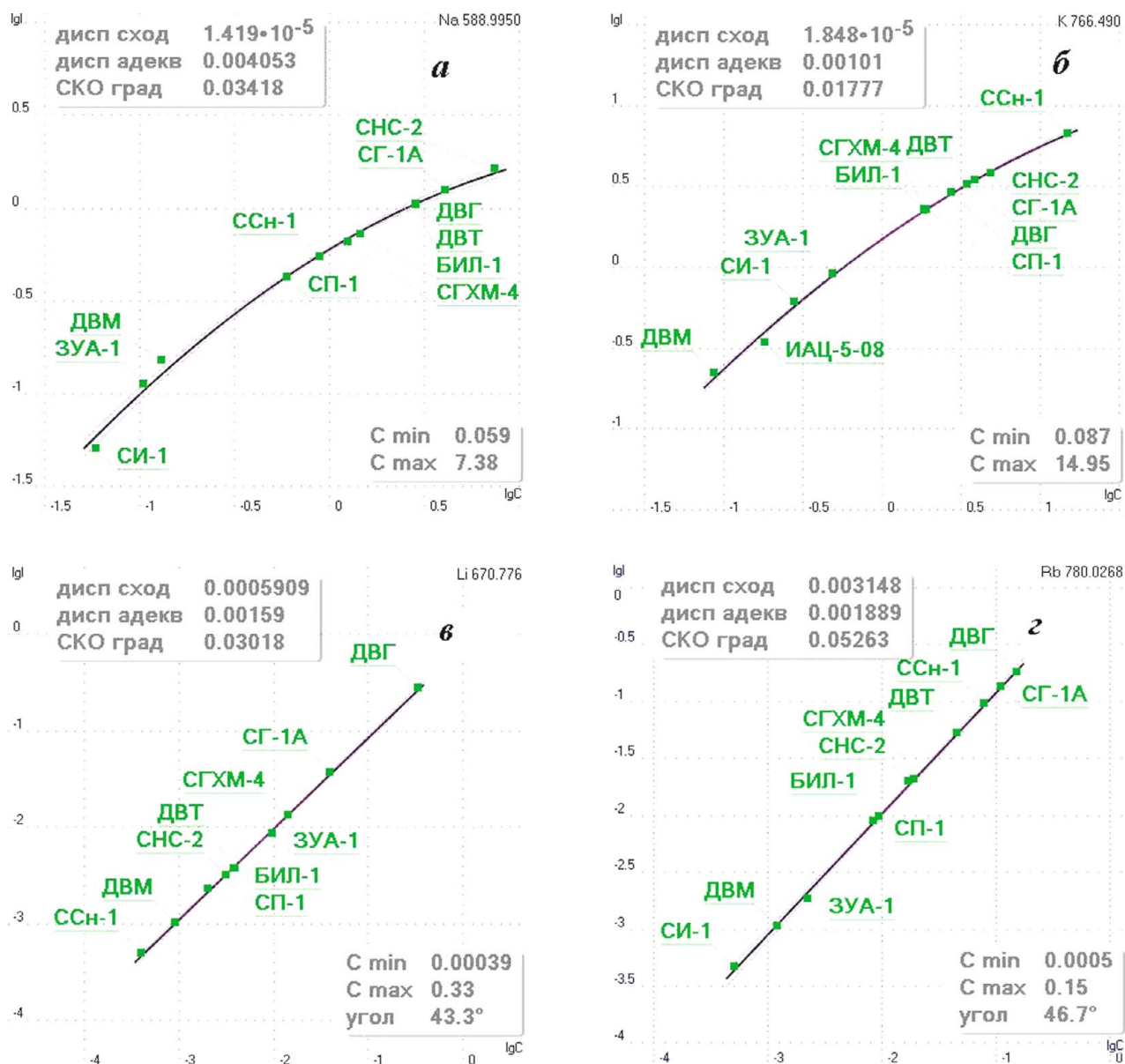


Рис. 4. Типичные градуировочные графики для определения щелочных металлов по линиям: а — Na 589,0 нм; б — K 766,5 нм; в — Li 670,8 нм; г — Rb 780,0 нм

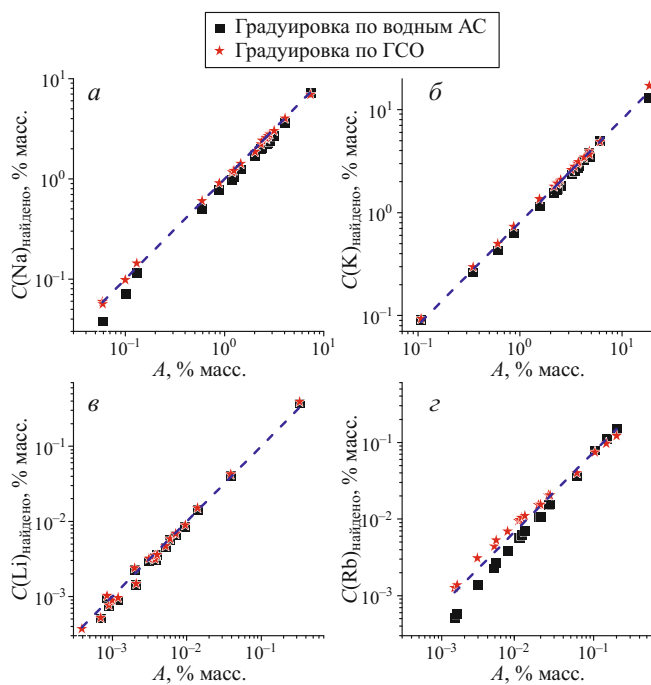
тегории точности согласно [18]. Близкие показатели точности между разработанной методикой и представленной в [9] при разных способах градуирования (метод постоянного графика и метод ограничивающих стандартов), можно объяснить одинаковой пробоподготовкой геохимических объектов.

Таким образом, разработана методика одновременного определения группы щелочных металлов методом пламенной фотометрии с помощью спектрометра Колибри-2 в горных породах, минералах, рудах, донных и терригенных отложениях, почвах и золах. В методике используется: пробоподготовка — кислотное разложение (концентрация HCl в фоновом растворе составляет 0,4 М); введение растворов в пламя в течение 40 с (стабилизация плазмы — 10 с; измерение трёх параллельных по 10 с; базовая экспозиция составляет 10 мс); интегральные с учетом фона на интервале ОАП для линий Na 588,995 и 589,5924 нм; K 766,49 и 769,896 нм; Li 670,776 нм; Rb 780,0268 и 794,7603 нм; градуировка по растворам постоянного списка стандартных образцов разнообразного природного и техногенного состава (переградуировка проводится ежеквартально и после смены реактивов). Контроль правильности по стандартным образцам согласно [18] выполняется вместе с каждой партией проб с помощью теста, в котором анализируются зашифрованные природные ГСО разнообразного состава.

В связи с тем, что одновременное определение аналитов проводится из одного раствора, снижены временные и экономические затраты. Представленная методика соответствует III категории точности Классификации методов лабораторного анализа [18] и предназначена для поисковых и оценочных геолого-геохимических исследований, выполнения геоэкологического мониторинга состояния территорий.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Геохимические методы поисков рудных месторождений: Ч. 1 / Под ред. В. В. Поликарпочкина. — Новосибирск: Наука, 1981. С. 3 – 37.
2. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под ред. Г. В. Остроумова. — М.: Недра, 1979. — 400 с.



**Рис. 5.** Результаты определения аналитов в тестовой выборке, рассчитанные по разным градуировкам: а — натрий; б — калий; в — литий; г — рубидий

3. Столярова И. А., Филатова М. П. Атомно-абсорбционная спектрометрия пламени при анализе минерального сырья. — Л.: Недра, 1981. — 151 с.
4. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Н. П. Попова, И. А. Столяровой. — М.: Недра, 1974. — 248 с.
5. Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде от наномасштаба к глобальному масштабу. — М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2013. — 540 с.
6. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. — М.: Химия, 1967. — 308 с.
7. Каленчук Г. Е. Об определении калия, натрия, лития, рубидия и цезия в горных породах и минералах методом фотометрии пламени. / Химический анализ минералов и их химический состав. — М.: Наука, 1964. С. 3 – 15.
8. НСАМ № 61-С. Определение лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и в минералах-силикатах пламенно-спектрофотометрическим методом. — М.: ФГУП «ВИМС», 2006. — 24 с.
9. СТП ИГХ-009-97. Горные породы, почвы и донные отложения. Методика выполнения измерений массовой доли калия, натрия, лития, рубидия и цезия методом фотометрии пламени. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 1997. — 18 с.

**Таблица 5.** Условия вычисления ОАП для используемых линий аналитов

| Аналит | Длина волны, нм | Фон                |                   |                   | Интенсивность      |               |            |                    |   |          |                    |
|--------|-----------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------|------------|--------------------|---|----------|--------------------|
|        |                 | поиск границ линии |                   | способ вычисления | поиск центра линии |               | вычисление |                    |   |          |                    |
|        |                 | способ             | число диодов, шт. |                   | способ             | диапазон, шт. | способ     | число диодов, шт.  |   |          |                    |
| Na     | 589,00          | МЗП                | 20                | слева             | полуавтоматический | 2             | интеграл   | 3                  |   |          |                    |
|        | 589,59          |                    | 45                |                   |                    |               |            | ПМП                | 3 |          |                    |
| K      | 766,49          | МЗП                | 25                | слева             |                    |               |            | полуавтоматический | 2 | интеграл | 6                  |
|        | 769,90          |                    | 25                |                   |                    |               |            |                    |   |          | справа             |
| Li     | 670,78          | МЗП                | 10                | ПМП               |                    |               |            |                    |   |          | 1                  |
| Rb     | 780,03          | МИФ                | 10                | ПМП               |                    |               |            |                    |   |          | полуавтоматический |
|        | 794,76          |                    | 10                |                   | ПМП                | 3             |            |                    |   |          |                    |

**Примечание.** МЗП — минимум в зоне поиска; МИФ — минимум интенсивности фона; ПМП — под максимумом пика.

**Таблица 6.** Диапазоны определяемых содержаний аналитов и их точность определения в соответствии с разработанной и существующими методиками

| Аналит | Диапазон определяемых содержаний, % мас. |            | Показатель точности определения при $P = 0,95 \pm \Delta \times C$ , % мас. |                          |                    |
|--------|--|------------|---|--------------------------|--------------------|
|        | $C_{\min}$                               | $C_{\max}$ | Разработанная методика  | Методика НСАМ № 61-С [8] | СТП ИГХ-009-97 [9] |
| Na     | 0,015                                    | 0,037      | 0,40  | 0,47                     | н/д                |
|        | 0,037                                    | 0,074      |   |                          |                    |
|        | 0,074                                    | 0,15       | 0,23  | 0,39                     | 0,29               |
|        | 0,15                                     | 0,37       |   | 0,31                     |                    |
|        | 0,37                                     | 0,74       |   | 0,24                     |                    |
|        | 0,74                                     | 1,5        |   | 0,20                     |                    |
|        | 1,5                                      | 3,7        | 0,14  | 0,16                     | 0,15               |
|        | 3,7                                      | 7,4        |   | 0,11                     |                    |
| K      | 0,008                                    | 0,017      | 0,29  | 0,45                     | н/д                |
|        | 0,017                                    | 0,042      |   |                          |                    |
|        | 0,042                                    | 0,083      |   |                          |                    |
|        | 0,083                                    | 0,17       | 0,14  | 0,39                     | 0,15               |
|        | 0,17                                     | 0,42       |   | 0,31                     |                    |
|        | 0,42                                     | 0,83       |   | 0,24                     |                    |
|        | 0,83                                     | 1,7        |   | 0,20                     |                    |
|        | 1,7                                      | 4,2        | 0,12  | 0,16                     | 0,10               |
|        | 4,2                                      | 8,3        | 0,06  | 0,11                     | 0,05               |
| 8,3    | 17                                       | 0,07       |   |                          |                    |
| Li     | 0,00023                                  | 0,00093    | 0,39  | 0,59                     | 0,35               |
|        | 0,00093                                  | 0,0023     |   |                          |                    |
|        | 0,0023                                   | 0,0046     | 0,20  | 0,51                     | 0,16               |
|        | 0,0046                                   | 0,0093     |   | 0,49                     |                    |
|        | 0,0093                                   | 0,023      |   | 0,43                     |                    |
|        | 0,023                                    | 0,046      |   | 0,35                     |                    |
|        | 0,046                                    | 0,093      | 0,15  | 0,27                     | 0,16               |
|        | 0,093                                    | 0,23       |   | 0,22                     |                    |
| 0,23   | 0,46                                     | 0,17       |   |                          |                    |
| Rb     | 0,00045                                  | 0,00091    | 0,26  | 0,59                     | 0,41               |
|        | 0,00091                                  | 0,0018     |   |                          |                    |
|        | 0,0018                                   | 0,0045     |   |                          |                    |
|        | 0,0045                                   | 0,0091     | 0,17  | 0,49                     | 0,16               |
|        | 0,0091                                   | 0,018      |   |                          |                    |
|        | 0,018                                    | 0,045      |   |                          |                    |
|        | 0,045                                    | 0,091      |   |                          |                    |
|        | 0,091                                    | 0,18       | 0,16  | 0,41                     | 0,16               |
| 0,18   | 0,45                                     | 0,35       |   |                          |                    |
|        |  | н/о        | 0,27  | 0,06                     |                    |

**Примечание.** «н/д» — нет данных; «н/о» — не определялось.

- 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.
- Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Семёнов З. В., Панкратов С. В., Ващенко П. В. Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа. Программа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. 2. С. ?? – ??.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. В. А. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 428 с.
- Боровик-Романова Т. Ф. Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных элементов. — М.: Изд-во Академии наук СССР, 1956. — 180 с.
- Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Непомнящих А. И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 1. С. 11 – 18.
- Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
- Матвеева А. Г., Гапеева С. И. Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» для анализа литиевых соединений методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 90 – 94.
- ОСТ МПР 41-08-205-04. Управление качеством аналитической работы. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. — М.: ФГУП ВИМС, 2004. — 105 с.
- ОСТ МПР 41-08-212-04. Управление качеством аналитической работы. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. — М.: ФГУП ВИМС, 2004. — 24 с.



УДК 543.423:543.08

## СПЕКТРОМЕТР «ПАВЛИН» ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С АТОМИЗАЦИЕЙ В ПЛАМЕНИ

© А. Н. Путьмаков, И. А. Зарубин, И. Д. Бурумов, Д. О. Селюнин<sup>1</sup>

*Статья поступила 10 октября 2014 г.*

Описан светосильный спектрометр с трехщелевой горелкой, обеспечивающей повышенную температуру пламени, который позволяет проводить одновременное определение щелочных и щелочноземельных элементов с концентрацией до 1 мкг/л. Верхняя граница определяемых концентраций, при которой горелка не засоряется, превышает 10 г/л.

**Ключевые слова:** фотометрия пламени; атомно-эмиссионный спектральный анализ; спектрометр; определение элементного состава; щелочные и щелочноземельные металлы; горелка.

Температура пламени позволяет использовать его для определения лишь легкоатомизируемых щелочных и щелочноземельных элементов. Для них метод фотометрии пламени является одним из самых чувствительных. Другим важным достоинством пламени как источника атомизации является высокая стабильность и связанная с ней хорошая воспроизводимость результатов измерений. Благодаря указанным особенностям на ряде предприятий атомной промышленности определение низких содержаний щелочных и щелочноземельных элементов проводят методом атомно-эмиссионной спектрометрии с атомизацией в пламени с помощью спектрометров, оснащенных анализаторами МАЭС [1]. Пределы обнаружения щелочных элементов (Na, K) находятся на уровне ppb ( $10^{-9}$ ), для щелочноземельных элементов пределы выше. С другой стороны, существует задача анализа концентрированных технологических растворов, в которых содержатся процентные доли определяемых элементов (например, лития). Количество возбужденных атомов определяется температурой пламени. Например, теоретически для натрия при повышении температуры пламени с 2000 до 2500 °С количество возбужденных атомов увеличивается на порядок величины, что существенно улучшает чувствительность метода. В свою очередь, температура пламени зависит от используемых горючего газа и окислителя, а также от типа горелки. На практике широкое распространение получило пламя ацетилен-воздух, имеющее температуру 2200 °С. Следует отметить, что существуют и более высокотемпературные пламена [2], однако их применение ограничивает либо ядовитость используемых газов, либо взрывоопасность из-за высокой скорости горения.

Использование трехщелевой горелки, в которой пламя над центральной щелью имеет более высокую

температуру благодаря наличию двух внешних слоев пламени, позволяет снизить пределы обнаружения за счет повышенной температуры пламени, а также анализировать более высокосолеватые растворы с концентрацией твердого вещества до 1 % без засорения [3].

Использование светосильных спектрометров обеспечивает регистрацию слабых сигналов в пламени, где количество возбужденных атомов элементов мало, поэтому возможность спектральных наложений на аналитические линии незначительна даже при использовании спектрометра с разрешением 1 нм. Это позволяет применять спектрометры с низким спектральным разрешением.

Таким образом, целью данной работы является информирование специалистов о разработке нового пламенного спектрометра, способного определять низкие содержания элементов и анализировать высококонцентрированные растворы.

Внешний вид пламенного спектрометра показан на рис. 1. Проба через капилляр 1 втягивается пневматическим распылителем 2 в распылительную камеру с горючим газом и окислителем 3. Из камеры аэрозоль попадает в горелку и на выходе поджигается с помощью системы поджига 5 от раскаленной спирали. Излучение с помощью осветительной системы вводится в многоканальный спектрометр «Колибри-2» [4]. Расход ацетилена регулируется с помощью многооборотного регулятора 4, расход воздуха задается расходомером-регулятором 7. Блок автоматики управляет доступом горючего газа в распылительную камеру. Поджиг пламени происходит только при достаточных давлении и расходе воздуха в тракте при заполненном гидрозатворе 6, а также в отсутствие утечки горючего газа. В случае аварийного угасания пламени блок автоматики отключает подачу газа.

Для более полного сбора излучения пламени перед горелкой установлено вогнутое зеркало, направляющее излучение в осветительную систему. Для регистрации излучения выбран многоканальный спек-

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru



**Рис. 1.** Пламенный спектрометр «Павлин»: 1 — капилляр; 2 — распылитель; 3 — подвод горючего газа и окислителя; 4 — многооборотный регулятор расхода ацетилена; 5 — рычаг электро-механического поджига; 6 — гидрозатвор

тросметр «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном 390 – 860 нм и спектральным разрешением 0,8 нм. В этот диапазон попадает большинство аналитических линий щелочных и щелочноземельных элементов, однако при необходимости диапазон регистрируемых длин волн может быть изменен выбором спектрометра «Колибри-2» с необходимой дифракционной решеткой из табл. 1.

Процессом регистрации спектра управляет программа «Атом» [5]. Время экспозиции линейки фотодиодов в спектрометре изменяется в широких пределах — от 8 до 1000 мс. Спектрометр позволяет одновременно определять несколько элементов с учетом изменений спектрального фона. Многократная регистрация спектра с накоплением сигнала увеличивает динамический диапазон пропорционально квадратному корню из количества таких накоплений. Так, при времени экспозиции 20 мс и общем времени регистрации 2000 мс уровень шума в спектре уменьшается в 10 раз, т.е. на порядок улучшается возможность регистрации слабых сигналов.

Горелка является одним из основных узлов спектрометра, и от степени ее эффективности зависит эффективность всего прибора, т.е. его чувствительность и возможность проведения с его помощью анализа высокосолевого растворов. Поэтому горелка, изготов-

ленная из химически стойкой нержавеющей стали, является трехщелевой. Ширина щелей задается сменными шлифованными пластинами, что позволяет изменять рабочий расход воздушно-газовой смеси. Для анализа используется излучение над центральной щелью горелки, так как пламя над ней имеет наибольшую температуру за счет его внешних слоев, которые замедляют охлаждение центрального факела. Кроме того, изоляция центрального пламени от окружающего воздуха значительно замедляет скорость образования нагара вокруг центральной щели, что способствует повышению воспроизводимости результатов анализа.

В приборе использован концентрический распылитель из нержавеющей стали, схожий по конструкции с распылителем Майнхарда. Расход пробы 1,5 мл/мин соответствует так называемой «свободной подаче» [6], когда проба засасывается благодаря пониженному давлению на выходе распылителя. Однако при таком способе расход зависит от вязкости, определяющей составом пробы. Чтобы исключить эту зависимость, используют дополнительные насосы, закачивающие пробу в распылитель. Обычно это перистальтические насосы, основной недостаток которых — пульсации в скорости поступления пробы. Применение насоса с шаговым приводом устраняет этот недостаток.

Эксперименты по исследованию зависимости аналитического сигнала от скорости подачи пробы показали, что при уменьшении скорости подачи в три раза интенсивность регистрируемых линий снижается лишь на 15 %. Эффект от принудительной подачи виден на рис. 2, на котором показана зависимость интенсивности линии кальция от скорости подачи пробы. Принудительная подача позволяет, не ухудшая пределов обнаружения (так как интенсивность линий снижается не существенно), снизить расход пробы в два-три раза. Возможной причиной того, что интенсивность линий уменьшается незначительно, является более эффективная работа распылителя, т.е. при уменьшении расхода пробы и сохранении расхода воздуха на выходе распылителя аэрозоль более мелкодисперсный и большая его часть попадает в пламя.

Круг задач, решаемых с помощью разработанного прибора, достаточно широк. Например, при производстве металлического лития и его солей с помощью спектрометра «Павлин» определяют литий в технологических растворах, в которых его содержание мо-

**Таблица 1.** Линейка малогабаритных многоканальных спектрометров «Колибри-2»

| Дифракционная решетка (плоская, нарезная): |            |           |           |           |           |           |
|--|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| частота штрихов, штр/мм                    | 300        | 400       | 600       | 1200      | 1500      | 1800      |
| направление угла блеска, нм                | 315        | 270       | 500       | 250       | 530       | 600       |
| Рабочий спектральный диапазон, нм          | 190 – 1100 | 190 – 940 | 390 – 860 | 190 – 430 | 440 – 600 | 470 – 590 |
| Спектральное разрешение, нм                | 1          | 0,7       | 0,4       | 0,25      | 0,2       | 0,1       |

**Примечание.** Динамический диапазон (при однократной регистрации спектра) —  $10^4$ , минимальное время экспозиции — 8 мс.

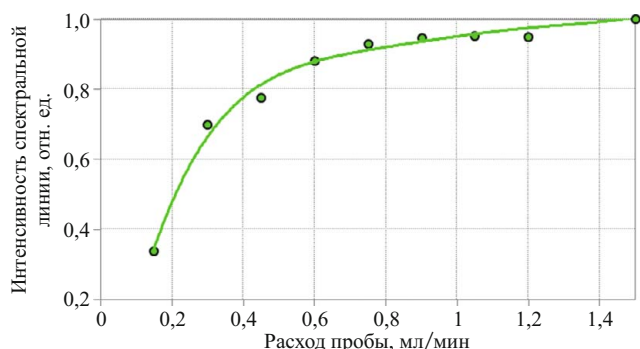


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии кальция от скорости подачи пробы

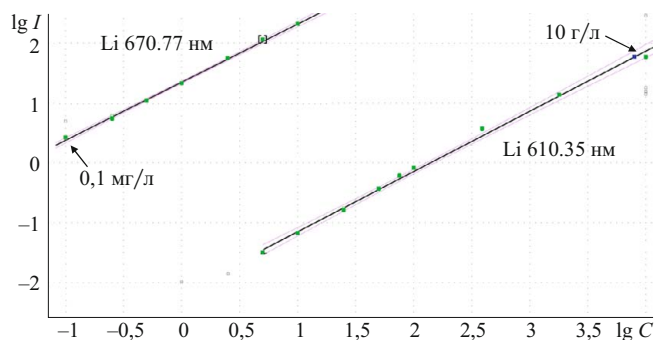


Рис. 3. Градуировочные графики для определения лития

жет варьироваться от  $10^{-9}$  до процентных долей. Возможность определения в таком широком диапазоне достигается за счет применения многоканального спектрометра с большим динамическим диапазоном «Колибри-2» и использования нескольких аналитических линий лития разной чувствительности (460,29; 610,35; 670,77 и 812,65 нм). На рис. 3 показаны два градуировочных графика для определения лития, построенные для линий 670,77 и 610,35 нм.

Левый градуировочный график построен для диапазона концентраций 0,1 – 10 мг/л (наклон графика  $43,6^\circ$ ), правый график — для диапазона 5 мг/л – 10 г/л (наклон —  $45,3^\circ$ ); условия измерения: базовая экспозиция — 50 мс; полное время измерения 3 с.

Одновременно в растворах лития определяют примеси натрия, калия и кальция с минимальными концентрациями 1 мкг/л (Na, K) и 10 мкг/л (Ca). Для примера на рис. 4 приведены градуировочный график для определения кальция и его аналитическая линия при концентрации 10 мкг/л.

Интенсивность фона вблизи спектральной линии кальция 422,6728 нм, приведенной на рис. 4, а, в 18 раз превышает интенсивность самой линии. ОСКО пяти измерений для концентрации 10 мкг/л — 17 %, для 200 мкг/л — 4 %, для более высоких концентраций — менее 1 %.

Таким образом, разработанный пламенный спектрометр «Павлин» обладает рядом отличительных

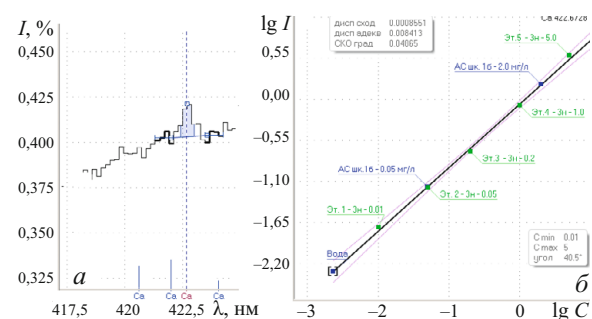


Рис. 4. Участок спектра с линией кальция при его концентрации 0,01 мг/л (а) и градуировочный график для определения кальция (б) при расходе пробы 0,5 мл/мин

особенностей: низким расходом пробы, обеспечиваемым принудительной подачей с помощью шагового привода, исключаящего пульсации в расходе пробы; низким расходом ацетилена за счет использования трехщелевой горелки, допускающей уменьшение центральной щели без опасности ее засорения; возможностью одновременного определения нескольких элементов благодаря регистрации спектрального диапазона 390 – 860 нм многоканальным спектрометром; высокой воспроизводимостью определения за счет учета дрейфа спектрального фона. Спектрометр «Павлин» позволяет проводить одновременное определение щелочных и щелочноземельных элементов с концентрацией до 1 мкг/л. Верхняя граница опреде-

Таблица 2. Основные параметры спектрометра «Павлин»

|  |   |
|--|---|
| Воздушно-ацетиленовая горелка                          | Трехщелевая с возможностью изменения ширины щелей |
| Рабочий спектральный диапазон, нм                      | 390 – 860   |
| Количество измерительных каналов                       | 2612  |
| Спектральное разрешение, нм                            | 0,8   |
| Диапазон определяемых концентраций, мг/дм <sup>3</sup> | 0,001 – 10 <sup>4</sup>                           |
| Расход пробы, мл/мин                                   | 0,5 – 1,5   |
| Расход ацетилена, л/мин                                | 0,3 – 1   |
| Управление   | Компьютерное, ручное                              |
| Сеть питания, В  | 220   |
| Потребляемая мощность, не более, Вт                    | 100   |
| Габариты, мм   | 500 × 400 × 400                                   |
| Вес, кг  | 20  |

ляемых концентраций, при которой горелка не засоряется, превышает 10 г/л.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Матвеева А. Г., Гапеева С. И.** Применение многоканального спектрометра «Колибри-2» для анализа литиевых соединений методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 91 – 94.
2. **Пупышев А. А.** Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: 2009. — 784 с.
3. **Прайс В.** Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. — М.: Мир, 1976. — 358 с.
4. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др.** 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. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др.** Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 73.
6. **Томпсон М., Уолш Д. Н.** Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. Пер. с англ. — М.: Недра, 1988. — 288 с.

УДК 543.423

## БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС НА ОСНОВЕ ЛИНЕЕК БЛПП-2000<sup>1</sup>

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

*Статья поступила 8 сентября 2014 г.*

Разработан многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС со сборкой из четырех линеек БЛПП-2000, обеспечивающий регистрацию последовательности из нескольких тысяч спектров со временем экспозиции 0,4 мс в процессе возбуждения порошковой природной пробы. Показано, что отношение сигнал-шум вспышек спектральной линии золота 267,595 нм, зарегистрированных опытной линейкой БЛПП-2000, более чем в 10 раз выше, чем линейкой БЛПП-369М1.

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

**В** настоящее время для экспрессного и высокочувствительного определения микропримесей в порошковых геологических пробах все шире используют сцинтилляционную атомно-эмиссионную спектрометрию (САЭС) [1 – 3]. Способ основан на регистрации последовательности спектров эмиссии таких проб, возбужденных электрической дугой методом просыпки-вдувания, например установкой «Поток» [4], и получении зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от времени, содержащих вспышки (сцинтилляции) линий, возникающие при возбуждении частиц пробы, в состав которых входят эти элементы. Достоинством способа является существенное снижение пределов обнаружения элементов в порошковых пробах в сравнении с классическим атомно-эмиссионным спектральным анализом,

использующим интегральную регистрацию интенсивности спектральных линий.

Последовательности спектров в САЭС регистрируют быстродействующими многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС) [5, 6], созданными на основе линеек фотодиодов БЛПП-369 [7]. Однако эти линейки были разработаны для использования в интегральном атомно-эмиссионном спектральном анализе, в котором важен широкий динамический диапазон, составляющий для БЛПП-369М1 более четырех порядков величины. Для получения максимального отношения сигнал — шум (ОСШ) вспышек и, соответственно, минимальных пределов обнаружения элементов способом САЭС время экспозиции линеек должно быть сопоставимым с продолжительностью вспышек (порядка единиц миллисекунд). В этом случае более важен шум чтения, который должен быть как можно меньше [8]. Опытная линейка БЛПП-2000 [9] имеет существенно меньший шум чтения, чем линейка БЛПП-369М1, что может позволить повысить ОСШ регистрируемых вспышек.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-9.3.

<sup>2</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.ru

Цель работы — продемонстрировать преимущества использования опытной линейки БЛПП-2000 в новом быстродействующем многоканальном анализаторе эмиссионных спектров МАЭС для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа, оценив ОСШ вспышек спектральной линии золота 267,595 нм.

*Теоретическая оценка ОСШ вспышек, зарегистрированных линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000.* При оценке ОСШ вспышки интенсивности спектральной линии в качестве сигнала выступает количество фотоэлектронов, накопленное за время экспозиции во время вспышки, а в качестве шума — среднеквадратическое отклонение (СКО) сигнала в отсутствие вспышки. Для сравнения линеек БЛПП-369М1 и БЛПП-2000 будем использовать максимальные значения ОСШ при регистрации модельной вспышки. Значения ОСШ ( $SNR$ ) при регистрации вспышек определяются следующим выражением [8]:

$$SNR = \frac{1}{\sqrt{(i_{bk} + i_d)\tau + \sigma_{rd}^2}} \int_0^\tau i_{sc}(t) dt, \quad (1)$$

где  $i_{sc}(t)$  — функция изменения фототока фотоячеек линейки во времени от спектральной линии;  $i_{bk}$  — фототок спектрального фона;  $i_d$  — темновой ток;  $\tau$  — время экспозиции;  $\sigma_{rd}$  — СКО шума чтения.

В статье [8] изменение интенсивности вспышки спектральной линии во времени аппроксимируется функцией Гаусса. Для наихудшего случая, когда центр вспышки попал на начало одной экспозиции и конец другой, ОСШ имеет следующий вид:

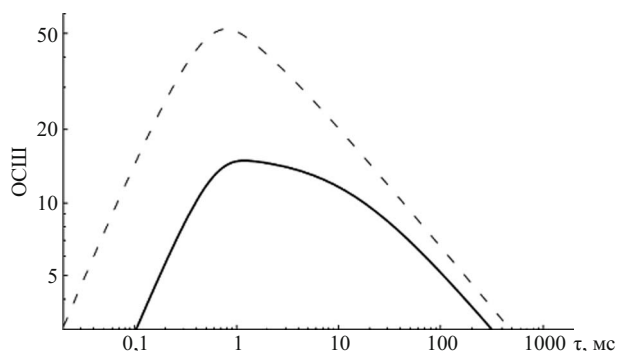
$$SNR_{min} = \frac{n_{sc}^{tot} \operatorname{Erf}(2\sqrt{\ln 2} \tau / t_{HM})}{2\sqrt{\tau(i_{bk} + i_d) + \sigma_{rd}^2}}, \quad (2)$$

где  $n_{sc}^{tot}$  — общее количество фотоэлектронов, порожденных вспышкой в фотоячейке,  $t_{HM}$  — ширина функции на полувысоте (продолжительность вспышки), а

$$\operatorname{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (3)$$

Для моделирования использовали экспериментально полученные параметры спектров [8]: вспышка продолжительностью (шириной на полувысоте) 1 мс, содержащая 15 тыс. фотонов на фотоячейку, и спектральный фон, который создает освещенность на фотоячейке  $E_{bk} = 0,15$  фотон/(мкм<sup>2</sup> · мс). Остальные параметры, используемые при моделировании, такие как высота  $h$  и ширина  $d$  фотоячейки, квантовая эффективность  $k$ , уровень темнового тока  $i_d$  и СКО шума чтения  $\sigma_{rd}$ , приведены в таблице.

Полученные из уравнения (2) зависимости ОСШ от времени экспозиции приведены на рис. 1 для линейки БЛПП-369М1 — сплошной линией, для



**Рис. 1.** Зависимость ОСШ от времени экспозиции при регистрации одной и той же вспышки типовой линейкой БЛПП-369М1 (сплошная линия) и опытной линейкой БЛПП-2000 (пунктир)

БЛПП-2000 — пунктирной. Видно, что значение ОСШ при оптимальном времени экспозиции для БЛПП-2000 в 3,5 раза превышает аналогичное значение для линейки БЛПП-369М1. Можно ожидать соответствующего снижения пределов обнаружения элементов при использовании линейки БЛПП-2000 в САЭС.

*Экспериментальное сравнение ОСШ вспышек, зарегистрированных линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000.* Для сравнения значений ОСШ вспышек спектральных линий, получаемых при регистрации одной и той же последовательности спектров линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000, последние были установлены на выходе спектрографа СТЭ-1 в четвертом и пятом порядках дифракции таким образом, чтобы спектральную линию золота 267,595 нм регистрировали одновременно обе линейки. Однако интенсивность одной и той же спектральной линии в различных порядках отличается. Отношение интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных в четвертом и пятом порядках, было получено с помощью лампы с полым катодом. Одну и ту же линейку устанавливали сначала в четвертый, а затем в пятый порядок дифракции и определяли отношение интенсивностей соответствующих спектральных линий, которое зависит от длины волны (рис. 2). Зависимость аппроксимировали МНК степенным полиномом второй степени. Для линии Au 267,595 нм рассчитали, что ее интенсивность в пятом порядке в  $1,7 \pm 0,1$  раза выше, чем в четвертом порядке дифракции.

Исходя из теоретической оценки, опытная линейка БЛПП-2000 по сравнению с линейкой БЛПП-

Параметры линеек твердотельных детекторов излучения

| Параметр                    | БЛПП-369М1 | БЛПП-2000 |
|-----------------------------|------------|-----------|
| $h$ , мкм                   | 1000       | 1000      |
| $d$ , мкм                   | 12,5       | 14        |
| $k$ (267,595 нм)            | 0,5        | 0,6       |
| $i_d$ , $\bar{e}/\text{мс}$ | 200        | 100       |
| $\sigma_{rd}$ , $\bar{e}$   | 120        | 30        |

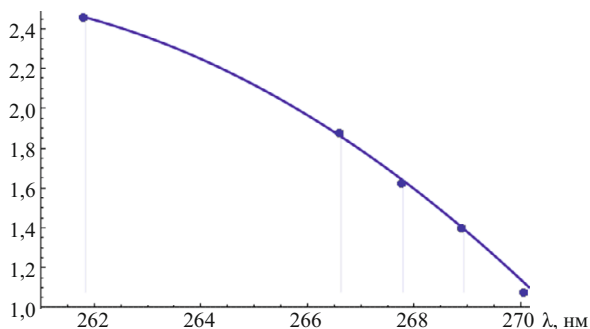


Рис. 2. Отношение интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных в пятом и четвертом порядках дифракции спектрографа СТЭ-1, в зависимости от длины волны

369M1 должна иметь более высокое ОСШ при регистрации вспышек, поэтому она была установлена в четвертый порядок дифракции спектрографа СТЭ-1, где интенсивность регистрируемой линии слабее. Для возбуждения спектра природной порошковой пробы «НК», содержащей 7 ppm золота, использовали электродуговую установку для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» при типовых условиях возбуждения (графитовые электроды,

переменный ток 22 А, частота 100 Гц) [4]. Регистрацию проводили при одинаковом времени экспозиции, равном 4 мс. Последовательности спектров в обоих случаях обрабатывали с помощью расширенного алгоритма программы «Атом» [9]. Для каждой вспышки, зарегистрированной с помощью линейки БЛПП-369M1, определяли соответствующую вспышку, зарегистрированную линейкой БЛПП-2000, и сравнивали их ОСШ.

В качестве примера на рис. 3 приведены графики зависимости интенсивности линии Au 267,595 нм от времени при регистрации обеими линейками. С помощью линейки БЛПП-369M1 зарегистрировано пять вспышек, а с помощью опытной линейки БЛПП-2000 — около 30, т.е. опытная линейка позволяет различать на фоне шумов более слабые вспышки.

На рис. 4 для каждой из пяти зарегистрированных линейкой БЛПП-369M1 вспышек приведен соответствующий фрагмент спектра, зарегистрированный опытной линейкой. Анализ этих графиков показал, что для используемой в эксперименте пробы увеличение ОСШ при регистрации опытной линейкой БЛПП-2000 в сравнении с БЛПП-369M1 составило  $9,3 \pm 3,8$  раза. С учетом разницы в интенсивности

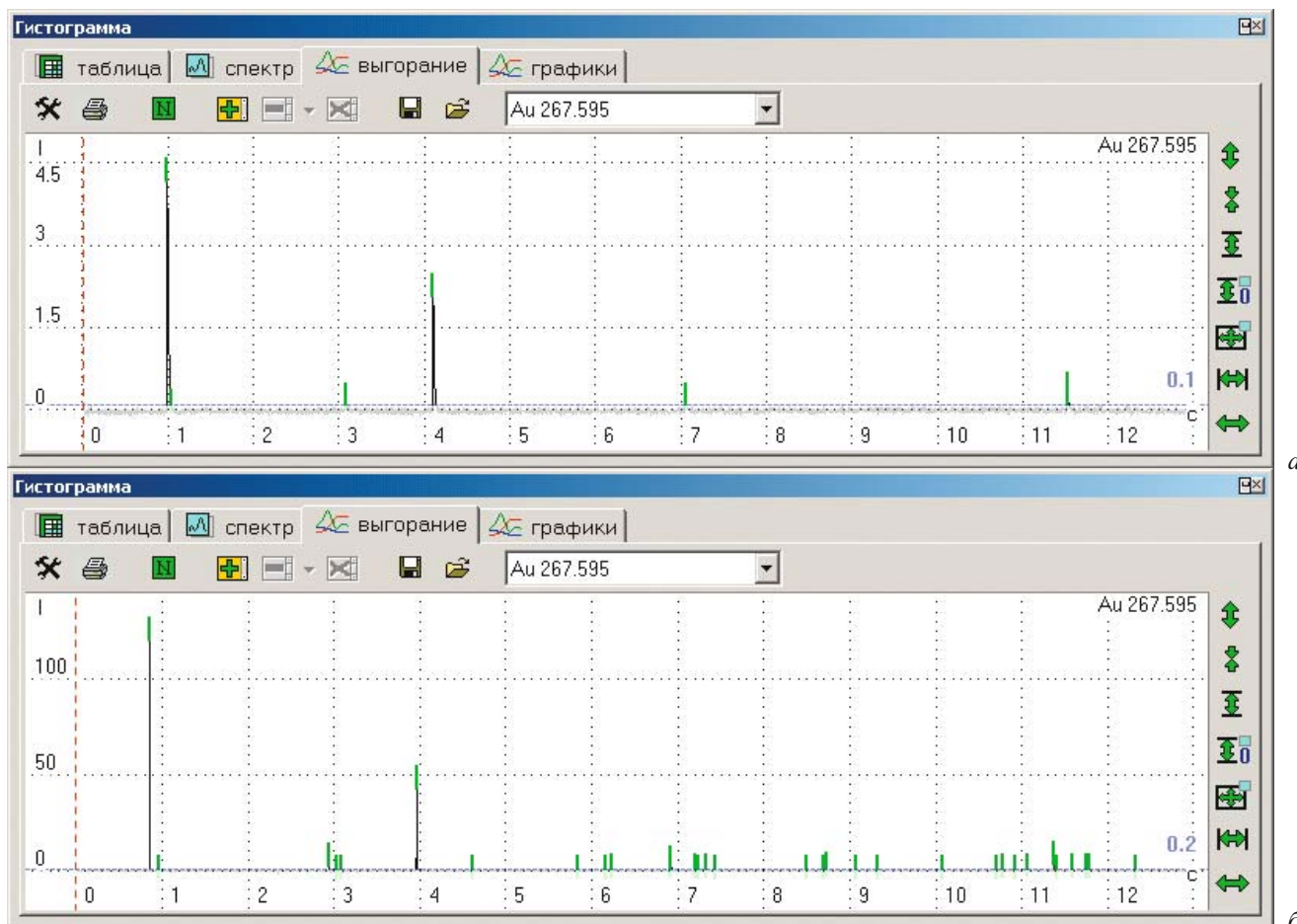
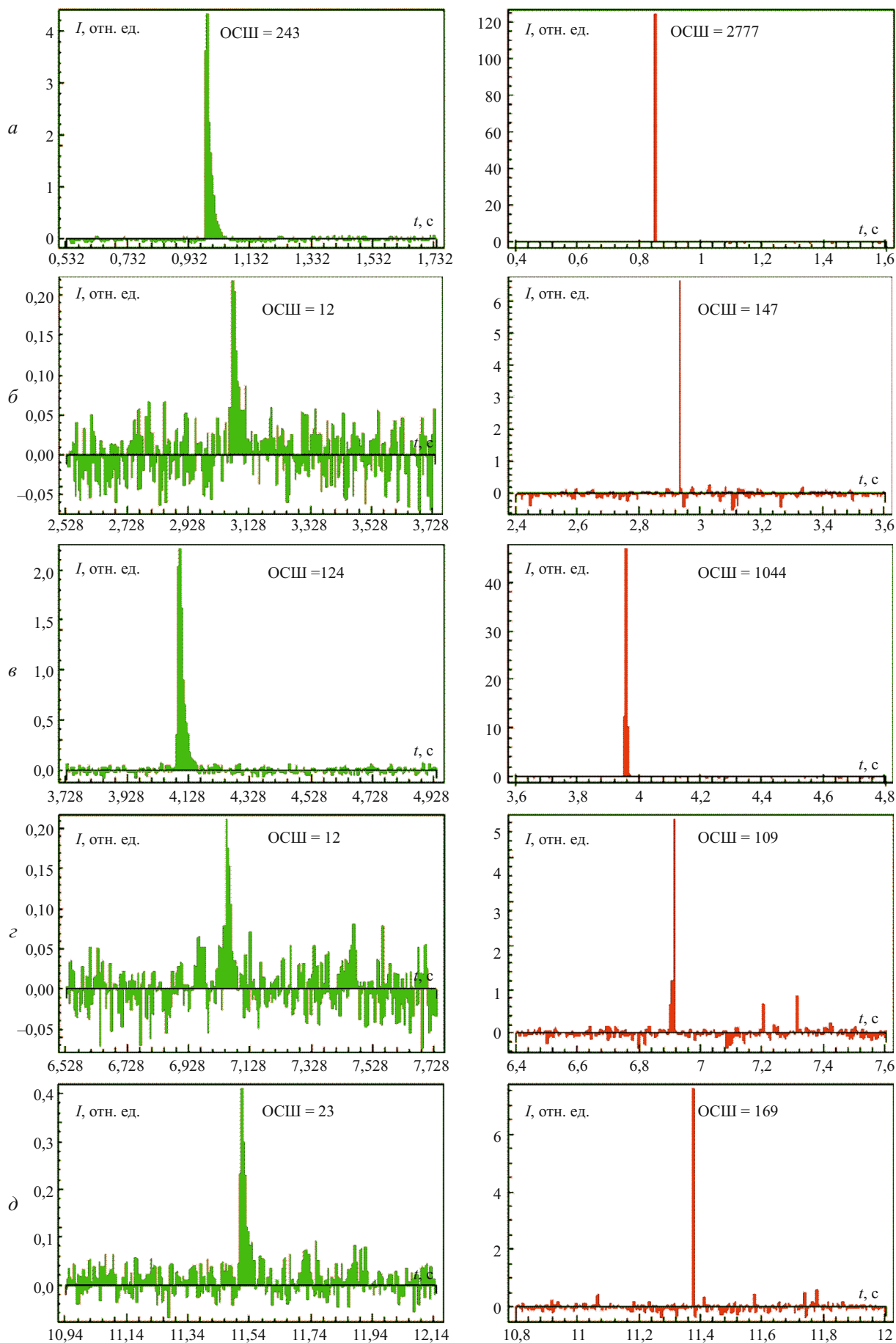


Рис. 3. Зависимость интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени при ее регистрации: а — линейкой БЛПП-369M1, расположенной в пятом порядке дифракции; б — опытной линейкой БЛПП-2000, расположенной в четвертом порядке дифракции спектрографа СТЭ-1



**Рис. 4.** Фрагменты зависимости интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени (см. рис. 3), содержащие всплески, при регистрации линией БЛПП-369М1 (слева) и опытной линией БЛПП-2000 (справа)

спектральных линий, регистрируемых в разных порядках дифракции, это отношение увеличится еще в 1,3 – 1,7 раза (в зависимости от вклада дробового шума в общие шумы линейки), что говорит об увеличении ОСШ более чем в 10 раз. Это позволяет рассчитывать на соответствующее снижение пределов обнаружения определяемых элементов при использовании в САЭС опытной линейки БЛПП-2000 вместо БЛПП-369М1. Различие экспериментально полученного и теоретически оцененного увеличения ОСШ связано, по-видимому, с наличием неучтенной в модели [7] некоторой инерционности фотоотклика линеек БЛПП-369М1, проявляющейся в экспоненциальном падении сигнала от вспышки (см. рис. 4).

*Быстродействующий анализатор МАЭС с линейками БЛПП-2000.* Быстродействующий анализатор МАЭС был создан по схеме с параллельным чтением линеек БЛПП-2000 в сборке так же, как и рассмотренный в работе [6], однако для достижения наилучших значений шумов чтения формирователь уровня управляющих сигналов, усилитель и АЦП расположены в непосредственной близости от кристалла линейки.

Структурная схема анализатора представлена на рис. 5. Она состоит из многокристальной сборки (МС) линеек БЛПП-2000 и блока электронной регистрации (БЭР). МС включает несколько однокристалльных плат линеек, расположенных на едином охлаждаемом основании, и плату мультиплексора. Излучение, падающее на фоточувствительную область МС, преобразуется линейками БЛПП-2000 в электрический сигнал. Выходной сигнал каждой линейки усиливается усилителем (У) и преобразуется в цифровой посредством отдельного АЦП. Мультиплексирующая плата объединяет данные со всех линеек и показания датчиков МС, передавая их в БЭР, который обеспечивает синхронную работу формирователей уровней всех линеек. Формирователь уровней управляет экспозицией линеек и считыванием данных с них в соответствии с сигналами контроллера МС. Холодильник Пельтье предназначен для поддержания стабильной рабочей температуры линеек.

Контроллер БЭР осуществляет координацию работы прибора в целом в зависимости от команд, поступающих от персонального компьютера (ПК) через блок связи, который управляет работой МС, от-

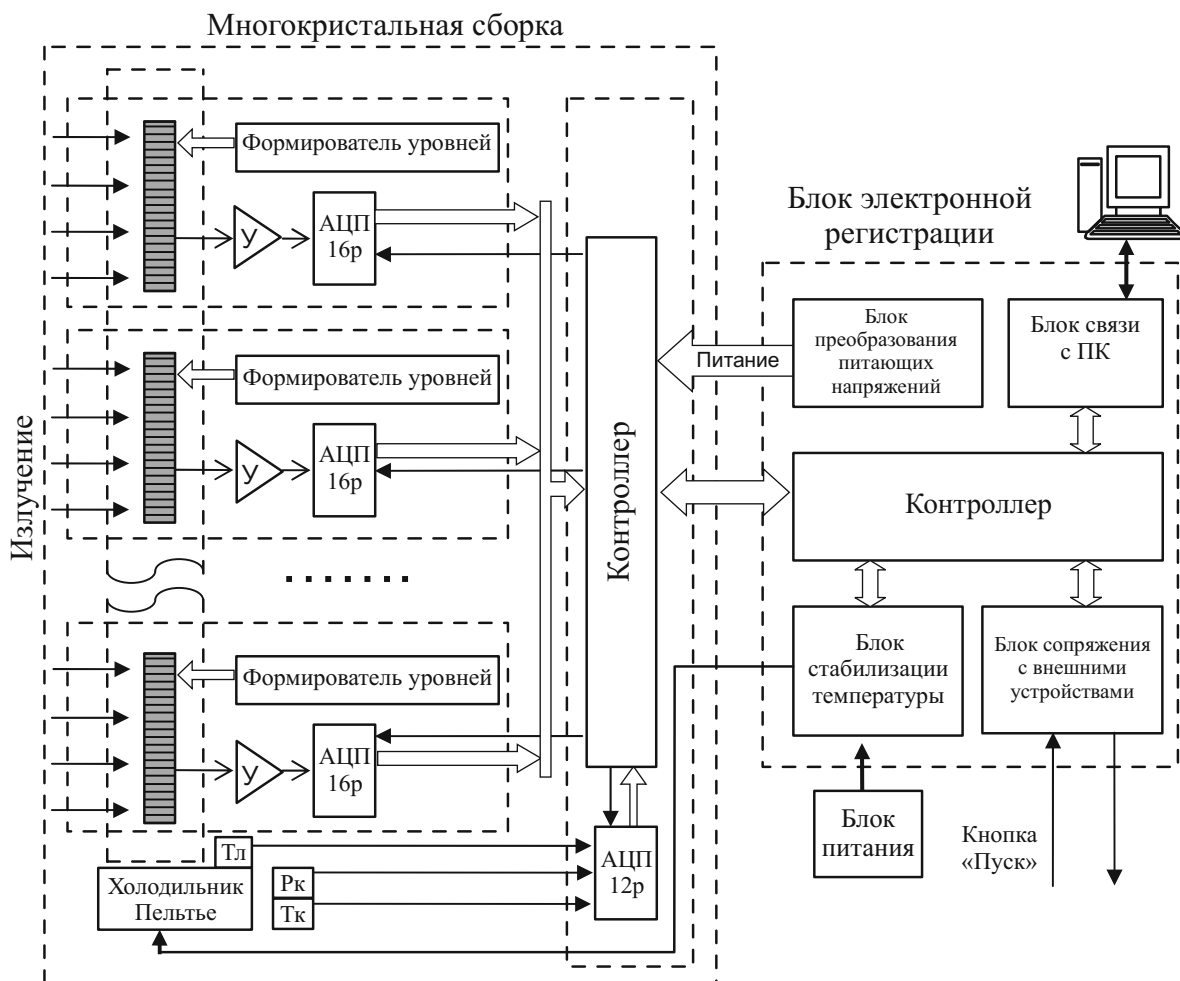


Рис. 5. Структурная схема быстродействующего анализатора МАЭС с линейками БЛПП-2000



правляет данные с линеек в компьютер, предоставляет данные для работы блоков стабилизации температуры и сопряжения с внешними устройствами. Блок связи с ПК предназначен для обмена управляющими командами и данными между контроллером и программным обеспечением для проведения САЭС «Атом». Блок стабилизации температуры, получая данные о требуемой и текущей температуре линеек, регулирует ток в холодильнике Пельтье. Блок сопряжения с внешними устройствами предназначен для подключения кнопки «Пуск», управления источником возбуждения спектра, шторкой входной щели и другими устройствами.

Для связи с компьютером использован сетевой интерфейс Gigabit Ethernet с передачей данных посредством протокола TCP/IP, который позволяет изготавливать сборки, содержащие до восьми линеек, работающих со временем экспозиции 0,4 мс. При необходимости использования большего числа линеек данная схема масштабируется путем подключения нескольких МС и БЭР через коммутатор Gigabit Ethernet к компьютеру. Для синхронизации между сборками в таком случае служит встроенный в командный протокол управления анализаторами МАЭС механизм синхронизации, основанный на использовании широковещательных UDP пакетов.

В настоящее время по приведенной схеме созданы быстродействующие анализаторы МАЭС с четырьмя линейками БЛПП-2000 для спектрографа СТЭ-1 и спектрометра «Гранд».

Таким образом, экспериментально показано, что отношение сигнал – шум вспышек спектральной линии золота 267,595 нм, зарегистрированных опытной линейкой БЛПП-2000, более чем в 10 раз выше, чем линейкой БЛПП-369М1.

Созданы быстродействующие анализаторы МАЭС со сборками из четырех линеек БЛПП-2000 с минимальным временем экспозиции 0,4 мс для спектрографа СТЭ-1 и спектрометра «Гранд». Планируются испытания разработанных анализаторов при проведении сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа природных порошковых проб.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **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.
2. **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.
3. **Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е.** Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 24 – 33.
4. **Гаранин В. Г., Ращенко В. В.** Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 54 – 58.
5. **Селюнин Д. О., Лабусов В. А., Гаранин В. Г. и др.** 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. **Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А.** Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
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. **Бабин С. А., Лабусов В. А.** Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 40 – 49.
9. **Лабусов В. А.** Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
10. **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

## ОПТИМАЛЬНАЯ СИСТЕМА ОСВЕЩЕНИЯ ВХОДНОЙ ЩЕЛИ МНОГОКАНАЛЬНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ «ГРАНД» И «ЭКСПРЕСС»

© И. А. Зарубин<sup>1</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2</sup>, Д. Н. Бокк<sup>1</sup>*Статья поступила 10 сентября 2014 г.*

Созданы ахроматы и система освещения входной щели на их основе для спектрометров с рабочим диапазоном 190 – 470 нм. Приведена зависимость остаточных хроматических aberrаций ахроматов от длины волны. Показано, что на освещенность входной щели не влияет смещение разряда в пределах  $\pm 3$  мм.

**Ключевые слова:** система освещения входной щели; спектрометр; линза; ахроматический конденсор; Zemax.

Спектрометры — это оптические приборы, строящие монохроматические изображения входной щели, которая является для спектрометров источником излучения, поэтому интенсивность спектральных линий, зарегистрированных фотоприемниками, зависит от яркости входной щели. В свою очередь эта яркость определяется как интенсивностью излучения анализируемой пробы, так и системой освещения входной щели спектрометра. Таким образом, эта система оказывает влияние на пределы определения элементов, а также на воспроизводимость результатов спектрального анализа. Осветительная система должна соответствовать следующим требованиям [1]:

- 1) входная щель освещается определенным участком источника излучения (аналитическим промежутком);
- 2) каждая точка входной щели равномерно освещена всеми точками источника излучения;
- 3) распределение интенсивности вдоль зарегистрированной спектральной линии равномерно;
- 4) светосила спектрометра должна быть использована максимально, т.е. излучение должно заполнить

все его относительное отверстие. Для спектрометров «Гранд» и «Экспресс» [2], построенных по схеме Пашена – Рунге, относительное отверстие — отношение диагонали заштрихованной области дифракционной решетки к расстоянию от нее до входной щели.

Среди существующих систем освещения входной щели одновременно всем требованиям удовлетворяет трехлинзовая система с промежуточным изображением (рис. 1). Первая линза строит промежуточное изображение разряда; в месте формирования изображения устанавливается диафрагма, позволяющая выбрать из аналитического промежутка интересующую область: таким образом выполняется первое требование. Необходимо, чтобы первая линза была ахроматической, т.е. строила изображение для разных длин волн на одинаковом расстоянии от линзы [3]. Кроме того, из-за малого размера аналитического промежутка первая линза должна формировать его изображение на диафрагме с увеличением, при этом размер изображения не должен превышать рабочей поверхности второй линзы.

Распределение освещенности входной щели формируется лучами, прошедшими через диафрагму, и не все лучи от источника, прошедшие через первую линзу, осветят входную щель. Это происходит из-за того, что направление распространения пучка лучей от промежуточного изображения задается не источником,

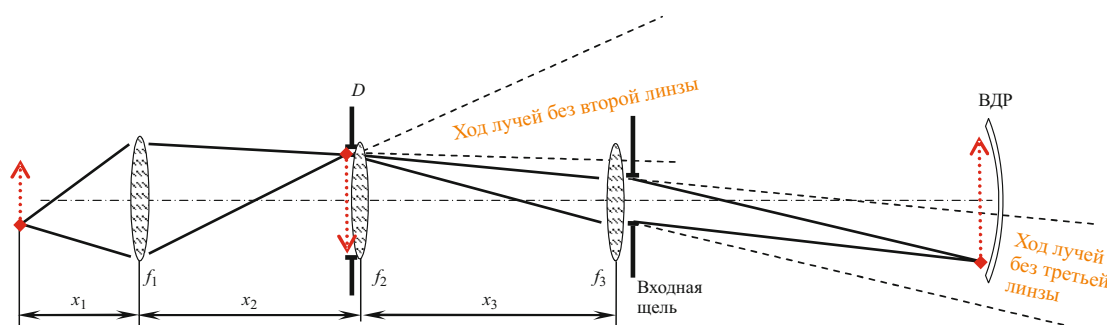


Рис. 1. Трехлинзовая осветительная система с промежуточным изображением

<sup>1</sup> Институт автоматизации и электротехники СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: zarubin@vmk.ru

а первой линзой. Данная ситуация исправляется второй линзой, которая дает изображение первой на входной щели. Благодаря этому на входной щели получается равномерно освещенный кружок и все лучи от источника, которые пройдут через первую линзу, будут участвовать в создании освещенности на входной щели, при этом изображение первой линзы должно быть не меньше высоты входной щели. Тем самым выполняется второе требование. Вторая линза также должна быть ахроматической.

На дифракционной решетке необходимо построить изображение диафрагмы. Для этого перед входной щелью устанавливается третья (антивиньетирующая) линза. От нее требуется лишь собрать все лучи, прошедшие через входную щель, на дифракционной решетке и нет необходимости в точном фокусировании изображения, поэтому эта линза может быть не ахроматической. Благодаря тому, что излучение от всех точек входной щели попадает на дифракционную решетку, все они будут участвовать в формировании регистрируемых спектральных линий, т.е. выполняется третье условие. Фокусное расстояние третьей линзы выбирается из условия совпадения размеров изображения диафрагмы на дифракционной решетке с размерами решетки. Таким образом, выполняется и четвертое требование.

Доступные ахроматические линзы (ахроматические конденсоры из двух линз, далее для краткости — ахроматы) с фокусными расстояниями 61, 75 и 150 мм, входящие в состав приборов серий ДФС и МФС, не оптимальны при использовании в спектрометре «Гранд». Во-первых, область исправления хроматизма в них не совпадает с рабочим диапазоном спектрометра, во-вторых, данные ахроматы не позволяют выбрать конфигурацию схемы, в которой при приемлемом увеличении, достигаемом с их помощью, было бы заполнено все относительное отверстие спектрометра. Создание осветительной системы, состоящей из ахроматов с исправленным хроматизмом в области 190–470 нм и обеспечивающей полное использование относительного отверстия спектрометра, должно привести к повышению интенсивности спектральных линий и, как следствие, к снижению пределов обнаружения элементов.

Целью данной работы является расчет оптимальной системы освещения входной щели для многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс», создание необходимых ахроматических конденсоров и испытание системы.

Поскольку относительное отверстие и спектральный диапазон для спектрометров «Гранд» и «Экспресс» примерно одинаковы, осветительная система, рассчитанная для «Гранда», подходит и для «Экспресса». Расстояния в осветительной системе выбирали так, чтобы, во-первых, изображение первой линзы соответствовало высоте входной щели, во-вторых, размер изображения на промежуточной диафрагме поз-

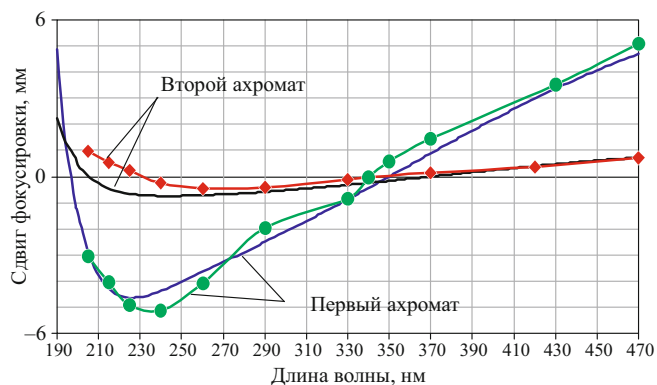


Рис. 2. Фокальный сдвиг в зависимости от длины волны для ахроматов, используемых в осветительной системе спектрометра «Гранд»

волял заполнить относительное отверстие спектрометра. Кроме того, фокусные расстояния линз должны обеспечивать построение двух осветительных систем: № 1 — для универсальных штативов, например «Глобула», и № 2 — для электродуговой установки «Поток». Размер источника в первом случае составляет примерно  $2 \times 6$  мм<sup>2</sup>, во втором —  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>. При расчете учитывали и то, что из-за конструктивной особенности расстояние от второго ахромата до щели должно быть не менее 155 мм.

Перечисленные требования наилучшим образом выполняются при использовании ахроматов с фокусными расстояниями  $f_1 = 83$  мм,  $f_2 = 110$  мм и линзы с  $f_3 = 150$  мм (см. рис. 1). При этом оптимальные расстояния в осветительной системе № 1 составляют  $x_1 = 96$ ,  $x_2 = 340$ ,  $x_3 = 166$  мм, а в осветительной системе № 2 —  $x_1 = 105$ ,  $x_2 = 277$ ,  $x_3 = 186$  мм.

Основная сложность расчета ахроматов для осветительной системы спектрометра «Гранд» заключается в том, что его рабочий спектральный диапазон — 190–470 нм. В этой области, во-первых, показатели преломления стекол имеют значительную нелинейность, во-вторых, количество стекол, обладающих высоким пропусканием во всем диапазоне спектрометра «Гранд», ограничено. Для ахроматов в качестве кроны (материала с низким показателем преломления) применяется фторид магния, в качестве флинта (материала с высоким показателем преломления) — плавный кварц. Пара используемых в ахроматах стекол была определена с помощью программы для расчета оптических систем «Zemax» при условии минимальной хроматической aberrации в диапазоне 190–470 нм.

Графики, характеризующие остаточный хроматизм для первого и второго ахроматов, полученные расчетным и экспериментальным способами для осветительной системы № 1, показаны на рис. 2.

Видно, что максимальный сдвиг точки фокуса наблюдается у первого ахромата и составляет около 5 мм. Однако это не приводит к значительному увеличению размера изображения из-за расфокусировки. Это видно из рис. 3, б, на котором показаны изображе-

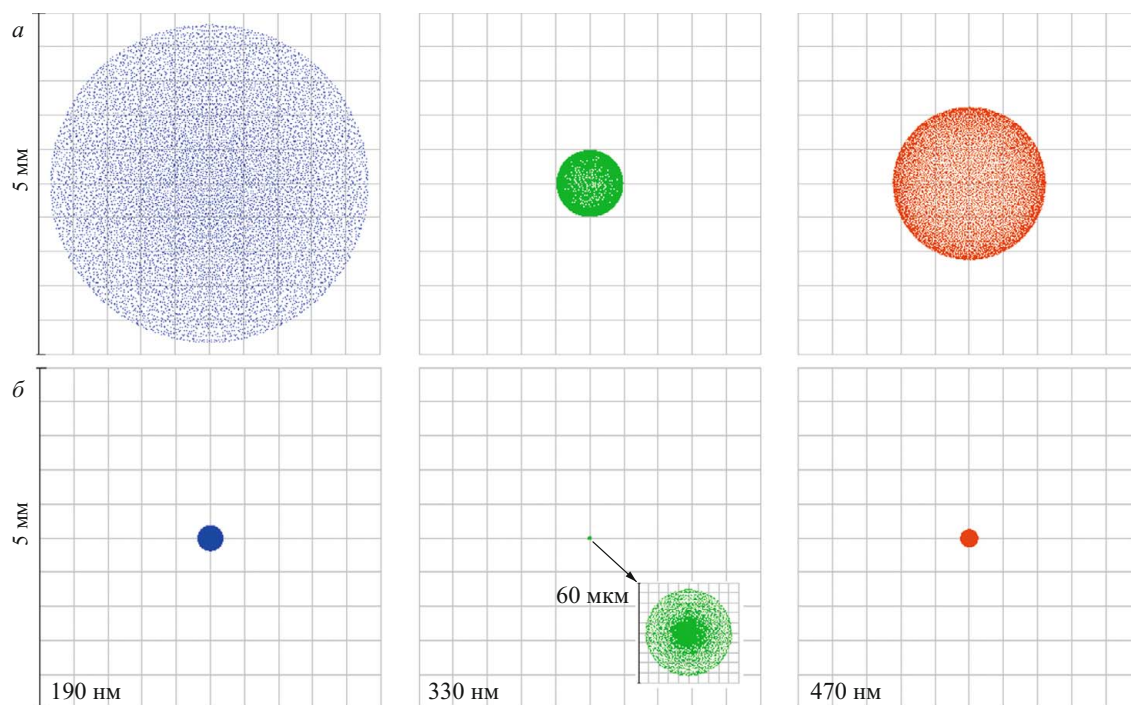


Рис. 3. Изображения точечного источника, построенные одиночной линзой (а) и ахроматом (б)

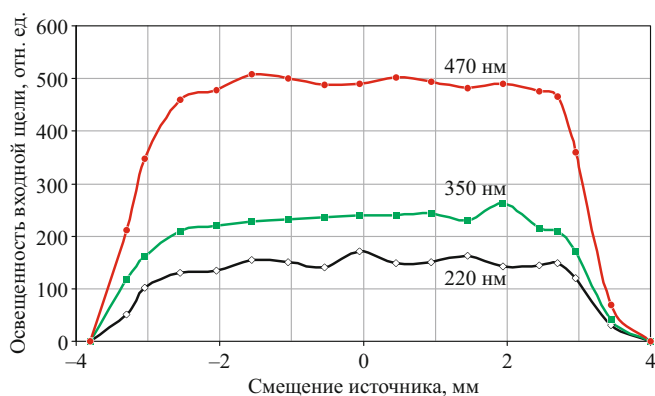


Рис. 4. Освещенность входной щели в зависимости от смещения источника излучения в осветительной системе с двумя ахроматами

ния точечного источника для длин волн 190, 330 и 470 нм, построенные первым ахроматом. Для сравнения на рис. 3, а приведены изображения, построенные одиночной линзой: на краях диапазона увеличение размера изображения точечного источника из-за расфокусировки достигает 5 мм. Это не позволяет регистрировать излучение аналитического промежутка вблизи электродов, так как в этом случае через диафрагму будет проходить излучение самих электродов.

Применение второго ахромата позволяет получить на входной щели и, следовательно, на линейках фотодиодов уровень освещенности, не зависящий от смещения источника одновременно для всех длин волн рабочего диапазона спектрометра. На рис. 4 показано экспериментально полученное распределение освещенности входной щели от источника размером

$1 \times 1 \text{ мм}^2$  в зависимости от его смещения в направлении, перпендикулярном оптической оси, для длин волн 220, 350 и 470 нм. Из рис. 4 видно, что освещенность остается практически постоянной при смещении источника на  $\pm 3 \text{ мм}$ . Это говорит о том, что при смещении разряда между электродами на  $\pm 3 \text{ мм}$  освещенность входной щели будет оставаться постоянной.

Таким образом, рассчитаны системы освещения входной щели и созданы входящие в их состав ахроматические конденсоры для спектрометров «Гранд» и «Экспресс». В зависимости от используемого источника предложены две конфигурации осветительной системы: № 1 — для универсальных штативов типа УШТ-4, «Глобула» и др.; № 2 — для установки «Поток». Измерен остаточный хроматизм конденсоров и показано, что его значение для первого ахромата, равное  $\pm 5 \text{ мм}$ , не приводит к значительному увеличению размера изображения из-за расфокусировки. На примере системы № 1 показано, что освещенность входной щели не чувствительна к смещению разряда в пределах  $\pm 3 \text{ мм}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Ч. 1. — М.: Гостехиздат, 1951. С. 156 – 162.
2. 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. Ч. II. С. 7 – 13.
3. Нагибина И. М., Прокофьев В. К. Спектральные приборы и техника спектроскопии. Изд. 2-е, доп. и перераб. — Л.: «Машиностроение», 1967. — 324 с.

УДК 543.423:543.08

## РАЗРАБОТКА ИСТОЧНИКА СВЧ ПЛАЗМЫ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

© А. Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>, О. В. Пелипасов<sup>1,2,3</sup>, А. Ю. Максимов<sup>2</sup>,  
В. М. Боровиков<sup>1,2</sup>, К. Н. Чернов<sup>4</sup>

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Описан экспериментальный образец источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. В качестве генератора СВЧ энергии использован магнетрон с частотой 2,45 ГГц и мощностью 750 Вт. Плазмообразующим газом является аргон с расходом до 3 л/мин. Температура плазмы с водным аэрозолем составляет 4500 К. Прибор пригоден для анализа водных растворов.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ; СВЧ плазма; источник возбуждения спектров; магнетрон; температура плазмы; электронная плотность.

Возможности атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) во многом определяются источниками возбуждения спектров. Необходимость различных источников возбуждения для АЭС диктуется многообразием аналитических задач, которые решаются спектральными методами, и различными агрегатными состояниями анализируемого вещества (твердое, жидкое, газообразное). Для анализа жидких образцов в АЭС широко используется аргоновая индуктивно-связанная плазма (ИСП). Для питания ИСП плазмотрона применяют мощные высокочастотные генераторы (рабочая частота 27 МГц или 40 МГц), мощность которых обычно составляет 1–2 кВт. Для охлаждения кварцевой горелки и формирования плазмоида используют поток аргона особой чистоты с расходом до 20 л/мин, что является существенным недостатком таких источников возбуждения. Высокочастотная катушка — индуктор требует водяного охлаждения и с течением времени приходит в негодность из-за процессов окисления. ИСП чувствительна к попаданию в разряд крупнодисперсного аэрозоля, содержащего большую массовую долю жидкости. Для снижения влияния крупных капель аэрозоля на температуру плазмы и повышения воспроизводимости результатов анализа используют распылительные камеры, в которых происходит сепарация аэрозоля на небольшое количество мелкодисперсных капель, поступающее в плазму, и сконденсировавшийся остаток, который попадает в отходы.

Различные группы исследователей неоднократно предпринимали попытки разработки СВЧ плазмо-

трона для спектрального анализа [1, 2]. Использование мощных (свыше 2 кВт) и дорогих магнетронов для генерирования СВЧ энергии, а также большой расход плазмообразующего газа не привели к широкому распространению таких источников возбуждения. На рынке аналитического оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов с 2011 г. появился коммерчески доступный источник СВЧ плазмы [3]. В качестве источника электромагнитной энергии использован широко распространенный магнетрон с частотой 2,45 ГГц, плазмообразующим газом служит азот. Использование в плазмотроне уменьшенной классической горелки Фассела привело к определенным ограничениям. Для охлаждения горелки потребовался поток газа с большим массовым расходом. Введение химически активной пробы приводит к быстрому разрушению горелки.

При анализе растворов с применением СВЧ плазмотронов могут быть достигнуты умеренные пределы обнаружения (рис. 1). Конкурентным преимуществом СВЧ в сравнении с ИСП может стать, например, снижение стоимости анализа за счет уменьшения потребления аргона и других факторов.

В настоящее время стали доступны недорогие надежные магнетроны, использование которых с горелками простой конструкции позволит создать надежный источник возбуждения спектров для решения ряда аналитических задач, не требующих сверхнизких пределов обнаружения. Возможно также уменьшение количеств расходуемого газа и анализируемой пробы за счет непосредственного впрыска пробы в плазму, что позволит применить замкнутую систему удаления продуктов горения из горелки при анализе опасных веществ и снизить экономические затраты на проведение рутинного АЭС анализа.

Целью работы является информирование специалистов о состоянии разработки источника возбужде-

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

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

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

<sup>4</sup> Институт ядерной физики, г. Новосибирск, Россия.

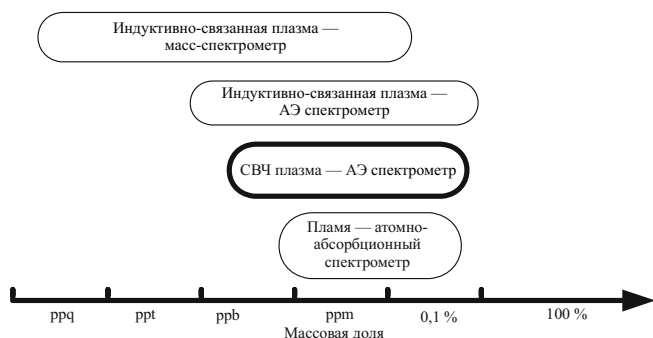


Рис. 1. Позиционирование приборов на рынке атомно-эмиссионных (АЭ) спектрометров [3]

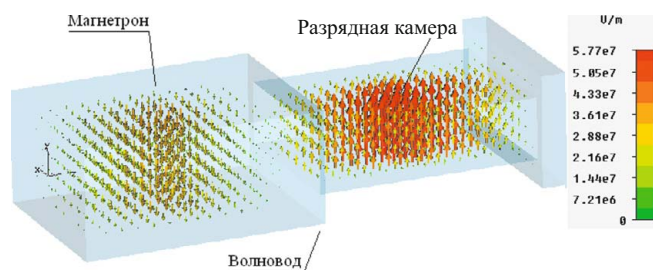


Рис. 2. Распределение электромагнитного поля с частотой 2,45 ГГц внутри волновода, полученное при моделировании с помощью программы ANSYS HFSS (стрелками отмечены векторы напряженности электрического поля  $E$ )

ния спектров на основе СВЧ плазмы, его структуре, температуре и электронной плотности получаемой плазмы, а также о первых результатах испытания источника в анализе водных растворов.

В качестве источника СВЧ плазмы был выбран распространенный и надежный магнетрон с частотой 2,45 ГГц, широко применяемый в микроволновых печах, с номинальной мощностью 750 Вт. Питание маг-

Таблица 1. Основные параметры экспериментальной установки СВЧ плазмы

| Параметр                           | Значение                        |
|------------------------------------|---------------------------------|
| Рабочая мощность, Вт               | 200 – 800                       |
| Частота, МГц                       | 2450                            |
| Плазмообразующий газ               | Ar, He, N <sub>2</sub> , воздух |
| Расход газа, л/мин (Ar):           |                                 |
| плазмообразующий                   | 3                               |
| распылительный                     | 0,5                             |
| Тип распылителя                    | Пневматический                  |
| Расход пробы, мл/мин               | 0,1 – 2                         |
| Размер плазмы, мм                  | Ø3 × 60                         |
| Температура, К                     | 4500                            |
| Спектрометр                        | Экспресс                        |
| Спектральный диапазон, нм          | 190 – 350, 390 – 550            |
| Спектральное разрешение, нм        | 0,016                           |
| Обратная линейная дисперсия, нм/мм | 0,55                            |
| Тип детектора                      | Линейка фотодиодов              |
| Размер фотодиода, мкм              | 12,5 × 1000                     |

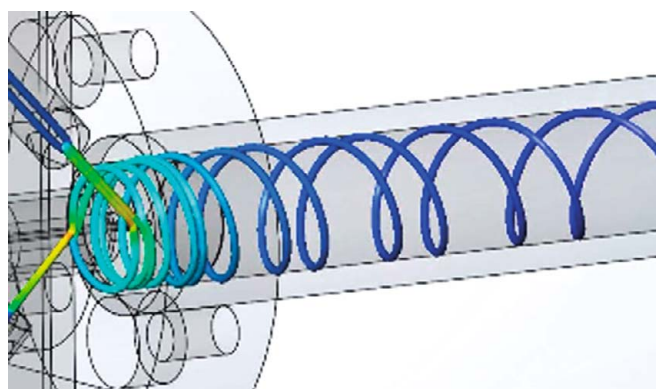


Рис. 3. Результаты моделирования потока аргона, участвующего в формировании плазменного шнура, в программе ANSYS Fluent

нетрона осуществлялось от модернизированного генератора «Везувий-3» [4]. Магнетрон в волноводе возбуждает моду TE<sub>10</sub> (рис. 2). В максимум электрического поля помещена разрядная камера, представляющая собой кварцевую трубку. СВЧ энергия в разрядной камере поглощается свободными электронами, которые впоследствии передают энергию атомам и молекулам посредством упругих (тяжелые частицы нагреваются) и неупругих столкновений (например, возбуждение, ионизация и диссоциация). Настройка и согласование магнетрона с плазмой осуществляются с помощью резонансной диафрагмы и торцевых стенок волновода.

Важным условием формирования плазмы необходимой формы является наличие высоких поперечных градиентов давления и плотности газа в разрядной камере (рис. 3). Для формирования плазменного шнура и охлаждения стенок кварцевой трубки расход газа достигает 3 л/мин, при этом диаметр плазмоида составляет от 4 до 2 мм в зависимости от подводимой мощности и от количества вводимого в плазму холодного аэрозоля с пробой.

Спектры плазмы регистрировали с помощью спектрометра «Экспресс» [5], оснащенного анализатором МАЭС [6]. Изображение плазмы фокусировалось на входную щель спектрометра с помощью конденсора с  $f = 75$  мм. Все зарегистрированные спектры обрабатывали в программе «Атом 3.3».

Для ввода анализируемой пробы в СВЧ плазму и создания мелкодисперсного аэрозоля используют пневматический распылитель. Раствор в распылитель вводят с помощью одноразового сменного шприца, поршень которого приводится в движение прецизионным шаговым двигателем, что позволяет дозировать введение пробы. Непосредственный впрыск в плазму дает возможность работать с микроколичествами пробы и снизить расход распылительного газа до 1 л/мин.

Основные рабочие параметры СВЧ плазмотрона приведены в табл. 1. Видно, что рабочая мощность плазмотрона изменяется в широких пределах. Для проведения анализа или промывки тракта пробопо-

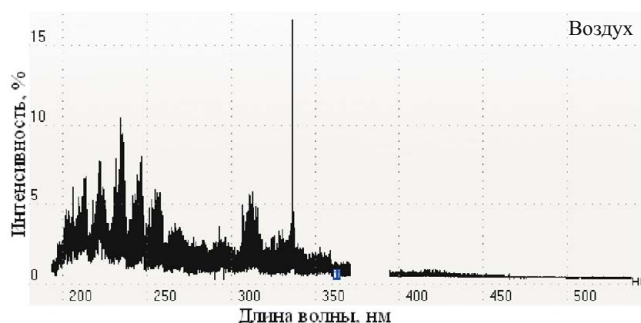


Рис. 4. Спектр воздушной СВЧ плазмы

дачи обычно используют мощность 500 – 800 Вт в непрерывном режиме генерации магнетрона, которая затем уменьшается до 200 Вт в режиме холостого хода. Согласование магнетрона с плазмой осуществляется при выбранной мощности с учетом введения в плазму аэрозоля. Оптимальная передача мощности в плазму позволяет повысить ее температуру больше, чем на 1000 К, и увеличить эффективность возбуждения образца. Так, оптимальной с точки зрения баланса размер плазмоида/температура оказалась мощность 600 Вт.

Выбор плазмообразующего газа определяется аналитической задачей, так как от него зависят температура плазмы и ее спектр. При использовании воздуха коротковолновый диапазон непригоден для измерения интенсивности аналитических линий из-за огромного количества молекулярных полос в этой области (рис. 4). Использование длинноволнового диапазона позволяет определять щелочные и щелочноземельные элементы в пробах. Таким образом, источник воздушной СВЧ плазмы способен заменить источники возбуждения, в которых используют пламя горючих газов.

При введении водных растворов в аргоновую плазму в ее спектре в диапазоне 280 – 320 нм появляются молекулярные полосы ОН, которые затрудняют определение элементов по аналитическим линиям в этой области спектра (рис. 5).

При введении добавки He в аргоновую плазму наблюдается увеличение интенсивностей аналитических линий и уровня фона в несколько раз при одинаковой мощности (рис. 6).

Небольшой расход плазмообразующего газа позволил использовать замкнутую систему удаления продуктов горения: сгоревшие газы и частицы пробы из горелки удаляют с помощью водоструйного эжектора (насоса), в котором происходит смешивание их с водой.

*Определение электронной плотности и температуры плазмы.* Спектроскопические методы позволяют измерять такие важные параметры плазмы, как температура и электронная плотность. В модели локального термодинамического равновесия предполагается, что главную роль в процессах в плазме играют

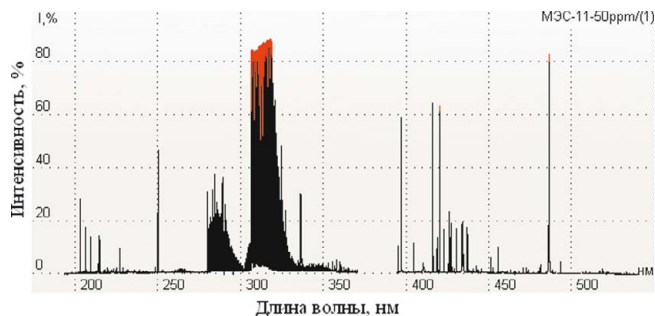


Рис. 5. Спектр аргоновой СВЧ плазмы с линиями элементов пробы МЭС-11 с концентрацией 50 мг/л

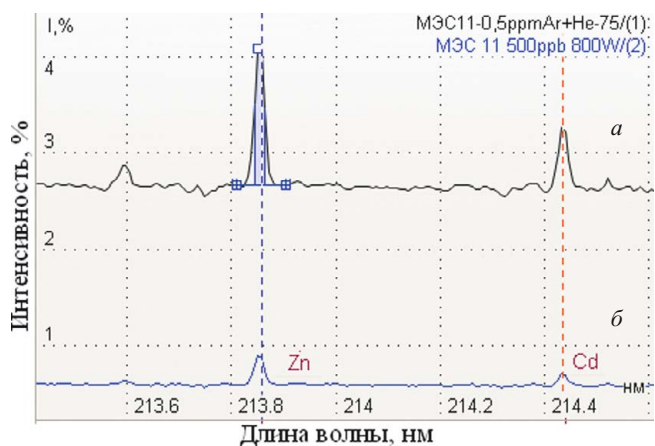


Рис. 6. Спектральные линии Zn и Cd в аргоновой СВЧ плазме с добавлением гелия (а) и без добавки (б)

столкновения частиц между собой. В результате многократных столкновений и обмена энергией между частицами устанавливается некоторое статистическое распределение всех частиц плазмы по энергиям.

Методика определения температуры заключается в построении графика зависимости  $\log(I/\lambda gA)$  от  $E$  [7]. Здесь  $I$ , % — интенсивность спектральной линии;  $\lambda$ , нм — длина волны спектральной линии;  $gA$  — произведение статистического веса верхнего уровня и вероятности перехода, обычно выраженное в  $\text{с}^{-1}$ ;  $E$  — потенциал возбуждения верхнего уровня спектральной линии, эВ. Температуру (К) находим по углу наклона аппроксимирующей график прямой:

$$T = -5040/\text{tg } \alpha.$$

При существенном отклонении от больцмановского распределения в плазме экспериментальные точки на графике не будут располагаться на прямой. Это говорит о неприменимости метода. В случае неравновесной плазмы график также может иметь прямолинейный участок, но это не гарантирует наличия локального термодинамического равновесия. Для определения температуры плазмы использовали группу спектральных линий Ag с длинами волн 415,85; 418,18; 426,62; 433,35; 462,84; 518,77; 542,13 и

**Таблица 2.** Пределы обнаружения (мг/л) некоторых элементов в воде методом АЭС с использованием различных источников возбуждения спектра

| Элемент | ПДК, мг/л | СВЧ   | СВЧ (Agilent 4100 MP-AES) | ИСП (PerkinElmer Optima 7000) |
|---------|-----------|-------|---------------------------|-------------------------------|
| B       | 0,5       | 0,014 | —                         | 0,00025                       |
| Ba      | 0,1       | 0,026 | —                         | —                             |
| Cd      | 0,001     | 0,07  | 0,0014                    | 0,00007                       |
| Cr      | 0,05      | 0,08  | 0,0005                    | 0,00025                       |
| Cu      | 1,0       | 0,4   | 0,0005                    | 0,0009                        |
| Mg      | 65        | 0,01  | 0,0001                    | —                             |
| Ni      | 0,1       | 0,17  | —                         | 0,0004                        |
| Zn      | 5         | 0,008 | 0,0028                    | 0,0002                        |

545,16 нм. Вероятности переходов взяты из работы [8]. Определяли температуру плазмы при различных рабочих мощностях как с аэрозолем, так и без него.

Измерения температуры показали, что зависимости  $\log(I/\lambda/gA)$  от  $E$  для спектральных линий аргона являются практически линейными (рис. 7). Температура максимальна в центре плазмоида при мощности 600 Вт и составляет  $4500 \pm 180$  К. В смеси Ar и He температура плазмы еще выше и достигает  $\sim 5000$  К в центре плазмоида.

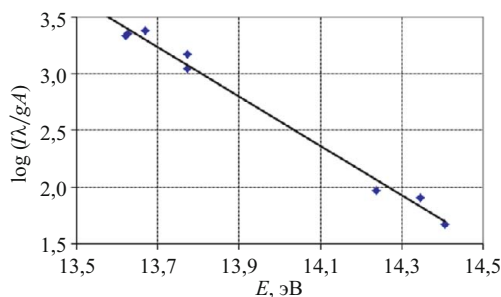
Измерения температуры методом относительных спектральных линий атомов или ионов одной степени ионизации в случае линий Fe I, Fe II и Cu I дают различные результаты, что говорит об отсутствии локального термодинамического равновесия плазмы.

По данным работы [9] электронную плотность можно определить, пользуясь выражением для линии  $H_{\beta}$  ( $\lambda = 486,13$  нм). Формула справедлива для интервала электронных температур  $T_e = 5000 - 20000$  К и  $n_e$  от  $3,16 \cdot 10^{14}$  до  $3,16 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  и дает ошибку 5 %:

$$n_e = 10^{16,578} (\Delta\lambda)^{1,478-0,144\log(\Delta\lambda)} T_e^{-0,1265},$$

где  $\Delta\lambda$  — ширина спектральной линии  $H_{\beta}$  на полувысоте.

Результаты расчетов  $n_e$  показывают, что при изменении электронной температуры электронная плотность меняется незначительно. Состав плазмы существенно влияет на  $n_e$ , которая может изменяться на несколько порядков величины при введении в плазму, например, легкоионизируемых элементов, таких как



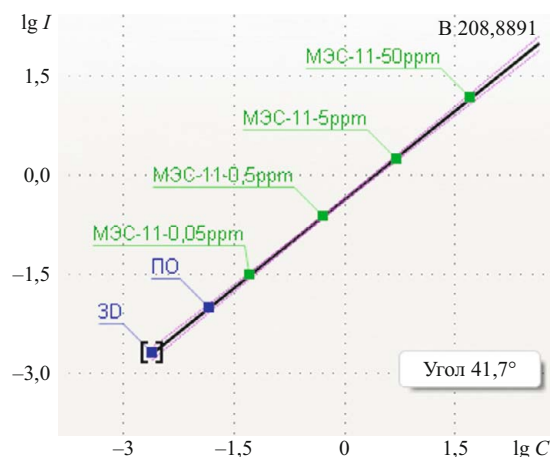
**Рис. 7.** Зависимость  $\log(I/\lambda/gA)$  от  $E$  для спектральных линий атомов Ar

Li, Na, K и др. Так, электронная плотность в чистой аргоновой плазме без введения аэрозоля составляет  $3,2 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ . При добавлении дистиллированной воды  $n_e$  увеличивается до  $4,0 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ , а при добавлении раствора железа с концентрацией 100 мг/л до  $1,4 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ . Изменение количества свободных электронов приводит к изменению температуры плазмы и, соответственно, изменению влияния основы пробы.

*Использование СВЧ плазмотрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов.* Разрабатываемый источник возбуждения спектров предназначен для анализа растворов. В качестве исследуемого образца использован многоэлементный стандартный образец МЭС-11, содержащий Zn, Cd, Ni, Bi, Cr, Cu, Co, B, V, Ba, Pb, Mg, Sn, Sb в концентрации 50 мг/л. Раствор разбавляли дистиллированной водой в несколько этапов с уменьшением концентрации в 10 раз до значения 5 мкг/л.

Для определения элементов в растворе необходимо иметь градуировочный график, охватывающий область определяемых концентраций. На рис. 8 приведен градуировочный график для определения бора по линии B 208,9 нм. Линейный динамический диапазон составляет не менее четырех порядков концентрации.

Определение следов элементов в питьевой воде является важной аналитической задачей. Предельно допустимые концентрации вредных веществ для централизованных систем водоснабжения регулирует СанПиН 2.1.4.1074–01. В табл. 2 приведены результаты определения ряда элементов в воде методом АЭС с использованием СВЧ плазмотрона. Пределы обнаружения вычисляли по формуле:  $ПО = I_{\text{контр}} + 3СКО$ , где  $I_{\text{контр}}$  — среднее значение интенсивности контрольного опыта для выбранной длины волны в холостой пробе (дистиллированная вода). Видно, что полученные пределы обнаружения выше, чем при использовании СВЧ плазмотрона Agilent 4100 MP-AES и источника ИСП PerkinElmer Optima 7000, но почти по всем элементам пригодны для контроля воды.



**Рис. 8.** Градуировочный график определения бора по линии B 208,88 нм (3D — дистиллированная вода, ПО — предел обнаружения)



Создана экспериментальная установка СВЧ плазмы для анализа растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Показано, что максимальная температура плазмы с водным аэрозолем составляет около 4500 К. Более низкая по сравнению с ИСП температура плазмы, а также сильная зависимость электронной плотности от состава пробы ограничивают использование источника. Добавление в аргоновую плазму Не значительно увеличивает ее температуру и интенсивность аналитических линий химических элементов.

Достигнутые пределы обнаружения позволяют использовать прибор для анализа водных растворов. Непосредственный ввод аэрозоля в плазму уменьшает количество образца, требуемого для анализа, при сохранении воспроизводимости на высоком уровне. Небольшой объем плазмы и низкий расход газа позволили использовать замкнутую систему удаления продуктов горения, что делает возможным проведение анализа опасных веществ.

Дальнейшая работа по совершенствованию и оптимизации прибора проводится в направлении улучшения эффективности возбуждения пробы и снижения пределов обнаружения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1402231 СССР. СВЧ-плазматрон для спектрального анализа растворов / А. П. Зеленин, В. Н. Циренин, А. С. Антропов А. С. и др., опубл. 1990.
2. Пат. 2082284 РФ. СВЧ плазматрон циклонного типа / Дроков В. Г., Казмиров А. Д., Алхимов А. Б., опуб. 1997.
3. Сайт фирмы Agilent Technologies (дата обращения 10.09.2014). URL: <http://www.agilent.com>.
4. **Боровиков В. М., Петроченко Д. В., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О.** Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62 – 66.
5. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г.** Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
6. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
7. **Лохте-Хольтгревен В.** Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды / Пер. с англ. под ред. С. Ю. Лукьянова. — М.: Мир, 1971. — 550 с.
8. **Corliss C. H., Shumaker J. B.** Transition probabilities in argon I / J. Res. Nat. Bur. Stand. 1967. Vol. 71A. N 6. P. 575.
9. **Yubero C., García M. C., Calzada M. D.** On the use of the H $\beta$  spectral line to determine the electron density in a microwave (2.45 GHz) plasma torch at atmospheric pressure / Spectrochim. Acta. Part B. 2006. Vol. 61. N 5. P. 540 – 544.

УДК 543.423:543.08

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

© **В. Г. Гаранин<sup>1</sup>, О. А. Неклюдов<sup>1</sup>, Д. В. Петроченко<sup>1</sup>,  
З. В. Семёнов<sup>1,2</sup>, С. В. Панкратов<sup>1,2</sup>, П. В. Ващенко<sup>1,2</sup>**

*Статья поступила 7 октября 2014 г.*

Показаны основные возможности программного обеспечения «Атом» — важного инструмента для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа в лабораториях, использующих спектроаналитические приборы производства компании «ВМК-Оптоэлектроника».

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

Трудно себе представить современный атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) без вычислительной техники. Основные этапы анализа включают идентификацию и измерение интенсивностей большого количества спектральных линий, построение и коррекцию градуировочных зависимостей, вычисление

результатов и выдачу отчета, соответствующего современным нормативным и метрологическим стандартам. Для проведения анализа необходим большой объем таблично заданных данных: аналитические линии и линии внутреннего стандарта химических элементов; содержания в комплектах стандартных образцов; допуски на содержание (марочники); нормативные документы на аналитические характеристики методики измерения и пр. Применение информационных технологий радикально снижает количество ру-

<sup>1</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: [vs@vmk.ru](mailto:vs@vmk.ru)

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

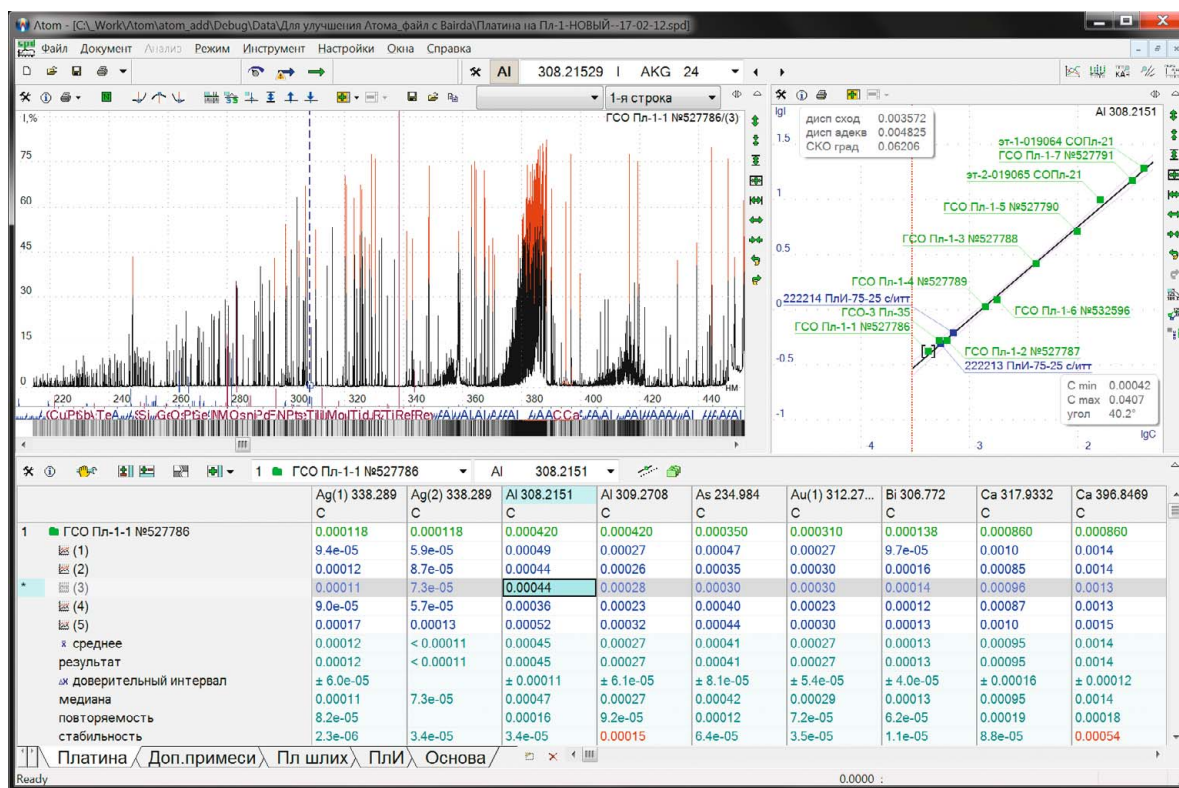


Рис. 1. Программа «Атом»

тинных операций, а значит, значительно уменьшает риск совершения ошибок аналитиком.

Программный пакет «Атом» [1 – 3] (рис. 1), работающий в операционной системе Microsoft Windows-XP/Vista/7/8, — основной инструмент в лабораториях, использующих спектроаналитические приборы производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» [4, 5]. Отличительными особенностями программы являются продуманный графический интерфейс пользователя и гибкий инструментарий, позволяющий с высокой эффективностью проводить как рутинный, так и нестандартный анализ.

Программа предоставляет аналитику обширный набор универсальных и специализированных функций, сгруппированных по нескольким категориям. Базовые функции реализованы непосредственно в главном окне программы в окнах спектра, градуировочного графика и в таблице результатов анализа. Функции, которые могут быть использованы во время проведения анализа, реализованы в виде «инструментов» — небольших окон, «всплывающих» по команде пользователя поверх главного окна, например, инструменты «Качественный анализ» и «Мешающие линии», предназначенные для проведения качественного анализа. Вспомогательные функции, не используемые для выполнения анализа напрямую, сосредоточены в отдельных «режимах» — больших окнах, полностью перекрывающих главное окно, например, режимы «Тест МАЭС» и «Профилирование», предназначенные для первичной настройки комплекса, режим «Марочник» (рис. 2) с базой данных допусков на содержания в

сплавах различных марок или режим «Нормативы» (рис. 3), содержащий нормативные метрологические характеристики программ анализа. Все окончательные и промежуточные результаты анализа по выбранным аналитическим линиям — все проанализированные стандартные образцы и рабочие пробы, параллельные определения и показатели заданных статистик — выводятся в таблице результатов анализа в главном окне программы.

Применение современных информационных технологий в практике АЭС позволило:

автоматизировать трудоемкие для ручных расчетов процедуры;

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

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

выполнить коррекцию спектральных наложений и неспектральных межэлементных влияний;

учесть явление фракционного поступления элементов в плазму дуги;

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

экспортировать результаты в другие программы, передавать в базы данных предприятий;

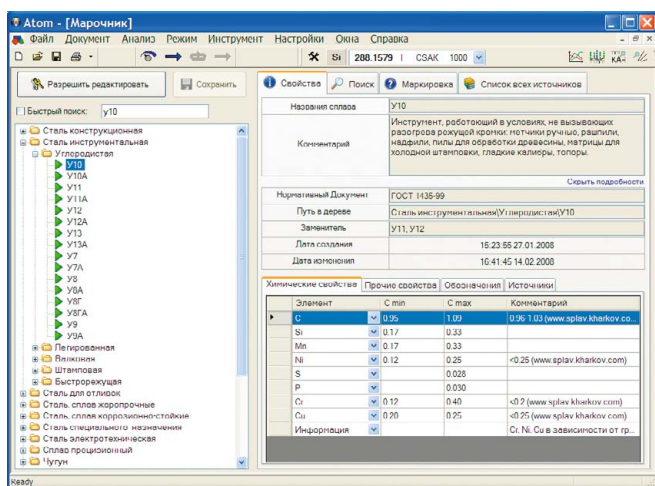


Рис. 2. Режим «Марочник»

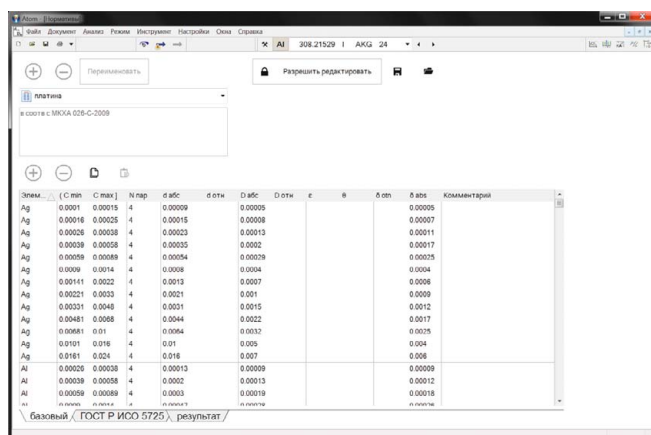


Рис. 3. Режим «Нормативы»

реализовать вычислительно емкие алгоритмы обработки спектральной информации, возможные только с использованием вычислительной техники.

В основе количественного спектрального анализа лежит зависимость между аналитическим сигналом (абсолютной  $I_L$  или относительной  $I_L/I_{cp}$  интенсивностью аналитической спектральной линии) и концентрацией определяемого элемента в пробах. При измерении аналитического сигнала одним из основных преимуществ анализатора МАЭС по сравнению с ФЭУ является возможность оценить спектральный фон под линией [6], а по сравнению с ручной обработкой спектра на фотопластинке — автоматизация измерительных процедур.

Основная формула для расчета интегральных интенсивностей линий с учетом фона имеет вид

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

где  $l$  — число фотоячеек, вовлеченных в расчет интенсивности ( $i_{l+\phi}$  — сигнал одной фотоячейки);  $m$  — число фотоячеек, по которым ведется расчет фона ( $i_{\phi}$  — сигнал одной фотоячейки). Такая методика расчета значения  $I_L$  позволяет устранить источники погрешности, связанные с вариацией непрерывного спектрального фона и темного сигнала фотоячеек анализатора МАЭС.

Вычисленные интенсивности аналитических линий затем используют для расчета параметров градуировочных зависимостей и вычисления концентраций определяемых элементов. Для построения градуировочных графиков (обычно в координатах  $\lg I_L - \lg C$  или  $\lg I_L/I_{cp} - \lg C$ ) применен метод наименьших квадратов с аппроксимацией полиномами первой или второй степени.

Анализатор МАЭС регистрирует большой участок спектра целиком, и основными информационными элементами для программы являются зарегистри-

рованные спектры и заданные для расчетов спектральные линии. Множество сгруппированных по пробам/образцам спектров составляет один анализ, а множество линий позволяет получить информацию по нескольким элементам 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:

стандартные образцы, по которым строят градуировочные графики;

рабочие пробы, для которых вычисляют концентрацию;

контрольные образцы, предназначенные для контроля стабильности градуировочного графика и (при необходимости) изменения его параметров;

контрольные пробы, применяемые для учета холостого опыта.

Сохраненные результаты анализа могут быть в любой момент загружены и обработаны вновь. 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 переключаясь между ними, проводить сравнение результатов, переносить и копировать спектры, а также многое другое.

Общие задачи с получением результатов анализа:

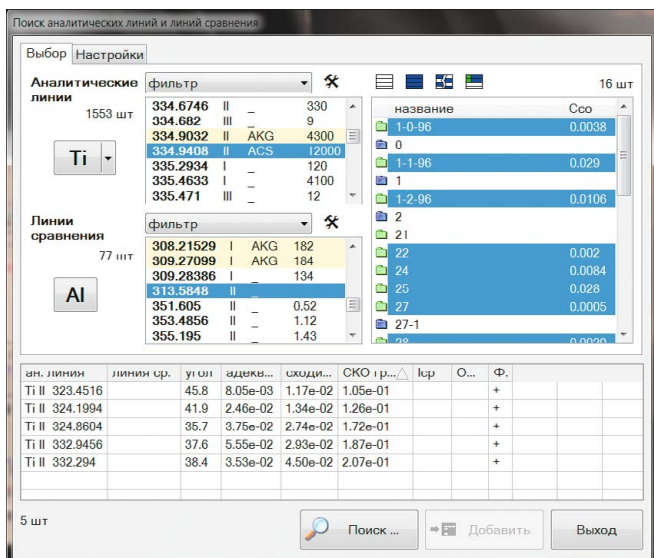


Рис. 4. Инструмент «Поиск аналитических линий и линий сравнения»

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

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

полуколичественный анализ методами «появления линий» или «трех линий»;

качественный анализ.

Расчетные задачи:

коррекция спектральных наложений;

коррекция межэлементного влияния;

суммирование концентраций по группе элементов;

объединение результатов по нескольким аналитическим линиям одного элемента для расширения рабочего диапазона концентраций;

использование статистического веса образцов сравнения при расчете параметров градуировочной зависимости (взвешенная регрессия);

применение коэффициентов концентрирования/разбавления при расчете содержания элементов;

учет холостого опыта отдельно для рабочих проб и образцов сравнения;

регистрация спектра с разрешением по времени и учет фракционного поступления элементов в плазму, в том числе сцинтилляционный метод;

контроль корректности полученных результатов с учетом интенсивностей аналитических линий или содержаний других элементов;

использование нормативов внутреннего контроля качества результатов для соблюдения приписанной точности анализа, в том числе в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725.

Вспомогательные задачи:

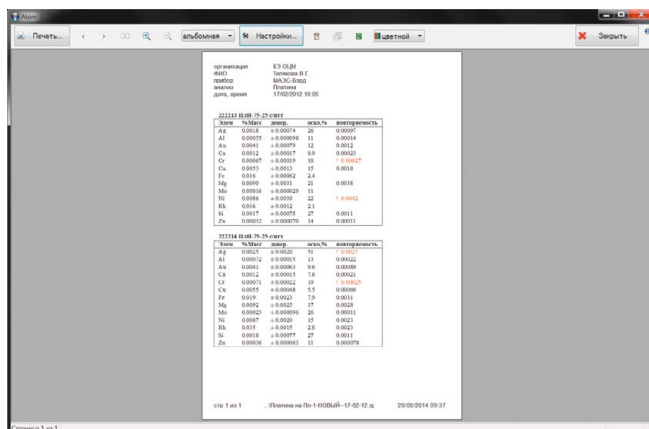


Рис. 5. Режим «Отчет»

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

ведение базы данных образцов сравнения;

автоматизированный подбор пары «аналитическая линия – линия сравнения» (рис. 4);

поиск спектральных линий, потенциально попадающих в заданный участок спектра, — возможные наложения мешающих линий;

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 именование рабочих проб по заданному шаблону и др;

оперативный контроль погрешности с возможностью вывода расширенного отчета на печать;

возможность наблюдения за спектром и интенсивностями заданных аналитических линий непосредственно во время экспозиции.

Представление данных и результатов:

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

возможность «подписать» любую спектральную линию или участок спектра;

просмотр динамики поступления элементов в плазму в виде диаграмм;

вывод на печать результатов измерений, таблицы анализа, спектров, градуировочных графиков; полнофункциональный предварительный просмотр данных перед печатью (рис. 5); различные варианты представления, в том числе с использованием шаблонов представления; печать нескольких участков спектра на одной странице;

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

сохранение и передача результатов во внутреннюю и внешнюю базы данных;

поддержка расширенной идентификации проб — имена, состоящие из нескольких полей;

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

Широкое применение анализаторов МАЭС в спектрометрах разных типов потребовало адаптации программы для использования различных способов возбуждения спектров:

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

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

искровые штативы с продувкой аргоном (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 измерений при анализе одной пробы;

импульсные источники спектра (единичный искровой разряд или лазер) с возможностью накопления спектров от нескольких импульсов;

современные источники возбуждения, оборудованные видеокамерами для управления и контроля над процессом, например, спектроаналитический штатив «Глобула», двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров («ВМК-Оптоэлектроника») [7].

Применение современных средств электроники и информационных технологий в практике АЭС не только обеспечивает повышение скорости и надежности процесса анализа, но и приводит к появлению новых методов и алгоритмов.

Одним из таких алгоритмов является процедура взаимной корреляции спектральных линий и положений пиков в спектре с оценкой значимости корреляционного отклика. На основе этой процедуры разработано несколько инструментов программы «Атом», важнейшие из которых предназначены для калибровки (градуировки) спектрометра по длинам волн.

Регистрирующая часть спектрометра с МАЭС состоит из нескольких линейных детекторов излучения. Каждый детектор («кристалл») представляет собой одномерный массив, состоящий из нескольких тысяч фотоячеек. В процессе калибровки спектрометра по

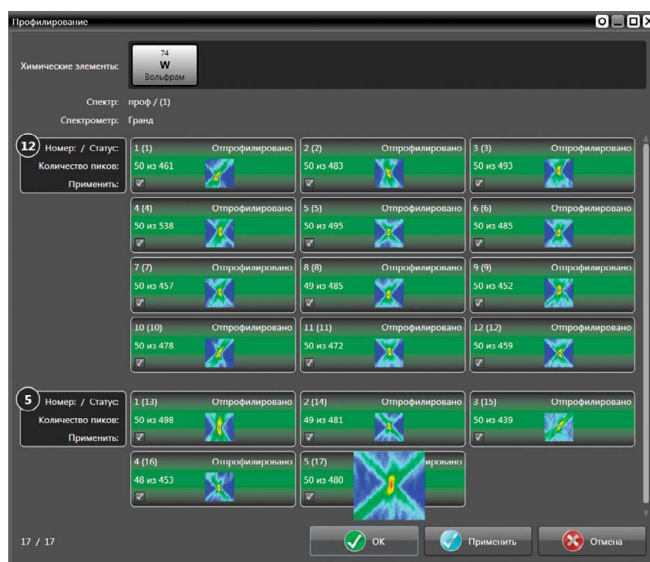


Рис. 6. Режим «Автоматическое профилирование»

длинам волн строят собственную градуировочную функцию для каждого кристалла:

$$\lambda = f_j(x) = \sum_{i=0}^p c_{i,j} x^i, \quad (2)$$

где  $\lambda$  — длина волны в нм;  $j$  — номер кристалла;  $p$  — степень полинома от 2 до 5. Для надежного определения коэффициентов  $c_{i,j}$  необходимо для каждого кристалла ввести как минимум 8–10 опорных калибровочных точек, каждая из которых задается длиной волны спектральной линии и положением соответствующего ей пика в спектре. Набор таких точек должен удовлетворять нескольким условиям: пики в спектре не должны иметь слишком низкую или слишком высокую интенсивность; линии должны быть по возможности свободными от спектральных наложений. Кроме того, точки должны быть расположены равномерно по кристаллу, а крайние точки желательно располагать как можно ближе к его краям.

Выполнение операции калибровки по длинам волн вручную требует от специалиста высокой квалификации и опыта. Сам процесс напоминает построение профиля, поэтому эта операция в программе называется «профилирование».

Инструмент «Автоматическое профилирование» [8] (рис. 6) эффективно решает задачу калибровки по длинам волн в автоматическом режиме. Программа на основе указанных оператором типа спектрометра, конфигурации МАЭС, зарегистрированного спектра и набора химических элементов выполняет перебор пространства возможных решений и ищет наилучший отклик взаимной корреляции спектральных линий и пиков в спектре. Операция применяется к каждому кристаллу прибора по отдельности. На следующем этапе происходят уточнение полученного решения пу-

| Название элемента | Концентрация |
|-------------------|--------------|
| Железо (Fe)       | **           |
| Кремний (Si)      | **           |
| Молибден (Mo)     | **           |
| Титан (Ti)        | *            |
| Хром (Cr)         | *            |
| Олово (Sn)        | *            |
| Никель (Ni)       | *            |
| Вольфрам (W)      | *            |
| Алюминий (Al)     | *            |
| Цинк (Zn)         | *            |
| Марганец (Mn)     | *            |
| Мышьяк (As)       | *            |
| Медь (Cu)         | *            |
| Натрий (Na)       | *            |
| Магний (Mg)       | *            |
| Висмут (Bi)       | *            |

Рис. 7. Инструмент «Качественный анализ методом кросс-корреляции»

тем выбора наилучших калибровочных точек из всего массива доступных в спектре и вычисление нового решения методом МНК. «Качество» калибровочной точки определяет комплексная числовая характеристика, учитывающая отклонение формы пика от аппаратной функции спектрометра и возможные спектральные наложения [9].

Для аппроксимации аппаратной функции спектрометра используют выражения:

$$G(x) = \frac{A}{w(x)} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{x - x_0}{w(x)} \right)^2 \right], \quad (3)$$

$$L(x) = \frac{2A/\pi w(x)}{1 + 4[(x - x_0)/w(x)]^2}, \quad (4)$$

$$w(x) = \frac{2w_0}{1 + \exp[a(x - x_0)]}, \quad (5)$$

$$y(x) = kL(x) + (1 - k)G(x), \quad (6)$$

где  $x_0$  — положение центра;  $A$  — площадь под пиком;  $w_0$  — ширина на полувысоте;  $a$  — показатель асим-

метрии;  $k$  — соотношение  $L(x)$  — контура Лоренца и  $G(x)$  — контура Гаусса;  $w(x)$  — функция ширины контура, описывающая асимметрию;  $y(x)$  — итоговый контур аппаратной функции.

Характерная погрешность результата автоматической калибровки (градуировки) по длинам волн составляет около 0,1 размера фотоячейки (менее 0,0005 нм для спектрометра «Гранд»). Минимальное значение ошибки ограничивается точностью определения положения центра пика при данном уровне геометрического разрешения (3–5 пикселей на пик).

Важным приложением алгоритма взаимной корреляции стало решение задачи компенсации температурного дрейфа спектра. Результат работы алгоритма, выраженный в виде коэффициентов  $a$  и  $b$ , используется для коррекции исходных градуировочных функций:

$$f_j^{corr}(x) = f_j(ax + b) = \sum_{i=0}^p c_{i,j} (ax + b)^i = \sum_{i=0}^p x_i \sum_{k=i}^p \binom{i}{k} c_{k,j} a^i b^k, \quad (7)$$

где  $f_j(x)$  — исходная градуировочная функция (2);  $f_j^{corr}(x)$  — скорректированная градуировочная функция;  $j$  — номер кристалла;  $b$  — коэффициент, описывающий сдвиг спектра;  $a$  — коэффициент растяжения спектра.

Использование алгоритмом взаимной корреляции всего объема доступных линий и пиков в спектре позволило разработать инструмент «Качественный анализ методом кросс-корреляции» [10] (рис. 7), отличающийся низким процентом ложных определений по сравнению с классическим качественным анализом, который проводится по ограниченному набору аналитических линий, обеспечивающих наибольшую чувствительность определения элементов.

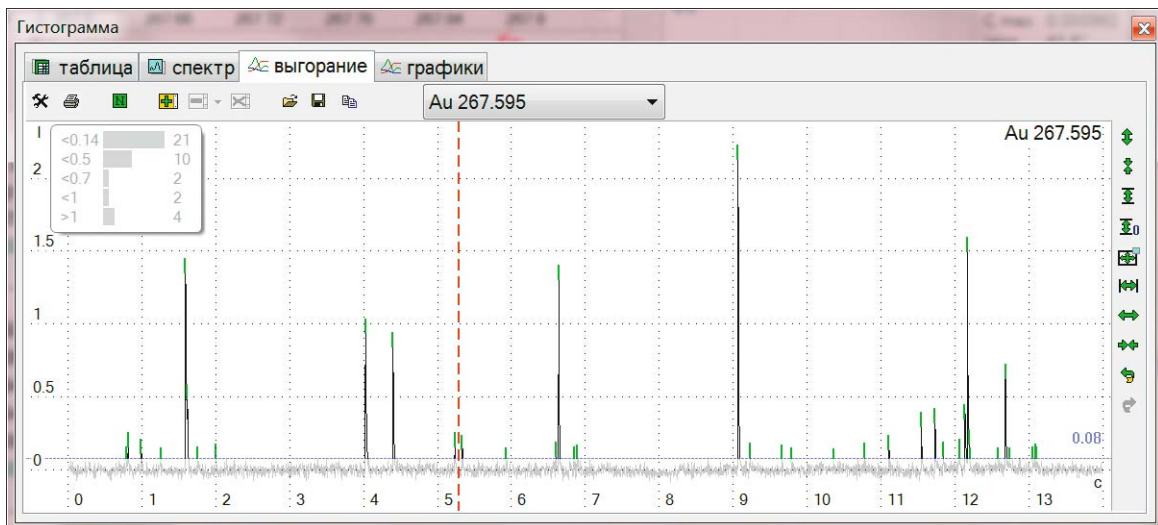


Рис. 8. График выгорания по типу сцинтилляции

Имеющиеся средства программы «Атом» позволяют задействовать методы спектроскопии с разрешением по времени. Учет информации о выгорании элемента снижает пределы обнаружения и уменьшает погрешности измерений существующих методик [11].

Флуктуации фона в спектре с временным разрешением устраняют с помощью оригинального алгоритма, разработанного и реализованного в рамках программы «Атом» [12, 13], основная идея которого состоит в аппроксимации фона в виде матричного произведения двух векторов:

$$\mathbf{V} = \alpha \mathbf{V}_\lambda \times \mathbf{V}_t, \quad (8)$$

где  $\mathbf{V}_\lambda$  — вектор, аппроксимирующий фон вдоль длин волн в окрестности аналитической линии;  $\mathbf{V}_t$  — вектор, описывающий колебания участка фона во времени;  $\alpha$  — масштабирующий коэффициент.

Возможность выявления и измерения параметров фракционности поступающего в плазму разряда вещества позволила реализовать сцинтилляционный анализ [14] (рис. 8) и анализ неметаллических включений в металлических сплавах [15].

Программа непрерывно совершенствуется: внедряются пожелания инженеров и аналитиков, расширяется и модернизируется приборный парк, развиваются информационные технологии. Разработку ведут высококвалифицированные специалисты с применением передовых технологий. Современная модульная архитектура программы позволяет эффективно управлять сложностью всего проекта, а также вести независимую разработку отдельных компонент. Программа «Атом» является важной частью спектроаналитического прибора, и ее совершенствование приводит к расширению аналитических возможностей комплекса в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович 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., Петрович Д. В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа — пакет «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 18 – 25.
3. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петрович Д. В. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
4. Лабусов В. А. Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
5. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Жур. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
6. 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.
7. Семенов 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. Ч. II. С. 78 – 81.
8. 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. Ч. II. С. 74 – 77.
9. Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Автоматическое профилирование спектрометров с анализаторами МАЭС с использованием формы спектральных линий / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 128 – 134.
10. Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А. Качественный элементный анализ вещества с использованием функции кросс-корреляции / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 33 – 40.
11. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А. Новые возможности определения примесного состава металлов и порошковых проб с учетом фракционного поступления элементов в дуговой разряд / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 55 – 61.
12. 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.
13. Семенов З. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 135 – 142.
14. 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.
15. Бокк Д. Н., Лабусов В. А., Зарубин И. А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах способом атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 92 – 97.

УДК 543.423

## АВТОМАТИЧЕСКАЯ ГРАДУИРОВКА СПЕКТРОМЕТРОВ С АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС ПО ДЛИНАМ ВОЛН (ПРОФИЛИРОВАНИЕ)

© С. В. Панкратов<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, О. А. Неклюдов<sup>2</sup>, П. В. Ващенко<sup>1,2</sup>*Статья поступила 7 октября 2014 г.*

Описана разработанная программа автоматического профилирования (градуировки по длине волны) спектрометров с анализаторами МАЭС, в которой реализована фильтрация экспериментальных значений по параметру качества. Для оценки этого параметра применена аналитическая функция, описывающая форму спектральных линий, учтены влияние слившихся спектральных линий и другие критерии. Интегральная оценка качества градуировочных точек позволяет в автоматическом режиме существенно снизить погрешность получаемого профилирования. Метод реализован в программе «Атом».

**Ключевые слова:** функция кросс-корреляции; градуировка по длине волны; многоканальные спектрометры; атомно-эмиссионные спектры; анализаторы спектров; многоэлементные твердотельные детекторы; линейки фотодиодов.

В настоящее время в области атомно-эмиссионного анализа широко используют спектрометры, оснащенные многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС), созданными на основе многокристальных сборок линеек фотодиодов [1, 2]. 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 аналого-цифрового преобразователя, передается в компьютер и предстает в программном обеспечении «Атом» [3] в виде зависимости интенсивности излучения от номера фотодиода  $I(n)$ . Однако с целью анализа спектра необходимо представить его в виде зависимости интенсивности от длины волны  $I(\lambda)$ . Для этого необходимо знать функцию  $\lambda(n)$ , которую называют функцией профилирования, а процесс ее получения — операцией профилирования или просто профилированием. Здесь и далее для совместности с терминологией, используемой в программе «Атом», применяется термин «профилирование», означающий градуировку спектрального прибора по длине волны. В настоящее время технология изготовления оптических систем спектральных приборов и многокристальных сборок не обеспечивает требуемой идентичности многоканальных спектрометров, что приводит к необходимости получения индивидуальной функции профилирования для каждого из них.

В программе «Атом» реализован режим «Профилирование» для выполнения профилирования «вруч-

ную». Для этого необходимо зарегистрировать один или несколько атомно-эмиссионных спектров веществ, содержащих известный элемент, и визуально установить соответствие пиков интенсивности в полученных спектрах (далее в тексте — пиков) линиям этого элемента из базы данных (БД) линий элементов Периодической таблицы программы «Атом». Таким образом, получают калибровочные точки (пары «пик-линия»), являющиеся экспериментальными значениями функции профилирования. В качестве такой функции в программе «Атом» используют степенной полином, которым аппроксимируют полученные значения,

$$\lambda(n) = c_0 = c_1n + \dots + c_Nn^N, \quad (1)$$

где  $N$  — степень полинома,  $n$  — номер фотодиода. Функция профилирования должна быть непрерывной, в связи с чем здесь и далее  $n$  — вещественное число. Для каждой линейки фотодиодов (далее — линейки) методом наименьших квадратов (МНК) находят коэффициенты полинома. Степень полинома задает пользователь 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. Недостатками «ручной» операции профилирования являются требование наличия у пользователя специальных навыков по визуальной идентификации спектральных линий и достаточно большие временные затраты (от одного часа и более).

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

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

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



С целью сокращения времени и упрощения операции профилирования в программе «Атом» был реализован способ автоматического профилирования спектрометров [4], в основу которого положено вычисление функции кросс-корреляции

$$K_{12}(\lambda') = \int_{-\infty}^{\infty} I_1(\lambda) I_2(\lambda - \lambda') d\lambda, \quad (2)$$

где  $I_1(\lambda)$  — функция, содержащая набор пиков интенсивности, полученных из зарегистрированного атомно-эмиссионного спектра вещества, содержащего известный элемент, с учетом функции (1);  $I_2(\lambda)$  — функция с линиями этого элемента из БД. В результате для каждой линейки определяют значения коэффициентов полинома (1)  $c_0, c_1, \dots, c_N$ , при которых достигается максимум функции (2) в пространстве этих коэффициентов. Полученный полином представляет собой первое приближение функции профилирования. Его точность ниже, чем у полученного «вручную» с помощью МНК, но ее достаточно для того, чтобы автоматически установить соответствие пар «пик-линия», получив тем самым калибровочные точки, и с помощью МНК автоматически вычислить коэффициенты полинома профилирования (1). Оперативность (меньше минуты) и простота проведения автоматического профилирования привели к его широкому использованию. Однако погрешность такого профилирования была выше «ручного», поэтому чаще всего его можно было улучшить «вручную» с помощью визуального анализа и исключения (фильтрации) некачественных калибровочных точек (пар «пик-линия»), для которых, например, с большой погрешностью определено положение пика в зарегистрированном спектре из-за слившихся спектральных линий или таких, для которых наблюдается самопоглощение.

Известно, что при использовании многих источников возбуждения спектров форма линий эмиссии определяется аппаратной функцией спектрального прибора, в частности, с дуговыми источниками [5]. Используя этот факт, в работе [6] определили форму зарегистрированных спектральных линий. Если знать форму спектральных линий, то можно автоматизировать процесс фильтрации калибровочных точек по отклонению от нее формы пиков, которые сформированы слившимися спектральными линиями или такими, для которых наблюдается самопоглощение. Можно также осуществлять автоматическую фильтрацию и по другим критериям качества, реализовав их определение согласно требованиям, применяемым при визуальном анализе.

Цель настоящей работы — ознакомить специалистов с усовершенствованным алгоритмом автоматического профилирования (градуировки по длине волны) многоканальных спектрометров, в котором дополнительно реализована фильтрация калибровочных точек по параметру качества, а также с возможностя-

ми реализующего этот алгоритм программного модуля в составе программы «Атом».

### Требования к калибровочным точкам

Помимо установления соответствия «пик-линия», при проведении «ручного» профилирования специалист занимается фильтрацией калибровочных точек. Существуют различные причины, по которым использование конкретной калибровочной точки может ухудшить или улучшить профилирование. Количество калибровочных точек обычно существенно больше, чем нужно для построения профилирования, поэтому из них необходимо выбрать удовлетворяющие определенным требованиям, перечисленным далее.

*Оптимальная интенсивность пиков.* Применимость конкретной калибровочной точки существенно зависит от интенсивности пиков. Пики с низкой интенсивностью сильнее всего зашумлены, что увеличивает погрешность определения их положения на линейке фотодиодов. Большие затруднения возникают также в вычислении положения «зашкаленных» пиков. Кроме того, при выполнении профилирования с переиспользованием калибровочных точек наименее и наиболее интенсивные пики с большой вероятностью исчезнут или будут «зашкаленными» в заново зарегистрированном спектре. Под переиспользованием здесь понимается построение нового профилирования с помощью нового спектра, но с применением ранее полученных калибровочных точек.

*«Правильная» форма пиков.* Большинство пиков, принадлежащих одному элементу, обладает воспроизводимой, подобной друг другу формой. Форма пиков может быть искажена по различным причинам, таким как недостаточное разрешение спектрометра для разделения двух различных пиков, эффекты самопоглощения, «зашкал» фотодиода. Во многих случаях форма пиков, принадлежащих различным элементам и молекулам, имеет существенные различия. Испорченная форма снижает точность вычисления положения пиков (рис. 1), причем эта точность может сильно меняться при различных условиях регистрации спектра. При «ручном» профилировании специалист не использует пики с существенно искаженной формой, тем самым улучшая его качество.

*Минимум «мешающих» линий.* Помимо идентификации пиков с искаженной формой, другим способом обнаружения потенциально «ненадежных» пиков является анализ линий из БД. В случае, когда вблизи центра пика в БД имеется несколько линий элемента, как показано на рис. 2, можно предположить, что эти линии не разрешаются прибором и «сливаются» в один пик. Положение такого пика будет вычислено с большой погрешностью, а при сопоставлении пика и линии последняя может быть выбрана неверно. Опытные специалисты не используют пики с наибольшим количеством налагающихся линий, что позволяет улучшить качество профилирования.

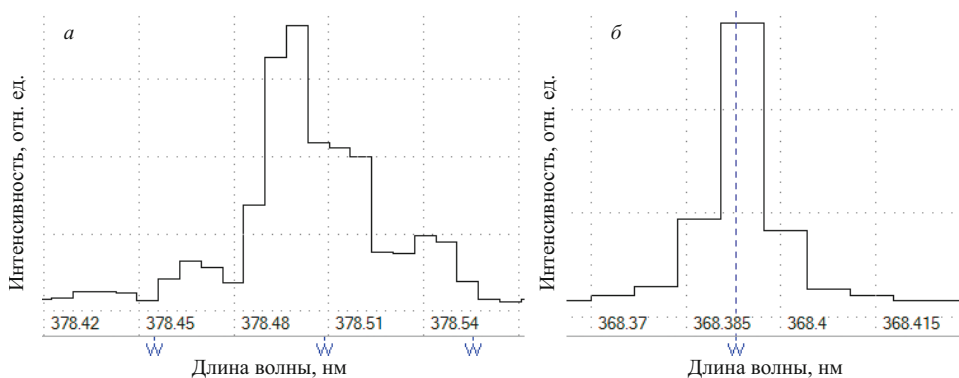


Рис. 1. Пики интенсивности в зарегистрированном спектре с испорченной (а) и хорошей формой (б)

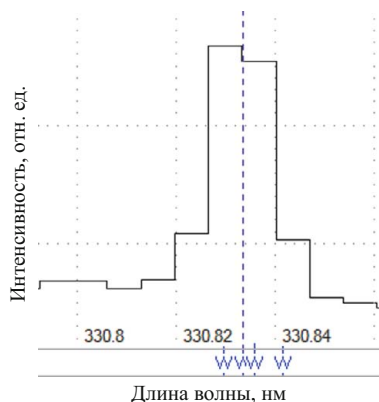


Рис. 2. Пик интенсивности в зарегистрированном спектре с правильной формой, но большим количеством близлежащих линий из БД

Исходя из приведенных требований, очевидно, что задача поиска оптимального набора калибровочных точек не имеет точного решения и необходимо искать компромисс между взаимоисключающими требованиями. В текущей версии модуля автоматического профилирования требования к форме пиков и количеству мешающих линий не учитываются, из-за чего результат его работы хуже, чем результат работы опытного специалиста. Кроме того, количество калибровочных точек жестко зафиксировано, что не всегда позволяет получить оптимальный результат.

*Достаточное количество калибровочных точек.* Для построения полинома степени  $N$  необходимо как минимум  $N + 1$  калибровочных точек. В программе «Атом» применяются степенные полиномы второй – пятой степени, что обуславливает минимум в 3 – 6 калибровочных точек на каждую линейку фотодиодов. Так как каждая калибровочная точка обладает некоторой погрешностью, превышение этого количества в несколько раз позволяет улучшить точность получаемого профилирования.

*Равномерность расположения калибровочных точек.* Полученный с помощью аппроксимации полином обладает достаточно малой предсказательной силой за пределами диапазона, для которого он построен. Наиболее сильно это свойство проявляется на краях линейки при высокой степени полинома. По мере уве-

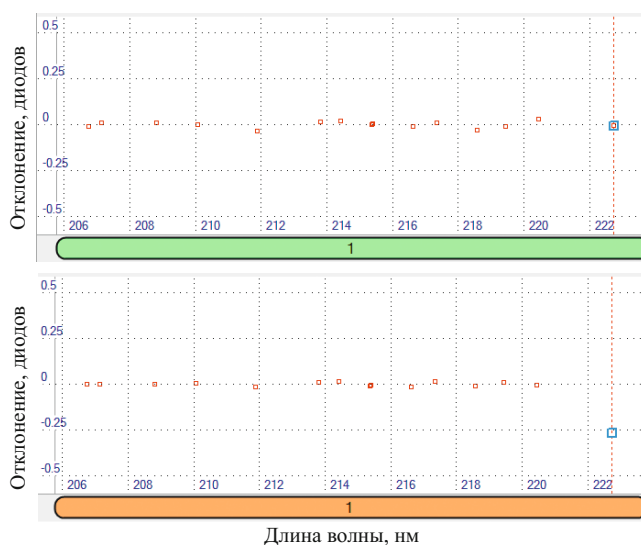


Рис. 3. Зависимость разницы длин волн пика интенсивности и соответствующей линии из БД от длины волны (в шагах структуры фотодиодов) с использованием при профилировании калибровочной точки справа (а) и без ее использования (б)

личения расстояния от края линейки до ближайшей калибровочной точки погрешность профилирования на этом краю существенно возрастает. На рис. 3 показана зависимость разницы длин волн пика (при расчете по полиному профилирования пятой степени) и соответствующей линии из БД от длины волны в шагах структуры фотодиодов (1 шаг — 12,5 мкм). Видно, что при отсутствии калибровочных точек на краю линейки погрешность профилирования сильно возрастает (см. рис. 3, б). Разница длин волн точки справа (выделена синим) приблизительно равна погрешности полинома профилирования в этой точке и в несколько раз больше разницы длин волн у задействованных калибровочных точек. Таким образом, для построения полинома желательно использовать равномерно расположенные калибровочные точки от левого до правого края линейки фотодиодов.

*«Грубый промах» калибровочных точек.* Каждая калибровочная точка имеет некоторое отклонение от полученного полинома, которое хорошо видно на графике зависимости разницы длин волн пика и соответствующей линии от длины волны (рис. 4). Большинст-



**Рис. 4.** Зависимость разницы длин волн пика и соответствующей линии из БД от длины волны (присутствует «грубый промах»)

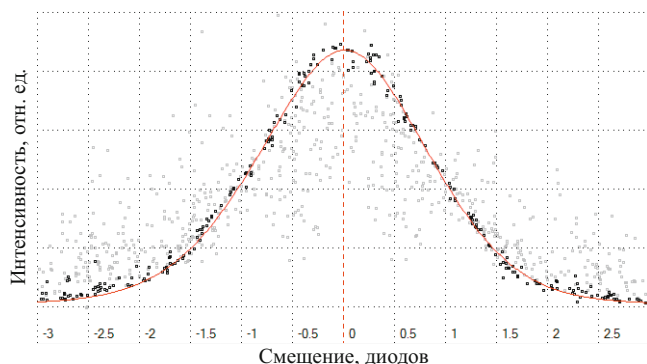
во из них находится в некоторой окрестности нуля, а отклонение характеризует погрешность профилирования. Некоторые калибровочные точки находятся на графике существенно дальше остальных, что может говорить о неверной идентификации или плохом качестве пиков — «грубый промах». Особенностью МНК является то, что вычисляемый полином существенно зависит от таких «грубых промахов» точек, поэтому опытные специалисты повышают качество профилирования, избегая выпадающих калибровочных точек. На рис. 4 видно, что «грубый промах» искажает полином профилирования так, что соседние точки начинают отклоняться в другую сторону.

**Определение качества калибровочных точек**

Для оценки качества калибровочных точек необходимо численно оценить их соответствие ранее рассмотренным требованиям. Соответствие каждому требованию должно определяться числом (выбран диапазон от 0 до 1, где 0 — высокое качество, 1 — низкое). Полученные значения необходимо объединить в одну интегральную оценку, которая будет характеризовать качество калибровочной точки. Ожидается, что предварительная фильтрация точек по интегральной оценке качества перед операцией построения функции профилирования снизит погрешность профилирования до значений, получаемых квалифицированным специалистом в «ручном» режиме. Рассмотрим алгоритмы численной оценки соответствия калибровочных точек требованиям.

*Анализ формы спектральной линии.* Ранее в работе [4] было показано, что форму спектральных линий в атомно-эмиссионных спектрах можно успешно аппроксимировать полусуммой функций Гаусса и Лоренца с весами (упрощенный вид функции Фойгта) с введенной в них асимметрией. На рис. 5 приведено большое количество нормированных пиков интенсивности в зарегистрированном спектре, наложенных друг на друга и аппроксимированных функцией Фойгта.

Установлено [4], что в вычислительно сложных задачах целесообразнее использовать упрощенную версию функции Фойгта вместо свертки функций Гаусса и Лоренца, поскольку в этом случае объем вычис-



**Рис. 5.** Форма одиночных спектральных линий (черные точки) и их аппроксимация суммой функций Гаусса и Лоренца (красная линия)

лений существенно меньше, а точность аппроксимации полной и упрощенной версиями сопоставима.

Функции Гаусса и Лоренца выглядят следующим образом:

$$G(x, \sigma) = A \frac{\exp\left(\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}\right)}{\sqrt{2\pi}\sigma(x)}$$

$$L(x, \sigma) = \frac{A}{\pi[(x-x_0)^2 + \sigma(x)^2]}$$

Асимметрия вводится с помощью переменного параметра ширины:

$$\sigma(x) = \frac{2\sigma_0}{1 + \exp[a(x-x_0)]}$$

Упрощенная функция Фойгта складывается из приведенных функций с весами  $gw$  и  $(1 - gw)$ :

$$V(x, \sigma_0, gw, a) = gwG(x, \sigma_0, a) + (1 - gw)L(x, \sigma_0, a)$$

Для аппроксимации формы пиков функцией Фойгта необходимо подбирать следующие параметры:  $\sigma_0$  — ширина входящих в формулу функций Гаусса и Лоренца;  $gw$  — вес функции Гаусса;  $a$  — параметр асимметрии. Параметры функции Фойгта следует индивидуально подбирать для различных участков спектра, поскольку форма пиков может значительно изменяться. В пределах одной линейки МАЭС форма изменяется незначительно, поэтому параметры подбирают индивидуально для каждой линейки.

В ходе работы был реализован подбор параметров функции Фойгта для наименьшего среднеквадратического отклонения методами градиентного и покоординатного спуска с поиском минимума методом золотого сечения. Покоординатный спуск показал лучшую стабильность и производительность, что может объясняться особенностью задачи — пространство решений имеет сложную форму, поэтому вычисляемый градиент с плохой точностью указывает на оптимальное решение.

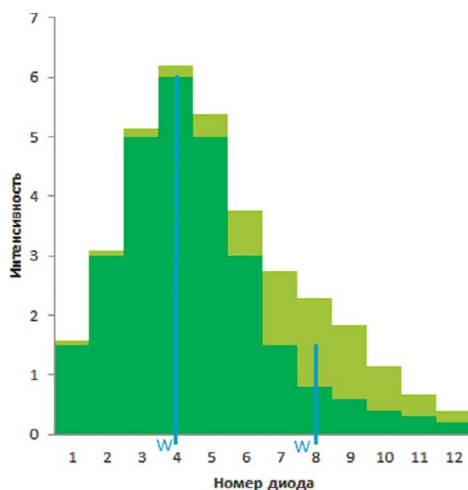


Рис. 6. Два слившихся пика интенсивности вольфрама, имеющих одинаковую форму

Подобранная форма считается «правильной» или «эталоном» для данной линейки. Для каждого пика вычисляют среднеквадратическое отклонение Deviation от данной формы. Чем больше параметр Deviation пика, тем более искажена его форма и тем менее желательно его использование для профилирования прибора.

*Оценка влияния мешающих спектральных линий.* Для оценки смещения исследуемого пика интенсивности в результате слияния с мешающими линиями в программе «Атом» присутствует информация из БД о положении и интенсивности предположительно присутствующих мешающих линий. Данные об интенсивностях не всегда соответствуют реальным, поэтому сначала нужно убедиться в их правильности, а затем вычислить влияние линий, учитывая их и относительную интенсивность (БД), а также форму одиночных линий на исследуемой линейке.

В программе «Атом» положение пиков обычно вычисляют посредством построения параболы по трем диодам с наибольшей интенсивностью. На рис. 6 показано, как вычисляют форму (зеленый) исследуемого пика (слева) в отсутствие мешающей линии. После добавления мешающей линии (справа) у исследуемой линии (слева) расчетное положение смещается в сторону мешающей.

Для каждой мешающей линии вычисляют разницу между исходным и скорректированным положениями исследуемого пика Influence<sub>i</sub>, которая и характеризует влияние мешающей линии.

Следует отметить, что информация об интенсивностях линий из БД в большинстве случаев имеет довольно высокую погрешность. По этой причине при наличии двух мешающих линий с разных сторон от исследуемого пика нельзя складывать абсолютные значения их влияния. Например, если одна мешающая линия вносит погрешность  $-0,3 \pm 0,3$  диода, а вторая —  $+0,3 \pm 0,3$  диода, то их суммарное влияние можно оценить как  $0,0 \pm 0,6$  диода, поэтому итоговая

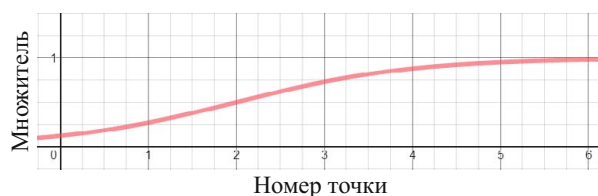


Рис. 7. Вид сигмоидальной функции для коррекции параметров качества

оценка влияния в 0,0 диода была бы слишком оптимистична. Решено складывать влияния от нескольких мешающих линий по модулю:

$$\text{Influence} = \sum_i \text{abs}(\text{Influence}_i).$$

*Интегральная оценка качества калибровочных точек.* Одной из целей данной работы является разработка единого параметра, учитывающего важнейшие качества калибровочных точек для дальнейшей фильтрации по этому параметру. Для одинакового влияния всех параметров качества они приводятся к диапазону 0 – 1, где 0 соответствует хорошей точке, а 1 — плохой. Из-за различной природы параметров качества для каждого из них использованы различные преобразования:

$$\text{Intensity} = \frac{\lg(I/I_{\max})}{\lg(I_{\min}/I_{\max})},$$

$$\text{Deviation} = \frac{\text{Dev} - \text{Dev}_{\min}}{2\text{Dev}_{\text{median}}},$$

$$\text{Influence} = \text{Inf}/\text{Inf}_{\max}.$$

Параметры складываются в единый параметр Quality:

$$\text{Quality} = \sqrt{\text{Intensity}^2 + \text{Deviation}^2 + \text{Influence}^2}.$$

Чем меньше значение параметра Quality, тем более качественная калибровочная точка.

*Коррекция оценки качества с учетом расположения калибровочных точек.* Важным требованием к калибровочным точкам является равномерность их расположения на линейке. В текущей версии автоматического профилирования равномерность достигается следующим способом: линейка разбивается на некоторое число одинаковых сегментов (обычно 10 – 15); в каждом сегменте выбирается заданное количество калибровочных точек (обычно 5 – 10) с наибольшей интенсивностью.

Недостатком этого способа является необходимость жесткого задания количества калибровочных точек вне зависимости от их реального количества и качества.

При фильтрации по параметру качества необходимо реализовать подобный механизм, учитывающий новые требования:

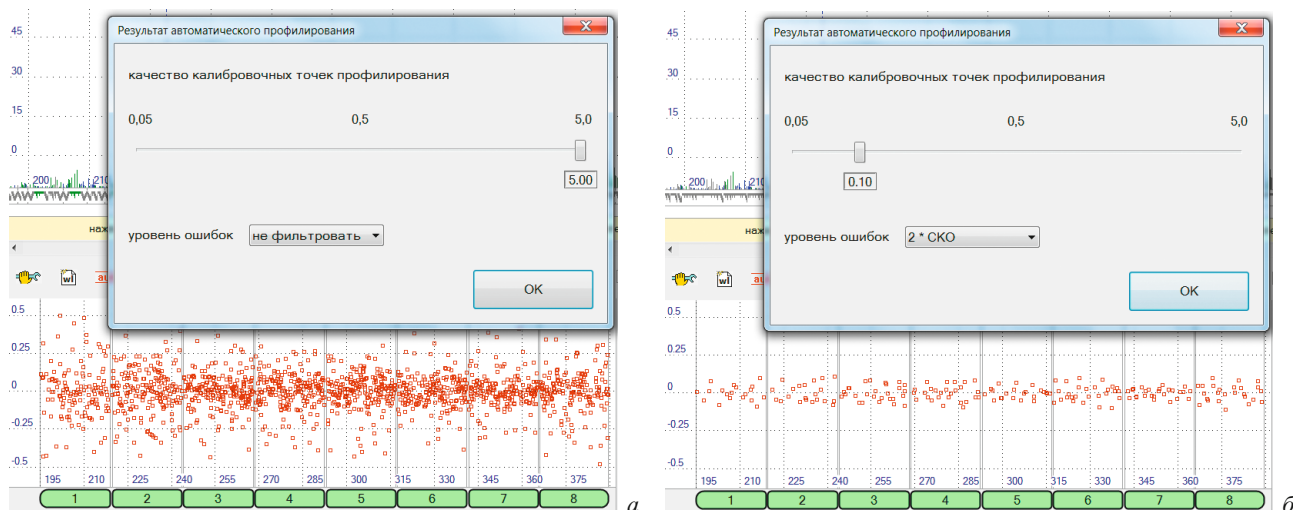


Рис. 8. Окно фильтрации калибровочных точек со слабыми (а) и сильными (б) параметрами фильтрации на фоне зависимости разницы длин волн пиков и соответствующих линий из БД от длины волны

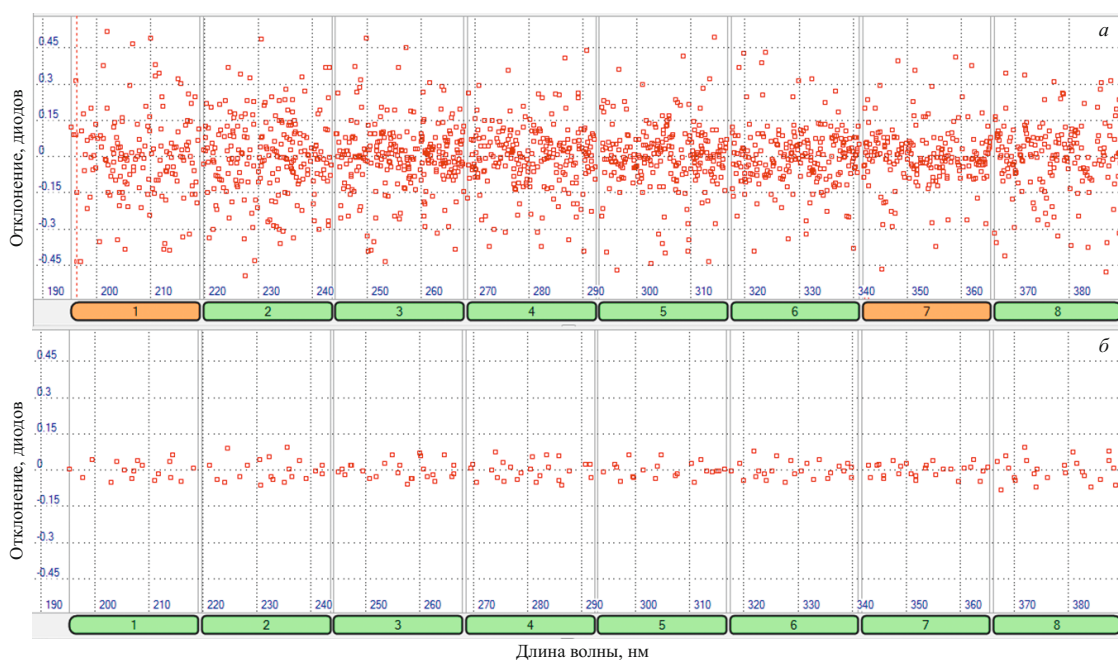


Рис. 9. Зависимость разницы длин волн пиков и соответствующих линий из БД в шагах фотодиодов от длины волны до (а) и после (б) фильтрации по качеству для спектрального прибора PGS-2

фильтрация по качеству ведется по всей линейке одновременно, поэтому равномерность должна обеспечиваться коррекцией параметра качества в зависимости от важности конкретной калибровочной точки;

последняя точка в сегменте наиболее важна, дополнительные несколько точек желательны, а для остальных точек нет необходимости в коррекции параметра качества.

Реализован следующий алгоритм с учетом приведенных требований:

- линейка разбивается на одинаковые сегменты;
- в каждом сегменте калибровочные точки сортируются в порядке ухудшения качества;

члены полученной последовательности умножаются на значения сигмоидальной функции в зависимости от номера в последовательности (рис. 7). Для последней калибровочной точки (0 на оси абсцисс) параметр качества занижается приблизительно в 10 раз, что делает маловероятным ее выпадение при фильтрации по качеству.

### Экспериментальная проверка работы усовершенствованного алгоритма автоматического профилирования

Рассмотренные алгоритмы расчета параметра качества калибровочных точек и фильтрация по этому параметру реализованы в модуле «Автоматическое

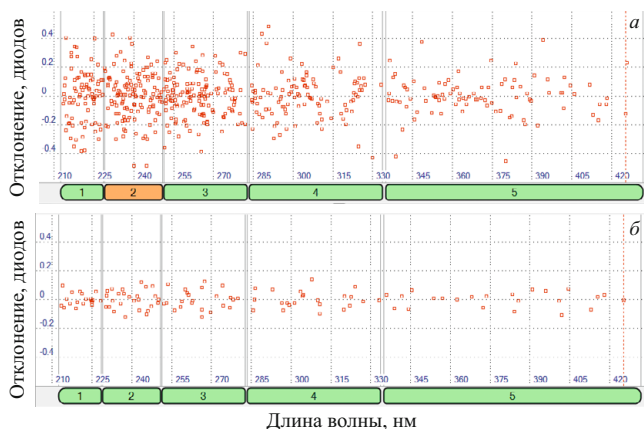


Рис. 10. Зависимость разницы длин волн пиков и соответствующих линий из БД от длины волны в шагах фотодиодов до (а) и после (б) фильтрации по качеству для прибора ИСП-30

профилирование» программы «Атом». Для его запуска необходимо ввести параметры спектрального прибора и выбрать элемент, по которому будет производиться профилирование. Для большинства приборов уже имеются введенные параметры. Время выполнения расчета качества калибровочных точек удалось довести до значений ниже одной секунды. Весь процесс автоматического профилирования занимает около 30 с, поэтому введенные расчеты практически не повлияли на общее время. По завершении автоматического профилирования выводится окно фильтрации, показанное на рис. 8. Видно, что фильтрация калибровочных точек по качеству существенно снижает погрешность профилирования, которая составляет  $\pm 0,1$  от шага фотодиодов (см. рис. 8, а), в отличие от  $\pm 0,5$  шага в отсутствие фильтрации (см. рис. 8, б).

Результатом работы фильтрации является уменьшение средней и максимальной разницы длин волн «пик-линия» калибровочных точек. На рис. 9 можно увидеть уменьшение отклонения пиков от соответствующих линий из БД после фильтрации по качеству для прибора PGS-2. На рис. 10 приведен результат фильтрации для прибора с высокой нелинейностью дисперсии — ИСП-30.

Следствием уменьшения разницы «пик-линия» стало то, что при использовании наиболее часто применяемого для профилирования полинома второй степени для прибора МФС-8 становится видна систематическая погрешность (рис. 11, а), которую ранее наблюдать не удавалось. При использовании полинома пятой степени (рис. 11, б) она уже незаметна, а средняя разница «пик-линия» снижается в два раза.

Таким образом, проанализированы основные методы, с помощью которых специалисты «вручную» улучшают результат автоматического профилирования. Разработаны алгоритмы оценки основных характеристик калибровочных точек. На основе этих оценок реализован расчет параметра качества калибро-

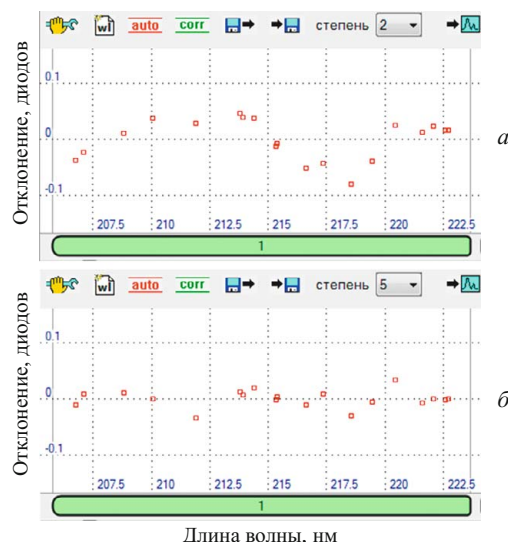


Рис. 11. Зависимость разницы длин волн пиков и соответствующих линий из БД в шагах фотодиодов от длины волны при использовании полиномов второй (а) и пятой (б) степени для первой линейки прибора МФС-8

вочных точек. С помощью их фильтрации по параметру качества достигнута погрешность модуля автоматического профилирования на уровне не хуже «ручного» профилирования.

Алгоритм автоматического профилирования реализован в программе «Атом 3.3». Время его работы составляет около 30 с, что намного меньше временных затрат при профилировании в «ручном» режиме. При этом погрешности автоматического и «ручного» профилирования сопоставимы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
2. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
3. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
4. 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. Ч. II. С. 74 – 77.
5. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1965.
6. Ващенко П. В., Лабусов В. А. Восстановление формы одиночной спектральной линии в дуговых атомно-эмиссионных спектрах / Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2012. С. 61.

УДК 543.423

## АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ СПЕКТРОВ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА<sup>1</sup>

© З. В. Семёнов<sup>2,3</sup>, В. А. Лабусов<sup>2,3,4</sup>, О. А. Неклюдов<sup>3</sup>, П. В. Ващенко<sup>2,3</sup>*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Представлен алгоритм математической обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров «Расширенный 2014», предназначенный для выделения слабых сцинтилляций («вспышек») аналитических линий из шумов и, как следствие, для снижения пределов обнаружения определяемых элементов. Последовательность регистрируют с помощью многоэлементных твердотельных детекторов излучения при возбуждении порошков в дуговых источниках спектров (например, при введении порошков способом просыпки-вдувания). Приведено сравнение данного алгоритма с реализованными ранее в программе «Атом 3.3». Предлагаемый алгоритм имеет меньше настроек, а также более корректно определяет маску фона, сохраняя больше точек для определения его формы. Благодаря этому улучшены результаты обработки последовательностей спектров, в том числе статистические: СКО градуировочного графика, дисперсии сходимости и адекватности. Повышено отношение сигнал-шум вспышек спектральных линий. Алгоритм внедрен в программу «Атом».

**Ключевые слова:** сцинтилляция; спектроскопия с временным разрешением; алгоритм обработки спектров; атомно-эмиссионный спектральный анализ.

В настоящее время расширяется применение метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии в анализе природных порошковых проб. Метод основан на регистрации с помощью анализатора МАЭС [1] последовательности спектров во времени (спектров выгорания) при возбуждении порошков в дуговом разряде, например, при их введении способом просыпки-вдувания. Такие последовательности представляют собой массив из нескольких тысяч спектров, зарегистрированных со временем экспозиции около 1 мс. Они обрабатываются в ПО «Атом» [2] алгоритмами для нахождения интенсивности аналитических линий с учетом спектрального фона с последующим расчетом концентрации определяемого элемента в пробе.

Если определяемый элемент в пробе содержится в небольших количествах и присутствует в виде вкраплений, то это приводит к появлению в ходе измерения в момент возбуждения редких вхождений элемента «вспышек» (сцинтилляций) (рис. 1, 2) спектральной линии (рис. 3) с последующим уменьшением ее интенсивности в течение нескольких миллисекунд.

До недавнего времени в ПО «Атом 3.3» для расчета сцинтилляционных спектров были доступны сле-

дующие алгоритмы: Базовый, Расширенный (2009 г.) [3] и Стабильный (2013 г.) [4].

Алгоритм «Базовый» для нахождения фона использует точки перегиба вблизи спектральной линии. Остальные алгоритмы используют предположение о форме спектрального фона. Так, алгоритм «Стабильный 2013» основан на простой модели, в которой уровень фона для каждого момента времени определен лишь одним значением (константный фон) [4]. Алгоритм «Расширенный 2009» предполагает, что фон имеет некую форму, которая меняется во времени от спектра к спектру с помощью множителя. Результатом работы алгоритмов являются зависимости интенсивности аналитических линий определяемых элементов от времени, а критериями качества их работы — отношение сигнал-шум (ОСШ) вспышек этих линий и статистические характеристики градуировочных зависимостей.

Наилучшие результаты обработки последовательностей спектров, содержащих редкие вспышки спектральных линий в отсутствие близко расположенных мешающих линий, дает алгоритм «Расширенный 2009». Однако он имеет некоторые недостатки, в первую очередь это некорректное определение маски фона — участков в спектрах выгорания, которые не содержат спектральных линий. Поскольку в алгоритме используется удаление из маски фона значений, превышающих некий порог, то часть значений на краях спектральных линий остается и используется для аппроксимации фона, что вносит в него существенные артефакты. При удалении ярких спектральных линий

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-9.3.

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

<sup>3</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

<sup>4</sup> Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

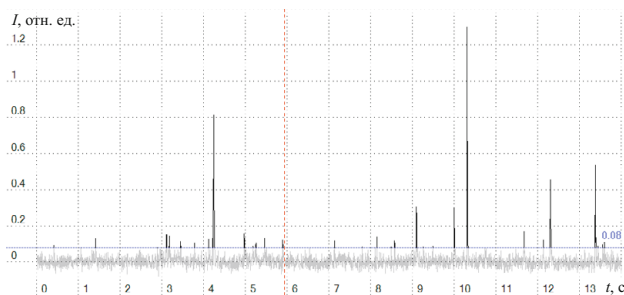


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии Au 267,595 нм от времени

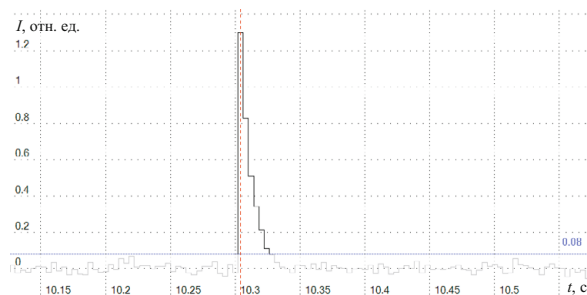


Рис. 3. Участок спектра с линией Au 267,595 нм в момент вспышки

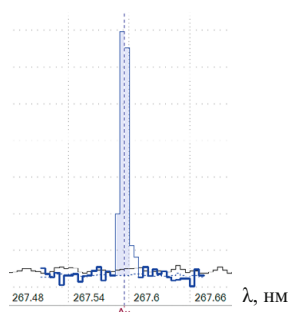


Рис. 2. Одиночная «вспышка» линии Au 267,595 нм

алгоритм также удаляет из маски фона большие области спектра вокруг них, что приводит к аппроксимации фона по меньшему количеству значений, чем можно было бы использовать. Другим недостатком данного алгоритма является большое количество необходимых регулировок.

Чтобы избежать влияния значений сигнала на краях спектральных линий на аппроксимированный фон, можно удалить из маски фона значения до их точек перегиба. Из регулировок можно использовать лишь один обязательный параметр (физическую характеристику) — характерный уровень фона  $\sigma_0$ , как реализовано в алгоритме «Стабильный 2013».

Цель данной работы — сравнить алгоритм обработки последовательностей спектров «Расширенный 2014» для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа с другими алгоритмами, реализованными в ПО «Атом 3.3». Этот алгоритм призван полностью заменить существующий в ПО «Атом» алгоритм «Расширенный 2009» [3].

### Описание работы алгоритма «Расширенный 2014»

Входными данными для работы алгоритма являются: 1) спектральные данные сцинтилляционного анализа — зависимость интенсивности линий от длины волны и времени, которую можно представить в виде матрицы выгорания  $S_{k,t}$  (рис. 4), где  $k \in [0, K]$ ,  $t \in [0, T]$ ,  $K$  — количество значений (диодов) в спектре,  $T$  — количество измерений, отвечающих разному времени; 2) настройки алгоритма. В алгоритме «Расширенный 2014» в сравнении с алгоритмом «Расши-

ренный 2009» необходимость ручной настройки сведена к минимуму. Единственной необходимой настройкой является характерный уровень фона для данного спектрометра с анализатором МАЭС —  $\sigma_0$ .

Работа алгоритма может быть разделена на три этапа: 1) нахождение маски фона; 2) аппроксимация незамаскированного фона; 3) нахождение зависимостей интенсивности линий, содержащих «вспышки», от времени.

*Нахождение маски фона.* В качестве фона в данном случае рассматривают вклад в спектр постоянно «горящих» линий, неразрешенных линий малой интенсивности, а также шумов линеек фотодиодов и рассеянного излучения в спектрометре. Такой комплексный подход к определению фона (как суммы многих факторов) позволяет аппроксимировать его и получать адекватные результаты даже в случае его высокого уровня. Это достигается благодаря учету при аппроксимации тысяч спектров в разные моменты времени, что приводит к уменьшению статистической ошибки.

В качестве маски фона  $M_{k,t}$  рассматривают матрицу размером  $K$  на  $T$ , которая определяет, какие значения матрицы выгорания  $S_{k,t}$  являются значениями фона, а какие содержат интенсивность линий (сигнал). Значения матриц, которые будем относить к фону, обозначим  $M_{k,t} = 0$ , а к сигналу —  $M_{k,t} = 1$ . До начала работы алгоритма маска фона заполнена нулями — все значения являются фоном.

Достоверное нахождение маски фона необходимо для его корректной аппроксимации в соответствии с выбранной моделью. Поэтому в алгоритмах «Стабильный 2013» [4] и «Расширенный 2014» было уделено большое внимание нахождению маски фона при минимуме настроек, что позволяет получать более корректные, точные и, что важно, адекватные результаты по сравнению с алгоритмом «Расширенный 2009».

В алгоритме поиск маски происходит для каждого спектра (каждого момента времени) независимо. Это обусловлено тем, что от спектра к спектру значительно меняется интенсивность фона, причем изменяться она может как плавно, так и «скачками». Тем не менее для различных спектров приближенно сохраняется форма фона, который используют при аппроксимации, что в большинстве случаев позволяет улуч-



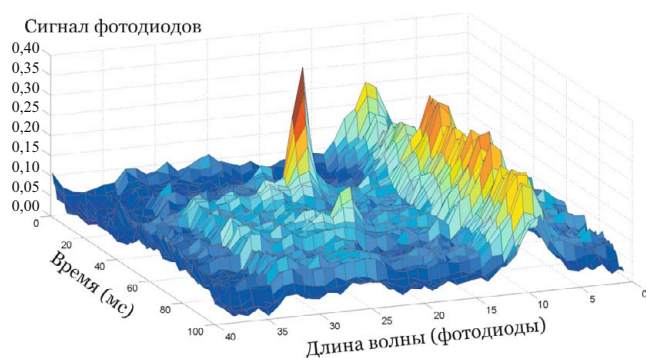


Рис. 4. Фрагмент матрицы выгорания — зависимость интенсивности линий от длины волны и времени

шить результаты в сравнении с более упрощенной аппроксимацией (алгоритм «Стабильный 2013»).

Рассмотрим выбранный момент времени  $t' \in [0, T]$ . Спектр в момент времени  $t'$  обозначим  $S_{k,t=t'}$  (рис. 5, а), для него требуется найти маску фона. Искомую маску фона данного спектра обозначим  $M_{k,t=t'}$ , где  $k \in [0, K]$  — номер диода в спектре (пространство длин волн).

*Сортировка диодов по интенсивности.* Сначала производится сортировка диодов спектра  $S_{k,t=t'}$  по интенсивности (см. рис. 5, б) от большей к меньшей. Это позволяет определить очередность удаления из маски спектральных пиков (линий) — наборов интенсивностей из матрицы выгорания  $S_{k,t}$ , которые содержат не только фон, но и сигнал. Такие пики формируются одной или несколькими неразделенными спектральными линиями.

*Удаление пиков из маски фона.* Далее происходит процесс удаления пиков из маски фона начиная с самых больших значений. Удаление пика означает пометку в маске фона соответствующего диода  $k$  значением 1 ( $M_{k,t=t'} = 1$ , сигнал), аналогичное действие осуществляют в отношении диодов в обе стороны от него до ближайших «перегибов» по интенсивности.

Так, первым удаляют из маски пик с вершиной на диоде 1 (см. рис. 5, б). Диоды 2, 4, 8 и 9 также помечают в маске фона как сигнал. Следующим будет удален пик с диодом 3, поскольку диод 2 уже помечен как сигнал (удален из маски фона) и пропускается. Аналогично удаляют и другие пики (см. рис. 5, б).

Важно отметить, что пики удаляют из маски фона целиком до точек перегиба, благодаря этому «края» таких линий не вносят вклад в аппроксимацию фона, даже если они имеют слабую интенсивность, соизмеримую с характерным уровнем фона  $\sigma_0$ . В алгоритме «Расширенный 2009» такие точки оставались и часто вносили артефакты в вычисленную форму фона.

*Критерий остановки удаления пиков.* После удаления очередного пика из маски фона происходит проверка соответствия оставшихся точек спектра, отмеченных в маске как фон, уровню фона. Для этой проверки используют основную настройку алгоритма — характерный уровень фона  $\sigma_0$ . При этом нами опробо-

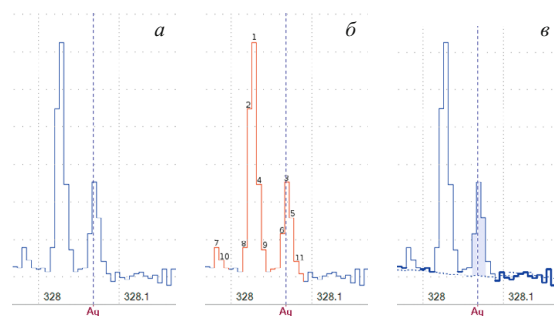


Рис. 5. Исходный спектр (а), удаленные пики (б) и результат обработки (в), полученные при формировании маски фона путем удаления пиков до перегибов. Итоговый результат (в) удовлетворяет заданному критерию остановки; диоды, отмеченные жирной линией, признаны фоном

ваны различные по сложности и надежности критерии для такой проверки.

1. Превышение значения интенсивности, отложенного от среднего оставшихся значений фона. Для спектра  $S_{k,t=t'}$  рассчитывают среднее арифметическое (либо медианное)  $b_t$  по всем диодам  $k$ , для которых  $M_{k,t=t'} = 0$  (фон). Проверяют наличие диодов, для которых значение интенсивности превышает  $b_t + 3\sigma_0$ . Если такие диоды есть, то процесс удаления пиков продолжается, в противном случае прерывается.

2. Превышение «размаха» интенсивности оставшихся значений фона. Для спектра  $S_{k,t=t'}$  перебирают все значения, для которых  $M_{k,t=t'} = 0$  (фон), и находят разницу между минимальным и максимальным значениями, которую сравнивают с допустимым разбросом значений фона  $3\sigma_0$ . Данный критерий остановки дает схожие результаты итоговой маски фона, но несколько быстрее.

3. Несоответствие СКО оставшихся точек ожидаемому. В этом случае  $\sigma_0$  выступает как ожидаемое СКО значений фона. Для сравнения расчетного и ожидаемого СКО используют сравнение с коэффициентом из таблицы Фишера – Снедекора. Поскольку сцинтилляционный спектр, как правило, содержит лишь небольшую область вокруг интересующей спектральной линии, то количество точек фона может оказаться небольшим (менее 10 фотодиодов). В этих случаях такой критерий не всегда дает ожидаемые результаты, по этой причине данный способ, также являющийся самым медленным из-за большого объема вычислений, не используют.

В сущности, разница между критериями остановки незначительна, однако стоит отметить, что в разных критериях характерный уровень фона  $\sigma_0$  соответствует разным физическим величинам.

Реализация алгоритма «Расширенный 2014» в ПО «Атом 3.3» позволяет для точек перегиба выбрать свой уровень фона, что дает возможность аппроксимировать и включить в фон даже интенсивные спектральные линии. Благодаря такому подходу можно проводить сцинтилляционный анализ на краю постоянно «горящих» линий или в других сложных услови-

ях. Аналогичный подход был использован и в алгоритме «Расширенный 2009», но принципиально отсутствует в алгоритме «Стабильный 2013».

После остановки процесса удаления пиков те значения спектра, которые в маске фона помечены как фон (см. рис. 5, в, отмечены жирной линией), считаются принадлежащими фону, и по ним производится его аппроксимация.

*Аппроксимация незамаскированного фона.* В матрице выгорания  $S_{k,t}$  все значения, для которых в маске фона  $M_{k,t} = 1$  (сигнал), заменяют на линейную интерполяцию ближайших значений, которые отвечают фону ( $M_{k,t} = 0$ ). Получившаяся матрица представляет собой новую матрицу с фоном выгорания  $F_{k,t}$ , которая и подвергается аппроксимации.

Фоновая компонента матрицы выгорания аппроксимируется в виде

$$B_{k,t} = \alpha V_k V_t^T,$$

где  $V_k$  — вектор спектральных компонент фона (по диодам);  $V_t$  — вектор, характеризующий изменение фона во времени.

Можно показать, что оценки для  $V_k$  и  $V_t$ , основанные на методе наименьших квадратов (МНК), с точностью до постоянного множителя следующие:

$$V_k = \sum_t F_{k,t}, \quad V_t = \sum_k F_{k,t}.$$

Основанную на МНК оценку множителя  $\alpha$  можно представить как

$$\alpha = \frac{\sum_{k,t} F_{k,t} (V_k V_t^T)}{\sum_{k,t} (V_k V_t^T) (V_k V_t^T)}.$$

Для спектра на рис. 5, в итоговый фон  $B_{k,t=t}$  обозначен пунктиром. Аппроксимированный таким образом фон  $B_{k,t}$  впоследствии вычитают из матрицы выгорания  $S_{k,t}$  для получения итоговой матрицы сигнала  $I_{k,t}$ .

Во многом в алгоритме «Расширенный 2014» аппроксимация фона аналогична реализованной в алгоритме «Расширенный 2009». Существенным отличием является то, что в алгоритме «Расширенный 2014» маску фона определяют полностью до его аппроксимации, что уменьшает влияние точек сигнала на полученный фон и избавляет его форму от артефактов. В алгоритме «Расширенный 2009» аппроксимацию производят поочередно с дополнением маски фона, вследствие чего в первую и последующие аппроксимации вносят вклад интенсивности диодов с сигналом, что может повлиять на результат и исказить форму фона.

*Нахождение интенсивности спектральных линий.* Нахождение интенсивности спектральных линий после того, как фон  $B_{k,t}$  найден и вычтен из матрицы выгорания  $S_{k,t}$ , не является частью обсуждаемых алго-

ритмов. В будущем нахождение интенсивности может быть изменено, в частности, возможно нахождение интенсивности по форме спектральной линии или другим методом.

В настоящее время интенсивность находят как сумму по трем фотодиодам с дробной позицией центра линии относительно положения фотодиода. В реализации алгоритма «Расширенный 2009» используют округленную (целую) позицию линии относительно диода, что может вносить небольшую погрешность. Алгоритмы «Расширенный 2014» и «Стабильный 2013» лишены данного недостатка. В ПО «Атом» для расчета интенсивности линий в интегральном спектре можно также определять центр пика с дробными положением линии относительно центра диода.

### Сравнение моделей фона

Для дальнейшего сравнения алгоритмов исследовали применимость моделей фона алгоритмов «Стабильный 2013» (константный фон) и «Расширенный 2014» (с наличием формы фона). Для этого сцинтилляционные спектры линии Au, зарегистрированные при анализе холостых проб, не содержащих определяемого элемента, были независимо обработаны алгоритмами «Стабильный 2013» и «Расширенный 2014». Алгоритмы использовали при одинаковых масках фона, чтобы сравнить лишь способы аппроксимации модели фона.

Найденная с помощью данных алгоритмов матрица сигнала  $I_{k,t}$  уже не содержит вклада фона, поэтому для тех значений, которые помечены как фон ( $M_{k,t} = 0$ ) и согласно алгоритмам не имеют вклада сигнала, распределение должно соответствовать нормальному с центром в нуле. Была построена гистограмма значений для матриц сигнала (рис. 6).

Видно, что в случае применения алгоритма «Расширенный 2014» распределение значений матрицы выгорания после вычитания фона (см. рис. 6, а) действительно близко к нормальному с центром в районе нуля. Это является ожидаемым результатом и говорит о корректности нахождения фона и применимости модели фона для сцинтилляционных спектров.

В случае алгоритма «Стабильный 2013», который использует модель константного фона, гистограмма значений (см. рис. 6, б) имеет две особенности — она смещена относительно нуля и обрезана справа. Смещение свидетельствует о том, что фон найден неверно и применение такой модели внесет систематическую погрешность в интенсивности линий на величину сдвига. Обрезание справа обусловлено тем, что фону в спектре приписано постоянное значение и алгоритм не может включать в фон значения из матрицы выгорания, которые превышают заданный порог уровня фона, единый для всех значений каждого спектра.

Данные эксперименты производили также для фиксированных диода и, соответственно, длины волны (рис. 7). Видно, что гистограмма для константного

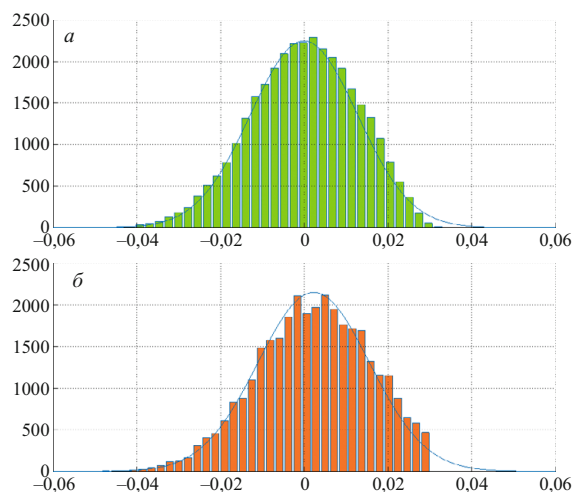


Рис. 6. Гистограмма значений матрицы  $I_{k,t}$  для которых  $M_{k,t} = 0$  (помечены как фон), для алгоритмов «Расширенный 2014» (а) и «Стабильный 2013» (б)

фона алгоритма «Стабильный 2013» имеет распределение с заметным смещением относительно нуля в разных направлениях (см. рис. 7, б), которое зависит от выбора диода, а в случае алгоритма «Расширенный 2014» смещение близко к нулевому (см. рис. 7, а), что является ожидаемым при правильном выборе модели фона.

Таким образом, показано, что модель константного фона во многих случаях является неадекватной экспериментальным данным и вносит систематическую ошибку в интенсивности линий, а использованная в алгоритме «Расширенный 2009» и реализованная схожим образом в алгоритме «Расширенный 2014» модель фона с наличием формы имеет статистическое подтверждение применимости.

### Экспериментальное сравнение алгоритмов

Для сравнения использовали более 270 различных сцинтилляционных спектров выгорания. Каждый спектр выгорания содержал 3500 спектров (измерений по времени) с экспозицией около 1 мс. После обработки этих данных приведенными алгоритмами был составлен обзор сильных и слабых сторон каждого из алгоритмов.

*Сравнение с алгоритмом «Базовый».* Алгоритм «Базовый» осуществляет обсчет интенсивности линий с определением фона по точкам перегиба и не является предпочтительным для сцинтилляционного анализа. Достоинство данного алгоритма заключается в его применимости практически во всех условиях, например, его широко используют для обсчета спектральных линий в интегральных спектрах в ПО «Атом». Алгоритм специально не предназначен для работы со сцинтилляционными спектрами и не использует маску, а определяет фон напрямую по перегибам вблизи аналитической линии. Поэтому статистические результаты хуже полученных другими специализированными алгоритмами. Алгоритм «Базовый» приведен

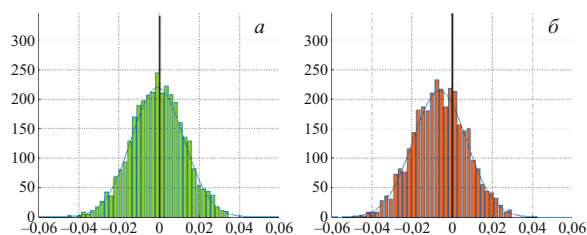


Рис. 7. Гистограмма значений матрицы  $I_{k,t}$  для которых  $M_{k,t} = 0$  (помечены как фон), для фиксированного диода  $k$  при использовании алгоритмов «Расширенный 2014» (а) и «Стабильный 2013» (б)

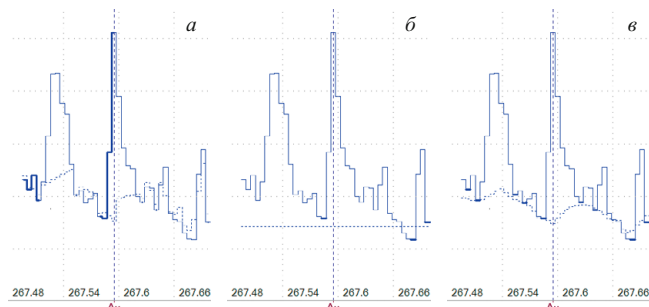


Рис. 8. Результат нахождения матрицы фона  $V_{k,t} = f$  (пунктир) на примере линии Au 265,595 нм с применением разных алгоритмов: а — «Расширенный 2009»; б — «Стабильный 2013»; в — «Расширенный 2014»

в сравнении исключительно для полноты изложения, а не как пригодный для обработки последовательностей сцинтилляционных спектров.

*Сравнение с алгоритмом «Стабильный 2013».* Существенным недостатком алгоритма «Стабильный 2013» является упрощенная модель аппроксимации фона константой, вследствие чего алгоритм обладает некоторой универсальностью (независимость от изменения формы фона), однако в большинстве случаев обеспечивает худшие статистические результаты обработки последовательности спектров. Причина такого ухудшения в алгоритме «Стабильный 2013» связана с принципиальной невозможностью учесть форму фона и использовать то, что последовательность спектров содержит огромное их количество (например, несколько тысяч), что позволило бы статистически снизить погрешность определения фона.

Принципиальная неприменимость алгоритма на краю интенсивной постоянно «горящей» линии или в условиях, когда фон имеет характерную явную форму, продемонстрирована на рис. 8. Видно, что алгоритм «Стабильный 2013» (см. рис. 8, б) слишком грубо определяет фон под спектральной линией, в отличие от других алгоритмов, позволяющих учесть форму такого фона и корректно его вычистить. На рис. 8, а для алгоритма «Расширенный 2009» видно некорректное определение фона слева от линии Au 267,53 нм. Алгоритм «Расширенный 2014» адекватно аппроксимировал фон (см. рис. 8, в) при использовании режима с отдельным уровнем фона для точек перегиба. Такой фон

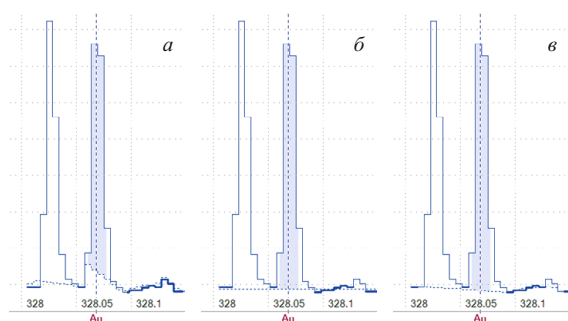


Рис. 9. Результат нахождения модели фона (пунктир) на примере линии Ag 328,068 нм с применением разных алгоритмов: *а* — «Расширенный 2009»; *б* — «Стабильный 2013»; *в* — «Расширенный 2014»

можно применять для нахождения интенсивности любой из спектральных линий на рис. 8, *в*.

В алгоритмах «Расширенный 2014» и «Расширенный 2009» модель аппроксимации фона с учетом формы позволяет получить лучшие по значениям СКО градуировочных графиков, сходимости и адекватности результаты. В частности, СКО снижается не менее чем в 1,5 раза в сравнении с алгоритмом «Стабильный 2013». Для случая, рассмотренного на рис. 8, применение алгоритма «Расширенный 2014» позволяет увеличить ОСШ для зависимости интенсивности линии от времени в 1,2 и 1,8 раза по сравнению с алгоритмами «Расширенный 2009» и «Стабильный 2013» соответственно.

Несоответствие модели константного фона экспериментальным результатам, а также расчет фона без использования данных тысяч других спектров приводят к тому, что при регистрации спектра холостых проб уровень шума выше, чем в случае применения алгоритмов «Расширенный 2014» и «Расширенный 2009». Кроме того, возможно смещение интенсивности в сторону отрицательных значений, в том числе для холостых проб в случае, если значительный вклад в константный фон вносят значения диодов, находящихся в отдалении от аналитической линии в спектре и имеющих более высокий уровень фона.

*Сравнение с алгоритмом «Расширенный 2009».* Наибольшей проблемой алгоритма «Расширенный 2009» является во многих случаях некорректное нахождение маски фона за счет удаления из нее целых областей спектра вокруг интенсивных спектральных линий. Это приводит к тому, что форма фона определяется по меньшей выборке и не всегда соответствует реальности, даже при установке правильных настроек для формирования маски. Из-за неполного удаления пиков из маски часть значений пика, которые содержат в себе сигнал (края спектральных линий) и не превышают порога значений, остается в матрице фона отмеченная как фон и вносит артефакты в его аппроксимацию.

На рис. 9 представлен пример некорректного нахождения фона (пунктирная линия) алгоритмом «Рас-

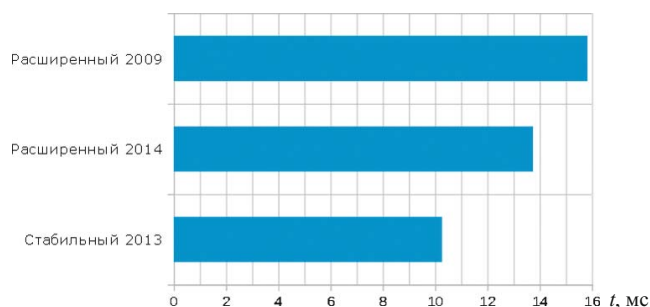


Рис. 10. Усредненное время обработки одной последовательности спектров

ширенный 2009» из-за проблемы с нахождением маски и вкладом точек сигнала в аппроксимируемый фон.

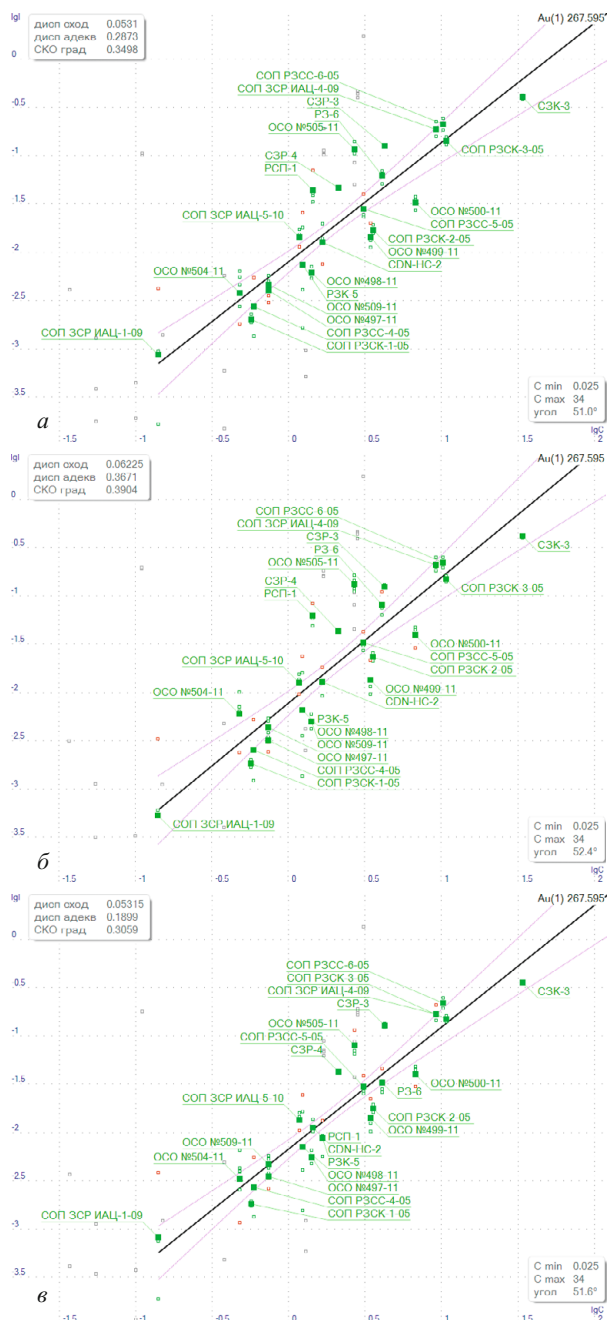
Другой проблемой данного алгоритма является переполненность необходимыми для регулировки настройками. Настройки добавляли последовательно, и в некотором смысле они дублируют друг друга. Специалисты часто используют настройки несогласованно, хотя они являются связанными характеристиками. Неправильное задание настроек лишь усугубляет некорректное определение маски фона и, как результат, некорректно аппроксимированный фон. Именно поэтому в алгоритмах «Стабильный 2013» и «Расширенный 2014» используется лишь один обязательный параметр (физическая характеристика) — характерный уровень фона  $\sigma_0$ .

Кроме того, алгоритм «Расширенный 2009» — самый медленный из всех сравниваемых, хотя уступает конкурентам не столь значительно (рис. 10). Разница в скорости, вероятно, обусловлена тем, что маска формируется поочередно по нескольким параметрам.

*Сравнение производительности алгоритмов.* Для получения оценки среднего времени обсчета одной последовательности время, потраченное на обсчет всех последовательностей, делили на их количество. Абсолютное значение времени обсчета не является важным, поскольку зависит от характеристик компьютерного оборудования, на котором выполняют расчет. Относительное значение времени, потраченного на расчет спектра, можно использовать для сравнения производительности реализаций алгоритмов, поскольку обсчет осуществляли при одинаковых условиях.

Из рис. 10 видно, что самой быстрой оказалась реализация алгоритма «Стабильный 2013», что было ожидаемо, поскольку он использует более простую модель фона — константный фон. Большее время обработки спектра алгоритмами «Расширенный 2009» и «Расширенный 2014» обусловлено затратами на аппроксимацию фона.

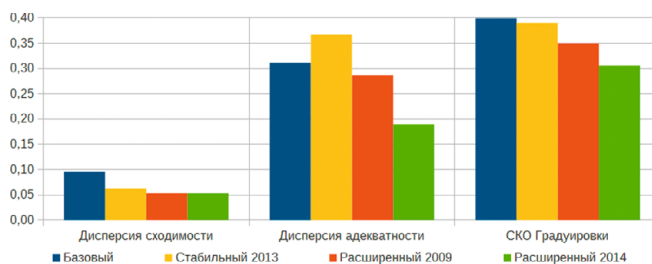
Реализация алгоритма «Расширенный 2009» оказалась медленнее остальных. Это обусловлено тем, что формирование маски производится по многим параметрам. Данный алгоритм формирует маску итерационно с аппроксимацией фона на каждой итерации и в случае использования дополнительных итераций обсчет будет пропорционально медленнее. Но поскольку



**Рис. 11.** Градуировочные графики для определения золота (линия Au 267,595 нм) при использовании различных алгоритмов обработки спектров: *а* — «Расширенный 2009»; *б* — «Стабильный 2013»; *в* — «Расширенный 2014»

дополнительные итерации на практике не дают значимого улучшения результатов, было взято время обсе-та без них.

**Построение градуировочных графиков.** Для сравнения статистических характеристик четырех алго-ритмов с применением каждого из них были обра-ботаны последовательности спектров для линии золота Au 267,595 нм. Каждая последовательность содер-жала 3000 спектров по 40 диодов в спектре. После обсе-та спектральных зависимостей для 23 стандартных образцов были построены градуировочные графики с помощью ПО «Атом 3.3» и найдены основные стати-



**Рис. 12.** Статистические характеристики градуировочных гра-фиков для различных алгоритмов

стические характеристики градуировки: дисперсия сходимости, дисперсия адекватности и среднеквад-ратическое отклонение (СКО) градуировки. Построен-ные графики приведены на рис. 11.

Для сравниваемых алгоритмов были подобраны близкие к оптимальным настройки с целью получения наилучших статистических результатов для каждого из графиков. Это важно, поскольку при некорректных настройках с применением любого из алгоритмов можно получить неточные или даже неадекватные результаты обсе-та.

Полученные характеристики градуировочных графиков представлены в таблице и в виде диаграмм на рис. 12. Видно, что алгоритмы «Расширенный 2009» и «Расширенный 2014» показали наилучшую дисперсию сходимости, на 15 и 44 % меньшую, чем для алгоритмов «Стабильный 2013» и «Базовый» соответственно.

Алгоритм «Расширенный 2014» показал наилуч-шую дисперсию адекватности, которая на 34 и 48 % меньше, чем для алгоритмов «Расширенный 2009» и «Стабильный 2013» соответственно.

Алгоритмы «Расширенный 2009» и «Расширен-ный 2014» позволяют получить меньшее СКО гра-дуировки благодаря более сложной модели фона. СКО градуировки для алгоритма «Расширенный 2014» на 13 % меньше, чем для алгоритма «Расширенный 2009», предположительно за счет адекватного нахож-дения маски фона и других улучшений.

Таким образом, предложен и реализован новый алгоритм обработки последовательности спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектраль-ного анализа — «Расширенный 2014». Приведено его сравнение с реализованными ранее алгоритмами в программе «Атом 3.3».

В сравнении с алгоритмом «Расширенный 2009» предлагаемый алгоритм имеет меньше настроек и бо-лее точно определяет форму фона. Благодаря этому улучшена достоверность обработки последовательности спектров, СКО градуировочных графиков сниже-но на 13 %, а дисперсия адекватности — в 1,5 раза.

В сравнении с алгоритмом «Стабильный 2013» от-мечено существенное улучшение статистических ре-зультатов (СКО градуировочного графика в 1,3 раза, дисперсии адекватности в 2 раза). Особенно заметное преимущество наблюдается, если фон имеет выражен-

Статистические характеристики градуировочных зависимостей для различных алгоритмов

| Алгоритм           | Дисперсия сходимости | Дисперсия адекватности | СКО градуировки | Угол наклона градуировочного графика, град |
|--------------------|----------------------|------------------------|-----------------|--|
| «Базовый»          | 0,09545              | 0,3113                 | 0,3991          | 52,6                                       |
| «Стабильный 2013»  | 0,06225              | 0,3671                 | 0,3904          | 52,4                                       |
| «Расширенный 2009» | 0,05310              | 0,2873                 | 0,3498          | 51,0                                       |
| «Расширенный 2014» | 0,05315              | 0,1899                 | 0,3059          | 51,6                                       |

ную форму из-за расположенных в спектре неразделенных слабых линий либо аналитическая линия находится на краю постоянно «горящей» интенсивной линии.

Благодаря более корректному определению маски фона алгоритм «Расширенный 2014» позволяет увеличить отношение сигнал-шум всплеск спектральных линий в 1,2 и 1,8 раза по сравнению с алгоритмами «Расширенный 2009» и «Стабильный 2013» соответственно. Алгоритм внедрен в программу «Атом».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Лабузов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.

2. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. 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. Ч. II. С. 69 – 74.
3. **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 – 44.
4. **Ващенко П. В., Лабузов В. А., Неклюдов О. А., Семенов З. В.** Алгоритм обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров в ПО «Атом» / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С. 133 – 138.

УДК 543.423.1

## ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ ЦИФРОВОЙ СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖИДКИХ БИОПРОБ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

© А. И. Дробышев, С. С. Савинов<sup>1</sup>

*Статья поступила 8 сентября 2014 г.*

Приведены результаты исследования аналитических возможностей атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра сухого остатка жидких проб, выполненного на установке МФС-8, модифицированной анализатором МАЭС. Показаны возможности увеличения отношения сигнал/шум за счет использования большой силы тока (20 А) дуги переменного тока и значительного количества спектрального буфера (0,15 мг NaCl). По результатам проведенных исследований создана универсальная методика анализа жидких биологических объектов с использованием для градуировки стандартных образцов водных растворов солей элементов. Отсутствие влияний основы пробы продемонстрировано на примере анализа слюны человека путем разбавления пробы и введения добавок аналита. Методика позволяет определять концентрации ряда элементов на уровне  $n \cdot 10^{-7}$  г/л и выше из пробы объемом  $n \cdot 10$  мкл с воспроизводимостью результатов не более 15 – 20 % отн. Линейный динамический диапазон составляет 3 – 4 порядка величины концентрации определяемых элементов.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный анализ; сухой остаток пробы; цифровая спектрография; слюна; биологические объекты.

Совершенствование методов элементного спектрального анализа жидких объектов является одним из важных направлений развития современной аналитической химии, которое востребовано в экологической аналитике для анализа вод различной природы, в производстве продуктов питания для контроля различных

напитков, а также в медицине и биологии для анализа биологических жидкостей [1 – 3]. Среди методов оптического атомного спектрального анализа наиболее часто для решения указанных задач применяют атомно-эмиссионную спектрометрию с возбуждением спектра в индуктивно-связанной плазме (АЭС-ИСП) и атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) [1]. Последний ме-

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: s.sergei.s@mail.ru

год является более чувствительным и позволяет определять из проб объемом 10 мкл абсолютные содержания ряда элементов на уровне 0,1 пг, что соответствует концентрации 0,01 мкг/л [4]. Несомненным недостатком ААС является то, что этот метод в общем случае одноэлементный. В этом отношении метод АЭС-ИСП предпочтительнее, однако для проведения анализа необходимо существенно больший объем пробы (не менее 1 мл). Кроме того, распылительная система подачи пробы в плазму исправно работает лишь при низкой вязкости и низких концентрациях солевого фона и органических компонентов основы пробы. Это обстоятельство, особенно при анализе биожидкостей, вынуждает проводить предварительную пробоподготовку, что увеличивает время анализа каждой пробы [5, 6]. Нижние границы определяемых концентраций большинства элементов методом АЭС-ИСП составляют около 0,1 – 1 мкг/л.

В данной работе приведены результаты исследования аналитических возможностей атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра сухого остатка жидких биологических проб с низким содержанием определяемых элементов.

Исследования выполняли на установке МФС-8, модернизированной путем замены штатного блока регистрации, включавшего выходные щели и ФЭУ, на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС, представляющий собой многокристальную сборку из восьми фотодиодных линеек («ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск) [7, 8]. Эта сборка, установленная в прибор на дуге круга Роуланда, позволяет регистрировать изображение спектра в интервале длин волн 197 – 343 нм. В качестве источника питания дугового разряда переменного тока использовали генератор ИВС-28 с дополнительным внешним сопротивлением. Управление работой генератора и регистрирующей системы, а также измерение интенсивностей линий и обработку полученных данных осуществляли с помощью программы «Атом» [9]. Поскольку регистрацию и визуализацию изображения спектра проводят на основе цифровых технологий, данный модернизированный прибор можно назвать цифровым спектрографом, а направление его применения в оптической спектроскопии обозначить как «атомно-эмиссионная цифровая спектрография» [10, 11].

При разработке методики цифрового атомно-эмиссионного спектрального анализа жидких объектов использовали процедуру подготовки торца угольных электродов, описанную в работе [12]. Электроды изготавливали из графитовых стержней марки «Искра» (класс чистоты F). Растворы сравнения для построения градуировочных графиков получали путем разбавления деионизированной водой стандартного многоэлементного раствора CertiPURIV с концентрацией элементов 1 мг/мл. В качестве аналитического сигнала использовали «чистую» интегральную интен-

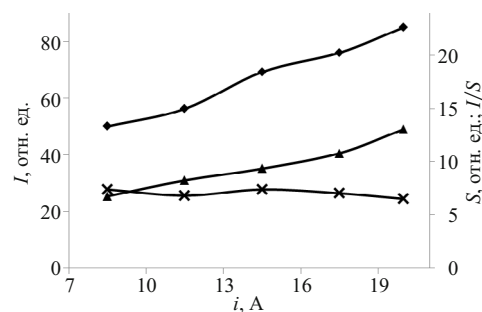


Рис. 1. Зависимости интенсивности аналитической линии Zn 213,86 нм (♦), среднеквадратичного отклонения фонового излучения (×) и отношения сигнал/шум (▲) от силы тока

сивность спектральной линии за вычетом холостого опыта [10].

Наиболее важным фактором, влияющим на эффективность атомизации и возбуждения, а следовательно, и на чувствительность определения, является сила тока дуги. Обычно токи более 10 – 15 А не используют при фотографической или фотоэлектрической с ФЭУ регистрации, поскольку в этом случае существенно возрастает уровень фонового излучения, что приводит к ухудшению отношения сигнал/шум. Однако при использовании полупроводниковых детекторов (в связи с их худшей пороговой чувствительностью по сравнению с ФЭУ) при малых значениях силы тока дугового разряда уровень излучения спектрального фона не может быть достоверно зарегистрирован из-за собственных шумов детектора. В связи с этим представляется целесообразным при цифровой регистрации спектра использовать большую силу тока дугового разряда. Кроме этого, увеличение силы тока приводит к уменьшению времени, необходимого для поступления элементов в плазму дуги, что позволяет сократить время регистрации спектра пробы. На рис. 1 представлены зависимости «чистой» интенсивности  $I$  спектральной линии цинка (за вычетом фонового излучения), среднеквадратичного отклонения  $S$  (шума) фонового излучения и отношения сигнал/шум  $I/S$  от величины силы тока дуги. Как видно, увеличение силы тока от 8 до 20 А приводит к возрастанию отношения сигнал/шум (в 1,5 – 3 раза для различных элементов), что позволяет снизить пределы обнаружения аналитов. На основании этого в качестве рабочей силы тока выбрали значение 20 А, которое является максимально возможным для генератора ИВС-28.

Другим приемом, позволяющим повысить интенсивность спектральных линий, является введение в анализируемую пробу легкоионизируемой добавки, в качестве которой обычно используют хлорид натрия. На рис. 2 приведены зависимости интенсивности спектральных линий элементов от массы хлорида натрия, нанесенного на торец угольного электрода в виде сухого остатка водного раствора. Поскольку, как оказалось, добавление хлорида натрия не изменяет

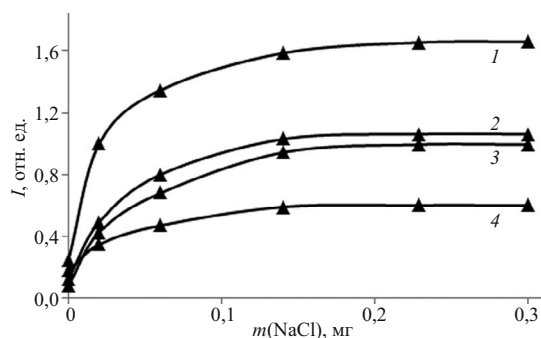


Рис. 2. Зависимость интенсивности аналитических линий Mg 279,6 нм (1), Cu 327,4 нм (2), Al 309,3 нм (3), Zn 213,9 нм (4) от массы хлорида натрия на электроде

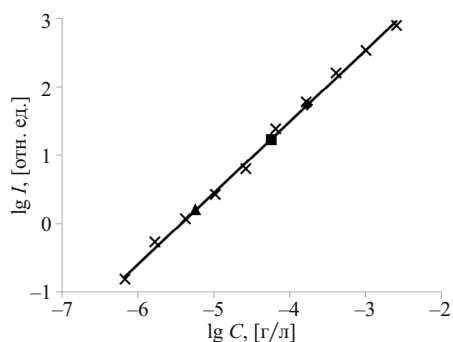


Рис. 3. Градуировочная зависимость (X) для марганца (аналитическая линия Mn 280,1 нм) с нанесенными точками, соответствующими исходному образцу (■); исходному образцу, разбавленному водой в 10 раз (▲); исходному образцу с введенной добавкой (◆)

флуктуации фонового излучения дуги, то зависимости отношения сигнал/шум от количества спектрального буфера имеют вид, аналогичный зависимостям интенсивностей на рис. 2. На основании этого выбрали массу добавки спектрального буфера 0,15 мг, что на порядок превышает обычно вводимое количество [12].

Увеличение отношения сигнал/шум, а также использование большой силы тока и значительного количества спектрального буфера позволяют стабилизировать параметры плазмы дугового разряда (ее температуру и электронную плотность), делают их независимыми от макросостава анализируемых объектов, что, в свою очередь, дает возможность создать универсальную методику анализа различных жидких биопроб с использованием градуировки по стандартным водным растворам. Поскольку макросоставы градуировочных растворов и реальных образцов биожидкостей существенно отличаются друг от друга, для подтверждения универсальности разработанной методики провели эксперимент по введению добавок определяемых элементов в пробу и разбавлению пробы в 10 раз деионизированной водой исходя из того, что вариации содержаний органических веществ в разных образцах могут достигать одного порядка величины [13].

На рис. 3 приведены результаты определения марганца в слюне. Помимо соответствующих стандартным водным растворам точек, по которым построена градуировочная зависимость, отмечены точки, соответствующие различным образцам: исходному; десятикратно разбавленному деионизированной водой; содержащему добавку раствора марганца, увеличивающую его концентрацию в три раза. Из приведенных данных видно, что точки для всех проб, в том числе и отличающихся содержанием основы, удовлетворительно совпадают с градуировочным графиком, построенным по солевым водным растворам этого элемента. Аналогичные результаты были получены и для других аналитов.

Таким образом, дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ с возбуждением спектра сухих остатков жидких проб сравним с методом АЭС-ИСП по таким аналитическим характеристикам, как многоэлементность, пределы обнаружения элементов на уровне  $n \cdot 10^{-7}$  г/л, линейный динамический диапазон более трех порядков величины концентраций. При этом разработанное нами методическое решение выгодно отличается тем, что допускает использование малых объемов пробы (порядка  $n \cdot 10$  мкл), не требует предварительной подготовки проб, имеющих повышенную вязкость по сравнению со стандартными (градуировочными) растворами, и, следовательно, является более универсальным в отношении круга анализируемых жидких объектов, включая биологические.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Parsons P. J., Barbosa F., Jr. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P. 992 – 1003.
2. Taylor A., Branch S., Day M. P., et al. Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. Atom. Spectrom. 2011. Vol. 26. N 4. P. 653 – 692.
3. Butler O. T., Cairns W. R. L., Cook J. M., Davidson C. M. Atomic spectrometry update. Environmental analysis / J. Anal. Atom. Spectrom. 2013. V. 28. N 2. P. 177 – 216.
4. Olmedo P., Pla A., Hernandez A. F., et al. Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 659. N 1 – 2. P. 60 – 67.
5. Burguera J. L., Burguera M. Recent on-line processing procedures for biological samples for determination of trace elements by atomic spectrometric methods / Spectrochim. Acta. Part B. 2009. Vol. 64. N 6. P. 451 – 458.
6. Bezerra M. A., do Nascimento Maeda S. M., Oliveira E. P., et al. Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. N 9. P. 985 – 991.
7. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
8. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н. и др. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем реги-



- страции и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
9. **Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др.** Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
  10. **Drobyshev A. I., Savinov S. S.** On certain features of spectrum recording and photometric measurements of spectral lines using a MFS-MAES-based digital spectrograph / Instr. Exp. Tech. 2013. Vol. 56. N 6. P. 693 – 696.
  11. **Drobyshev A. I., Savinov S. S.** Experimental study of the spread function and resolving power of an optical digital spectrograph based on an MFS polychromator / J. Opt. Tech. 2014. Vol. 81. N 1. P. 33 – 38.
  12. **Дробышев А. И., Емелина О. Е.** Анализ вод и растворов атомно-эмиссионным методом на квантометре МФС-8 / Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 12. С. 1300 – 1303.
  13. **Chiappin S., Antonelli G., Gatti R., De Palo E. F.** Saliva specimen: A new laboratory tool for diagnostic and basic investigation / Clinica Chim. Acta. 2007. Vol. 383. N 1 – 2. P. 30 – 40.

УДК 543.42

## ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

© **В. И. Отмахов, Е. В. Петрова, И. В. Шилова,  
А. А. Батанина, И. С. Кускова, Е. С. Рабцевич<sup>1</sup>**

*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Приведен усовершенствованный способ подготовки к анализу лекарственных трав — концентратов микроэлементов путем введения корректирующих добавок в стандартные образцы. Разработанный подход положен в основу создания фармакопейной методики дугового атомно-эмиссионного анализа лекарственных трав.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия; дуговой разряд; лекарственные растения; анализ; микроэлементы; метрология.

Спектральные методы находят широкое применение при определении химических элементов в растениях. Метод дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС [1] позволяет одновременно определять в сложных по составу пробах широкий круг элементов с пределами обнаружения на уровне 0,01 – 1 ppm и относительной погрешностью ( $\delta$ ), не превышающей 20 % отн. [2]. Основным источником погрешности при анализе растений этим методом является процедура пробоподготовки, которая включает в себя ряд стадий: высушивание пробы до постоянной массы; озоление; разбавление зольного остатка графитовым порошком; введение стабилизирующих буферов и др. На стадии озоления происходит не только разложение органических компонентов растительных проб, но и концентрирование как макро-, так и микроэлементов. И если концентрирование последних благоприятно для анализа, то накопление макроэлементов в анализе осложняет определение за счет возможного влияния основы пробы. В этой связи возникает необходимость предварительной оценки содержания основных элементов зольного остатка с тем, чтобы в процедуру

пробоподготовки ввести соответствующие корректирующие стадии. Предварительную оценку определения присутствующих в пробе элементов проводили с помощью качественного и полуколичественного спектрального анализа. Щелочные элементы (K, Na) определяли в растворах зольных остатков растений с применением спектрометра SOLAAR серии S (Thermo-electron, США) с атомизацией в пламени в режиме измерения эмиссии. Фосфор определяли в тех же растворах методом спектрофотометрии в виде фосфорномолибденовой гетерополиокислоты, восстановленной аскорбиновой кислотой в присутствии тартрата калия-антимонита (спектрофотометр ПЭ-5400 УФ). Содержание Ca, Mg, Si в золе растений устанавливали после 100-кратного разбавления ее графитовым порошком методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с применением спектрального комплекса «Гранд» производства «ВМК-Оптоэлектроника» [3]. В табл. 1 приведено содержание основных элементов на примере сбора ноотропных растений в сравнении с литературными данными [4, 5].

Разработку методики спектрального анализа сложных по составу объектов начинают, как правило, с анализа кривых «испарения – возбуждения» сначала макро-, а затем и микроэлементов. В работе исследо-

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

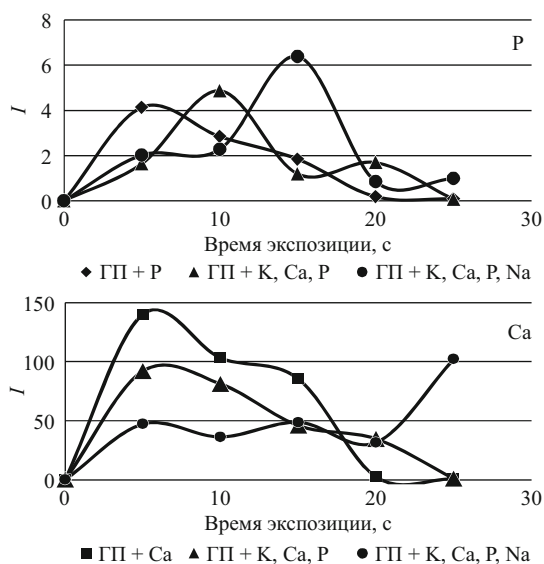


Рис. 1. Кривые «испарения – возбуждения» макрокомпонентов Ca и P из различных основ

ван характер испарения всех преобладающих элементов (K, Ca, Na, Mg, Si и P) из чистого графитового порошка (ГП) и графитового порошка с добавками макроэлементов в различном сочетании. Особый интерес представляют кривые «испарения – возбуждения» таких элементов, как кальций и фосфор. На рис. 1 представлены кривые, описывающие характер поступления этих элементов в зону разряда.

Из рис. 1 видно, что фосфор и кальций по отдельности и в отсутствие других макрокомпонентов равномерно поступают в зону разряда из графитового порошка в первые 5 с горения дуги и покидают ее через 20 с, формируя интегральный аналитический сигнал. В случае их совместного присутствия, а также в присутствии элемента основы — калия характер поступления фосфора и кальция в зону разряда резко меняется.

Максимум кинетической кривой фосфора смещается на 5 с в сторону больших времен экспозиции, и поступление фосфора в зону разряда замедляется. Что касается кальция, то интенсивность его аналитического сигнала падает. Такой характер испарения, вероятней всего, связан с возможностью образования труднорастворимого фосфата кальция ( $T_{пл} = 1943 \text{ K}$ ).

Таблица 1. Содержание основных элементов в сборе ноотропных растений (мкг/г сухого сбора) в сравнении с литературными данными ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

| Элемент | Содержание в ноотропном сборе ( $x \pm \Delta x$ ), мкг/г | Диапазон содержания в растениях, мкг/г |
|---------|---|--|
| Na      | $3200 \pm 300$  | 64 – 7320                              |
| K       | $32000 \pm 3000$  | 9000 – 24277                           |
| Ca      | $16850 \pm 2500$  | 1604 – 52895                           |
| Mg      | $3180 \pm 300$  | 2000 – 7871                            |
| P       | $7550 \pm 900$  | 2800 – 6019                            |
| Si      | $2080 \pm 450$  | 605 – 1358                             |

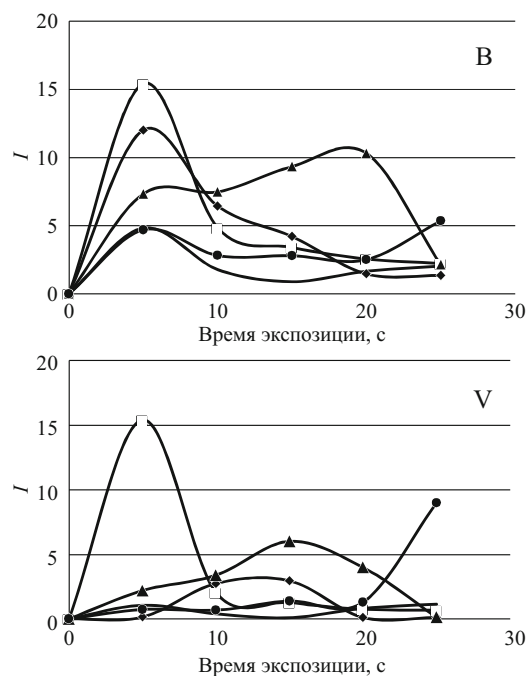


Рис. 2. Кривые «испарения – возбуждения» микроэлементов B и V из различных основ: \* — ГП; — — ГП + К; ◆ — ГП + P; ▲ — ГП + K, Ca, P; ● — ГП + K, Ca, P, Na

При введении носителя NaCl, чаще всего применяемого в спектральном анализе для стабилизации условий возбуждения атомов, происходят дальнейшее смещение максимума кинетической кривой фосфора и падение аналитического сигнала кальция. Это, на наш взгляд, связано с понижением температуры, обусловленным введением носителя. Диссоциация фосфата кальция замедляется, что и приводит к задержке поступления атомов в зону разряда.

На рис. 2 представлены кривые «испарения – возбуждения» для некоторых определяемых в растениях элементов (B, V). По этим кривым можно предварительно оценить влияние макроколичеств Ca, P и K.

При испарении в отсутствие макрокомпонентов микроколичеств ( $1,0 \cdot 10^{-2} \% \text{ масс.}$ ) бора и ванадия из графитового порошка интенсивность их аналитического сигнала достигает своего максимума за первые 5 с горения дуги. При введении в графитовый порошок калия интенсивность в максимуме снижается, положение его не меняется.

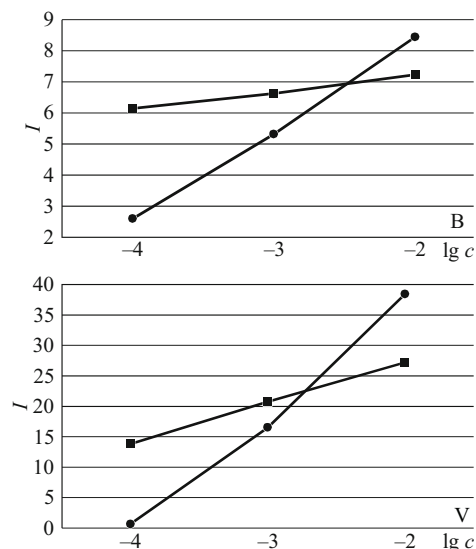
На кривых «испарения – возбуждения» бора и ванадия из графитового порошка с добавками суммы макроэлементов K, P и Ca наблюдается как снижение интенсивности в максимумах, так и их смещение в сторону уменьшения времени экспозиции. А при добавлении к пробе NaCl исследуемые элементы ведут себя подобно кальцию (см. рис. 1). Следовательно, характер их поступления в зону разряда зависит от диссоциации фосфата кальция. Аналогичным образом ведет себя подавляющее большинство элементов, определяемых в растениях.

**Таблица 2.** Оценка погрешности в сравнении с образцом для контроля (РМГ-76) [6]

| Элемент | Введено<br>$C$ , мкг/г | Найдено<br>$(\bar{X})$ , мкг/г | $K_k =  \bar{X} - C $ ,<br>мкг/г | $K_n = C\delta$ ,<br>мкг/г | $\delta$ , %<br>( $K_k \leq K_n$ ) |
|---------|------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| Al      | 252                    | 302                            | 50                               | 50,4                       | 20                                 |
| B       | 33,4                   | 23,5                           | 9,9                              | 10,02                      | 30                                 |
| Ba      | 41,6                   | 33,4                           | 8,2                              | 8,32                       | 20                                 |
| Cu      | 5,12                   | 3,66                           | 1,46                             | 1,53                       | 30                                 |
| Fe      | 258                    | 184                            | 74                               | 77,4                       | 30                                 |
| Mg      | 2410                   | 2143                           | 267                              | 361                        | 15                                 |
| Mn      | 136                    | 196                            | 30                               | 34                         | 25                                 |
| Pb      | 1,04                   | 0,73                           | 0,31                             | 0,312                      | 30                                 |
| Sn      | 0,97                   | 1,14                           | 0,17                             | 0,194                      | 20                                 |
| Ti      | 32,6                   | 40,8                           | 8,2                              | 9,78                       | 30                                 |
| V       | 0,15                   | 0,19                           | 0,04                             | 0,045                      | 30                                 |

Анализ кинетических кривых указывает на необходимость учета влияний основы пробы при разработке методики спектрального определения микроэлементов растений. Поэтому следующий этап исследования был посвящен выбору степени разбавления зольного остатка растений с целью минимизации этого влияния. Для исследования готовили два модельных образца путем введения в графитовую основу оксидов элементов, наиболее часто контролируемых в растительных пробах, в таком количестве, чтобы их содержание составляло  $1 \cdot 10^{-2}$  % масс. В один из модельных образцов добавляли корректирующую смесь, моделирующую макроэлементный состав золы растений. Оба модельных образца, отличающиеся наличием элементов основы (Ca, K, P, Na), разбавляли последовательно графитовым порошком в 10, 100 и 1000 раз. На рис. 3 представлены градуировочные характеристики  $I = f(\lg c)$  для микроэлементов (на примере В и V) с добавлением корректирующей смеси и в ее отсутствие.

Из рис. 3 видно, что в присутствии элементов основы происходят смещение и изменение угла наклона градуировочных графиков в сравнении с построенными для случая чистого графитового порошка, что свидетельствует о сложности процессов, протекающих в источнике излучения. Для неразбавленных проб ( $c_{пр} = 1 \cdot 10^{-2}$  % масс.) с добавлением корректирующей смеси наблюдается уменьшение интенсивности спектральных линий контролируемых примесей вследствие высокого содержания элементов основы, а при 100-кратном разбавлении ( $c_{пр} = 1 \cdot 10^{-4}$  % масс.), в результате которого снижается содержание не только микро-, но и макроэлементов, интенсивность, наоборот, увеличивается. Следовательно, при проведении спектрального анализа объектов растительного происхождения их зольный остаток рекомендуется разбавлять графитовым порошком не менее чем в 10 раз, а в образцы сравнения вводить соответствующее количество корректирующей добавки для приведения состава проб в строгое соответствие со стандартными образцами. Разбавление золы расте-

**Рис. 3.** Градуировочные характеристики бора и ванадия, полученные в отсутствие (●) и в присутствии (■) корректирующей смеси, моделирующей макроэлементный состав растений

ний более чем в 100 раз нецелесообразно ввиду того, что содержание целого ряда важных для аналитического контроля элементов становится ниже пределов обнаружения метода.

Достоверность результатов, полученных с применением выбранного подхода (введения корректирующих добавок в стандартные образцы), оценили по алгоритмам оперативного контроля погрешности в сравнении с образцом для оценивания (в качестве которого был использован стандартный образец табака). В табл. 2 приведена оценка значимости расхождения среднего значения найденного результата  $\bar{X}$  (с учетом степени разбавления) и введенного (опорного) значения  $C$ .

Из табл. 2 видно, что для большинства элементов расхождение между найденным и аттестованным значениями содержания в контрольном образце незначимо при относительной погрешности 15–30 %. Оценка правильности доказывает необходимость введения корректирующей смеси в государственные стандартные образцы, а также подтверждает выбор десятикратного разбавления. При 100-кратном разбавлении концентрация некоторых элементов становится ниже предела обнаружения.

На основании проделанной работы усовершенствована процедура пробоподготовки, положенная в основу создания методики определения микроэлементов в пробах растений методом дугового атомно-эмиссионного анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697–707.

2. Отмахов В. И., Варламова Н. В., Петрова Е. В. Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 15 – 17.
3. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
4. Шилова И. В., Суслов Н. И., Самылина И. А. Химический состав и ноотропная активность растений Сибири. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. — 236 с.
5. Гравель И. В., Петров Н. В., Самылина И. А. Определение содержания тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье / Фармация. 2008. № 7. С. 3 – 5.
6. РМГ-76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного анализа. — М.: Стандартинформ, 2006.

УДК 543.421

## О СОЗДАНИИ ПРИБОРА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ СПЕКТРОМЕТРА С ВЫСОКОЙ ДИСПЕРСИЕЙ И ИСТОЧНИКА НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА<sup>1</sup>

© С. С. Болдова<sup>2,3</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>2</sup>, В. А. Лабусов<sup>2,3</sup>, В. М. Боровиков<sup>2</sup>, Д. О. Селюнин<sup>2</sup>, Н. Ф. Бейзель<sup>4</sup>, Е. А. Гуськова<sup>4</sup>

*Статья поступила 19 декабря 2014 г.*

Создана экспериментальная установка для реализации одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа с использованием комбинированного источника непрерывного спектра, электротермического атомизатора (ЭТА), а также спектрометра с рабочим диапазоном 190 – 360 нм и разрешением 0,025 нм. С целью снижения пределов обнаружения (ПО) определяемых элементов оптимизированы ширина входной щели и время базовой экспозиции. ПО ряда элементов сравнимы с обеспечиваемыми прибором ContrAA с ЭТА и примерно на порядок уступают традиционной ААС. ПО большинства элементов удовлетворяют требованиям СанПиН по ПДК для питьевой воды, расфасованной в емкости.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектрометрия; одновременный многоэлементный анализ; пределы обнаружения; электротермическая атомизация; многоэлементный твердотельный детектор; источник непрерывного спектра.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) получил широкое распространение в аналитических лабораториях для анализа жидких проб. Но в последнее время он стал утрачивать свои позиции ввиду низкой производительности, так как метод является одноэлементным. Необходимость замены ламп с полым катодом для смены длины волны, отсутствие ламп для определения некоторых элементов понижают привлекательность этого метода. Тем не менее метод ААС до сих пор остается незаменимым для решения ряда задач. По сравнению с широко применяемым в на-

стоящее время методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) он обеспечивает более низкие ПО при меньшем расходе проб и аргона. Реализация многоэлементности повысит производительность метода, еще более снизив расход проб и аргона. Одним из способов создания многоэлементной ААС является использование источника непрерывного спектра и спектрометра с одновременной регистрацией спектра поглощения в области 190 – 700 нм.

Прототип атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра и спектрометром высокого разрешения был создан Джеймсом Харнли [1]. Эта концепция в дальнейшем была развита группой ученых из Германии [2], а коммерческие приборы выпустила компания Analytik Jena (ContrAA 300 [3] с атомизацией в пламени, а затем и ContrAA 600 с ЭТА). В качестве источника непрерывного спектра высокой интенсивности в этих приборах используют специально разработанную ксеноновую газоразряд-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012 9.3.

<sup>2</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

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

<sup>4</sup> Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.

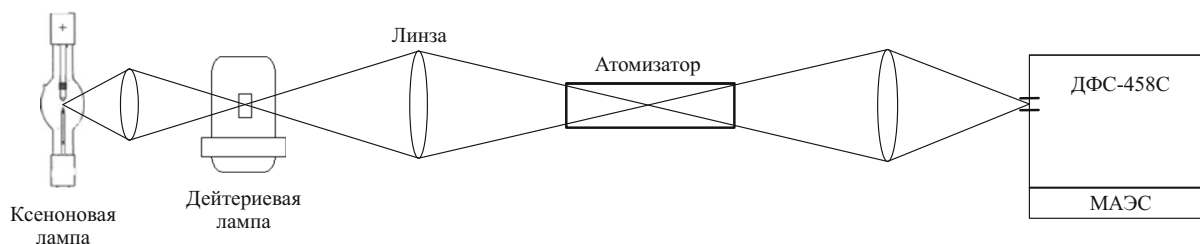


Рис. 1. Оптическая схема экспериментальной установки

ную лампу высокого давления мощностью 300 Вт. Спектр регистрируют эшелле-спектрометром с высоким разрешением (предел разрешения 2,7 пм) одновременно в спектральной области шириной 1 нм. Это дает возможность измерять интенсивность линии с учетом неселективного поглощения, но элементы определяют последовательно.

В противоположность концепции высокого разрешения и регистрации узкого участка спектра был предложен прибор со спектрометром низкого разрешения [4] (Ocean Optics HR4000, разрешение 0.1 нм) и одновременно регистрируемым спектром в широком диапазоне 190 – 400 нм. Достоинствами прибора являются возможность одновременного определения всех элементов с аналитическими линиями в заданном спектральном диапазоне и низкая стоимость. Недостатками — существенно худшие ПО, чем в традиционной ААС, а также повышенная вероятность спектральных наложений из-за низкого разрешения.

В настоящее время стали доступны многоканальные светосильные спектрометры с высокой разрешающей способностью и широким спектральным диапазоном (170 – 700 нм) [5], что дает возможность одновременно регистрировать линии поглощения всех элементов, находящихся в пробе, с высоким разрешением и за счет этого достигать высокой чувствительности определения.

Цель работы — создание экспериментальной установки на основе многоканального спектрометра высокого разрешения, источника непрерывного спектра и электротермического атомизатора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа водных растворов и определение пределов обнаружения аналитов.

Оптическая схема установки, состоящей из комбинированного источника непрерывного спектра, ЭТА и спектрометра высокого разрешения ДФС-458С с многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС [10], представлена на рис. 1. Управление установкой, регистрацию и обработку спектров осуществляют с помощью программного обеспечения «Атом» [11].

Важными параметрами установки являются длительности базовой и полной экспозиций МАЭС. Базовая экспозиция — это время регистрации одного спектра, а полная экспозиция — последовательности спектров поглощения. В данной работе она составляла 5 с.

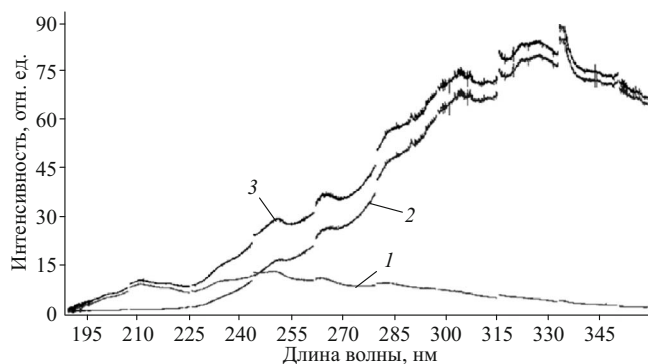


Рис. 2. Спектр комбинированного источника при времени базовой экспозиции 70 мс: 1 — спектр дейтериевой лампы; 2 — спектр ксеноновой лампы; 3 — суммарный спектр

Комбинированный источник излучения непрерывного спектра состоит из дейтериевой лампы со сквозным отверстием X2D2, L10804, Hamamatsu (апертура тела свечения — 0,5 мм; дрейф — 0,3 %/ч; флуктуации 0,005 %) [6] и ксеноновой лампы L10725, Hamamatsu (75 Вт; дрейф — 0,5 %/ч; флуктуации — 1 %) [7]. Свет от ксеноновой лампы с помощью линзы фокусируется на теле свечения дейтериевой лампы через специальное сквозное отверстие в излучающем модуле. Данный способ выбран с целью повышения интенсивности спектра источника излучения в области коротких длин волн (меньше 250 нм) (рис. 2). Свет от источника фокусируется в центре графитовой кюветы, а затем — на входной щели спектрометра таким образом, чтобы пучок света не диафрагмировался и был согласован с оптической схемой спектрометра.

Электротермический атомизатор представляет собой графитовую печь Массмана — трубочку продольного нагрева с пиролитическим покрытием (длина — 28 мм, внутренний диаметр — 5,8 мм), которая зажимается между графитовыми контактами. Эти контакты вмонтированы плотной посадкой в металлические корпуса, охлаждаемые водой. К контактам подводится ток от модернизированного генератора тока «Везувий-3» [8] с понижающим трансформатором на выходе (коэффициент трансформации 1:17). Значение тока задается в программе «Атом» в модуле управления генератором «Везувий-3», откалиброванном в соответствии с необходимой температурой с помощью оптического пирометра [9]. В этом же модуле задается внутренняя продувка аргоном. Внешний

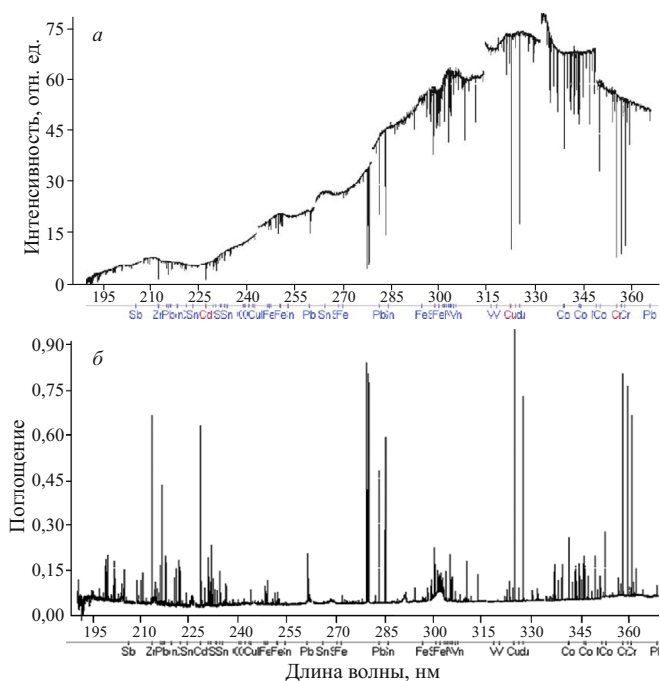


Рис. 3. Спектр источника излучения с линиями поглощения (а) и спектр поглощения МЭС-11 с концентрацией элементов 50 мкг/л (б)

поток автоматически запускается во время подачи тока. Скорости потоков регулируются ротаметрами. Суммарный расход не превышает 1,5 л/мин. Объем аликвоты составляет 60 мкл.

Температурно-временную программу нагрева графитовой кюветы определяли по сигналу поглощения элементов на этапе пиролиза. Для самого легколетучего элемента МЭС-11 — кадмия — температура пиролиза не должна превышать 500 °С. Параметры программы представлены в табл. 1. Заданная температура достигается на этапе пиролиза со скоростью нагрева 70 °С/с, а на этапе атомизации — 500 °С/с.

**Многоканальный спектрометр.** В качестве многоканального спектрометра используется спектрограф ДФС-458С с вогнутой дифракционной решеткой 1800 штр/мм, оснащенный анализатором МАЭС: количество линеек в сборке — 10; количество фотодиодов на линейке — 2612; размер фотодиода — 12,5 × 1000 мкм; динамический диапазон — 10<sup>4</sup>; спектральный диапазон 160 – 1000 нм; базовая экспозиция — 70 – 1000 мс. Накопление фотогенерированных носителей за время базовой экспозиции во всех линейках сборки осуществляется одновременно. Разрешение спектрометра составляет 16 пм при ширине входной щели 15 мкм, а рабочий спектральный диа-

пазон — 190 – 360 нм. Калибровку спектра по длине волны проводят в программе «Атом» в режиме «Профилирование» [12].

**Пробы.** Для построения градуировочных графиков использовали раствор стандартного многоэлементного образца МЭС-11 в азотной кислоте, содержащий 50 ppm Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Bi, B, V, Ba, Pb, Mg, Sn, Sb. Последовательным разбавлением тридистиллированной водой из него приготовили растворы, содержащие 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 50 ppm.

**Обработку спектров поглощения** проводили в программе «Атом». На рис. 3, а приведены спектры, зарегистрированные на этапе атомизации, когда на фоне непрерывного спектра источника излучения появляются линии поглощения. Чтобы получить спектр поглощения в единицах абсорбции, необходимо использовать формулу Ламберта – Бера (рис. 3, б):

$$A_{\lambda,t} = \lg(I_{\lambda,t} / I_{\lambda}^0),$$

где  $I_{\lambda}^0$  — интенсивность спектра источника (см. рис. 2, кривая 3),  $I_{\lambda,t}$  — интенсивность спектра источника с линиями поглощения (см. рис. 3, а).

В результате получают последовательности спектров поглощения. В них выбирают аналитические линии элементов и заносятся в таблицу анализа. Аналитическим сигналом при построении градуировочного графика является интегральное поглощение  $A$  — интеграл линии поглощения по длине волны и времени. Значение поглощения в каждом спектре вычисляется как интеграл по трем фотодиодам (рис. 4, а) за вычетом спектрального фона — среднего значения сигнала фотодиодов слева и справа от линии. Их количество для каждой линии выбирают индивидуально в зависимости от наличия мешающих линий, в случае отсутствия которых используют по 10 фотодиодов с каждой стороны. На рис. 4, б показана зависимость значения поглощения от времени для ряда элементов. С целью снижения шума в интегральном поглощении каждой линии суммируются только значения, превышающие утроенное среднеквадратическое отклонение (СКО).

**Оптимизацию ширины входной щели и базовой экспозиции** проводили с целью снижения ПО определяемых элементов. ПО тем ниже, чем выше отношение сигнал/шум (ОСШ). ОСШ зарегистрированной спектральной линии вычисляли по следующей формуле (см. рис. 4, а):

$$\text{ОСШ} = \frac{A_{\lambda,t1}^{\max} - \overline{A_{\lambda,t1}}}{\text{СКО}},$$

где  $A_{\lambda,t1}^{\max}$  — максимальное значение сигнала поглощения,  $\overline{A_{\lambda,t1}}$  — среднее значение, а СКО — среднее квадратическое отклонение фона слева и справа от линии  $A_{\lambda,t1}$ .

При расширении входной щели увеличивается интенсивность спектра, но уменьшается разрешающая

Таблица 1. Температурно-временная программа

| Шаг        | Температура, °С | Время, с | Газ |
|------------|-----------------|----------|-----|
| Сушка      | 100             | 30       | +   |
| Пиролиз    | 500             | 5        | +   |
| Атомизация | 2500            | 5        | –   |
| Очистка    | 2500            | 3        | +   |

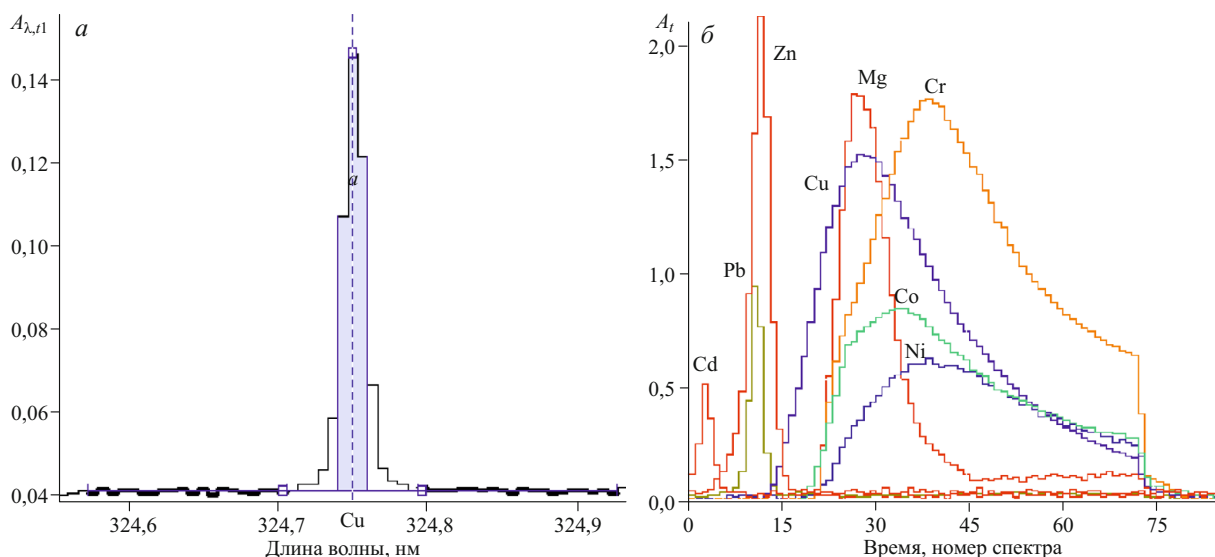


Рис. 4. Линия поглощения меди с концентрацией 5 мкг/л (а) и зависимость значения поглощения от времени для некоторых элементов МЭС-11 (б)

способность спектрометра. Увеличение интенсивности приводит к повышению ОСШ. В то же время уменьшение разрешающей способности ведет к тому, что контур линии поглощения «размывается» и ОСШ уменьшается, так как амплитуда линии поглощения обратно пропорциональна ширине аппаратной функции спектрометра [2]. На рис. 5 видно, что при увеличении ширины входной щели ОСШ достигает максимума, а затем начинает падать. Максимум ОСШ достигается при ширине входной щели 40 мкм. При этом разрешение спектрометра, равное ширине на полувысоте линии поглощения, составляет 25 пм. В этом случае спектральных наложений в области аналитических линий определяемых элементов не наблюдалось.

Увеличение базовой экспозиции, с одной стороны, повышает интенсивность регистрируемого спектра, а с другой, снижает максимум зависимости поглощения от времени для легколетучих элементов и, соответственно, повышает ПО. На рис. 4, б видно, что при минимальном времени базовой экспозиции 70 мс ширина этой зависимости для цинка составляет три отсчета.

На рис. 6 представлены градуировочные графики для определения хрома и меди, построенные в логарифмических координатах по трем измерениям для каждой концентрации в диапазоне 0,1 – 50 ppb. Видно, что графики достаточно линейны.

ПО каждого элемента рассчитывали из градуировочного графика по значению минимального сигнала поглощения, который можно достоверно определить [14]:

$$A_{\text{ПО}} = \overline{A_{\text{контр}}} + 3\text{СКО}_{A_{\text{контр}}},$$

где  $\overline{A_{\text{контр}}}$  — среднее, а  $\text{СКО}_{A_{\text{контр}}}$  — среднеквадратическое отклонение, вычисленные по десяти значениям интегрального поглощения для контрольной пробы (тридистиллированная вода)  $A_{\text{контр}}$ .

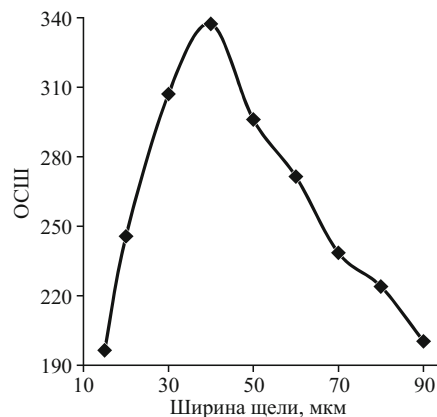


Рис. 5. Зависимость ОСШ линии Cu 324,7 нм от ширины входной щели спектрометра

Полученные ПО представлены в табл. 2. Значения для бора и бария не приведены, так как их аналитические линии не попадают в рабочий диапазон спектрометра. Из таблицы видно, что приведенные ПО ряда элементов приближаются к значениям, получаемым с применением прибора ContrAA с ЭТА. Это элементы, аналитические линии которых находятся в области высокой интенсивности комбинированного источника излучения (более 250 нм). Видно также, что приведенные ПО примерно на порядок уступают получаемым посредством традиционного анализа (ЭТА PerkinElmer), но в отличие от него элементы определяют одновременно. Полученные ПО несколько превосходят результаты, обеспечиваемые спектрометром низкого разрешения [4], и для большинства элементов удовлетворяют требованиям СанПиН по ПДК для питьевой воды, расфасованной в емкости.

Таким образом, создана экспериментальная установка на основе спектрометра высокого разрешения ДФС-458С с анализатором МАЭС, электротерми-

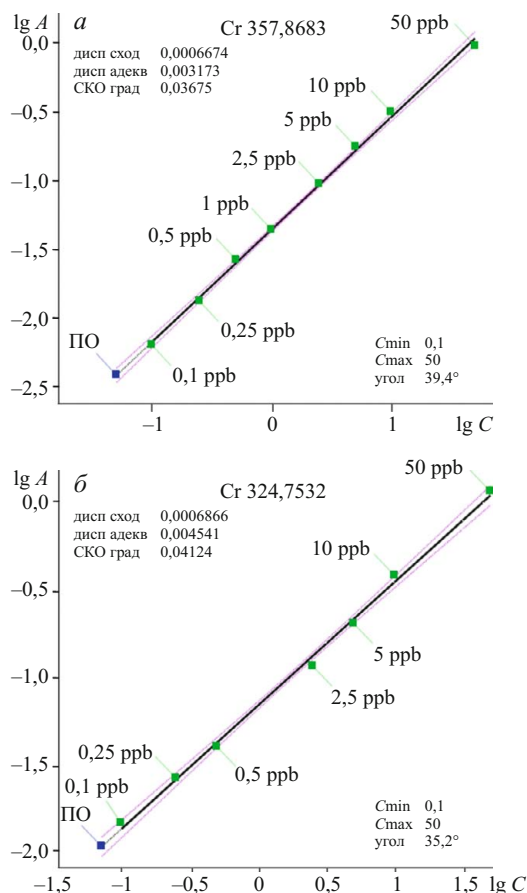


Рис. 6. Градуировочные графики для определения меди и хрома

ческого атомизатора и комбинированного источника непрерывного спектра из дейтериевой и ксеноновой ламп. Оптимизированы ее параметры (ширина входной щели и время базовой экспозиции) для достижения минимальных пределов обнаружения. Аналитический сигнал, равный интегралу линии поглощения по длине волны и времени, рассчитывали стандартными средствами программы «Атом». Построены градуировочные графики для определения Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Bi, V, Pb, Mg, Sn, Sb в диапазоне концентраций

0,1 – 50 ppb по растворам МЭС-11 и определены пределы обнаружения этих элементов. ПО ряда элементов сравнимы с обеспечиваемыми прибором ContrAA с ЭТА, примерно на порядок уступают традиционной ААС и для большинства элементов удовлетворяют требованиям СанПиН по ПДК для питьевой воды, расфасованной в емкости.

Достоинством установки является возможность одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа. К недостаткам следует отнести низкий уровень интенсивности источника излучения в области 190 – 250 нм и, следовательно, высокие пределы обнаружения элементов с аналитическими линиями в этой области.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Harnly J. M.** Multielement Atomic Absorption with a Continuum Source / Anal. Chem. 1986. Vol. 58. N 8. P. 933A – 943A.
2. **Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U.** High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. — 295 p.
3. **Пушпов А. А.** Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра / Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3 – 4. С. 64 – 91.
4. **Katskov D. A., Khanye G. E.** Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology / S. Afr. J. Chem. 2010. Vol. 63. P. 45 – 57.
5. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г.** Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
6. Сайт фирмы «Hamamatsu». URL: <http://www.hamamatsu.com/us/en/product/category/1001/3013/L9518/index.html> (дата обращения 05.08.2014).
7. Сайт фирмы «Hamamatsu». URL: <http://www.hamamatsu.com/us/en/product/category/1001/3011/L2174/index.html> (дата обращения 05.08.2014).
8. **Боровиков В. М., Петрович Д. В., Путьмаков А. Н.** Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62 – 66.
9. Сайт фирмы «Тимол». URL: <http://www.timol.ru/km2st.html> (дата обращения 05.08.2014).

Таблица 2. Пределы обнаружения элементов методом ААС-ЭТА в водных растворах, мкг/л

| Элемент | Длина волны аналитической линии, нм | ПО, 60 мкл | ContrAA [15], 20 мкл | PerkinElmer [16], 50 мкл | ЭТА[4], 10 мкл | ПДК, [17] |
|---------|-------------------------------------|------------|----------------------|--------------------------|----------------|-----------|
| Bi      | 306,72                              | 0,8        | 0,6                  | 0,05                     | 1,1            | 100       |
| Co      | 240,72                              | 0,45       | 0,008                | 0,15                     | 5              | 100       |
| Cr      | 357,86                              | 0,051      | 0,02                 | 0,004                    | 0,4            | 50        |
| Cu      | 324,75                              | 0,07       | 0,05                 | 0,014                    | 1              | 1000      |
| Pb      | 283,3                               | 0,244      | 0,3                  | 0,05                     | 0,9            | 10        |
| V       | 318,4                               | 1,45       | —                    | 0,1                      | 6,6            | 100       |
| Cd      | 228,8                               | 0,11       | 0,004                | 0,002                    | 0,9            | 1         |
| Ni      | 232,0                               | 0,22       | 0,15                 | 0,07                     | 4,3            | 20        |
| Mg      | 202,21                              | 1,3        | —                    | 0,004                    | 1              | 40000     |
| Sb      | 217,6                               | 13         | 0,3                  | 0,05                     | —              | 5         |
| Sn      | 224,6                               | 6,36       | 0,6                  | 0,1                      | —              | —         |



10. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
11. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
12. 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. Ч. II. С. 74 – 78.
13. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 5. С. 35 – 39.
14. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.
15. Katskov D. The considerations regarding application of low resolution continuum source atomic absorption spectrometry for simultaneous multi-element determination / Trend. Appl. Spectrosc. 2012. Vol. 9. P. 17 – 40.
16. URL: <http://www.servicelab.ru/devices/spectr/detectlim.htm> (дата обращения 05.08.2014)
17. ГОСТ Р 52109–2003. Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие требования. — М., 2003. — 19 с.

УДК 543.421

## АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ ИЗЛУЧЕНИЯ

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

*Статья поступила 19 декабря 2014 г.*

Разработан алгоритм обработки последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени, зарегистрированной с помощью спектрометра с МАЭС, электротермического атомизатора и источника непрерывного спектра. Эффективность работы алгоритма в сравнении с существующим в программе «Атом» проверена на примере определения меди в водных растворах. Одна и та же зарегистрированная последовательность спектров обработана новым и существующим алгоритмами. Показано более чем двукратное снижение пределов обнаружения, полученных с использованием нового алгоритма.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектрометрия; одновременный многоэлементный анализ; пределы обнаружения; электротермическая атомизация; многоэлементный твердотельный детектор; источник непрерывного спектра.

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) — дорогостоящий в реализации метод с низкими пределами обнаружения элементов, широко используемый для анализа растворов. Недостатками традиционной ААС являются низкая оперативность из-за последовательного определения элементов и ограниченный перечень аналитов (в связи с отсутствием ламп с полым катодом для определения некоторых элементов) [1]. В спектрометре ContrAA удалось расширить круг определяемых элементов за счет применения в качестве источника излучения лампы с непрерывным спектром [2]. Однако экспрессность анализа при этом повыситься не удалось из-за узкого одновременно регистрируемого

спектрального диапазона. Возможно увеличение производительности за счет расширения диапазона с использованием спектрометров низкого разрешения [3] и высокого разрешения [4] с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) [5].

В отличие от традиционной ААС с регистрацией зависимости интенсивности выбранной аналитической линии, при анализе методом ААС с непрерывным источником спектра спектрометр с МАЭС регистрирует последовательность  $I_{\lambda,t}$  атомно-абсорбционных спектров во времени, которая может содержать до  $10^8$  значений по 16 бит. Используя известные принципы обработки последовательностей спектров абсорбции, изложенные в работах [2, 3], а также опыт обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров [6, 7], можно разработать алгоритм получения аналитических сигналов для выбранных спектральных линий элементов из зарегистрированной

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

<sup>2</sup> Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

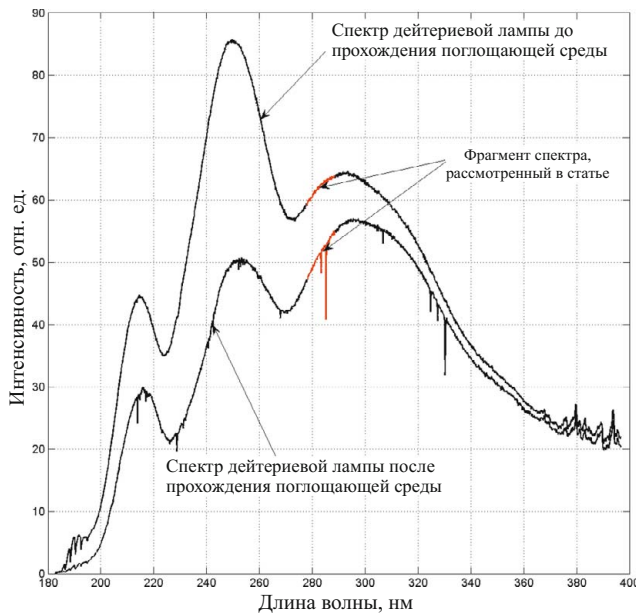


Рис. 1. Зарегистрированные спектры дейтериевой лампы до и после прохождения поглощающей среды

последовательности спектров с наименьшими пределами обнаружения аналитов.

Цель данной работы — разработка алгоритма обработки последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени, зарегистрированной с помощью спектрометра с МАЭС, электротермического атомизатора (ЭТА) и источника непрерывного спектра, для получения аналитического сигнала — интегральной интенсивности аналитической линии поглощения с минимальными пределами обнаружения определяемых элементов.

### Описание работы алгоритма

Регистрируемая последовательность атомно-абсорбционных спектров  $I_{\lambda,t}$  является зависимостью интенсивности излучения, прошедшего через поглощающую среду, от длины волны и времени. Эту последовательность можно представить в виде матрицы размера  $\Lambda \times T$ , где  $\lambda \in [1, \Lambda]$ ,  $t \in [1, T]$ ;  $\Lambda$  — количество отсчетов спектра, равное количеству фотодиодов МАЭС;  $T$  — количество спектров, зарегистрированных последовательно с одинаковым временем базовой экспозиции. На рис. 1 показаны спектры  $I_{\lambda,1}$  и  $I_{\lambda,150}$ , зарегистрированные спектрометром «Колибри» с анализатором МАЭС [8]. Красным цветом выделен фрагмент спектра, рассмотренный далее в статье. В качестве источника непрерывного спектра использована дейтериевая лампа (X2D2, Hamamatsu).

Расчет последовательности спектров пропускания проводят по формуле

$$T_{\lambda,t} = I_{\lambda,t} / I_{\lambda}^0, \quad (1)$$

где  $I_{\lambda}^0$  — интенсивность излучения источника непрерывного спектра до прохождения через поглоща-

ющую среду, которую можно получить, используя участок последовательности атомно-абсорбционных спектров до начала нагрева кюветы с исследуемым образцом  $t_0$ :

$$I_{\lambda}^0 = \frac{1}{t_0} \sum_{t=1}^{t_0} I_{\lambda,t}. \quad (2)$$

Результат вычисления последовательности спектров пропускания  $T_{\lambda,t}$  показан на рис. 2, а, где видны момент начала нагрева кюветы  $t_0 = 80$ , спектральные линии поглощения и неселективное поглощение. Эту последовательность можно представить в виде

$$T_{\lambda,t} = T_{\lambda,t}^{\text{cont}} T_{\lambda,t}^{\text{select}}, \quad (3)$$

где  $T_{\lambda,t}^{\text{cont}}$  — последовательность спектров пропускания за счет неселективного поглощения, а  $T_{\lambda,t}^{\text{select}}$  — последовательность спектров пропускания, содержащая спектральные линии поглощения.

Получение последовательности спектров пропускания за счет неселективного поглощения. Для оценки этой последовательности спектры пропускания  $T_{\lambda,t}$  аппроксимировали полиномом степени  $n$ :

$$T_{\lambda,t}^{\text{cont}} = c_{0,t} + c_{1,t}\lambda + \dots + c_{n,t}\lambda^n, \quad (4)$$

где  $c_{0,t}, \dots, c_{n,t}$  — коэффициенты полинома, полученные для каждого момента времени с помощью метода наименьших квадратов (МНК) с невязкой:

$$\sum_{t=1}^T \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} (T_{\lambda,t} - T_{\lambda,t}^{\text{cont}})^2. \quad (5)$$

Поиск минимума невязки при  $\lambda \in [1, \Lambda]$  и  $t \in [1, T]$  приводил к высокой систематической погрешности аппроксимации из-за влияния спектральных линий поглощения. Решением данной проблемы было формирование маски спектральных линий (рис. 2, б), найденных по точкам перегиба и среднеквадратическому отклонению (СКО) коэффициента пропускания:

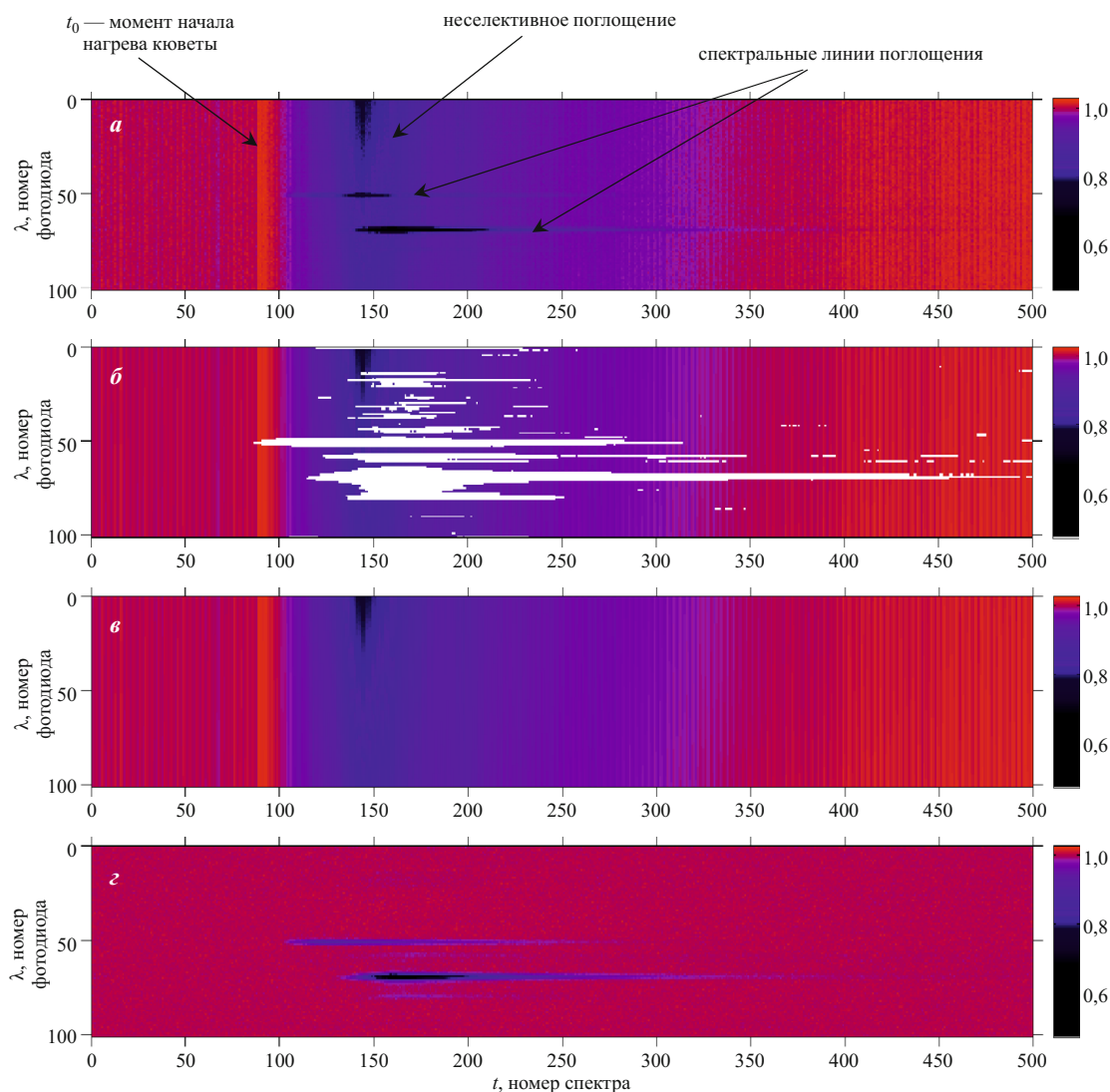
$$\sigma_t^0 = \sqrt{\frac{1}{\Lambda} \sum_{\lambda=1}^{\Lambda} (T_{\lambda,t} - 1)^2}, \quad (6)$$

$$\sigma_{\lambda}^0 = \sqrt{\frac{1}{t_0} \sum_{t=1}^{t_0} (T_{\lambda,t} - 1)^2}, \quad (7)$$

где  $\sigma_t^0$  и  $\sigma_{\lambda}^0$  — СКО коэффициента пропускания в зависимости от номера зарегистрированного спектра и номера отсчета соответственно. Таким образом, аппроксимацию спектров пропускания  $T_{\lambda,t}$  полиномом степени  $n$  проводили с помощью поиска минимума невязки с учетом маски спектральных линий:

$$\sum_{\lambda,t: \mathbf{M}_{\lambda,t}=0} (T_{\lambda,t} - T_{\lambda,t}^{\text{cont}})^2, \quad (8)$$

где  $\mathbf{M}_{\lambda,t}$  — матрица маски спектральных линий, значения которой определялись для  $\lambda \in [1, \Lambda]$ ,  $t \in [1, T]$ :



**Рис. 2.** Последовательности спектров пропускания: *a* — зарегистрированная последовательность  $T_{\lambda,t}$ ; *b* —  $T_{\lambda,t}$  с маской спектральных линий; *v* — за счет неселективного поглощения  $T_{\lambda,t}^{\text{cont}}$ ; *z* —  $T_{\lambda,t}^{\text{select}}$ , содержащая спектральные линии поглощения

$M_{\lambda,t} = 1$ , если значение  $T_{\lambda,t}$  — спектральная линия,  
 $M_{\lambda,t} = 0$ , если значение  $T_{\lambda,t}$  — неселективное поглощение.

В качестве критерия работы алгоритма поиска спектральных линий использовали сравнение СКО коэффициентов пропускания, рассчитанных до и после начала нагрева кюветы.

На рис. 3, *a* приведена зависимость СКО коэффициента пропускания от номера зарегистрированного спектра до и после начала нагрева кюветы. Видно (график синего цвета), что при  $t \in [100, 400]$  СКО значительно возросло за счет появления спектральных линий и неселективного поглощения. При этом СКО коэффициента пропускания в этой же области, найденное с учетом маски спектральных линий (график красного цвета), превышает СКО до начала нагрева кюветы не более чем на 10 %, что можно объяснить неселективным поглощением. На рис. 3, *b* показана зависимость СКО коэффициента пропускания от но-

мера отсчета по длине волны. Эффект использования маски спектральных линий также заметен.

На рис. 2, *v* показана последовательность спектров пропускания за счет неселективного поглощения  $T_{\lambda,t}^{\text{cont}}$ , полученная в результате аппроксимации спектров пропускания  $T_{\lambda,t}$  формулой (4) с учетом маски спектральных линий. Видно, что из последовательности исключены узкие атомарные линии.

Получение последовательности спектров пропускания со спектральными линиями поглощения. Зная  $T_{\lambda,t}^{\text{cont}}$ , с учетом формулы (3) последовательность спектров пропускания, содержащая спектральные линии поглощения, рассчитывают по формуле

$$T_{\lambda,t}^{\text{select}} = \frac{T_{\lambda,t}}{T_{\lambda,t}^{\text{cont}}}. \quad (9)$$

Результат показан на рис. 2, *z*, на котором видны только узкие атомные линии поглощения.

**Снижение пределов обнаружения.** Интенсивность аналитической линии поглощения элемента с концентрацией, близкой к пределу обнаружения, может быть сравнима или даже меньше СКО коэффициента пропускания  $\sigma_{\lambda}^0$ . Увеличение ее отношения сигнал/шум (ОСШ) и, соответственно, снижение предела обнаружения возможно, если длительность линии поглощения существенно превышает время базовой экспозиции анализатора МАЭС, например, как на рис. 2. В этом случае можно увеличить ОСШ, в частности, с помощью арифметического скользящего среднего с интервалом  $\tau$ , равным отношению длительности линии поглощения к времени базовой экспозиции, в  $\sqrt{t}$  раз.

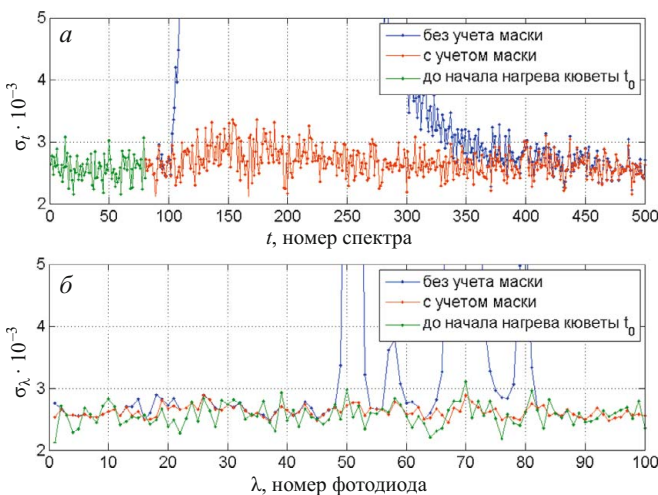
**Получение аналитического сигнала — интегральной интенсивности аналитической линии поглощения.** Последовательность спектров поглощения рассчитывают по формуле

$$A_{\lambda,t}^{\text{select}} = \lg \frac{1}{T_{\lambda,t}^{\text{select}}}. \quad (10)$$

Интегральную интенсивность аналитической линии поглощения получают путем суммирования значений  $A_{\lambda,t}^{\text{select}}$  в границах ранее найденной маски спектральных линий  $M_{\lambda,t}$ :

$$A = \sum_{\lambda,t; M_{\lambda,t}=0} A_{\lambda,t}^{\text{select}}. \quad (11)$$

Данный метод, в отличие от реализованного в программе «Атом» суммирования по одному или трем отсчетам [4], является более адаптивным: диапазон интегрирования по  $\lambda$  и  $t$  зависит от интенсивности спектральной линии, что является важным при измерении одним способом как малых, так и больших интенсивностей.

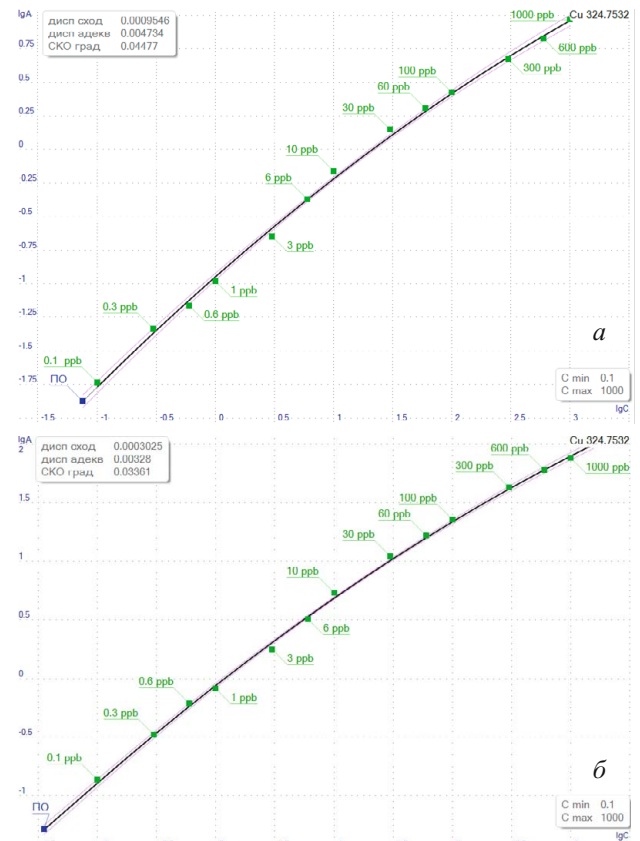


**Рис. 3.** Зависимости СКО коэффициента пропускания до начала нагрева кюветы  $t_0$  (зеленый цвет), без учета маски спектральных линий (синий цвет) и с учетом маски спектральных линий (красный цвет): *a* — от времени, *б* — от длины волны

## Результаты работы алгоритма

Приведенный алгоритм позволяет обрабатывать последовательности спектров, зарегистрированные различными приборами с анализаторами МАЭС. Для иллюстрации эффективности работы алгоритма использовали одни и те же данные, содержащие по три параллельных измерения для каждой концентрации, которые обрабатывали с помощью ПО «Атом» [4] и предложенного алгоритма. Каждое параллельное измерение содержало последовательность атомно-абсорбционных спектров во времени, зарегистрированную спектрометром ДФС-458С с анализатором МАЭС. На рис. 4, *a* и *б* показаны градуировочные графики для определения меди по линии 324,7532 нм. Видно, что применение предложенного алгоритма позволило снизить дисперсию сходимости в 3 раза, дисперсию адекватности — в 1,5 раза, СКО градуировочного графика — в 1,3 раза, а также снизить пределы обнаружения в 2,6 раза.

Таким образом, разработан алгоритм обработки последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени, зарегистрированной с помощью спектрометра с МАЭС, электротермического атомизатора (ЭТА) и источника непрерывного спектра, позволяющий улучшить параметры градуировочного графика и снизить пределы обнаружения элементов в сравнении с алгоритмом, используемым в программе «Атом».



**Рис. 4.** Градуировочные графики для определения меди по линии 324,7532 нм: *a* — полученный с помощью ПО «Атом», *б* — с использованием предложенного алгоритма

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра / Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 3 – 4. С. 64 – 91.
2. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. — 295 p.
3. Katskov D. A., Khanye G. E. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology / S. Afr. J. Chem. 2010. Vol. 63. P. 45 – 57.
4. Болдова С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О., Гуськова Е. А. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра с высокой дисперсией и источника непрерывного спектра / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 148 – 153.
5. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
6. 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.
7. Ващенко П. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Семенов З. В. Алгоритм обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров в ПО «Атом» / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», 2013. С. 133 – 138.
8. 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.

УДК 543.423.1

## СНИЖЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ<sup>1</sup>

© Н. С. Медведев<sup>2</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>3</sup>, А. В. Шаверина<sup>2</sup>,  
А. Р. Цыганкова<sup>2,4</sup>, А. И. Сапрыкин<sup>2,4</sup>

*Статья поступила 5 декабря 2014 г.*

Для снижения пределов обнаружения (ПО) примесей при анализе высокочистых веществ методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) использовано устройство электротермического испарения (ЭТИ) проб производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Изучены временные зависимости поступления аналитов в ИСП, выбраны операционные параметры ЭТИ. На примере анализа высокочистого диоксида германия показана эффективность применения устройства ЭТИ, оценены преимущества и недостатки данного способа ввода концентрата примесей в ИСП.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой; электротермическое испарение проб; концентрирование примесей; пределы обнаружения аналитов.

Атомно-эмиссионная спектрометрия в настоящее время широко используется для многоэлементного анализа объектов различной природы, в том числе высокочистых веществ. Эффективным приемом улучшения

метрологических характеристик количественного химического анализа (КХА) является предварительное концентрирование микропримесей. При анализе твердых образцов высокочистых веществ, как правило, проводят отгонку основы пробы в виде летучих соединений, а при анализе растворов обычно используют выпаривание [1, 2]. При этом концентрат примесей представляет собой твердое вещество, масса которого не превышает 1 мг, или раствор объемом не более 50 мкл. Концентрат примесей переводят в ту форму, которая определяется источником возбуждения спектров (ИВС). При использовании в качестве ИВС дуги

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31364 мол\_а.

<sup>2</sup> ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>3</sup> ФГБУН Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>4</sup> ФГБУ ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: saprykin@niic.nsc.ru

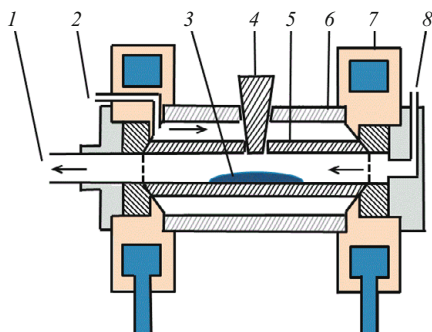


Схема устройства для электротермического испарения проб («ВМК-Оптоэлектроника»): 1 — трубка для транспорта пробы в ИСП; 2 — защитный поток аргона; 3 — проба; 4 — графитовый стержень; 5 — графитовая кювета; 6 — кварцевая трубка; 7 — держатели; 8 — транспортирующий поток аргона

постоянного тока (ДПТ) концентрат перемешивают со спектральным буфером и сжигают в кратере электрода. В настоящее время все большее распространение в аналитической практике в качестве ИВС получает индуктивно-связанная плазма. Для анализа методом ИСП-АЭС концентраты примесей переводят в раствор и доводят до объема в несколько мл, что обусловлено низкой эффективностью пневматического распыления растворов, используемого в приборах с ИСП. В результате процесс пробоподготовки приводит к повышению пределов обнаружения и увеличению значения контрольного опыта. Электротермическое испарение — это альтернативный высокоэффективный способ ввода малых объемов проб в ИСП, для анализа методом ЭТИ-ИСП-АЭС требуется всего несколько микролитров раствора [3–5]. Следует ожидать, что предварительное концентрирование микропримесей и электротермическое испарение концентратов в сочетании с ИСП-АЭС анализом позволят существенно снизить ПО примесей. Целью настоящей работы была оценка аналитических возможностей метода ИСП-АЭС с использованием устройства электротермического испарения проб применительно к анализу высокочистых веществ с предварительным концентрированием примесей на примере диоксида германия.

В работе использовали атомно-эмиссионный спектрометр с ИСП и устройство электротермического испарения проб производства «ВМК-Оптоэлектроника» [6], схема которого показана на рисунке. Устройство ЭТИ представляет собой электротермический атомизатор для атомно-абсорбционной спектроскопии, в котором с целью обеспечения возможности транспортировки испаренных проб в ИСП одно из кварцевых стекол было заменено на переходник для соединения с транспортирующей линией (трубка 1 из фторопласта длиной 50 мм и внутренним диаметром 4 мм) и изменено направление движения потока транспортирующего газа (аргона). Скорость газовых потоков (транспортирующего и защитного) регулировали вручную при помощи расходомеров (ротаметров).

Испарение проб осуществляли со стандартной резистивно-нагреваемой графитовой кюветы для атомно-абсорбционного спектрального анализа с электротермической атомизацией. Графитовая кювета 5 (см. рисунок), установленная в медных держателях с водяным охлаждением и подведенными к ним силовыми проводами, расположена в кварцевой трубке, продуваемой аргоном для создания защитной атмосферы. Скорость защитного потока аргона составляла 0,6 л/мин. При анализе через вход для ввода проб в кювету микродозатором помещали 50 мкл раствора. Для предотвращения потерь аналитов при нагреве вход для загрузки пробы закрывали графитовым стержнем 4 (см. рисунок).

Нагрев кюветы осуществляли от генератора «Везувий-3» («ВМК-Оптоэлектроника») с компьютерным управлением. Экспериментально выбранная для работы температурная программа приведена в табл. 1.

Температура кюветы на стадии высушивания должна обеспечивать эффективное испарение растворителя с минимальными потерями аналитов. Высокая температура нагрева кюветы при испарении растворителя может приводить к разбрызгиванию раствора и потерям аналитов [7]. По этой причине температура нагрева кюветы на стадии высушивания не превышала 100 °С. Стадию пиролиза не применяли, поскольку работали с растворами минеральных кислот. Процесс испарения аналитов должен обеспечивать одновременное (неселективное) испарение наибольшего количества определяемых элементов и их поступление в ИСП. Для этого кювету нагревали до температуры ~2400 °С (близкое к максимально возможному значению для устройства ЭТИ). Скорость транспортирующего потока была подобрана экспериментально для обеспечения максимального отношения аналитического сигнала к сигналу фона определяемых элементов ( $I/I_{\text{фона}}$ ) и составляла 1,4 л/мин.

Возбуждение, регистрацию и обработку спектров эмиссии аналитов проводили с использованием спектрометра iCAP 6500 Duo, основные параметры которого наряду с условиями проведения измерений приведены ниже:

|   |                        |
|---|------------------------|
| Мощность высокочастотного генератора, Вт . . . . .              | 1250                   |
| Рабочий диапазон длин волн спектральных<br>линий, нм . . . . .  | 166 – 847              |
| Детектор регистрации<br>спектра . . . . .                       | Полупроводниковый, CID |
| Давление аргона в линии продувки<br>спектрометра, МПа . . . . . | 0,65                   |
| Поток аргона, л/мин:<br>вспомогательный . . . . .               | 0,5                    |
| охлаждающий . . . . .   | 12                     |
| Наблюдение плазмы . . . . .                                     | Аксиальное             |
| Продолжительность регистрации сигнала, с . . . . .              | 10                     |

Для работы была выбрана мощность ИСП 1250 Вт, обеспечивающая максимальное отношение  $I/I_{\text{фона}}$  [8].

На пределы обнаружения примесных элементов при анализе высокочистых веществ существенное влияние оказывает значение контрольного опыта. Поэтому для работы использовали реактивы квалификации не ниже осч и проводили их дополнительную очистку. Соляную кислоту (HCl) осч 20-4 и азотную кислоту (HNO<sub>3</sub>) осч 27-5 дополнительно очищали перегонкой без кипения (с использованием системы DuoPUR, Milestone), воду деионизованную с удельным сопротивлением более 18 МОм · см получали с использованием Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore. Для градуировки использовали стандартные растворы МЭС (фирма «Скат»), содержащие: МЭС 1 — Al, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Zn (по 50 мкг/г), Li (10 мкг/г), K (37,5 мкг/г), P (67,4 мкг/г); МЭС 2 — B, Bi, Co, Cu, Ga, In, Ni, Si, Ti, V (по 50 мкг/г), Na (81,9 мкг/г); МЭС 3 — As, Pb, Sb, Se, Sn, Te (по 50 мкг/г), Ag, Ba, Be, Sr (по 20 мкг/г); МЭС 4 — Hf, W, Mo, Nb, Re, Ta, Zr (по 50 мкг/г).

Предварительное концентрирование примесей, содержащихся в диоксиде германия, проводили по методике, приведенной в работе [9]: навеску пробы массой ~250 мг растворяли в 3 мл перегнанной HCl (~7 М). Растворение проводили в термостате при 80 °С (6–8 ч) либо в микроволновой системе MARS-5 (1–2 ч), после растворы упаривали досуха (без введения коллектора примесей). Затем сухой остаток дважды обрабатывали 50 мкл перегнанной HNO<sub>3</sub> (~10 М) и переводили концентрат примесей в 50 мкл раствора HNO<sub>3</sub> (~0,5 М). Градуировочные зависимости строили по многоэлементным растворам, приготовленным на основе стандартных растворов МЭС в HNO<sub>3</sub> (~0,5 М). Контрольный опыт проводили через все стадии пробоподготовки.

При электротермическом испарении многоэлементных растворов было установлено, что в случае нагрева по выбранной программе в ИСП количественно поступают: Ag, Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn. В число определяемых элементов не вошли Hf, Mo, Nb, Si, Ta, W, Zr по причине их тугоплавкости и/или склонности к образованию в графитовой кювете карбидов с температурами испарения, превышающими максимально возможную температуру нагрева кюветы (2400 °С). Для В наблюдали потери на стадии сушки. В число определяемых элементов также не вошли легколетучие As и Te. Особенностью работы спектрометра iCAP 6500 является проведение предварительного экспонирования для оценки значения аналитического

**Таблица 1.** Температурная программа при электротермическом испарении проб

| Стадия             | Сила тока, подводимого к кювете, А | Температура кюветы, °С | Продолжительность, с |
|--------------------|------------------------------------|------------------------|----------------------|
| Высушивание        | 14                                 | 100                    | 70                   |
| Испарение аналитов | 119                                | 2400                   | 10                   |

сигнала (АС) и исключения его выхода за рабочий диапазон детектора. Поскольку при ЭТИ поступление аналитов в ИСП происходит за короткий промежуток времени, провести предварительное экспонирование для оценки АС невозможно. Поэтому из-за высокой интенсивности спектральных линий Ca, K, Li, Na в исследуемом диапазоне концентраций АС превышал максимально допустимое значение рабочего диапазона детектора. Для Cu и Ti наблюдали высокое невозпроизводимое значение контрольного опыта.

Для оценки ПО проводили процедуру, аналогичную пробоподготовке без добавления GeO<sub>2</sub>. Результаты оценки пределов обнаружения по 3σ-критерию при анализе диоксида германия методом ЭТИ-ИСП-АЭС приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведены ПО предложенной методики и ранее опубликованной методики ДПТ-АЭС [9]. Как видно, пределы обнаружения основной массы аналитов для методики ДПТ-АЭС находятся на уровне 10<sup>-7</sup>–10<sup>-6</sup> % масс., в то время как для ЭТИ-ИСП-АЭС — на уровне 10<sup>-8</sup>–10<sup>-7</sup> % масс. Ряд примесей, таких как P, Se, Sr, Re, не определяется по ДПТ-АЭС методике, что связано с низкой интенсивностью аналитического сигнала этих элементов в рабочем диапазоне спектрометра. Примеси As, В, Са,

**Таблица 2.** Пределы обнаружения при анализе диоксида германия методом ЭТИ-ИСП-АЭС с предварительным концентрированием примесей

| Элемент | ПО, % масс.          | Элемент | ПО, % масс.          |
|---------|----------------------|---------|----------------------|
| Ag      | 1 · 10 <sup>-8</sup> | Mn      | 1 · 10 <sup>-8</sup> |
| Al      | 5 · 10 <sup>-7</sup> | Ni      | 2 · 10 <sup>-7</sup> |
| Ba      | 8 · 10 <sup>-8</sup> | P       | 4 · 10 <sup>-7</sup> |
| Be      | 5 · 10 <sup>-9</sup> | Pb      | 2 · 10 <sup>-7</sup> |
| Bi      | 3 · 10 <sup>-7</sup> | Re      | 5 · 10 <sup>-7</sup> |
| Cd      | 3 · 10 <sup>-8</sup> | Sb      | 2 · 10 <sup>-7</sup> |
| Co      | 7 · 10 <sup>-8</sup> | Se      | 2 · 10 <sup>-6</sup> |
| Cr      | 1 · 10 <sup>-7</sup> | Sn      | 2 · 10 <sup>-7</sup> |
| Fe      | 3 · 10 <sup>-7</sup> | Sr      | 3 · 10 <sup>-8</sup> |
| Ga      | 4 · 10 <sup>-8</sup> | V       | 2 · 10 <sup>-7</sup> |
| In      | 1 · 10 <sup>-7</sup> | Zn      | 1 · 10 <sup>-7</sup> |
| Mg*     | 1 · 10 <sup>-6</sup> |         |                      |

\* Предел обнаружения ограничен значением контрольного опыта.

**Таблица 3.** Сопоставление пределов обнаружения ДПТ-АЭС и ЭТИ-ИСП-АЭС методик анализа диоксида германия

| ДПТ-АЭС [9]   | ПО, % масс.          | ЭТИ-ИСП-АЭС                                      |
|---|----------------------|--|
| —   | n · 10 <sup>-9</sup> | Be   |
| Ag, Mn  | n · 10 <sup>-8</sup> | Ag, Ba, Cd, Co, Ga, Mn, Sr                       |
| Al, Be, Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, In, Mg                                | n · 10 <sup>-7</sup> | Al, Bi, Cr, Fe, In, Ni, P, Pb, Re, Sb, Sn, V, Zn |
| Au, Ba, Ca, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Si, Sn, Ti, Tl, V, Zn, Zr | n · 10 <sup>-6</sup> | Mg, Se   |
| As, B, Te   | n · 10 <sup>-5</sup> | —  |

Cu, Mo, Si, Te, Ti, Zr не входят в список определяемых для ЭТИ-ИСП-АЭС методики анализа диоксида германия, что связано с особенностью ввода проб в ИСП. Удалось снизить ПО на 1–2 порядка величины для таких примесей, как Be, Ba, Cd, Co, Ga, Cr, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn. Поскольку Au, Pt и Tl не входят в состав МЭС, их поведение при электротермическом вводе проб не изучали. Таким образом, использование ЭТИ-ИСП-АЭС эффективно в том случае, если необходимо провести определение примесей на низком уровне и возможно подобрать условия, обеспечивающие количественное поступление этих примесей в ИСП с помощью ЭТИ. Список определяемых элементов можно расширить, используя химические модификаторы, однако это увеличивает вероятность загрязнений и значение контрольного опыта. Формы аналитов могут различаться в зависимости от используемых при пробоподготовке кислот, что может приводить к изменению списка определяемых элементов для различных объектов. В заключение отметим, что представляет интерес сочетание ЭТИ-ИСП-АЭС с предварительным концентрированием путем парофазного вскрытия проб [10]. В этом случае возможно полностью исключить контрольный опыт, связанный с реактивами, поскольку на стадии концентрирования пробы напрямую не контактируют с раствором реак-

тивов, а использование ЭТИ-ИСП-АЭС требует малых объемов пробы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И., Чанышева Т. А., Юделевич И. Г. / Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 4. С. 581.
2. Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И., Янковская Л. М., Юделевич И. Г. / Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 6. С. 979.
3. Gunn A. M., Millard D. L., Kirkbright G. F. / Analyst. 1978. Vol. 103. P. 1066–1073.
4. Millard D. L., Shan H. C., Kirkbright G. F. / Analyst. 1980. Vol. 105. P. 502–508.
5. Schmertmann S. M., Longt S. E., Browner R. F. / J. Anal. Atom. Spectrom. 1987. Vol. 2. P. 687–693.
6. Курилко С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А., Боровиков В. М., Селюнин Д. О. / Материалы XIV Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности». Новосибирск. 2013. С. 40–50.
7. Маньшина И. В., Молодых А. Д., Потепалов В. П. / Высококичистые вещества. 1990. № 1. С. 154–157.
8. Медведев Н. С., Цыганкова А. Р., Кукарин В. Ф., Сапрыкин А. И. / Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 6. С. 652–659.
9. Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 1. С. 7–10.
10. Карандашев В. К., Безруков Л. Б., Корноухов В. Н., Носенко С. В., Главин Г. Г., Овчинников С. В. / Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 274–282.