

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Специальный
выпуск

ТОМ 73
2007

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

Основан в январе 1932 г., Москва
Учредитель: ООО Издательство "ТЕСТ-ЗЛ"

СОДЕРЖАНИЕ

Карпов Ю. А. Читателям спецвыпуска журнала.	3
Попов В. И. Курс на сотрудничество	4
Лабусов В. А., Бехтерев А. В. Линейки фотодиодов — базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров	7
Лабусов В. А. Многокристальные сборки линеек фотодиодов для атомно-эмиссионного спектрального анализа.	13
Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа — пакет "Атом"	18
Путьмаков А. Н., Попов В. И., Лабусов В. А., Борисов А. В. Новые возможности модернизированных спектральных приборов	26
Гаранин В. Г., Мандрик Е. М. Программируемый генератор для возбуждения спектров "Шаровая молния"	29
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	35
Лабусов В. А., Кайдалов С. А., Щербакова О. И., Кошеров В. В. Метрологическое обеспечение комплексов приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализаторами МАЭС	40
Борзенко А. Г., Осолок К. В., Попов В. И., Якимова Н. Ю. Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС: применение в учебной и научно-методической работе	47
Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А. Анализатор МАЭС в системе подготовки специалистов в области атомно-эмиссионного спектрального анализа	51
Вернидуб О. Д., Ломакина Г. Е. Анализ материалов черной металлургии атомно-эмиссионным с ИСП методом с применением МАЭС	54
Пелевина Н. Г., Василенко Л. И. Совершенствование аналитического контроля продукции предприятий цветной металлургии с помощью многоканальных анализаторов МАЭС	58
Старшинова Н. П., Седых Э. М. Использование многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС для расширения аналитических возможностей плазменного спектрометра IСАР 9000	61
Якимова Н. Ю., Мартынкина Е. А. Оптимизация программного продукта "Атом" для проведения качественного и полуколичественного анализа на анализаторе МАЭС	64
Гаврилюков Н. Н., Самопляс В. Н., Мандрыгин В. В. Особенности применения генератора "Шаровая молния 250" и МАЭС на квантометре ДФС-51	69
Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Митькин В. Н., Миронов А. Г. Возможности новой универсальной установки для атомно-эмиссионного анализа дисперсных природных и технологических проб	73
Чанышева Т. А., Путьмаков А. Н., Шелпакова И. Р. К вопросу о построении градуировочных графиков в практике атомно-эмиссионного спектрального анализа.	80
Липко С. В., Кюн А. В., Книжник А. В. Усовершенствование методик спектрального анализа первичного алюминия и алюминиевых сплавов с использованием генератора "Шаровая молния"	86
Заксас Н. П., Комиссарова Л. Н., Шелпакова И. Р. Анализ индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазмотрона.	89
Дробышев А. И., Аладышкина А. Е., Туманова В. А. Сравнительный атомно-эмиссионный спектральный анализ металлизации поверхности кожи при электротравме.	93
Избаш О. А., Байрачная О. В., Кобелевская Т. В. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии для анализа бронз и сплавов на основе алюминия	95
Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Лабусов В. А., Веряскин А. Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным	100

Адрес редакции:

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

Тел./факс: 135-62-75, тел.: 135-96-56

Журнал представлен

в сети Интернет по адресу:

<http://www.imet-db.ru>

<http://www.imet-db.ru/zavlabor/>

E-mail: zavlabor@ultra.imet.ac.ru

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

© 2007 Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов»
Перепечатка материалов журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов»
допускается только с письменного
разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

**Редакционная
коллегия:**

Главный редактор

чл.-корр. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

докт. хим. наук

Р. Л. БАРИНСКИЙ,

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

докт. техн. наук

В. Г. ГОРСКИЙ,

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,

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ

(зам. главного редактора),

докт. физ.-мат. наук

Л. Н. ФИЛИМОНОВ

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

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

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

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

Подписано в печать 19.07.2007
Формат 60 × 88 1/8. Бумага
офсетная № 2. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 12,8 Усл. кр.-отт. 15,0
Уч.-изд. л. 13,5
Цена свободная

Корректор Л. А. Колабина

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель О. А. ШПИГУН

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

Редактор отдела Н. П. ГЕРЦЕН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель Н. А. МАХУТОВ

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН, проф. докт. физ.-мат. наук А. Н. ИВАНОВ, канд. техн. наук М. М. КАНТОР, докт. хим. наук Б. М. МОГУТНОВ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН, проф. докт. техн. наук Ю. Д. ЯГОДКИН

Редактор отдела Н. В. ЭСИПОВА

Методы механических испытаний — чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ, докт. техн. наук С. М. БАРИНОВ, проф. докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНОВА, проф. докт. техн. наук Н. А. БОРОДИН, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, 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

Редактор отдела М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель В. Г. ГОРСКИЙ

Проф. докт. техн. наук А. П. ВОЩИНIN, канд. физ.-мат. наук Э. М. КУДЛАЕВ, канд. физ.-мат. наук В. М. КУПРИЯНОВ, докт. техн. наук Д. А. НОВИКОВ, проф. докт. техн. наук А. И. ОРЛОВ

Редактор отдела М. Е. НОСОВА

**СЕРТИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ
И АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ**

Председатель Л. К. ИСАЕВ

И. В. БОЛДЫРЕВ, докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, проф. докт. хим. наук А. Г. ДЕДОВ, канд. техн. наук Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ, канд. техн. наук В. И. ПАНЕВА, канд. техн. наук Ю. П. СОТСКОВ

Редактор отдела Н. В. ЭСИПОВА

ЧИТАТЕЛЯМ СПЕЦВЫПУСКА ЖУРНАЛА

Журнал “Заводская лаборатория. Диагностика материалов” является многопрофильным. В содержании журнала — методы контроля состава веществ и материалов, механические испытания, физические методы исследования, математические методы, сертификация, стандартизация материалов, аккредитация лабораторий. Такое многообразие является и достоинством, и недостатком журнала. С одной стороны, читатель имеет всестороннюю информацию о диагностике вещества, с другой — это усложняет работу с журналом по узким специализациям. Одним из способов решения такого противоречия является издание специальных выпусков, посвященных какой-либо узкой, но злободневной проблеме.

Этот номер журнала посвящен работам молодой российской фирмы “ВМК-Оптоэлектроника” и ее пользователей — лабораторий различного профиля и научно-технической направленности. “ВМК-Оптоэлектроника” продемонстрировала возможности современного приборостроения России. За короткий срок ученые и специалисты этой фирмы создали оригинальные, высокоэффективные устройства для спектрального анализа, разработали новые узлы для атомно-эмиссионных приборов, предложили технологию модернизации старых спектрографов. В настоящее время сотни приборов в различных регионах России работают по версии “ВМК-Оптоэлектроника”. Достоинствами фирмы являются тесное сотрудничество с пользователями, постоянный обмен опытом, совершенствование математического и методического обеспечения.

Настоящий выпуск журнала включает как информацию, полученную от разработчиков приборов, так и от аналитиков, применяющих эти приборы в своей повседневной деятельности.

Надеюсь, что данный специальный выпуск заинтересует читателей и станет новой формой работы журнала “Заводская лаборатория. Диагностика материалов”.

Главный редактор
член-корреспондент РАН

Ю. А. Карпов

КУРС НА СОТРУДНИЧЕСТВО

Более 20 лет прошло с момента появления первых многоканальных анализаторов оптических спектров, разработанных ООО «ВМК-Оптоэлектроника» на базе полупроводниковых фотодиодных приемников. В 80-е годы прошлого столетия фотодиодный способ регистрации спектра не рассматривался как конкурентный фотоэлектронным умножителям и даже фотопластинкам для применения в атомно-эмиссионных спектрометрах. Тем не менее ряд фирм с 1980 г. начали производство анализаторов спектров для научных приложений. Фирма EG&G (США) построила анализатор ОМА на базе фотодиодной линейки фирмы «РЕТИКОН». Фирма V&M Spectronics (Германия) представляла на рынке анализатор ОСА, в котором в качестве детектора применяется линейка ПЗС.

Анализируя параметры различных типов многоэлементных приемников, мы пришли к выводу, что для регистрации атомно-эмиссионных спектров наиболее подходящим типом являются фотодиодные многоэлементные детекторы. Главные преимущества фотодиодных структур состоят в высокой квантовой чувствительности, плавной характеристике спектральной чувствительности в рабочем диапазоне спектра, широком динамическом диапазоне, низком уровне взаимосвязи между каналами и отсутствии эффектов блюминга. Немаловажным фактором развития фотодиодного направления явился и тот факт, что в Новосибирске находится завод НПП «Восток», владеющий технологией производства фотодиодных линеек, что создало благоприятные условия оперативного взаимодействия при разработке новых детекторов с заданными параметрами.

В 1990 г. перед сотрудниками «ВМК-Оптоэлектроника» была поставлена задача сконструировать электронное устройство для замены фотопластинок в атомно-эмиссионных спектрографах. Необходимость такой замены была продиктована временем: на всех крупных предприятиях имелся представительный парк атомно-эмиссионных спектрометров, обладающих отличной оптикой, но имеющих проб-

лемы с регистрацией спектров, и появились компьютеры, способные обрабатывать большой объем спектральной информации в реальном времени. Модернизация атомно-эмиссионных спектрометров путем замены морально устаревшей электроники и систем регистрации на полупроводниковые многоэлементные детекторы была экономически выгодной для предприятий, предоставляла дополнительные возможности аналитикам и поэтому стала основным направлением деятельности «ВМК-Оптоэлектроника» вплоть до настоящего времени.

Для реализации этого направления были поставлены четыре задачи:

- разработка топологии и технологии изготовления кристалла линейки фотодиодов с параметрами, адекватными решению задач атомно-эмиссионного спектрального анализа;

- разработка электроники оцифровки спектральных массивов и передачи данных в компьютер с высокой надежностью и скоростью;

- разработка конструкции анализатора, обеспечивающей высокую надежность и стабильность результатов. Конструкция должна позволять свободу в расстановке кристаллов в пространстве в зависимости от расположения кривой фокусировки спектральных линий, чтобы обеспечить возможность применения анализатора для различных типов спектрометров;

- создание программного обеспечения «Атом», которое, с одной стороны, включало бы в себя огромные возможности метода атомно-эмиссионного спектрального анализа, с другой — было настолько понятным пользователю, чтобы его можно было легко освоить и инженеру, и лаборанту с начальным уровнем компьютерной грамотности.

Неоценимую помощь и поддержку в нашей работе оказали сотрудники аналитической лаборатории Новосибирского завода химконцентратов (заведующий лабораторией Ю. А. Федоров), взявшие на себя тестирование первых анализаторов МАЭС и версий программы «Атом».

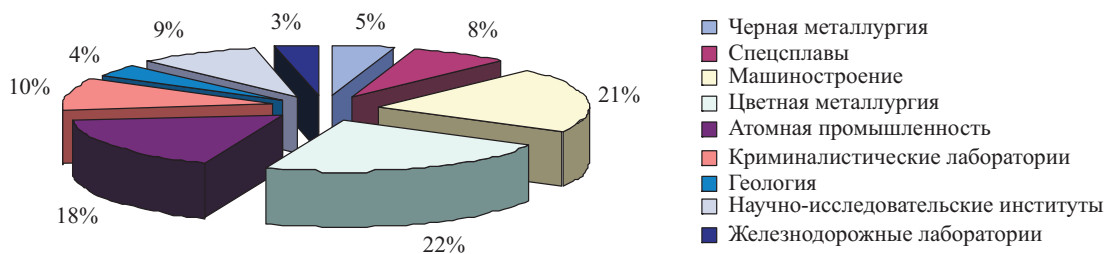


Рис. 1. Диаграмма распределения реального потребления анализаторов МАЭС по отраслям промышленности с 1991 по 2006 г.

К 1995 г. в основном эти задачи были выполнены. Произведена замена фотопластинок на анализаторы МАЭС в атомно-эмиссионных спектрографах на таких крупнейших предприятиях атомной промышленности, как Новосибирский завод химконцентратов, Челябинский механический завод, Красноярский горно-химический комбинат и др.

К 2001 г. были сконструированы кассеты для замены фотоэлектронных умножителей во всех типах полихроматоров отечественного и зарубежного производства.

В 2001 г. анализатор МАЭС внесен в реестр измерительных приборов, что придало законную силу их применению в приборах для спектрального анализа. Анализатор МАЭС нашел применение в лабораториях предприятий и научно-исследовательских организаций при анализе сырья и готовой продукции (рис. 1).

В процессе взаимодействия с предприятиями возникли проблемы, связанные не с регистрацией спектра, а со стабильностью источников возбуждения излучения, качеством настройки оптики внутри и вне полихроматора, правильностью подготовки пробы, установки ее в штативе. Так как результаты исследования зависят от работы всех узлов атомно-эмиссионного комплекса, мы вынуждены были производить ремонт генераторов, юстировку оптики, ремонт штативов и т. п. При этом испытывали трудности в поиске комплектующих морально устаревших источников возбуждения излучения и штативов, снятых с производства в России. Кроме того, с 2000 г. начали поступать заказы на новые приборы для спектрального анализа от предприятий, желавших освоить этот метод анализа. В условиях остановки производства в России атомно-эмиссионных спектрометров типов МФС-8 и СТЭ-1 актуальным стало создание атомно-эмиссионного спектрометра с регистрацией на полупроводниковой основе. Таким образом, с 2003 г. перед разработчиками «ВМК-Оптоэлектроника» были поставлены принципиально новые задачи:

1. Освоить производство генераторов, необходимых для прямого анализа порошкообразных материалов, а также для анализа высоколегированных сплавов.

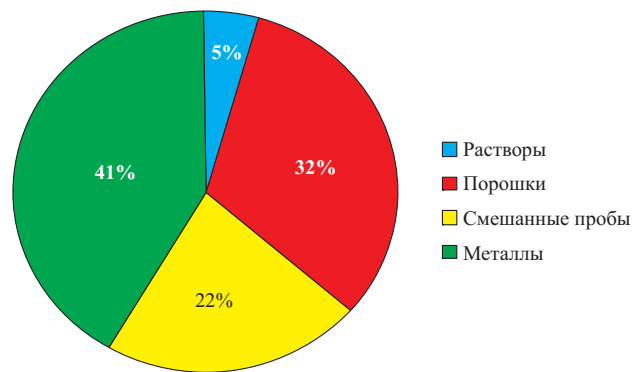


Рис. 2. Диаграмма распределения проб по агрегатному состоянию

Важно было применять такие решения, которые позволяли бы избавиться от разрядников, тиратронов. Особое внимание уделялось уменьшению габаритных размеров, массы, снижению потерь электроэнергии при большой величине генерируемого тока (до 40 А). Решением этой задачи на предприятии занимались две независимые группы разработчиков. Результатом явилось создание двух типов генераторов — «Везувий» и «Шаровая молния» (Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 125).

2. Создать спектрометр с регистрацией на основе фотодиодных линеек для атомно-эмиссионного спектрального анализа с расширенным по сравнению с МФС-8 спектральным диапазоном и улучшенным качеством спектра.

3. Разработать источники возбуждения излучения порошковых проб, металлов и сплавов.

В связи с ориентированностью традиционных методов анализа российских предприятий (рис. 2) основной акцент был сделан на разработку устройств прямого (без растворения проб) анализа порошковых проб — электродуговой установки по способу просыпки и двухструйного дугового плазмотрона.

Зарубежные производители оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа сосредоточились в основном на выпуске приборов с индуктивно-связанной плазмой. В отличие от прямого анализа ИСП-спектрометры требуют предварительной подготовки пробы путем растворения.

Стадия пробоподготовки продолжительна по времени и часто по сложности сравнивается с химическими методами анализа. Применение ИСП-спектрометров приводит к кардинальному изменению технологии пробоподготовки на предприятии. Кроме того, присутствие в растворах основы пробы значительно ухудшает пределы обнаружения элементов по отношению к заявленным.

На рис. 2 представлена диаграмма распределения агрегатного состояния проб на предприятиях, где устанавливалось наше оборудование. Видно, что более 70 % проб представляют собой порошки и сплавы. В условиях реального производства пределы обнаружения аналитов при прямом анализе (без растворения пробы) достаточны для удовлетворения требованиям ГОСТов. Поэтому переход на новую технологию пробоподготовки не всегда является оправданным, и производство приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с прямым возбуждением излучения является актуальным. В 2006 г. первые шесть атомно-эмиссионных спектрометров “Гранд” (Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 135) с электродуговой установкой анализа порошковых проб по способу просыпки, созданных инженерами “ВМК-Оптоэлектрони-

ка”, установлены в лабораториях, анализирующих пробы геологоразведки.

Неоценимую помощь и стимулы к дальнейшей работе мы получаем от взаимодействия с потребителями нашей продукции. Устанавливая и отлаживая оборудование в лабораториях предприятий, можно объективно оценить уровень наших разработок, а также качество продукции со стороны высококлассных специалистов, имеющих огромный опыт эксплуатации спектроаналитического оборудования, вникнуть в производственные задачи, совместно формулировать технические требования к новым устройствам, реально необходимым для обеспечения производства. Время показало правильность выбранного нами курса на тесное сотрудничество с производственными предприятиями. Задача сегодняшнего дня — совершенствование созданных приборов во всех направлениях от эргономики до дизайна.

В настоящем номере журнала, посвященном деятельности ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, представлены, с одной стороны, статьи сотрудников фирмы — разработчиков оборудования и программного обеспечения, с другой — статьи пользователей этого оборудования. Надеюсь, что и та и другая информация будет воспринята с интересом.

**Генеральный директор ООО “ВМК-Оптоэлектроника”
В. И. Попов**

УДК 543.423

ЛИНЕЙКИ ФОТОДИОДОВ — БАЗОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МНОГОКАНАЛЬНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

© В. А. Лабусов^{1,2}, А. В. Бехтерев²

Изложены результаты работы по созданию многоэлементных линеек фотодиодов, характеристики которых удовлетворяют требованиям, предъявляемым к современным системам регистрации атомно-эмиссионных спектров. Среди них — базовая линейка БЛПП-369 (шаг размещения фотодиодов — 12,5 мкм, динамический диапазон — 10^4), нашедшая широкое применение в составе многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС, являющихся средством измерения интенсивности спектральных линий, и ее новые модификации, позволяющие измерять интенсивности спектральных линий в динамическом диапазоне 10^6 (БЛПП-2Б) и имеющие шаг размещения фотодиодов 6,25 мкм (БЛПП-2В). Рассмотрены вопросы тестирования и паспортизации линеек фотодиодов, а также повышения их квантовой эффективности в УФ области спектра.

Атомно-эмиссионные спектры, которые получают с помощью большинства существующих и создаваемых спектральных приборов, предназначенных для атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА), обладают значительной протяженностью (от 15 до 50 см и более), наблюдаются в области длин волн 160–900 нм и имеют большое количество спектральных линий шириной 20–30 мкм, высотой от 1 до 30 мм и диапазоном изменения интенсивности $10^4–10^6$. Ввиду этого к фотоэлектрическим и геометрическим характеристикам современных систем регистрации спектров на основе сборок из нескольких линейных многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) [1] предъявляются довольно жесткие требования. Такие системы должны обеспечить получение результатов АЭСА по меньшей мере не хуже, чем с традиционными системами регистрации на основе фотопластинок и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ).

Фирмы Spectro (Германия), “Морс” (г. Троицк Московской обл.), “Славна” (г. Заречный Свердловской обл.), “Спектральная лаборатория” (С.-Петербург) и др. применяют преимущественно линейки приборов с зарядовой связью (ПЗС) японских фирм Sony (ILX511 и ILX526A) и Toshiba (TCD1304AP). Однако эти линейки были созданы для решения контрольно-измерительных задач, в частности считывания штрих-кодов продукции массового спроса и измерения размеров промышленных изделий. Их характеристики не в полной мере отвечают особенностям атомно-эмиссионных спектров, главным образом из-за малой высоты фотоячеек (0,2 мм) и недостаточного динамического диапазона (10^3). Такие линейки не позволяют интегрировать излучение по всей высоте спектральных линий и одновременно регистрировать спектральные ли-

нии с отношением интенсивностей $>10^3$. Их защитные стекла поглощают ультрафиолетовое (УФ) излучение с длиной волны, меньшей 270 нм. Инициативная (не фирменная) замена заводских защитных стекол на стекла, пропускающие УФ излучение, приводит к разгерметизации и снижению надежности работы линеек. Кроме того, линейки ПЗС ILX511 и ILX526A фирмы Sony не обладают чувствительностью в УФ области спектра. Этот недостаток преодолевают путем нанесения люминофора на фоточувствительные области линеек ПЗС, что приводит к увеличению разброса чувствительности от ячейки к ячейке и к ухудшению разрешающей способности из-за неравномерности и толщины наносимого слоя соответственно. В свою очередь, линейки TCD1304AP фирмы Toshiba имеют хорошую чувствительность в УФ области спектра, однако в них наблюдается большой “блюминг” (растекание фотогенерированного в i -й ячейке заряда на соседние ячейки), который приводит к аппаратному уширению интенсивных спектральных линий и соответственно к потере находящихся рядом с ними слабых линий аналитов. Линейки ILX511, ILX526A и TCD1304AP поставляются производителями в корпусах, длина которых намного превышает длину фоточувствительной области, что усложняет конструкцию сборок из нескольких линеек ПЗС.

Конструкция сборок из линейных ТДИ в безкорпусном (иначе в кристалльном) исполнении является существенно более простой и надежной в эксплуатации. Опыт применения в АЭСА многокристалльной сборки из линеек фотодиодов типа ЛФ-1024 (производитель НПО “Восток”, г. Новосибирск) [2] позволил выявить следующие недостатки этих линеек: большой шаг размещения фотодиодов (25 мкм) и их недостаточная высота (150 мкм) по сравнению с шириной и высотой типичной спектральной линии, соответственно недостаточный динамический диапазон (10^3), большой размер “мертвых” (нечувствительных к излу-

¹ Институт автоматизации и электротехники СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск, Россия.

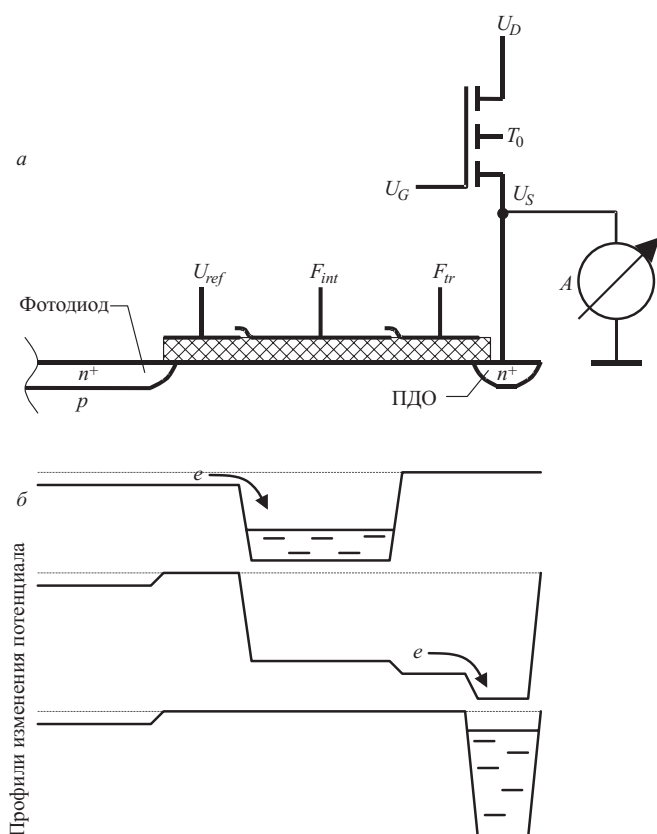


Рис. 1. Схема фотоячейки линейки фотодиодов типа БЛПП-369 (а) и принцип ее работы в режимах накопления и переноса фотогенерированного заряда в диффузионную область с плавающим потенциалом (ПДО) (б)

нию) зон на стыках линеек (1,2 мм), недостаточная чувствительность в УФ области спектра и высокий темновой ток. В ряде случаев такие недостатки не позволяли пользователям получать результаты анализа лучше, чем с помощью фотопластинок. Кроме того, выводы контактов линеек ЛФ-1024 на обе стороны кристаллов существенно усложняли конструкцию сборки. Для улучшения фотоэлектрических и геометрических характеристик, а также повышения технологичности многокристалльных сборок была создана новая линейка фотодиодов типа БЛПП-369 с количеством фотодиодов 2580, имеющих шаг размещения 12,5 мкм, высоту 1 мм, динамический диапазон 10^4 и спектральную чувствительность в диапазоне 160 – 1100 нм.

Цель настоящей работы — ознакомить специалистов со структурой, характеристиками и возможностями линейки БЛПП-369, специально созданной для регистрации атомно-эмиссионных спектров и широко применяемой в настоящее время в серийных многоканальных анализаторах атомно-эмиссионных спектров (анализаторы МАЭС) [3, 4], а также с ее новыми модификациями — линейками типа БЛПП-2Б, имеющими динамический диапазон 10^6 , и линейками типа БЛПП-2В с шагом размещения фотодиодов 6,25 мкм. Затронуты также вопросы тестирования и паспортиза-

ции линеек фотодиодов и повышения их квантовой эффективности в УФ области спектра. Многоэлементные линейки фотодиодов имеют ряд преимуществ перед приборами с зарядовой связью: более высокие чувствительность в УФ области спектра и динамический диапазон, отсутствие блюминга, большой сбор фотонов из-за увеличенной высоты фотодиодов.

Рассмотрим схему фотоячейки линейки фотодиодов типа БЛПП-369 (рис. 1, а). В ее состав входит фотодиод, трехзатворный ПЗС-интегратор, где U_{ref} — электрод, задающий напряжение смещения фотодиода, F_{int} — электрод интегратора, под которым происходит накопление фотогенерированного заряда, F_{tr} — электрод, изолирующий интегратор от диффузионной области с плавающим потенциалом (сокращенно ПДО); транзистор T_0 для подзарядки ПДО и схема измерения напряжения на ПДО А (усилитель и коммутатор на шину выхода). Распределение потенциалов в режимах накопления и переноса в ПДО фотогенерированного заряда иллюстрирует рис. 1, б.

Накопление фотогенерированного заряда фотоячейки осуществляется под электродом F_{int} при постоянном напряжении смещения фотодиода, задаваемого напряжением U_{ref} . При этом спектральная чувствительность $S(\lambda)$ фотодиода не зависит от накопленного заряда, поэтому фототок

$$J_{\Phi}(T) = (\Delta x \times \Delta y) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} S(\lambda) I(\lambda, t) d\lambda, \quad (1)$$

где $\Delta x \times \Delta y$ — площадь входного окна фотодиода; $I(\lambda, t)$ — интенсивность излучения на длине волн λ в момент времени t ; λ_{\min} , λ_{\max} — границы спектрального интервала, в котором значения $I(\lambda, t) \neq 0$. Накопленный под электродом интегратора за время экспозиции t_H фотогенерированный заряд

$$\Delta Q = \int_0^{t_H} J_{\Phi}(t) dt + J_d t_H, \quad (2)$$

где J_d — темновой ток фотодиода. После окончания экспозиции заряд ΔQ переносится на выходную емкость $C_{ПДО}$ путем изменения напряжений на электродах трехзатворного ПЗС-интегратора (U_{ref} , F_{int} , F_{tr}). Напряжение на емкости $C_{ПДО}$, так как перед переносом она была заряжена до напряжения $U_S \approx U_D$, становится равным

$$U = U_S - \Delta U, \quad (3)$$

где

$$\Delta U = \Delta Q / C_{ПДО}. \quad (4)$$

Такая фотодиодная ячейка позволяет проводить накопление фотогенерированного заряда без изменения напряжения смещения фотодиода и получать тре-

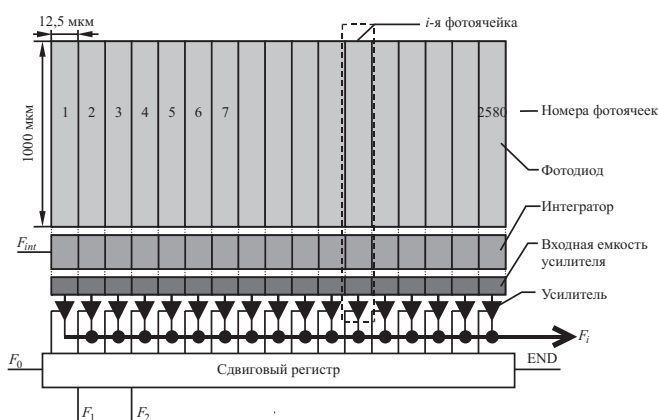


Рис. 2. Структурная схема линейки фотодиодов типа БЛПП-369 с интегрирующими, усилительными и управляющими элементами

буемую вольт-ваттную чувствительность $a_1 \approx 1/C_{\text{ПДО}}$ путем формирования нужного значения емкости $C_{\text{ПДО}}$. Структурная схема линейки фотодиодов БЛПП-369, содержащей 2580 таких фотоячеек, представлена на рис. 2. Генерированные фотодиодами заряды накапливаются в закрытых от излучения интеграторах параллельно. По окончании накопления заряды одновременно переносятся на входные емкости усилителей ($C_{\text{ПДО}}$), после чего начинается новый цикл накопления зарядов в интеграторах и последовательное считывание сигналов усилителей на выход линейки с помощью коммутатора.

Одним из важнейших параметров линеек фотодиодов, существенно влияющих на пределы обнаружения элементов методом АЭСА, является квантовая эффективность (КЭ), равная отношению числа зарегистрированных фотоэлектронов к числу падающих на фотодиод фотонов. КЭ фотодиодов в УФ области спектра была увеличена за счет использования ресурса самой кремниевой технологии (выбор легирующих примесей, материала защитных пленок). На рис. 3, а представлены графики КЭ $p-n$ переходов фотоячеек линеек БЛПП-369, полученных путем имплантации в кремний ионов мышьяка (кривая 1) и фосфора (кривая 2). Общее снижение квантовой эффективности в коротковолновой области 200 – 400 нм объясняется, в частности, повышенной дефектностью приповерхностного слоя промышленного кремния. В этом случае даже при залегании $p-n$ перехода на уровне 0,2 мкм количество фотоносителей, достигающих $p-n$ переход, невелико (из-за их малой длины диффузии). Из графиков следует, что в этой области длин волн фотоячейки, имплантированные ионами мышьяка, имеют более высокую (на 10 – 30 %) КЭ, чем те же линейки, имплантированные фосфором. Это преимущество достигается снижением КЭ фотодиодов в области длин волн 550 – 800 нм, представляющей существенно меньший интерес для атомно-эмиссионного спектрального анализа.

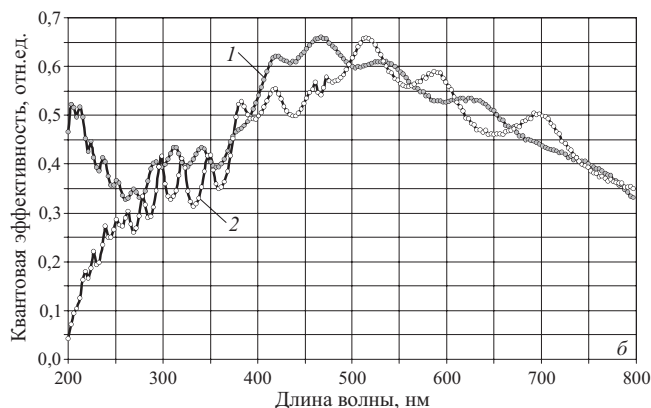
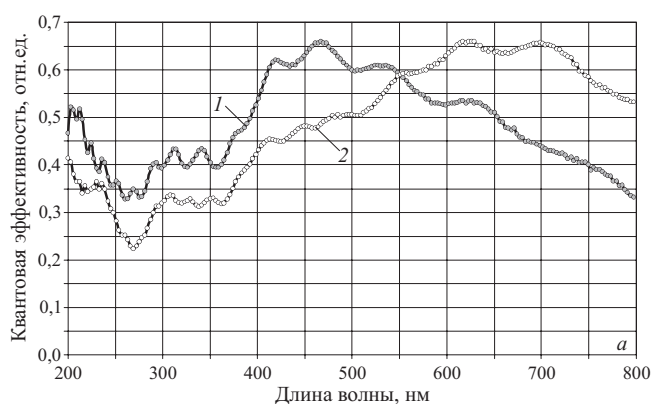


Рис. 3. Зависимости квантовой эффективности от длины волны излучения для линеек БЛПП-369 с разными легирующими элементами: мышьяком (1), фосфором (2) (а) и различными покрывными пленками (б)

Покрывающие фоточувствительный $p-n$ переход детектора слои служат для его защиты от негативного воздействия окружающей среды как во время изготовления, так и в процессе эксплуатации. Кроме того, защитные слои должны обладать максимальным коэффициентом пропускания в рабочем спектральном диапазоне. В качестве таких слоев рассматривались главным образом однослойные пленки диоксида кремния (SiO_2) и трехслойные пленки из диоксида и нитрида кремния (Si_3N_4). Отмеченные покрытия одинаково хорошо защищают от воздействия окружающей среды, но оказывают различное влияние на квантовую эффективность детектора. Для сравнения на рис. 3, б приведены графики зависимости КЭ от длины волны для линеек БЛПП-369 с однослойной защитной пленкой из диоксида кремния толщиной 1000 Å (кривая 1) и трехслойной пленкой: SiO_2 толщиной 1000 Å, Si_3N_4 толщиной 1350 Å, SiO_2 толщиной 0,5 – 1 мкм (кривая 2). Эксперименты проводили на линейках, имплантированных мышьяком. Лучшие результаты по КЭ наблюдаются у линеек со слоем диоксида кремния толщиной 1000 Å. Квантовая эффективность детекторов с нитридными защитными слоями в области длин волн, меньших 380 нм, существенно снижается, что объясняется сильным поглощением излучения рассматриваемого интервала длин волн в нитриде.

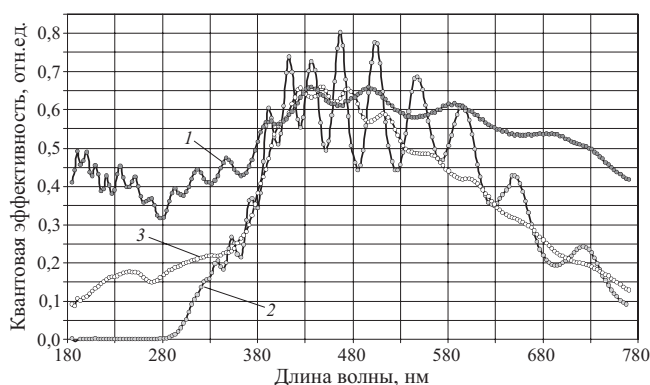


Рис. 4. Зависимости квантовой эффективности от длины волны излучения для линеек детекторов: 1 — БЛПП-369, 2 — Sony ILX-526A, 3 — Sony ILX-526A с люминофорным покрытием

На рис. 4 представлены зависимости КЭ от длины волны излучения для линеек фотодиодов БЛПП-369 (кривая 1), линеек ПЗС Sony ILX-526A в фирменном исполнении (кривая 2) и Sony ILX-526A с люминофорным покрытием (кривая 3), применяемых в АЭСА. Можно заметить, что КЭ линейки ПЗС в фирменном исполнении при длине волны <300 нм резко снижается до полной потери чувствительности. Нанесение люминофора на поверхность ее фотоячеек увеличивает значения КЭ в УФ области до 10 – 20 %, что позволяет их использовать для решения задач АЭСА. Однако даже в этом случае значения их КЭ остаются в два – четыре раза меньшими, чем у линеек фотодиодов БЛПП-369. Такой же характер зависимости КЭ имеют и линейки ПЗС ILX511.

Внешний вид линейки фотодиодов типа БЛПП-369 показан на рис. 5. Линейка является интегральной микросхемой, выполненной в виде кремниевого кристалла длиной 33 мм, на поверхности которого сформированы фотодиоды, а также схема накопления и считывания сигналов. Расстояние фоточувствительной зоны до краев кристалла — 0,38 мм. Контакты линейки выведены на одну сторону кристалла. Для их разъемного соединения с электронной платой используется гибкий полиамидный шлейф. Применение полиамидного шлейфа и односторонность контактов на кристалле позволили не только разместить линейки фотодиодов по поверхностям различной кривизны и в несколько рядов, но и создать сборки без зазоров между линейками детекторов (с «перехлестом») и двухстрочные сборки для решения специальных задач АЭСА [5].

Тестирование кристаллов линеек фотодиодов проводится путем измерения и анализа их фотоэлектрических характеристик: темнового сигнала — ТС, темнового тока — ТТ, фоточувствительности — Ч, сигнала «памяти» — П и уровня шума — $\sigma_{\text{шума}}$. Измерение характеристик осуществляется с помощью измерительных установок под управлением программы «Тест». Перед измерением фотоэлектрических характеристик линеек проводится контроль их работоспо-

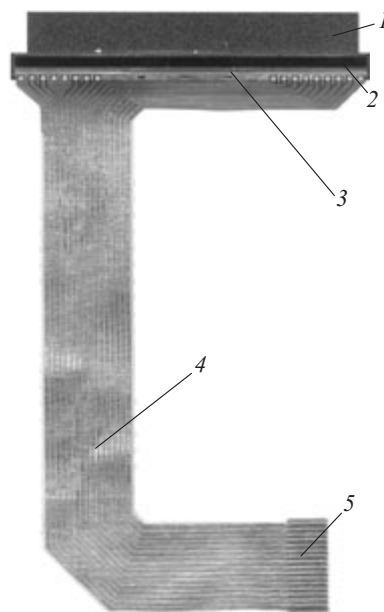


Рис. 5. Внешний вид кристалла линейки фотодиодов типа БЛПП-369 с полиамидным шлейфом: 1 — подложка; 2 — фоточувствительная зона; 3 — кристалл линейки фотодиодов; 4 — полиамидный шлейф; 5 — контакты для разъема

способности. Объектом тестирования являются первичные неразрезанные образцы линеек фотодиодов (вышедшие из производства) на кремниевых пластинах, отдельные кристаллы линеек с приваренными полиамидными шлейфами, многокристальные сборки, а также сборки в составе анализаторов МАЭС при их изготовлении и эксплуатации. При выходе из производства каждой линейке присваивается индивидуальный номер. Измеренные значения фотоэлектрических параметров записываются в файл, который является индивидуальным «паспортом» линейки фотодиодов. Располагая пополняемым время от времени «паспортом» линейки, можно проследить за изменением ее фотоэлектрических характеристик на всех этапах «жизненного» цикла: на пластине, с приваренными полиамидными шлейфами, в многокристальной сборке, в составе анализатора МАЭС при его изготовлении и по истечении некоторого срока эксплуатации. Отметим, что для создания многокристальныхборок используются линейки только высшего и первого сортов составляющие около 5 % от общего количества вышедших из производства.

Многолетний опыт применения линеек фотодиодов БЛПП-369 в анализаторах МАЭС подтвердил правильность выбранных технических решений. Они остаются основными базовыми элементами анализаторов МАЭС, успешно заменяющих традиционные системы регистрации спектров (фотопластинки и ФЭУ) в спектральных приборах России, ближнего зарубежья и стран Балтии при существенном улучшении характеристик АЭСА. Так, замена фотопластинок на анализатор МАЭС в спектрографе ДФС-458 позволила отказаться от предварительного концентрирова-

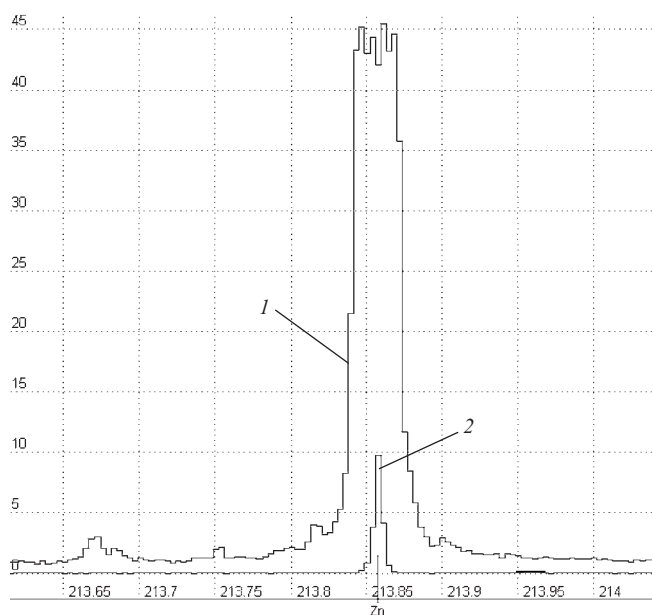


Рис. 6. Спектральная линия цинка 213,857 нм, зарегистрированная линейкой БЛПП-2Б нижним (1) ($h = 1$ мм) и верхним (2) рядами фотодиодов ($h = 10$ мкм)

ния при решении задачи измерения концентраций элементов Sb, Ru, Ta в продукции Завода разделения изотопов (ФГУП «Сибирский химический комбинат», г. Северск Томской обл.) в соответствии с международными требованиями ASTM C 787 [6]. Уменьшена радиационная нагрузка на персонал за счет снижения навески для анализа в 30 раз. Другим примером является замена ФЭУ на анализатор МАЭС в квантометре МФС-8, что привело к улучшению метрологических показателей качества результатов определения массовых долей свинца в никеле катодном, являющегося трудным элементом для анализа, в ГМК «Норильский никель», г. Норильск [7].

Однако при решении задач АЭСА бывают случаи, когда спектральная линия аналита имеет настолько большую интенсивность, что она не может быть измерена из-за насыщения фотоячеек линейки БЛПП-369 («зашкал» линии), что говорит о недостаточности динамического диапазона линейки 10^4 . Иногда же измерение интенсивности спектральной линии аналита невозможно из-за ее слияния с мешающей линией, что определяется недостаточным пространственным разрешением базовых линеек при шаге размещения 12,5 мкм. Для решения таких задач были разработаны новые линейки фотодиодов БЛПП-2Б и БЛПП-2В соответственно.

Линейка фотодиодов БЛПП-2Б содержит два ряда по 2048 фотодиодов с шагом 12,5 мкм и две идентичные схемы считывания сигнала. Фотодиоды нижнего ряда имеют высоту 1 мм, как в БЛПП-369, а верхнего ряда — 10 мкм. Спектр регистрируется за одно время экспозиции двумя рядами фотодиодов параллельно. При высоте спектральных линий в плоскости детектора более 1 мм, что практически всегда достигается, и

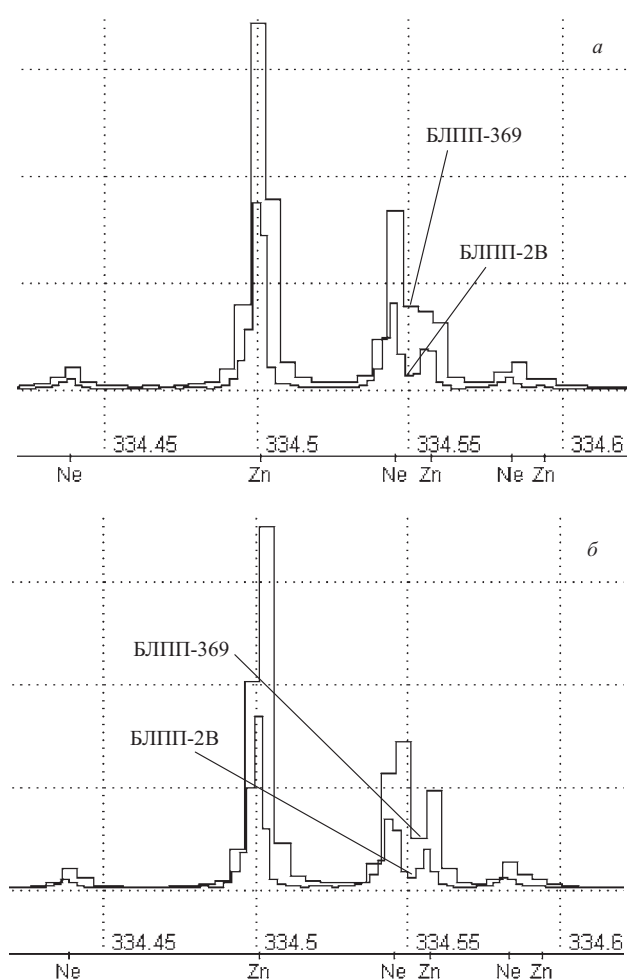


Рис. 7. Участок атомно-эмиссионного спектра, зарегистрированный линейками фотодиодов БЛПП-2В (шаг структуры 6,25 мкм) и БЛПП-369 (шаг структуры 12,5 мкм) при разном положении спектра относительно фотодиодов: а — провал между спектральными линиями Ne 334,5454 и Zn 334,557 нм находится между фотодиодами; б — в центре фотодиодов

за счет в сто раз меньшей площади фотодиода верхнего ряда зарегистрированные им спектральные линии имеют значения интенсивности в 100 раз меньше, чем у соответствующих спектральных линий нижнего ряда. При этом к динамическому диапазону нижнего ряда 10^4 добавляется динамический диапазон 10^2 верхнего ряда, позволяя проводить регистрацию спектра в полном динамическом диапазоне 10^6 . На рис. 6 представлена спектральная линия цинка 213,857 нм, зарегистрированная линейкой фотодиодов БЛПП-2Б. Спектральная линия 1 зарегистрирована нижним рядом фотодиодов, а линия 2 — верхним. Несмотря на то что линия 1 является «зашкаленной», спектральная линия 2 позволяет использовать ее в АЭСА. Характер зависимости КЭ от длины волны линеек БЛПП-2Б и БЛПП-369 совпадает.

Линейка фотодиодов БЛПП-2В имеет шаг структуры 6,25 мкм (количество фотодиодов 4096), в два раза меньший, чем у линейки БЛПП-369, что позволяет улучшить разделение спектральных линий про-

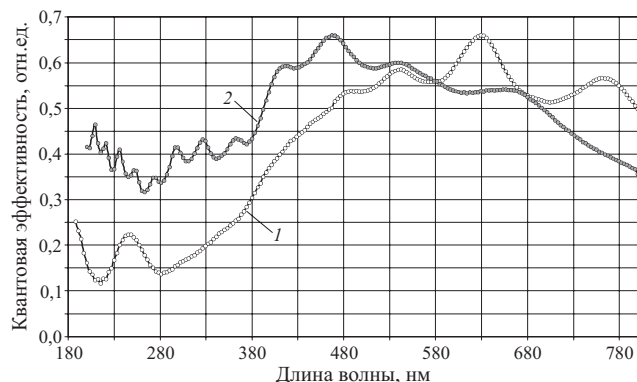


Рис. 8. Зависимости квантовой эффективности от длины волны излучения линеек фотодиодов: 1 — БЛПП-2В; 2 — БЛПП-369

граммным путем или за счет получения более высокого спектрального разрешения, в частности путем уменьшения ширины входной щели и относительного отверстия спектрального прибора. В качестве примера на рис. 7 представлен участок спектра, зарегистрированный линейками фотодиодов БЛПП-2В и БЛПП-369 на спектрометре «Гранд» [8] при разном положении спектра относительно фотодиодов: *a* — провал между спектральными линиями $\text{Ne } 334,5454$ и $\text{Zn } 334,557$ нм находится между фотодиодами, *б* — в центре фотодиодов. Наблюдается хорошее разделение указанных линий Ne и Zn линейкой БЛПП-2В независимо от их положения относительно фотодиодов, чего нельзя сказать о линейке БЛПП-369, которая не разделяет их в случае *a*. Однако необходимо заметить, что для получения соответствующего разрешения данных линий потребовалось уменьшить относительное отверстие спектрометра «Гранд» приблизительно в 10 раз и установить размер входной щели 6 мкм, что привело к существенному снижению интенсивности спектральных линий. На рис. 8 приведены зависимости КЭ от длины волны излучения линеек фотодиодов: БЛПП-2В и БЛПП-369. Из графиков видно, что в УФ области спектра значения КЭ линейки БЛПП-2В в два и более раза меньше, чем БЛПП-369. Однако в задачах, в которых разрешения БЛПП-369 недостаточно, но имеется избыток интенсивности линий, можно успешно использовать линейки БЛПП-2В.

Таким образом, создана линейка фотодиодов типа БЛПП-369, содержащая 2580 фотодиодов с шагом размещения 12,5 мкм, высотой 1 мм, динамическим диапазоном 10^4 и спектральной чувствительностью в области 160 – 1100 нм. Квантовая эффективность фотодиодов в УФ области спектра составляет 30 – 50 %. Разработанные методики тестирования и паспортизации позволяют наблюдать за изменением фотоэлектрических характеристик линейки на всех этапах ее «жизненного» цикла. Линейки фотодиодов нашли широкое применение в составе средства измерения интенсивности спектральных линий — многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС, успешно заменивших средства регистрации спектров на основе фотопластинок и ФЭУ. Новые линейки типа БЛПП-2В могут быть использованы для измерения массовой доли элементов при диапазоне изменений интенсивности линии аналита до 10^6 , а линейки типа БЛПП-2В — для уменьшения количества спектральных наложений в атомно-эмиссионном спектре.

Литература

1. Шелпакова И. Р., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 10. С. 3 – 16.
2. Заксас Б. И., Корякин А. Б., Попов В. И., Лабусов В. А., Рязанцева Н. П., Шелпакова И. Р. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1994. Т. 60. № 9. С. 20 – 22.
3. Лабусов В. А., Попов В. И., Бехтерев А. В., Путьмаков А. Н., Пак А. С. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 104 – 109.
4. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
5. Лабусов В. А. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 13 – 17.
6. Анкудинова Л. Н. IV Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / Тезисы докл. — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2003. С. 37.
7. Макарова Т. А., Макаров Д. Ф., Юдин Е. В. VI Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / Тезисы докл. — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2005. С. 11 – 12.
8. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 135 – 140.

УДК 543.423

МНОГОКРИСТАЛЬНЫЕ СБОРКИ ЛИНЕЕК ФОТОДИОДОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

© В. А. Лабусов^{1,2}

Изложена информация о создании многокристалльных сборок линеек фотодиодов (плоских, многострочных, по кругу Роуланда), в том числе сборок без “мертвых” зон для решения задач атомно-эмиссионного спектрального анализа. Кристаллы линеек размещены согласно требуемой поверхности фокусировки спектра и имеют постоянные фотоэлектрические и геометрические параметры благодаря стабилизации температуры сборки. Рассмотрены основные типы и приведены параметры многокристалльных сборок для оснащения существующих спектрографов и квантометров, а также для создания новых.

В настоящее время для регистрации протяженных спектров длиной от 15 до 50 см производители оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа применяют сборки из нескольких линейных многоэлементных твердотельных детекторов излучения в их корпусном фирменном изготовлении. Так, на основе многолинейчатых сборок фирма Spectro (Германия) создала спектрометр Ciros [1]. Фирмы “Морс” (г. Троицк Московской обл.) [2], “Славна” (г. Заречный Свердловской обл.), “Спектральная лаборатория” (С.-Петербург) и другие производители изготавливают многолинейчатые сборки для замены устаревших систем регистрации спектров (фотопластинок и ФЭУ) в существующих спектральных приборах. В сборках применяют преимущественно линейки приборов с зарядовой связью (ПЗС) японских фирм Sony (ILX511 и ILX526A) и Toshiba (TCD1304AP). Конструкции сборок определяются в основном длиной корпуса линеек ПЗС, которая примерно в 1,5 раза больше, чем длина фоточувствительной области. Каждая линейка сборки крепится и юстируется отдельно, а для уменьшения размеров “мертвых” (нечувствительных к излучению) зон на их стыках производится разводка фрагментов спектра зеркалами. Недостатки конструкции проявляются главным образом при изменении температуры окружающей среды, когда происходит смещение спектральных линий относительно фотоячеек (так называемый дрейф спектра), причем такое смещение является индивидуальным для каждой из линеек. В области стыка протяженностью около 0,5 мм часть излучения перекрывается краем зеркала. В этой области дрейф спектра приводит к значительным изменениям интенсивности линий и, следовательно, к увеличению погрешности анализа.

Существенно более простой и надежной в эксплуатации является конструкция сборок из линейных детекторов в безкорпусном (иначе в кристалльном) ис-

полнении. Такие сборки, называемые многокристалльными, созданы на основе базовых линеек фотодиодов в кристалльном исполнении с фотоэлектрическими и геометрическими (конструктивными) характеристиками, необходимыми для обеспечения высокой технологичности построения сборок на их основе и для получения результатов атомно-эмиссионного спектрального анализа с метрологическими показателями качества по меньшей мере не хуже, чем с традиционными системами — фотопластинками и ФЭУ [3, 4].

Цель настоящей работы — ознакомление специалистов с основными типами и параметрами многокристалльных сборок линеек фотодиодов, разработанных на основе линеек фотодиодов БЛПП-369 в кристалльном исполнении и широко применяемых в настоящее время в многоканальных анализаторах атомно-эмиссионных спектров (анализаторах МАЭС) [5]. В отличие от известных решений безкорпусные кристаллы линеек с односторонними полиамидными шлейфами размещены на едином термостабилизированном основании. Корпус сборки наполнен инертным газом с избыточным давлением. Такие сборки имеют ряд преимуществ перед многолинейчатыми сборками из линеек ПЗС: более высокие УФ чувствительность и динамический диапазон, отсутствие блюминга, большой сбор фотонов из-за увеличенной высоты фотоячеек, а также высокую стабильность фотоэлектрических и геометрических параметров.

При создании многокристалльных сборок были приняты во внимание следующие факторы. Параметры полупроводниковых детекторов существенно зависят от температуры окружающей среды. Так, например, темновой ток фотодиодов линейки БЛПП-369 при уменьшении температуры на 20 °С снижается в 10 раз (рис. 1). Поэтому при решении измерительных спектральных задач для компенсации темнового тока путем вычитания заранее измеренных опорных значений необходимо, чтобы детектор работал при постоянной температуре. В то же время для снижения его порога чувствительности необходимо уменьшать зна-

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск, Россия.

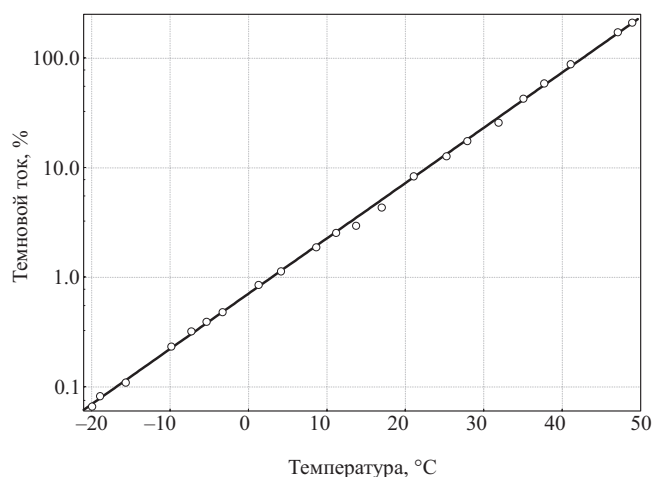


Рис. 1. Зависимость темнового тока фотодиодов линейки типа БЛПП-369 от температуры

чение среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала при отсутствии излучения. График зависимости СКО выходного сигнала линейки фотодиодов БЛПП-369 от темнового тока представлен на рис. 2. Уменьшения значения СКО, как следует из этого графика, можно достигнуть за счет снижения темнового тока путем понижения температуры линейки (см. рис. 1).

Наилучшие результаты по охлаждению и стабилизации температуры детектора достигаются с помощью термоэлектрических холодильников Пельтье. Электрическая мощность, требуемая для поддержания заданной температуры полупроводникового кристалла линейки фотодиодов, в несколько раз ниже, чем при охлаждении линейки в корпусе. Сборка из нескольких кристаллов линеек в одном корпусе позволяет разместить их по поверхности фокусировки атомно-эмиссионного спектра с малыми размерами “мертвых” зон. Кристаллы устанавливаются на монолитном основании из алюминиевого сплава, обеспечивающем выравнивание их температуры. В тепловом контакте с кристаллами находится датчик температуры, входящий в состав системы ее стабилизации, благодаря которой линейки многокристальной сборки имеют постоянные фотоэлектрические и геометрические параметры. Корпус многокристальной сборки герметичен, наполнен инертным газом с избыточным давлением и имеет входное окно для прохождения излучения. В нем установлены датчики для контроля давления газа и температуры корпуса, а также энергонезависимая память для хранения информации о сборке (тип кристаллов, их количество, заводской номер и т.д.). Многообразие спектральных приборов потребовало создания достаточно большого разнообразия корпусов.

Конструктивное исполнение линейки фотодиодов в виде кремниевого кристалла с гибким полиамидным шлейфом, обеспечивающим разъемное соединение линейки с электронной платой [3], позволило создать многокристальные одно- и многорядные сборки с раз-

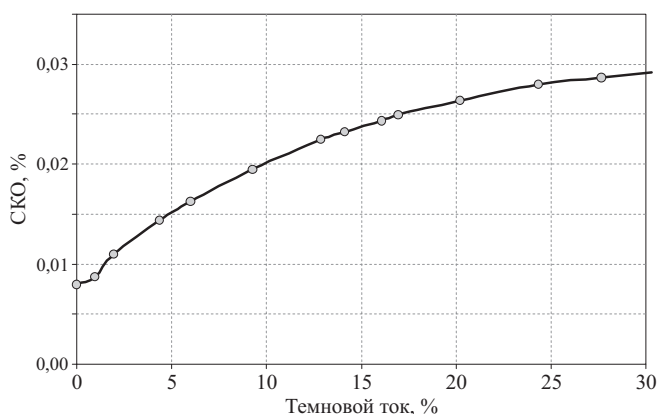


Рис. 2. Зависимость СКО выходного сигнала линейки фотодиодов типа БЛПП-369 от темнового тока

мещением линеек фотодиодов по поверхностям различной кривизны для оснащения спектрографов и квантометров. Во всех линейках сборки начало и окончание регистрации соответствующих им участков спектра происходит одновременно. Количество кристаллов (линеек) в сборке обычно составляет от 1 до 24. Общее количество фотодиодов в многокристальной сборке может составлять 66000 и более, а полная длина чувствительной к излучению зоны превышать 40 см.

Основные типы многокристальныхборок линеек фотодиодов представлены на рис. 3. Плоские многокристальные сборки (см. рис. 3, а) используются для оснащения спектрографов с плоскими фокальными поверхностями и одномерной дисперсией, т.е. спектрографов, созданных для работы с фотопластинками (ИСП-28, ИСП-30, ДФС-8, ДФС-13, PGS-2 и др.). В вогнутых многокристальных сборках (см. рис. 3, б) линейки расположены по линиям аппроксимации дуги отрезками, равными длине одиночного кристалла. Такие сборки предназначены для использования в квантометрах с вогнутыми фокальными поверхностями и одномерной дисперсией взамен ранее используемых в них ФЭУ (МФС-3, -4, -5, -6, -7, -8; ДФС-10; ДФС-36; ДФС-41; ДФС-44; ДФС-51 и т.п.). Многострочные многокристальные сборки (см. рис. 3, в) предназначены для регистрации спектров в спектрографах со скрещенной дисперсией. Линейки размещены в несколько рядов (строк) таким образом, чтобы обеспечить регистрацию каждого из порядков спектра. При этом кристаллы располагаются в направлении дисперсии дифракционной решетки. Такие сборки имеют выпуклость в горизонтальном направлении и используются в спектрографах со скрещенной дисперсией типа СТЭ-1.

Варианты стыковки кристаллов линеек фотодиодов в многокристальных сборках представлены на рис. 4. В сборках с зазорами размеры “мертвых” зон на стыках равны 0,76 мм, что составляет 2,4 % от регистрируемого спектра. Сборки без зазоров между фоточувствительными областями линеек (с “перехлест-

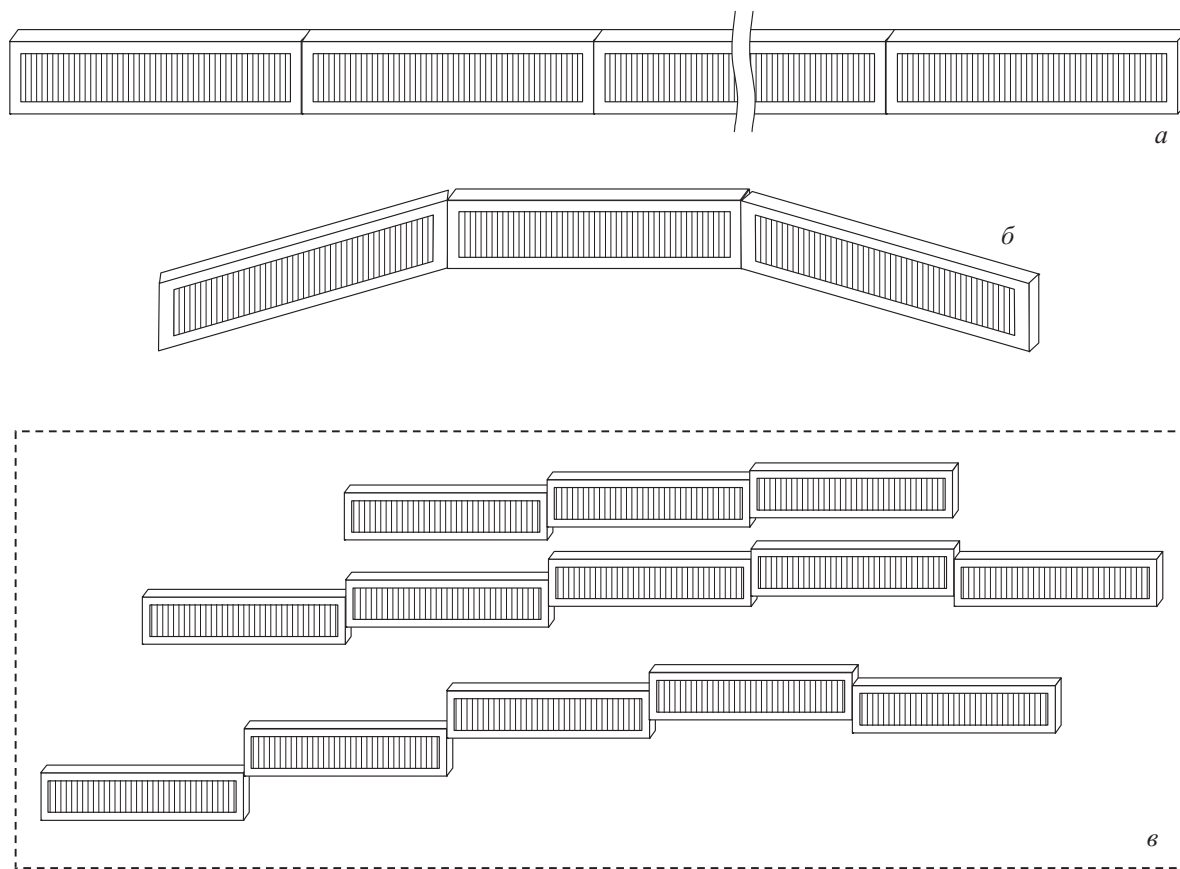


Рис. 3. Основные типы многокристалльных сборок линеек фотодиодов: *a* — плоские (5 и 8 кристаллов); *б* — вогнутые (5, 8, 10 и 12 кристаллов); *в* — многострочные (13 кристаллов)

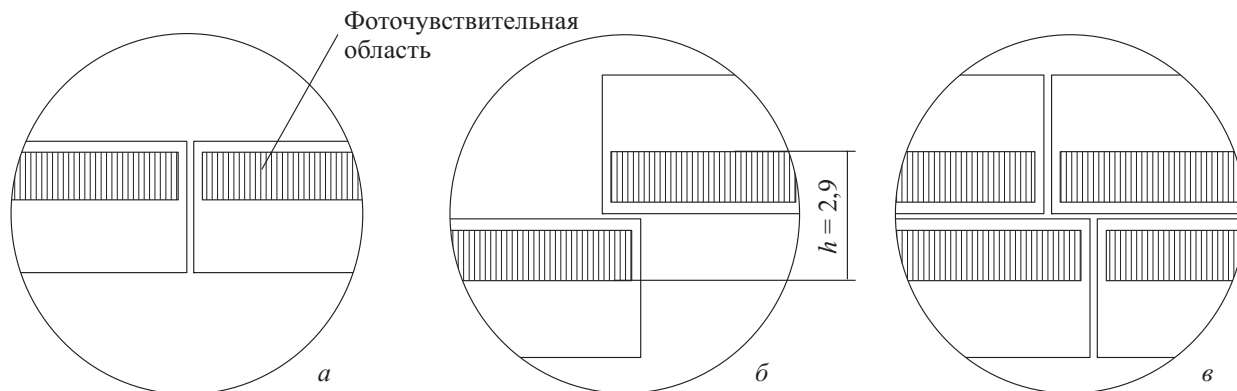


Рис. 4. Варианты стыковки кристаллов линеек фотодиодов в многокристалльных сборках: *a* — с зазорами 0,76 мм между фоточувствительными областями; *б* — без зазоров (с “перехлестом” фоточувствительных областей); *в* — двухстрочные

том”) и двухстрочные сборки для решения специальных задач атомно-эмиссионного спектрального анализа (например, для одновременной регистрации двух спектров) регистрируют свой рабочий спектральный диапазон без потерь. Для примера на рис. 5 представлен фрагмент двухстрочной плоской сборки. Необходимо отметить, что на основе линеек фотодиодов БЛПП-2Б, позволяющих регистрировать интенсивность линии аналита в динамическом диапазоне 10^6 , и линеек высокого разрешения БЛПП-2В с шагом раз-

мещения фотодиодов 6,25 мкм [3] разработаны только многокристалльные сборки с зазорами.

Параметры многокристалльных сборок для различных спектральных приборов приведены в таблице. Можно видеть, что радиус поверхности установки кристаллов в сборках изменяется от вогнутого +375 до выпуклого -872 мм, а количество кристаллов — от 1 до 24. Кроме того, из таблицы следует (см. четвертый столбец), что для регистрации областей спектра, необходимых для атомно-эмиссионного спектрального анализа, в приборах можно применять более одной

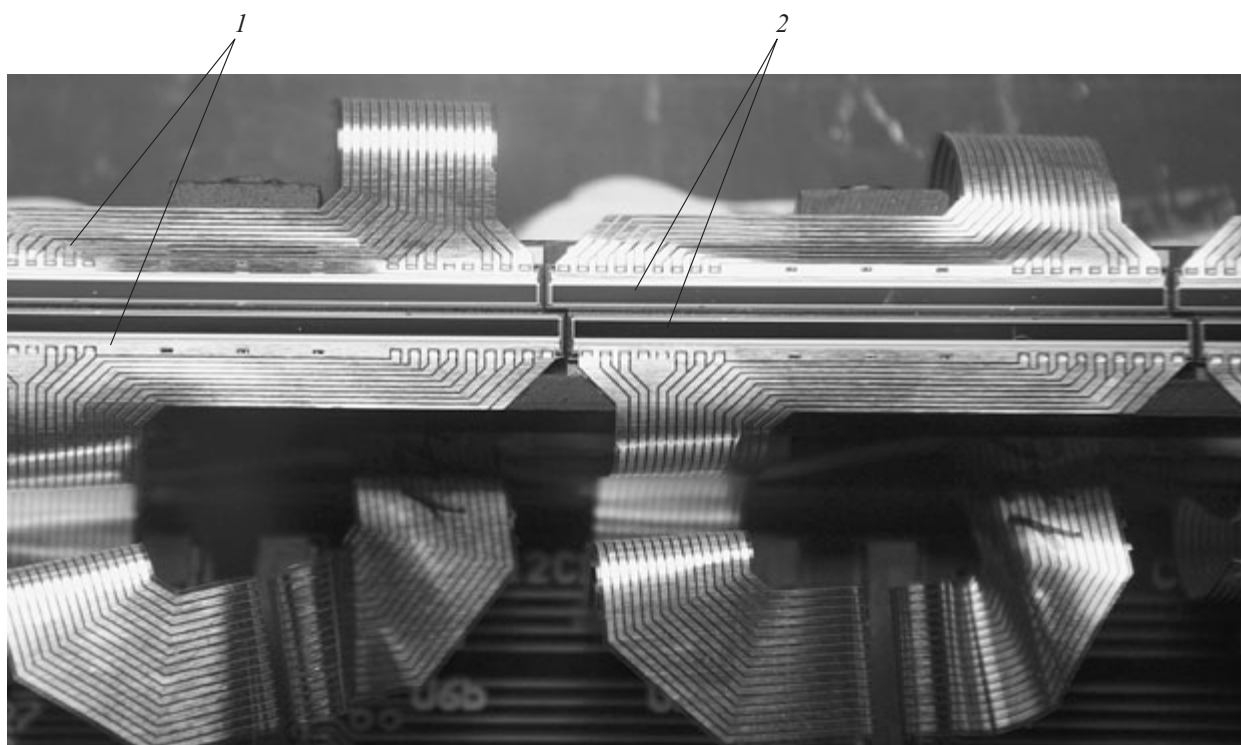


Рис. 5. Фрагмент двухстрочной плоской многокристальной сборки: 1 — полиамидные шлейфы; 2 — кристаллы линеек фотодиодов

сборки с различным количеством кристаллов. Так, например, в спектрометре “Гранд” (“ВМК-Оптоэлектроника”) используются две сборки с 12 и 5 или двухстрочные с 24 и 10 кристаллами. Сравнение основных характеристик многокристальных сборок с характеристиками сборок линейных детекторов других производителей проведено в работе [4]. Показано, что многокристальные сборки имеют на порядок выше динамический диапазон и в пять раз больший сбор фотонов за счет увеличенной высоты фотоячейки, что в совокупности с охлаждением и стабилизацией

температуры позволяет проводить высококачественное фотоэлектрическое преобразование оптического спектра в цифровую форму.

Тестирование многокристальных сборок проводится путем измерения и анализа их фотоэлектрических характеристик [3], которые записываются в файл, являющийся “паспортом” сборки. Располагая пополняемым время от времени “паспортом”, можно проследить за изменением характеристик сборки на протяжении всего времени эксплуатации. Таким путем, в частности, удалось зафиксировать увеличение

Параметры многокристальных сборок для различных спектральных приборов

Оптическая система спектрального прибора	Наименование спектрального прибора	Радиус многокристальной сборки, мм	Количество линеек	
			типа БЛПП-369 в сборках с зазорами и без зазоров*	БЛПП-2Б и БЛПП-2В в сборках с зазорами
Призменная	ИСП-28, -30	—	5	—
Черни–Тернера	ДФС-8	—	5	—
	ДФС-13	—	8	—
	PGS-2	—	8	12
Пашена–Рунге	SpectroLab	+375	12 + 5	—
	Atomcomp/ICAP	+375	12	—
	Гранд	+500	12 + 5	—
	Vaird	+500	12	—
	МФС-3, -4, -5, -6, -7, -8	+500	8 или 12	10
	ДФС-41, -51	+500	12 или 12 + 1	—
	ДФС-458	+520	10	—
	ДФС-44	+750	12 или 12 + 8 + 1	—
	ДФС-36	+1000	12 или 12 + 8 + 1	—
Со скрещенной дисперсией	СТЭ-1	-872	13	—

* В двухстрочных сборках количество линеек удваивается.

темнового тока линеек многокристалльных сборок в процессе их эксплуатации, что было связано с неконтролируемым поступлением внутрь корпуса влаги из-за недостаточной герметичности. С течением времени это приводило к выходу сборок из строя. Улучшение герметичности корпуса многокристалльных сборок и его наполнение инертным газом избыточного давления резко повысило их надежность. Дegrаdация фотоэлектрических характеристик линеек в таких сборках не обнаружена.

Многокристалльные сборки нашли широкое применение в составе анализаторов МАЭС. Структурная схема, характеристики анализаторов, а также оптические схемы и параметры оснащаемых ими спектральных приборов приведены в работе [5]. В 2006 г. анализаторы МАЭС успешно прошли испытания в качестве средства измерения интенсивности спектральных линий на соответствие утвержденному в 2001 г. типу, зарегистрированному в Государственном реестре средств измерений под № 21013–01 с наименованием «Анализаторы многоканальные атомно-эмиссионных спектров МАЭС». Получены обновленные сертификаты сроком действия до 2011 г., допускающие применение анализаторов на территории Российской Федерации и Казахстана. Анализаторы МАЭС выпускаются серийно предприятием «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск (лицензия Госстандарта № 000522-ИР от 18.07.2003 г. на изготовление и ремонт таких приборов как средств измерений). Предприятие имеет сертифицированную систему качества, удовлетворяющую требованиям ГОСТ Р ИСО 9001–2001 (соответствует международному стандарту ISO 9001:2000), внедренную в 2003 г. и прошедшую внешнюю проверку (аудит) в 2006 г. в связи с окончанием срока действия сертификата. По результатам этой проверки выдан новый сертификат со сроком до 2009 г. Метрологическая служба предприятия аккредитована на право поверки анализаторов МАЭС и информационно-измерительных комплексов с анализаторами для собственных нужд и сторонних организаций. Поверка анализаторов МАЭС осуществляет-

ся в соответствии с Методикой поверки, утвержденной Всероссийским научно-исследовательским институтом оптико-физических измерений (Москва), по заявкам заинтересованных организаций.

Таким образом, разработаны методы построения термостабилизированных многокристалльных сборок линеек фотодиодов (плоских, многострочных, по кругу Роуланда), в том числе сборок без «мертвых» зон, позволившие создать ряд линейных детекторов оптического излучения (спектральный диапазон — 160–1100 нм, шаг размещения фотодиодов — 12,5 мкм, динамический диапазон — 10^4 , количество фотоячеек — до 62000 и более, длина фоточувствительной зоны — 40 см и более) для оснащения спектральных приборов, применяемых в атомно-эмиссионном анализе. В отличие от известных решений безкорпусные кристаллы линеек с односторонними полиамидными шлейфами размещены на едином термостабилизированном основании. Корпус сборки наполнен инертным газом с избыточным давлением. Многокристалльные сборки характеризуются высокой стабильностью фотоэлектрических и геометрических параметров. Они пригодны для решения большинства задач атомно-эмиссионного спектрального анализа. Более трехсот сборок (в составе анализаторов МАЭС) используются в настоящее время в работе практически со всеми типами известных спектрографов и квантометров в России и за рубежом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Картер Д.* / Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 2. С. 112–119.
2. *Лившиц А. М., Пелезнев А. В.* / Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 76. № 2. С. 363–368.
3. *Лабусов В. А., Бехтерев А. В.* / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 7–12.
4. *Лабусов В. А., Попов В. И., Бехтерев А. В., Путьмаков А. Н., Пак А. С.* / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 104–109.
5. *Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О.* / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110–115.

УДК 543.423

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА — ПАКЕТ “АТОМ”

© В. Г. Гаранин, О. А. Неклюдов, Д. В. Петроченко¹

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

Широкое распространение современной вычислительной техники стимулирует постоянное совершенствование компьютерных программ для аналитической химии и спектрального анализа — они становятся более удобными в работе, надежными и универсальными, развиваются возможности интеграции и обмена данными с распространенными и специализированными программами.

Программный пакет “Атом” [1], работающий в современной среде Microsoft Windows, является основным инструментом при проведении спектрального анализа в лабораториях, использующих анализатор МАЭС. Первые версии этого пакета были предложены пользователям более 10 лет назад, и с тех пор постоянно шло его совершенствование и расширение возможностей.

В первую очередь в программе были реализованы основные задачи количественного многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа — выполнение всех необходимых измерений и расчетов [2, 3]. Современная версия программы содержит как базовые формулы, так и расширенные варианты расчетов с поправками на межэлементное влияние.

В основе количественного спектрального анализа лежит зависимость между аналитическим сигналом (абсолютной I_{λ} или относительной $I_{\lambda}/I_{\text{ср}}$ интенсивностью аналитической спектральной линии) и концентрацией определяемого элемента в пробах. При определении аналитического сигнала одним из основных преимуществ анализатора МАЭС по сравнению с ФЭУ является возможность оценить спектральный фон под линией (рис. 1, [4]), а по сравнению с ручной обработкой спектра на фотопластинке — автоматизация измерительных процедур.

Использование возможностей современных компьютеров позволило:

обеспечить независимость разных этапов обработки данных, позволяющую после регистрации спектров многократно повторять расчеты, изменяя отдельные параметры и достигая наилучших метрологических показателей;

реализовать разные варианты статистической обработки и контроля результатов в соответствии с алгоритмами методики анализа и требованиями ГОСТ [3, 5];

автоматизировать трудоемкие для ручных расчетов процедуры;

учесть особенности спектрального анализа, в частности, эффективно использовать явление фракционного поступления элементов в плазму дуги, выполнить коррекцию спектральных наложений и несектральных межэлементных влияний;

предложить гибкие варианты компактного и расширенного представления результатов, сохранения в базе данных и передачи в другие программы [5, 6].

Основная формула для расчета интегральных интенсивностей линий с учетом фона по [4] имеет вид

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

где l — число фотоячеек, вовлеченных в расчет интенсивности ($i_{\lambda+\phi}$ — сигнал одной фотоячейки); m — число фотоячеек, по которым ведется расчет фона (i_{ϕ} — сигнал одной фотоячейки). Такая методика расчета значения I_{λ} позволяет устранить источники погрешности, связанные с вариацией непрерывного спектрального фона и темнового сигнала фотоячеек анализатора МАЭС. Несколько вариантов автоматического поиска границ линии или ручная установка точек учета фона позволяют подобрать наилучшие условия расчета интенсивности спектральных линий.

Критериями удачного выбора в автоматическом режиме являются повторяемость найденных границ и центра линии от спектра к спектру с минимальным или отсутствующим влиянием спектрального окружения как для спектров параллельных, так и для разных проб. В спектрах с переменной основой и богатых мешающими линиями бывает трудно вручную выбрать эти параметры, а так как от них зависят все дальнейшие расчеты, это заставляет с дополнительной тщательностью подходить к разработке процедур и алгоритмов поиска линий в спектрах. Для простого учета спектральных наложений предусмотрены настройки

¹ ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск, Россия.

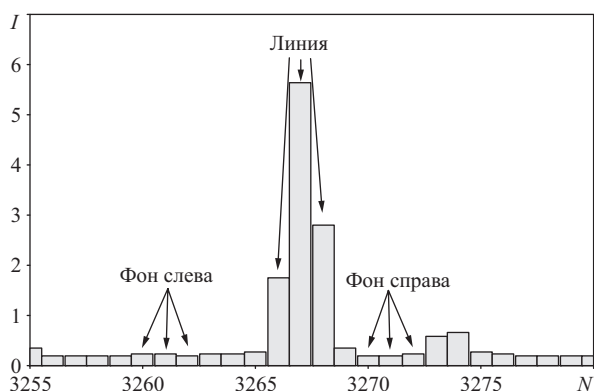


Рис. 1. Выбор фотоячеек для вычисления интенсивности спектральной линии

вычитания интенсивностей свободно выбираемых линий с коэффициентом-множителем:

$$I'_л = I_л - kI_{спл}, \quad (2)$$

где $I'_л$ — скорректированная интенсивность аналитической линии; $I_{спл}$ — интенсивность другой линии, по которой вычисляется аддитивная поправка с учетом коэффициента-множителя k .

Вычисленные интенсивности аналитических линий затем используются для расчета параметров градуировочных зависимостей, а также концентраций определяемых элементов. Чаще всего методики анализа предусматривают построение градуировочных графиков в координатах $\lg I_л - \lg C$ или $\lg (I_л/I_{сп}) - \lg C$ (рис. 2). Для аппроксимации градуировочных графиков полиномом первой или второй степени применен метод наименьших квадратов.

Организация программы обеспечила большое разнообразие решаемых задач при работе с анализатором МАЭС, применительно к выполнению количественного и качественного анализов, автоматизации рутинных операций и использованию различной справочной информации (баз данных по спектральным линиям, маркам сплавов и методическим нормативам).

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

На рис. 3 показана часть основной схемы работы — зарегистрированные спектры группируются в “пробы”, причем каждый спектр обладает индивидуальной формулой зависимости длины волны от номера фотоячейки. После расчета интенсивностей спектральных линий строятся градуировочные зависимости и вычисляются концентрации. По окончании расчета выводится отчет, данные сохраняются в памяти компьютера. Основные этапы обработки данных могут быть выполнены без повторной регистрации спек-

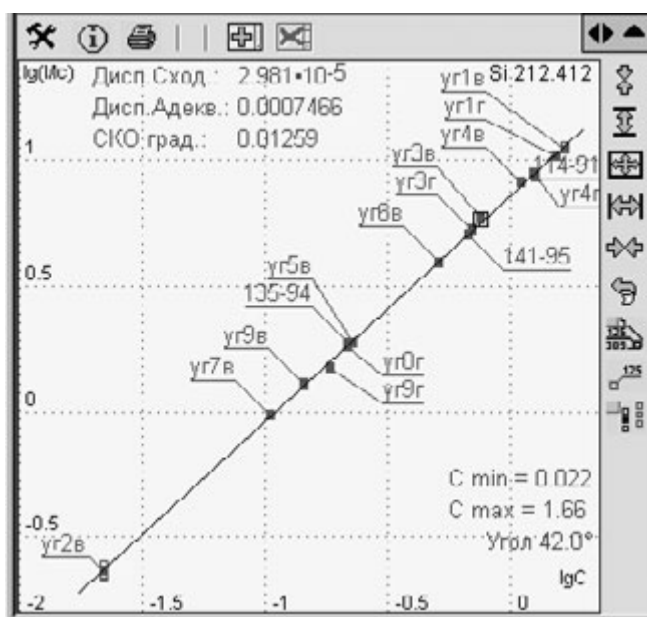


Рис. 2. “Окно” типового градуировочного графика с основной информацией.

тров, что дает большую свободу действий инженеру-методисту при разработке программ анализа.

Применительно к количественному анализу спектральные линии подразделяются на:

- аналитические линии — 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.

Применительно к качественному и полуквантитативному анализу принята следующая классификация спектральных линий:

- линии качественного анализа — для оценки концентрации элемента;
- мешающие линии — для оценки возможных наложений.

Пробы, в свою очередь, подразделяются на:

- образцы сравнения, по которым можно построить новый градуировочный график;
- рабочие пробы, для которых вычисляется концентрация;
- контрольные образцы, предназначенные для контроля стабильности градуировочного графика и при необходимости изменения его параметров;
- контрольные пробы, применяемые для учета “холостого опыта” и/или смещения спектра;
- пробы со спектрами выгорания, которые используются для учета фракционного поступления элементов в разряд.

Использованная нами схема организации данных обеспечивает их внутреннюю независимость, что по-

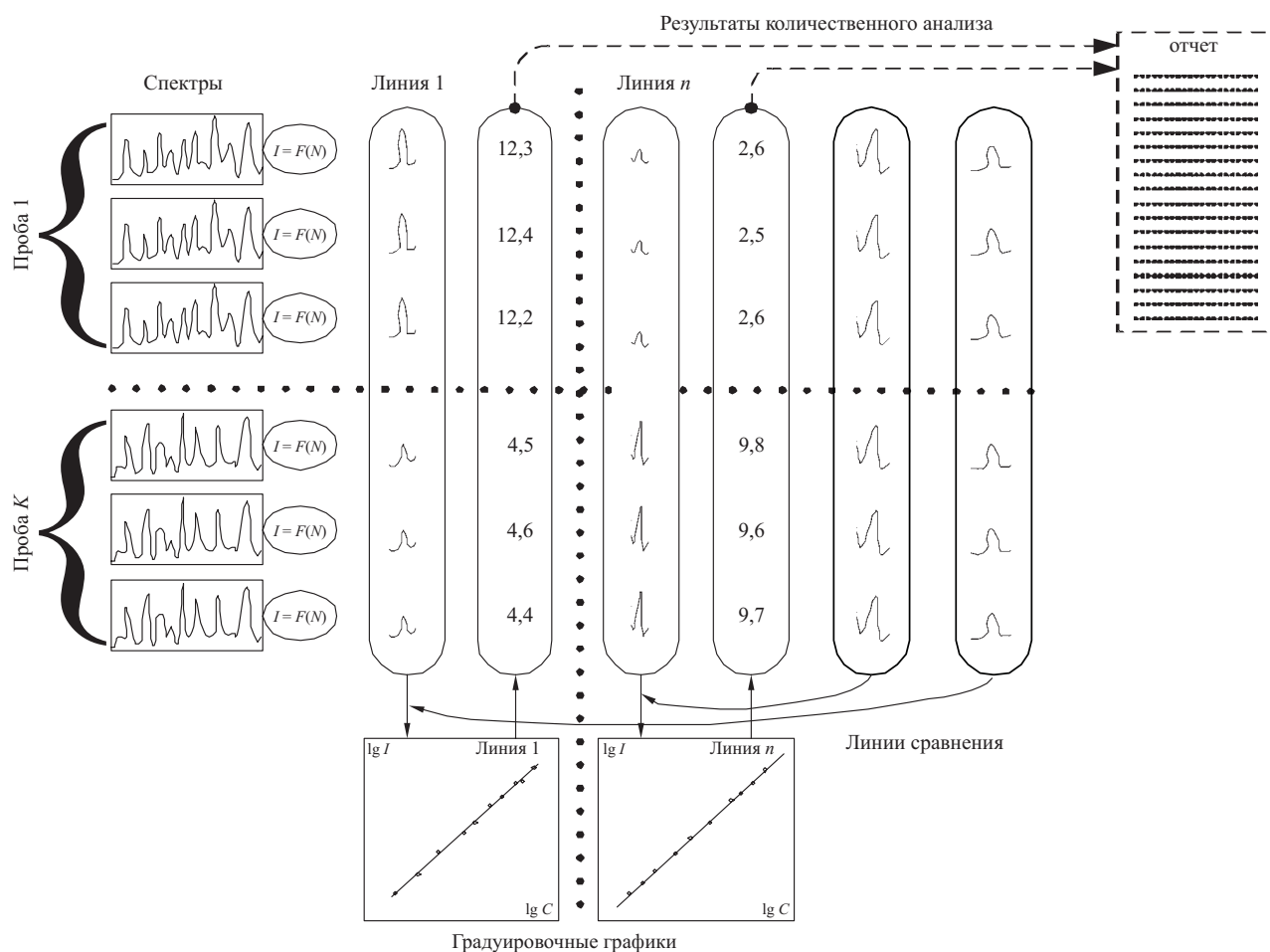


Рис. 3. Участок схемы организации данных

звояет обращаться к сохраненным данным и обрабатывать их в любое удобное время. Во время работы 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.

Используя полученные для аналитических линий результаты, программа позволяет решать ряд других задач:

- определять марку/тип материала пробы в соответствии с заданными критериями;

- использовать данные нормативов методик для контроля сходимости;

- вычислять суммы концентраций заданных групп элементов;

- расширять диапазон определяемых концентраций путем объединения результатов нескольких линий одного элемента;

- определять и корректировать возможные влияния одних элементов на другие.

Наряду с хорошо поддающимся автоматизации количественным анализом в программе "Атом" реализован алгоритм полуколичественного/качественно-

го анализа проб неизвестного состава, основанный на методе "появления линий". В основе этого алгоритма — использование очередности появления соответствующих спектральных линий в дуговых спектрах исследуемых проб. Программа, оценивая количество последовательно обнаруженных в спектре линий и основываясь на данных [7], делает вывод о концентрации элемента в соответствующем диапазоне. В программе реализованы алгоритмы по поиску аналитических линий в спектрах для качественного анализа; формирование списка возможных мешающих линий, расположенных рядом с текущей линией; контроль и выявление очень сильных и самопоглощенных спектральных линий и определение основных компонентов. Высокая скорость проверки спектральных линий и предварительной расшифровки спектра, удобное представление справочной информации позволяет аналитику сосредоточиться на полученных программой данных и сократить время анализа.

Еще одна методика полуколичественного анализа — "метод трех линий" — реализована для применения в криминалистических исследованиях. Основанная на относительной стабильности соотношений интенсивностей спектральных линий основы и определяемых примесей она позволяет оценивать содержа-

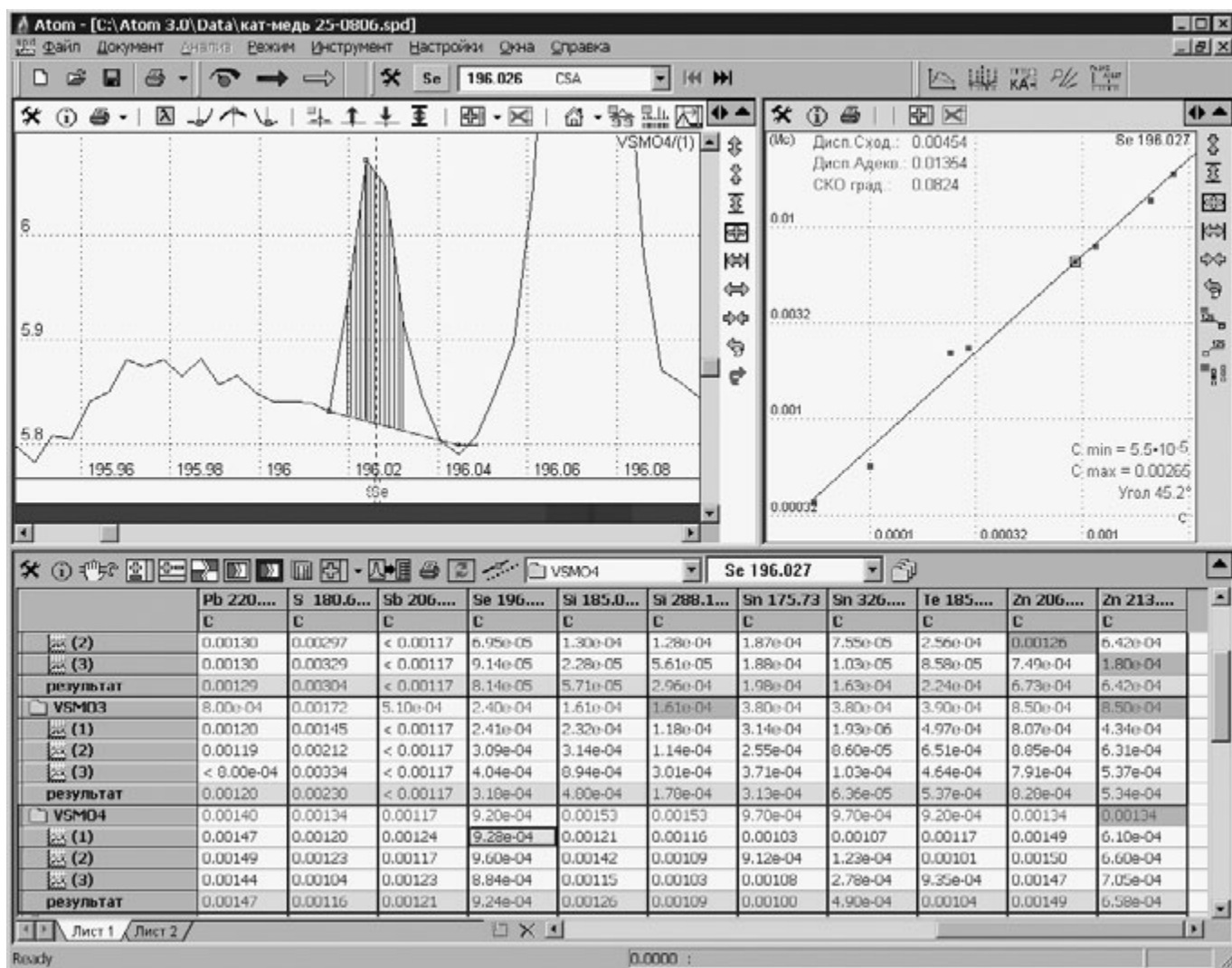


Рис. 4. Общий вид программы “Атом 3.0” в режиме “Инженер”. Вверху: слева — “окно” спектра, справа — “окно” градуировочного графика; внизу — основная таблица анализа

ния ряда важных элементов в свинце, свинцовых сплавах, сталях, чугунах, золоте и серебре.

Программный пакет “Атом”, постоянно развиваясь, используется в спектральных лабораториях уже более 10 лет. Учет многочисленных пожеланий по усовершенствованию, новые варианты проведения анализов и свежие идеи по представлению и обработке данных привели к созданию современного программного продукта, решающего широкий круг спектроаналитических задач. Интерфейс текущей версии программы “Атом 3.1” (рис. 4) использует типовые системные элементы управления — перемещаемые и настраиваемые панели инструментов, регулируемый размер основных “окон” — спектра, градуировочного графика, таблицы анализа. Широко применяются выпадающие меню, обеспечивающие доступ к свойствам и настройкам линий или спектров в одно-два нажатия клавиши “мыши”. Программа позволяет открывать несколько документов-файлов данных одновременно и оперативно переключаться между ними,

проводить сравнение результатов, переносить и копировать спектры между открытыми документами, а также многое другое.

База образцов сравнения может наполняться как вручную, так и копированием ранее введенных концентраций из открытого документа.

Ниже перечислены основные решенные в программе “Атом 3.1” задачи.

Общие задачи с получением результатов анализа

Количественный анализ на основе градуировочных графиков, построенных по образцам сравнения или стандартным образцам состава.

Количественный анализ на основе ранее полученных градуировочных графиков с контролем и коррекцией градуировочных зависимостей по контрольным пробам.

Полуколичественный анализ по методу “появления линий” [7].

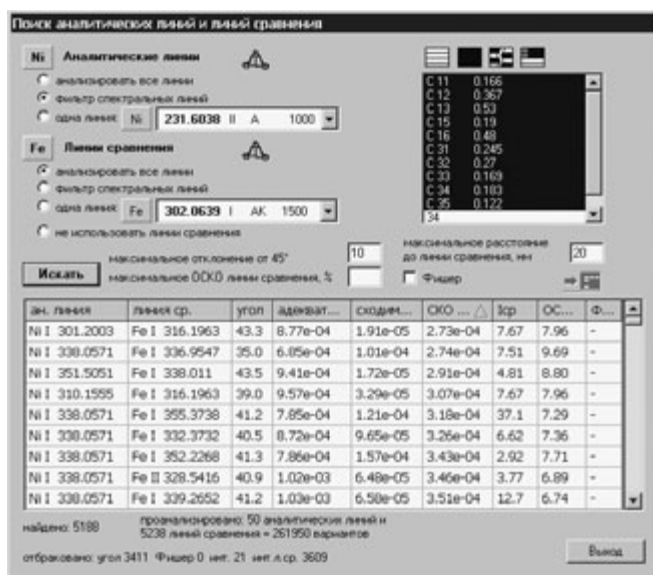


Рис. 5. Результаты подбора аналитической пары линий Ni-Fe. Вверху справа — таблица образцов сравнения с концентрациями Ni, внизу — таблица найденных пар линий

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

Расчетные задачи

Учет и коррекция спектральных наложений.

Учет и коррекция межэлементного влияния.

Суммирование концентраций для групп элементов.

Автоматическое расширение рабочего диапазона концентраций с применением нескольких аналитических линий одного элемента.

Использование разного статистического веса образцов сравнения при расчете параметров градуировочной зависимости (взвешенной регрессии).

Применение коэффициентов концентрирования/разбавления при расчете содержания элементов.

Учет холостого опыта отдельно для рабочих проб и образцов сравнения.

Учет времени поступления элементов в плазму.

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

Вспомогательные задачи

Использование нормативов внутреннего контроля качества результатов для соблюдения приписанной точности анализа.

Сравнение найденных содержаний элементов с базой данных марок сплавов и вывод найденных названий.

Автоматическая идентификация образцов сравнения, выбор из базы данных ОС.

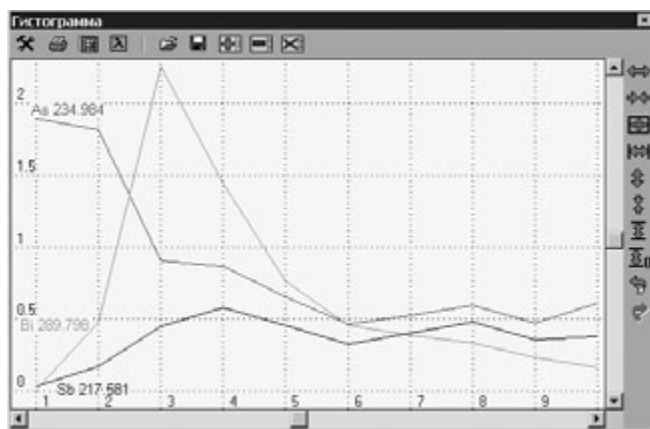


Рис. 6. Диаграмма поступления элементов As, Bi, Sb в плазму дуги при анализе ферросплавов

Автоматизированный расчет основных параметров градуировочных зависимостей для выбора аналитической пары — спектральная линия — линия сравнения. В качестве примера на рис. 5 представлены результаты проверки нескольких десятков тысяч пар аналитических линий, для которых были рассчитаны интенсивности и градуировочные зависимости, что позволяет инженеру выбрать для анализа наиболее удачную пару линий с наилучшими метрологическими характеристиками. Сохранение и последующая обработка позволяют провести такой поиск по большому набору данных, по спектрам, полученным в течение нескольких съемок, с тем чтобы выбрать аналитические пары, показывающие хорошую повторяемость и обеспечивающие высокую стабильность.

Проверка наличия мешающих линий. Предлагает визуальный контроль участка спектра и сопоставление по табличным данным.

Сравнительное исследование — сопоставление проб по тесту Стьюдента для экспертов-криминалистов.

Представление данных и результатов

Визуализация спектров в любом масштабе.

Сопоставление нескольких спектров в одном окне.

Представление спектра в виде «строки фотопластины».

Расшифровка спектров — «подпись» спектральных линий или участков спектра.

Просмотр динамики поступления элементов в плазму в виде диаграмм (рис. 6).

Вывод на принтер результатов измерений, таблицы анализа, спектров, градуировочных графиков. Полнофункциональный предварительный просмотр данных перед печатью.

Печать нескольких участков спектра на одной странице (рис. 7).

Вывод текущих результатов рутинного анализа на матричный принтер.

научно-исследовательский институт - качественный анализ

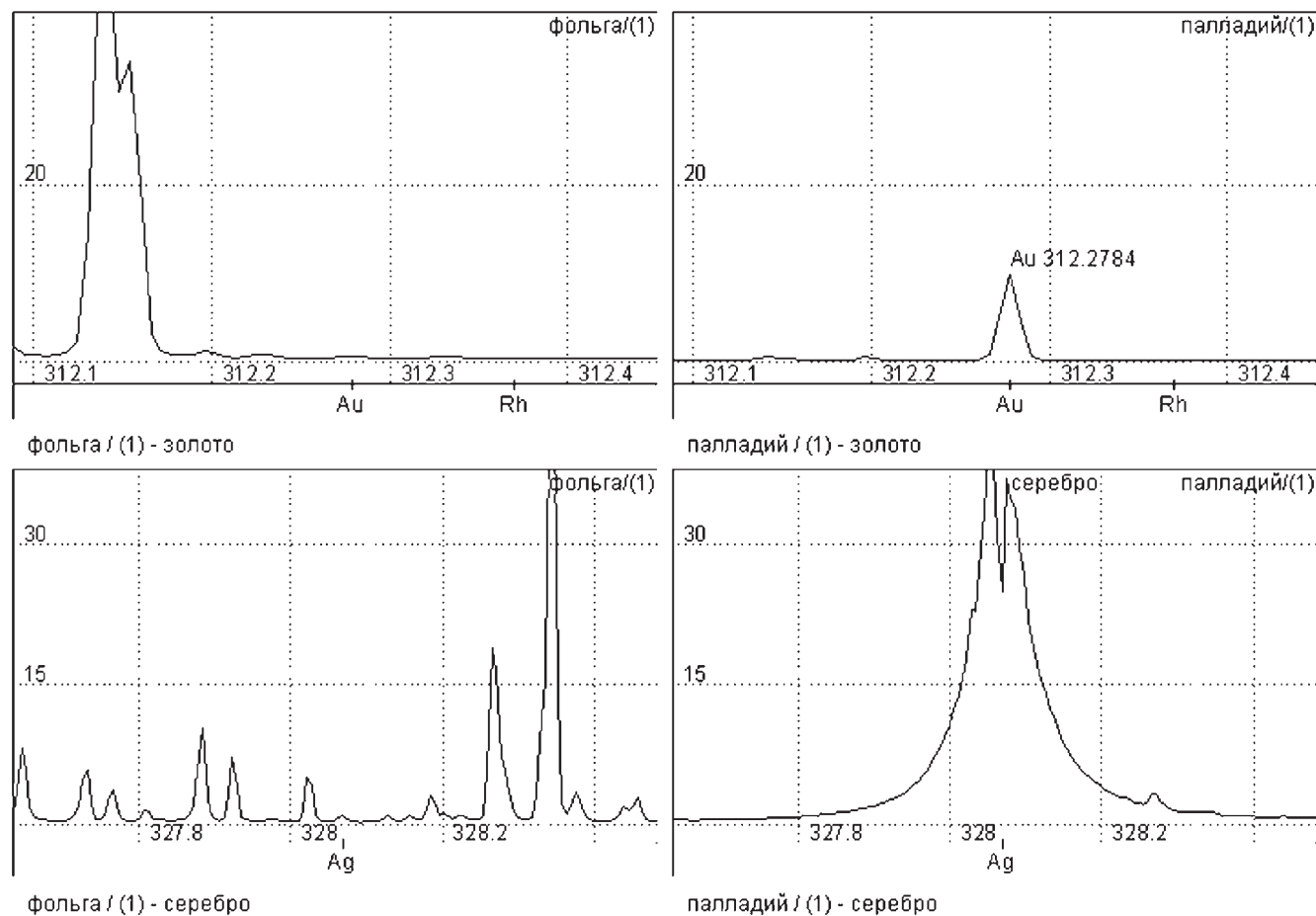


Рис. 7. “Окно” отчета с участками двух спектров

Сохранение и передача результатов в автоматическом режиме во внутреннюю и внешнюю базы данных.

Работа с сохраненными во внутренней базе данных результатами, контроль стабильности измерений, построение и анализ карт Шухарта.

Автоматизация процедур анализа

Автоматизированный рутинный анализ текущих проб в нескольких вариантах с упрощенным пользовательским интерфейсом, режим “Лаборант” (обеспечивает выбор программы анализа и ввод начальной информации) (рис. 8).

Регистрация спектров по заранее созданному списку проб и/или с фиксированным количеством параллельных измерений на одну пробу.

Последовательное автоименование рабочих проб по заданному шаблону.

Адаптация интерфейса и настроек программы “Атом 3.1” к спектральным приборам

Широкое применение анализаторов МАЭС на спектрометрах разных типов потребовало специализированной адаптации программы к использованию с различными способами возбуждения спектров.



Рис. 8. Стартовое “окно” режима “Лаборант”

Кроме распространенных генераторов дуги/искры, работающих по простой схеме единичного включения на все время экспозиции, в программе предусмотрена отдельная поддержка следующих вариантов работы с:

генераторами “Везувий” и “Шаровая молния” (производство “ВМК-Оптоэлектроника”) — управление включением, настройкой и синхронизацией режимов работы;

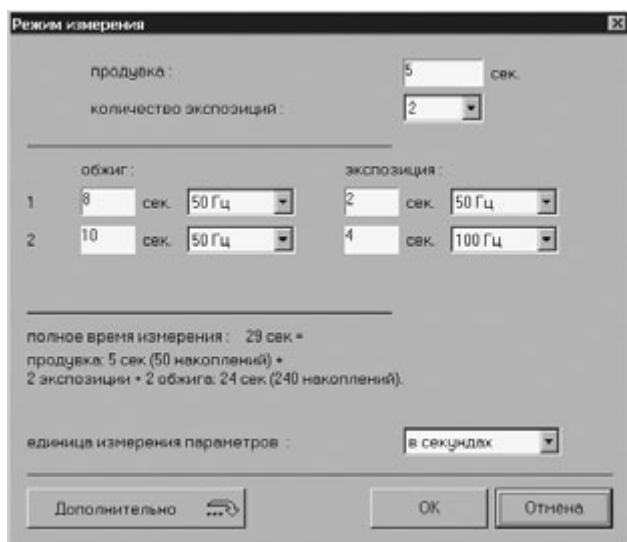
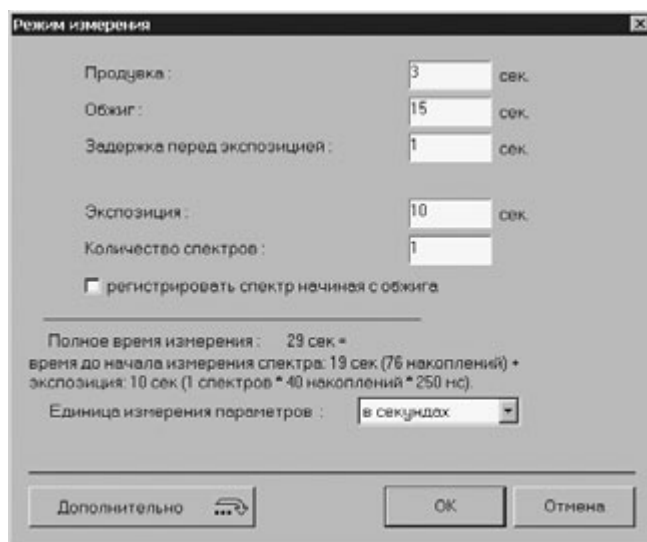


Рис. 9. «Окна» настроек экспозиции и порядка включения генератора при работе с искровым разрядом в атмосфере аргона: *а* — ДФС-51; *б* — Polyvac

искровым аргоновым штативом (например, ДФС-51, Polyvac, Atomcomp и т. п.) с отдельным управлением клапаном подачи аргона и временами обжига и экспозиции (рис. 9);

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

импульсным источником спектра (единичный искровой разряд или лазер) с возможностью накопления нескольких импульсов в одном спектре.

Современная организация программы позволяет автоматически подключать модули управления для обеспечения синхронной работы спектроаналитического комплекса совместно с различными универсальными или специализированными внешними устройствами.

Хранение и обработка результатов анализов в программе «Атом 3.1»

При хранении и предварительной обработке данных, следуя современным направлениям в программировании, активно используются открытые стандарты данных на основе XML-файлов. Как и другие современные программы производителей аналитического оборудования, мы обеспечиваем таким образом доступность информации об анализах внешним программам, что уже активно используется на ряде предприятий при интеграции результатов анализов приборов с анализатором МАЭС в общую базу данных.

В соответствии с принятым в 2002 г. ГОСТ Р ИСО 5725–2002 [5] основным инструментом контроля стабильности измерений становятся контрольные карты (например, карты Шухарта [8, 9]). Операции такого контроля в нормативной документации достаточно четко прописаны, что позволило применить их не-

посредственно в программе «Атом» и получать результаты контроля сразу в ходе анализа. При автоматическом сохранении результатов рутинных анализов во внутренней базе данных программа обеспечивает удобный доступ к информации (рис. 10) и позволяет организовать непрерывный контроль с помощью выбранного алгоритма.

В настоящее время в программе реализовано несколько вариантов контрольных карт. Возможно несколько способов их применения, самый простой — в ходе рутинного анализа оператор-лаборант получит предупреждающее сообщение только в случае, когда потребуется присутствие/вмешательство инженера-методиста. Другой вариант — когда инженер-методист, с заданной периодичностью анализируя самостоятельно или получая результаты автоматизированной интерпретации [8] контрольных карт, может сделать необходимые выводы и принять меры заранее, до возникновения критической ситуации. Организация программы, хранения и обработки данных позволяет с помощью внутренней компьютерной сети получать такие карты или результаты для их построения с нескольких приборов, обеспечивая контроль за ходом нескольких анализов с одного рабочего места.

Компьютерная программа «Атом» является важной составляющей частью анализатора МАЭС, и ее улучшение приводит к повышению качества всего спектроаналитического комплекса в целом. Созданное нами программное обеспечение постоянно совершенствуется и дополняется новыми функциями, которые находят свое применение в спектральных лабораториях для повышения качества результатов и уровня автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Atom - [База Данных]

Файл Документ Анализ Выход Инструмент Настройки Ошибка Справка

время: указать ... 32 дней с 31 октября 2006 г. по 1 декабря 2006 г.

имя: Кондрашева проба:

шаблон: информация 1: время [все]

анализ: информация 2: дата [все]

комментарий: информация 3: смена [все]

найдено: 21 показано: 1-21 Обновить

№	Дата	Анализ	Шаблон	Имя	Комментарий	Пробы	время	дата	смена
1	2006.Ноябрь.02	Мagneвий чугун октябрь 2006	Мagneв...	Кондрашева		N101 C1 C2 1	13:32 13:22...		
2	2006.Ноябрь.02	Блок Штайр июнь 2006	Блок Шт...	Кондрашева		2L-блок C180 PR1 B1 ...	12:01 15:55...		
3	2006.Ноябрь.02	Серый чугун июнь 2006	Серый ч...	Кондрашева		N104 C111 S3 C3 B4/3...	16:43 16:43...		
4	2006.Ноябрь.02	Сталь 100 Г13 Л, август 2006	Сталь 1...	Кондрашева		УГ4Г M1 M1830 C1830 ...			
5	2006.Ноябрь.03	Мagneвий чугун октябрь 2006	Мagneв...	Кондрашева		N101 C1 C2 c1	13:32 13:22...		
6	2006.Ноябрь.03	Мagneвий чугун октябрь 2006	Мagneв...	Кондрашева		N101 C1 C2 c2 kb1-16 ...	13:32 13:22...		
7	2006.Ноябрь.03	Сталь 100 Г13 Л, август 2006	Сталь 1...	Кондрашева		УГ4Г M1 M1830 C1830 ...			
8	2006.Ноябрь.03	Сталь 100 Г13 Л, август 2006	Сталь 1...	Кондрашева		УГ4Г M1 M1830 C1830 ...			
9	2006.Ноябрь.03	Серый чугун июнь 2006	Серый ч...	Кондрашева		N104 C111 S3 C3 B4-8...	16:43 16:43...		
10	2006.Ноябрь.06	серый чугун октябрь 2006	серый ч...	Кондрашева		S3 180	16:43 15:12		
11	2006.Ноябрь.06	серый чугун октябрь 2006	серый ч...	Кондрашева		S3 180	16:43 15:35		
12	2006.Ноябрь.06	серый чугун октябрь 2006	серый ч...	Кондрашева		S3 c3 484 485 -221 ...	16:43 15:40...		
13	2006.Ноябрь.06	серый чугун октябрь 2006	серый ч...	Кондрашева		S3 CT8 13 102 /7 79 ...	16:43 19:30...		
14	2006.Ноябрь.06	Блок Штайр июнь 2006	Блок Шт...	Кондрашева		2L-блок 180 B2 P1 P2 ...	12:01 15:56...		
15	2006.Ноябрь.06	Блок Штайр июнь 2006	Блок Шт...	Кондрашева		2L-блок 180	12:01 19:57		
16	2006.Ноябрь.06	Блок Штайр июнь 2006	Блок Шт...	Кондрашева		2L-блок 180 P8 P7 P9 ...	12:01 20:02...		
17	2006.Ноябрь.07	Мagneвий чугун октябрь 2006	Мagneв...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 C1	13:32 13:22...		
18	2006.Ноябрь.07	Мagneвий чугун октябрь 2006	Мagneв...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 CT1 2K...	13:32 13:22...		
19	2006.Ноябрь.07	Мagneвий чугун октябрь 2006	Мagneв...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 PL30-3 ...	13:32 13:22...		
20	2006.Ноябрь.07	Мagneвий чугун октябрь 2006	Мagneв...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 C2 PL3...	13:32 13:22...		
21	2006.Ноябрь.07	Мagneвий чугун октябрь 2006	Мagneв...	Кондрашева		N101 C1 CHM2 C2 PL3...	13:32 13:22...		

Настройка Открыть Копировать Удалить Импорт Просмотр Анализ

Рис. 10. Пример работы с файлами анализов в режиме “База данных”

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Смирнов А. В. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 116 – 124.
2. Орлов А. Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. — Л.: Недра, 1986. — 215 с.
3. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1969. — 222 с.
4. Шелпакова И. Р., Гаранин В. Г., Чанышева Т. А. / Аналитика и контроль. 1998. Т. 2. № 1(3). С. 33 – 40.
5. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Использование значений точности на практике. — М.: Издательство стандартов, 2002. — 51 с.
6. Представление результатов химического анализа (рекомендации IUPAC 1994) / ЖАХ. 1998. Т. 53. № 9. С. 999 – 1008.
7. Арнаутов Н. В., Глухова Н. М., Яковлева Н. А. / Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. — Новосибирск: Наука, 1987. — 103 с.
8. ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91). Статистические методы. Контрольные карты Шухарта. — М.: Издательство стандартов, 1999. — 32 с.
9. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. — М.: Химия, 2001. — 260 с.

УДК 543.423

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОДЕРНИЗИРОВАННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

© А. Н. Путьмаков^{1,2}, В. И. Попов², В. А. Лабусов^{1,2}, А. В. Борисов^{1,2}

Показаны новые возможности спектральных приборов после замены систем регистрации на основе фотопластинок или фотоэлектронных умножителей на анализаторы МАЭС. Увеличение спектрального диапазона, разрешения и интенсивности регистрируемого спектра проводятся параллельно с заменой системы регистрации. В результате небольших доработок и установки дополнительных устройств удастся существенно улучшить параметры спектрометра и решить конкретные аналитические задачи.

Замена традиционных систем регистрации спектральных приборов на основе фотопластинок и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) на многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) преобразует такие приборы в современные многоканальные спектрометры, способные решать широкий круг аналитических задач [1 – 3]. Анализаторы МАЭС способны вводить в компьютер и визуализировать на экране монитора десятки тысяч точек спектра во всем рабочем интервале длин волн спектрального прибора со скоростью до 10 спектров в секунду в динамическом диапазоне 10^4 . Это позволяет оперативно, без использования дополнительного оборудования, отъюстировать оптическую систему прибора с максимальной возможной точностью. В процессе решения конкретных аналитических задач в заводских лабораториях стало очевидно, что часть из них может решаться более эффективно при внесении изменений в оптическую систему или конструкцию спектрального прибора. В результате нами накоплен опыт, который может быть полезен как при создании новых спектрометров, так и при реконструкции существующих.

Цель настоящей работы — обобщение опыта авторов по модернизации спектральных приборов. Далее приводятся примеры по улучшению параметров некоторых широко распространенных отечественных спектрографов и квантометров.

Спектрограф ДФС-13 — прибор на основе плоской дифракционной решетки, обеспечивающий высокое спектральное разрешение (фокус — 4 м, относительное отверстие — 1:40). К его недостаткам можно отнести низкую интенсивность спектра на выходе и небольшой спектральный диапазон, регистрируемый за одну съемку.

Разработана и изготовлена новая плоская дифракционная решетка с шагом нарезки 900 штр/мм и максимумом отражения на 250 нм. Стандартные для ДФС-13 решетки с шагом нарезки 600 штр/мм имеют

низкую эффективность в ультрафиолетовом диапазоне, а при установке решеток 1200 или 2400 штр/мм регистрируется участок спектра всего 50 или 25 нм соответственно, что недостаточно при решении ряда практических задач.

Разработана цилиндрическая линза (см. рисунок), которая фокусирует спектральные линии высотой 10 мм, получаемые при засветке всей высоты входной щели спектрографа, до высоты фоточувствительной области линеек фотодиодов, равной 1 мм. Установка такой линзы в выходном окне спектрографа на порядок повышает интенсивность спектра, регистрируемого анализатором МАЭС.

Механическое увеличение ширины окна кассетного отделения позволяет увеличить регистрируемый спектральный диапазон на 10 % при сохранении остальных параметров прибора.

Спектрограф PGS-2 — качественный прибор производства ГДР на основе плоской дифракционной решетки, широко распространенный на территории бывшего СССР. Обратная линейная дисперсия спектрографа, равная 7,8 Å/мм, не обеспечивает спектральное разрешение, необходимое для решения некоторых аналитических задач.

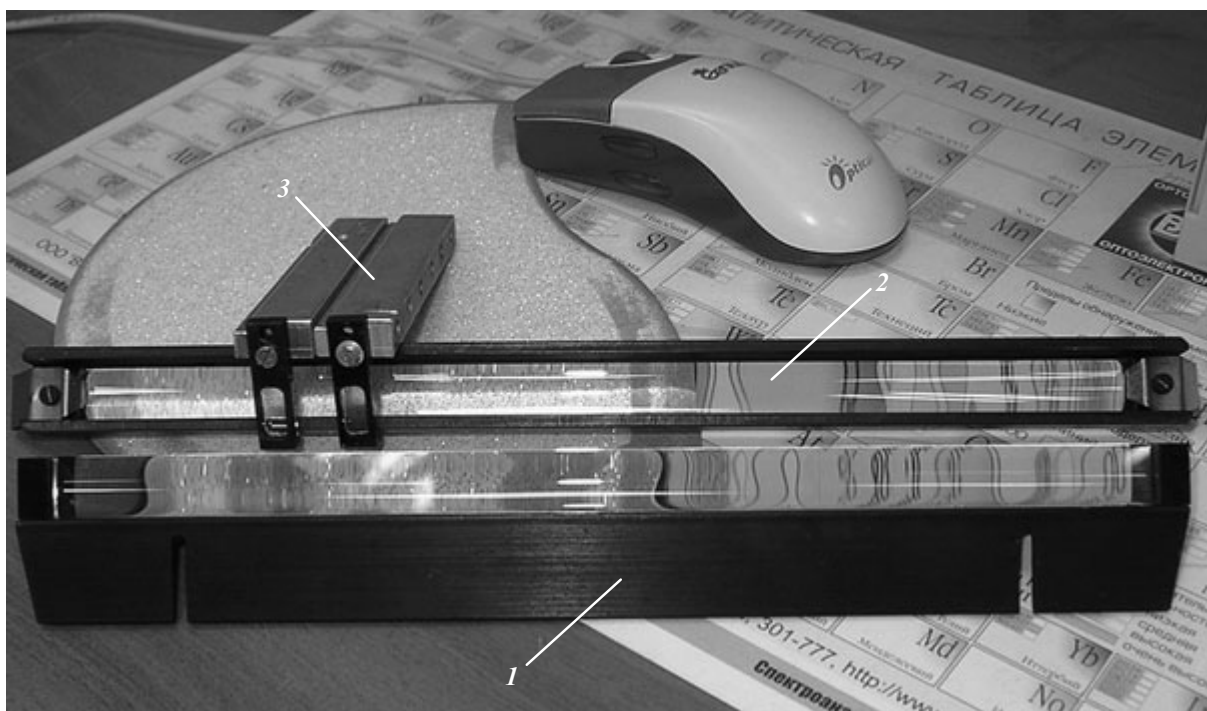
Разработана и изготовлена новая плоская дифракционная решетка с шагом нарезки 900 штр/мм, которая позволяет увеличить дисперсию спектрографа по сравнению со стандартной решеткой (651 штр/мм). Решетка имеет максимум отражения на 250 нм.

Изготовлен вариант цилиндрической линзы для 10-кратного повышения интенсивности спектральных линий. Ее применение особенно эффективно в случае, если PGS-2 входит в состав комплекса LMA-10, в котором спектр регистрируется за одну вспышку лазера.

Спектрограф ДФС-458С — прибор, выполненный на основе неклассических вогнутых дифракционных решеток с компенсированным астигматизмом, имеющих в два раза большую площадь заштрихованной поверхности по сравнению с решетками квантометра МФС-8 и аналогичных приборов импортного производства. На выходе спектрографа установлена

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.



Внешний вид цилиндрических линз для спектрографов ДФС-13 (1), PGS-2 (2) и квантометров (3)

корректирующая линза, формирующая плоское поле спектра для его регистрации фотопластинками. Однако она ограничивает спектральный диапазон в коротковолновой области до 230 нм, а также ухудшает спектральное разрешение прибора.

Разработана и произведена многокристальная сборка анализатора МАЭС специально для данного спектрографа с 10 линейками фотодиодов [4], расположенными по окружности радиусом 520 мм. Сборка устанавливается вместо корректирующей линзы и кассетного отделения спектрографа, что позволяет улучшить спектральное разрешение, расширить на 45 % одновременно регистрируемый спектральный интервал 190 – 370 нм, а также снизить уровень фона.

Разработан и изготовлен электронный блок для управления сменой дифракционных решеток, который позволяет аналитику оперативно выбрать одну из трех решеток, установленных в приборе.

Квантометры МФС-3 – МФС-8 — спектральные приборы на основе вогнутых классических дифракционных решеток производства Ленинградского производственного объединения «ЛОМО» получили широкое распространение на территории бывшего СССР. Однако низкая надежность системы регистрации с ФЭУ и компьютером устаревшей модели вызывали ряд нареканий со стороны пользователей.

Замена ФЭУ с выходными щелями шириной 50 – 100 мкм на анализатор МАЭС позволила увеличить спектральное разрешение прибора в несколько раз. Наполнение многокристалльныхборок анализатора МАЭС инертным газом с избыточным давлением и включением в состав квантометра современного

компьютера позволили создать надежный универсальный спектральный прибор.

Небольшое изменение угла падения излучения на дифракционную решетку и расстояния от входной щели до решетки наряду с установкой анализатора МАЭС с 12×2580 фотодиодами позволили расширить одновременно регистрируемый спектральный диапазон до 220 нм (190 – 410 нм в варианте с решеткой 1800 штр/мм).

Простота юстировки спектрометра с анализатором МАЭС позволяет выбирать необходимый спектральный диапазон, оптимальный для решения конкретных задач аналитиков. Например, при определении примесей в магнии на титано-магниевом комбинате (г. Усть-Каменогорск) и при анализе магниевых сплавов на металлургическом заводе (г. Каменск-Уральский) оптимальным оказался спектральный диапазон 210 – 430 нм. На одном из предприятий СХК (г. Северск) выбран на МФС-8 диапазон 238 – 459 нм, что позволило регистрировать за одну съемку все рекомендуемые методикой анализа линии, включая Ва 455,4033 нм, Сг 425,4332 нм, Са 422,6728 нм, с требуемой чувствительностью.

Замена стандартной дифракционной решетки 1800 штр/мм на решетку с шагом нарезки 900 штр/мм позволяет регистрировать спектральный диапазон от 190 до 820 нм одновременно (в первом порядке — 380 – 820 нм, а во втором — 190 – 410 нм). Наложение линий спектра разных порядков можно устранить установкой перед анализатором МАЭС соответствующих светофильтров.

Для спектрометров, в которых линейки фотодиодов расположены по окружности (оптическая схема

Параметры модернизированных спектральных приборов

Тип спектрометра и дифракционной решетки	Спектральный диапазон*, нм	Ширина спектра, нм	Обратная линейная дисперсия, нм/мм	λ_{\max} , нм
ДФС-13				
1200 штр/мм	246,4 – 295	48,6 (53)	0,2	300
900 штр/мм	247,3 – 317	70	0,27	250
PGS-2				
651 штр/мм	205 – 400	195	0,78	300
900 штр/мм	193 – 333	140	0,53	250
МФС-8				
1800 штр/мм	190 – 410	220	0,56	250
900 штр/мм	190 – 820	630 (440)	1,06	500
ДФС-458С				
1800 штр/мм	192 – 370	178 (123)	0,54	250
1200 штр/мм	287 – 553	266	0,82	400
900 штр/мм	385 – 741	356	1,06	460
СТЭ-1				
600 штр/мм	208 – 272	64	0,38	—
	272 – 355	83	0,47	—
	380 – 445	65	0,64	—
	416 – 544	128	0,76	—
	544 – 710	166	0,94	—
300 штр/мм	760 – 890	130	1,28	—

* Для ДФС-13 и PGS-2 указан спектральный диапазон конкретных приборов, на которых были зарегистрированы спектры для расчета дисперсии.

Пашена – Рунге), изготовлены короткие цилиндрические линзы с механизмом юстировки для усиления отдельных линий в спектре.

Спектрограф СТЭ-1 — самый компактный отечественный спектральный прибор, построенный по оптической схеме со скрещенной дисперсией, обладает хорошей дисперсией и большим одновременно регистрируемым диапазоном.

Разработана оригинальная многокристальная сборка из 13 линеек фотодиодов для одновременной регистрации трех порядков спектра. Линейки расположены на выпуклой поверхности в три строки. При этом кристаллы линеек размещены в направлении дисперсии дифракционной решетки. При работе с решеткой 600 штр/мм и кварцевой призмой сборка регистрирует диапазон 208 – 445 нм, а с решеткой 300 штр/мм и стеклянной призмой — 416 – 890 нм. Ранее для регистрации такого широкого спектрального диапазона требовалось несколько типов фотопластинок.

Результаты модернизации пяти приведенных выше типов спектральных приборов представлены в таблице. Кроме того, изготовлены двухстрочные анализаторы МАЭС для ДФС-458С и PGS-2, которые позволяют регистрировать два спектра одновременно, с зазором между строками по высоте 0,7 мм. На спектрографе ДФС-458С с таким анализатором измерена интенсивность спектральных линий атомов благородных металлов в зависимости от высоты зоны регистрации излучения двухструйного дугового плазматрона [4]. На PGS-2 проведены эксперименты по одновременной регистрации спектра у катода и анода при

анализе металлических образцов. Полученные результаты можно использовать на практике при разработке методик анализа металлов и сплавов.

На предприятиях России и СНГ работает большое количество квантометров зарубежных фирм, которые также требуют модернизации. Они отличаются большим разнообразием конструкций и элементов в отличие от спектральных приборов, разработанных в бывшем СССР, где был стандартизован ряд на дифракционные решетки и только два завода производили спектральные приборы. Нами модернизированы некоторые квантометры фирм Baird, Spectro, Hilger, Labtam, однако работы по их реконструкции требуют индивидуального подхода и больших затрат. Некоторые из них требовали замены дифракционных решеток и других оптических элементов из-за попадания внутрь корпуса паров масла из форвакуумного насоса. Тем не менее опыт показывает, что возможно преобразование практически любого зарубежного квантометра в современный многоканальный спектрометр путем замены ФЭУ на анализатор МАЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
2. Лабусов В. А., Попов В. И., Бехтерев А. В., Путьмаков А. Н., Пак А. С. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 104 – 109.
3. Шелтакова И. Р., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. № 10. С. 3 – 16.
4. Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н. / Аналитика и контроль. 2005. № 2. С. 212 – 219.

УДК 543.423

ПРОГРАММИРУЕМЫЙ ГЕНЕРАТОР ДЛЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ “ШАРОВАЯ МОЛНИЯ”

© В. Г. Гаранин, Е. М. Мандрик¹

Рассмотрены основные типы аналитических разрядов. Проведено сравнение схмотехнических решений генератора “Шаровая молния” с электрическими источниками возбуждения спектров для атомно-эмиссионного анализа отечественного производства. На примере спектров углерода проведено сопоставление способов возбуждения. Показаны разные режимы работы генератора “Шаровая молния”, их стабильность и возможности изменения условий искрового возбуждения спектров.

Широкая номенклатура материалов, часто встречающихся в практике спектрального анализа, требует применения различных режимов возбуждения спектра для реализации методик анализа. Классическим способом возбуждения спектра является электрический разряд. От полярности, интенсивности и формы электрического разряда зависит оптический спектр, в котором проявляются аналитические линии определяемых элементов. Перед исследователем часто стоит задача выбора режима возбуждения спектра для одновременного определения в пробе основных компонентов и легирующих добавок. В этом случае могут применяться сложные формы электрического разряда с изменением полярности, амплитуды, формы и частоты импульсов в процессе обыскривания и экспозиции.

В практике спектрального анализа применяют огромное разнообразие электрических механизмов возбуждения спектров. При анализе твердых материалов наиболее широко используют дуговые (дуга постоянного, переменного тока непрерывная и прерывистая) и искровые (низковольтный и высоковольтный разряды).

Для понимания различий в типах разрядов рассмотрим в самом общем виде процесс формирования разряда в аналитическом промежутке.

Процесс развития разряда можно разбить на два основных этапа. На первом этапе, который длится менее 10^{-7} с и по порядку величины равен времени дрейфа электронов в зазоре [1], под действием высокого напряжения происходит ударная ионизация газа в аналитическом промежутке. В это время лавина электронов создает в аналитическом промежутке ионы. Ионы и электроны движутся в электрическом поле и формируют канал разряда. Оптический спектр плазмы на этой стадии содержит только спектральные линии газов, заполняющих аналитический промежуток, так как анализируемое вещество еще не успевает испариться [2].

Второй этап сопровождается резким изменением напряжения на электродах до десятков вольт. На этом

этапе вольтамперная характеристика разряда имеет отрицательный наклон [3], т.е. с ростом тока напряжение на электродах падает. Поэтому формирование тока в разряде не требует высокого напряжения. Ионы воздуха и электроны, движущиеся в канале разряда, бомбардируют материал пробы, локально расплавляют, испаряют и выбрасывают вещество пробы в аналитический промежуток. На динамику поступления вещества пробы в канал разряда оказывает влияние плотность тока, которая, в свою очередь, зависит от амплитуды, длительности и формы импульса тока. Ток в канале разряда может достигать нескольких сотен ампер и определяется в основном возможностями источника возбуждения спектра. Таким образом, можно регулировать скорость поступления вещества пробы в аналитический промежуток путем задания импульса тока в начальный момент времени после поджига разряда [3]. Далее аналитический разряд может поддерживаться другим заданным током.

Для дуговых разрядов силой тока 0,5 – 40 А падение напряжения на электродах составляет десятки вольт, плотность тока при этом не превышает 10 А/мм². Для искровых разрядов амплитудное значение напряжения составляет также десятки вольт, но плотность тока порядка 1000 А/мм² [4]. Столь высокой плотности тока можно достичь только за счет крутых фронтов импульсов тока в канале разряда со скоростью нарастания более 10 А/мкс. При такой скорости нарастания тока ионы за счет диффузии не успевают значительно увеличить площадь поперечного сечения канала разряда (порядка 0,1 мм²).

Следовательно, управляя длительностью и амплитудой тока разряда, можно создавать различную плотность тока в плазме, что соответствует разным режимам возбуждения спектра. Поэтому создание источника возбуждения спектра, в котором допускается управление параметрами тока разряда (амплитуда, длительность, форма импульса, частота) в ходе экспозиции, является актуальным и предоставляет инженеру-аналитику дополнительные возможности для разработки и реализации методик анализа.

¹ ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск, Россия.

В известных источниках возбуждения спектра импульсный разряд формируется путем зарядки емкости RLC -контура высоким напряжением с дальнейшим разрядом его в аналитическом промежутке по мере достижения пробойного напряжения или с использованием дополнительного разрядника и тиратрона. Форма тока импульсного разряда определяется

параметрами RLC и представляет собой затухающие колебания [5].

Ток дуговых разрядов стабилизируется при помощи балластного сопротивления, которое выделяет дополнительного тепла больше, чем используется в разряде энергии. Способ стабилизации тока с помощью балластного сопротивления не может иметь стабильность выше таковой сетевого напряжения 10 % [6].

Формирование разрядов типа “высоковольтная искра” осуществляется с использованием высокого напряжения (порядка 10 кВ) с помощью воздушных разрядников.

Современный уровень развития полупроводниковых приборов позволяет реализовать другой способ стабилизации тока и формирования импульсов с заданными параметрами в разряде, не требующий использования высоковольтных конденсаторов, воздушных разрядников и тиратронов.

В генераторе “Шаровая молния” (ШИМ) стабилизация тока осуществляется полупроводниковыми усилителями, работающими в режиме широтно-импульсной модуляции питающего напряжения на частотах до 50 кГц. При таком способе стабилизации появляется возможность оперативно изменять режимы работы генератора, например, интенсивность, полярность, форму тока в процессе экспозиции.

Электромагнитная совместимость обеспечивается применением схемы коррекции коэффициента мощности сети [9], а также наличием гальванической раз-

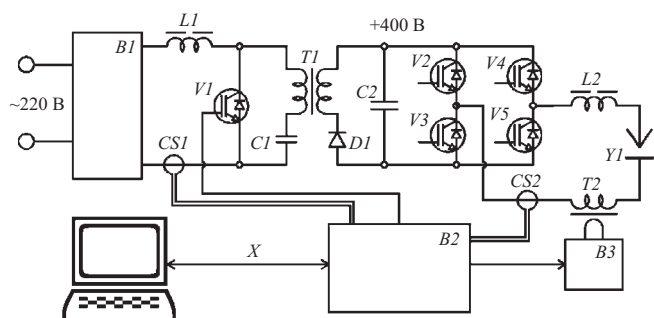


Рис. 1. Схема генератора тока “Шаровая молния”: $B1$ — сетевой выпрямитель и фильтр; $L1$ — дроссель корректора коэффициента мощности сети; $CS1$ — бесконтактный датчик тока сети; $V1$ — транзистор IGBT; $C1$ — разделительный конденсатор; $T1$ — высокочастотный разделительный трансформатор; $D1$ — высокочастотный выпрямитель; X — оптоволоконный канал связи с компьютером; $B2$ — цифровой блок управления генератором; $C2$ — низковольтный накопительный конденсатор; $V2 - V5$ — транзисторы ШИМ усилителя тока; $CS2$ — бесконтактный датчик тока разряда; $L2$ — дроссель фильтра ШИМ усилителя; $T2$ — трансформатор поджига; $B3$ — блок поджига; $Y1$ — аналитический промежуток

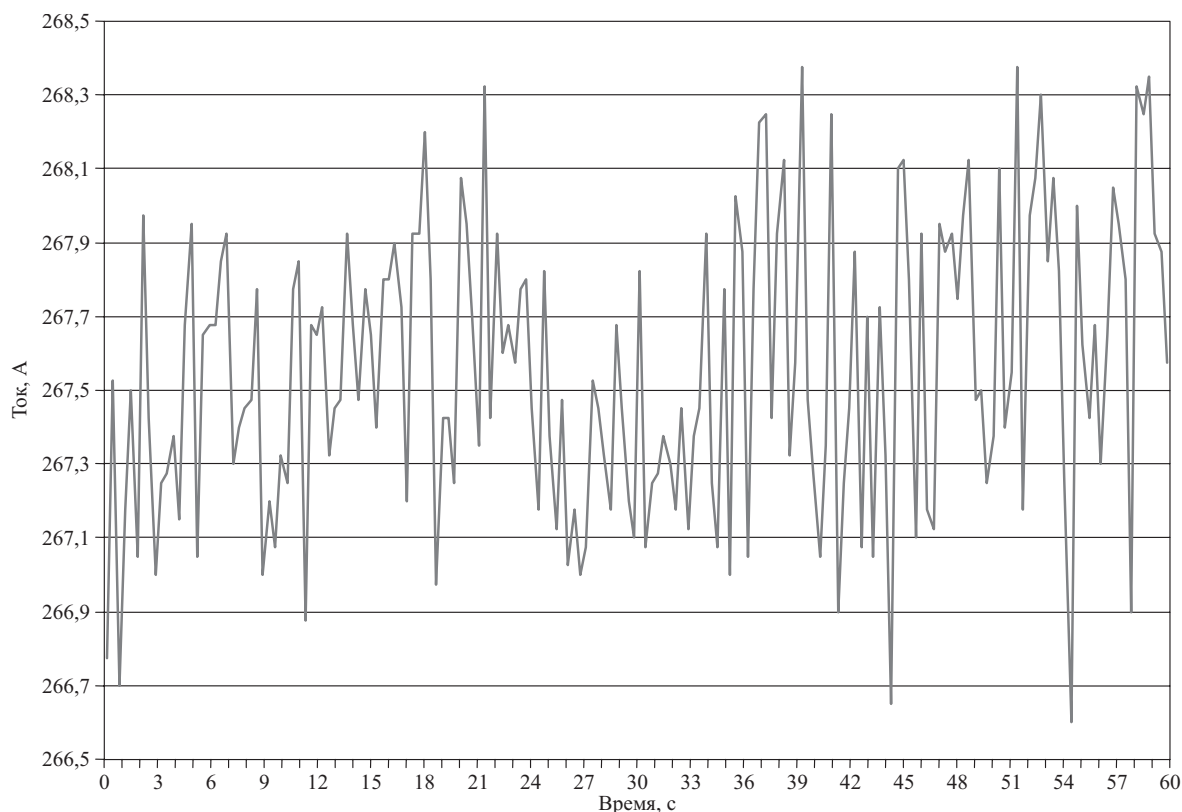


Рис. 2. Результаты измерений импульсного тока в ходе экспозиции (графитовые электроды, зазор 2 мм, $I_{cp} = 268$ А, $t = 100$ мкс, ОСКО 0,14 %)

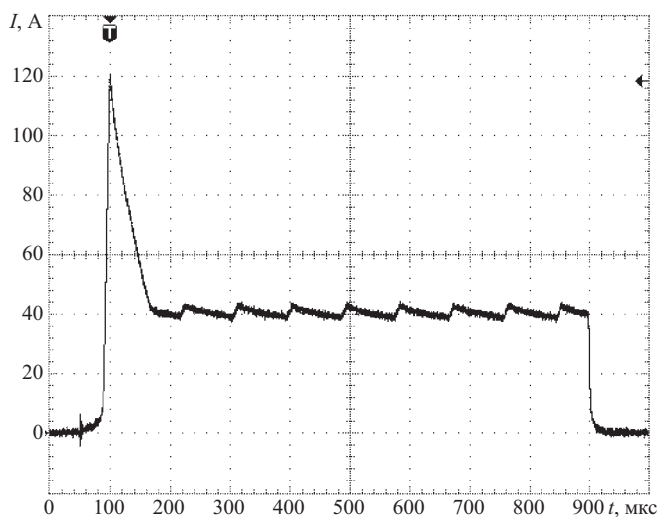


Рис. 3. Форма искрового импульса генератора «Шаровая молния» с начальным пиком тока 120 А и последующей стабилизацией на уровне 40 А

вязки между разрядным контуром и питающей сетью и соответствует отечественным и международным стандартам.

Схема, представленная на рис. 1, обеспечивает формирование дуговых и импульсных разрядов управляемой формы, частоты и полярности, соответственно появляется возможность регулировать начальный пик и последующий спад тока.

При этом возможно достичь высокой кратковременной и долговременной стабильности параметров разряда, не хуже 1 %. На рис. 2 представлены результаты измерений тока (длительностью 100 мкс и амплитудой 260 А) в разрядном промежутке 2 мм на воздухе с использованием графитовых электродов при экспозиции 60 с.

Проведенные исследования показали отсутствие значимой зависимости амплитуды и стабильности тока от размера аналитического промежутка и длительности импульса (см. таблицу). Некоторое увеличение погрешности измерений наблюдается на коротких импульсах. Более длинные импульсы могут быть как с одним током, так и с начальным выходом на более высокий ток (рис. 3). Форма тока дуги также представляет собой трапецию (рис. 4).

Для аналитика в дуговых режимах и режиме «низковольтная искра» нет существенных отличий ШМ по сравнению с прочими генераторами, выполненными

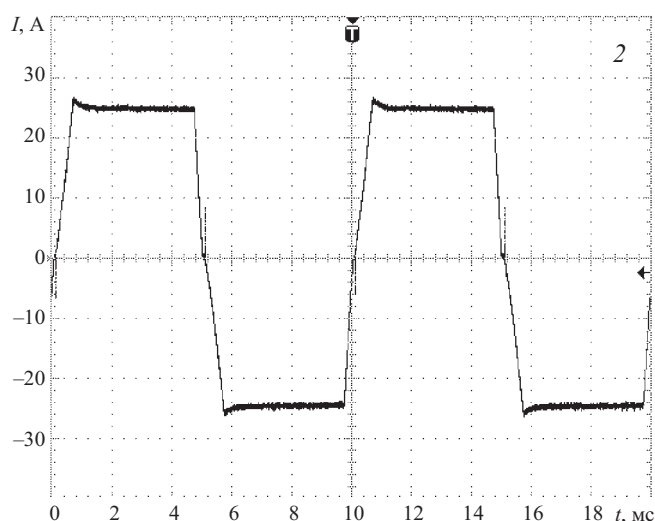
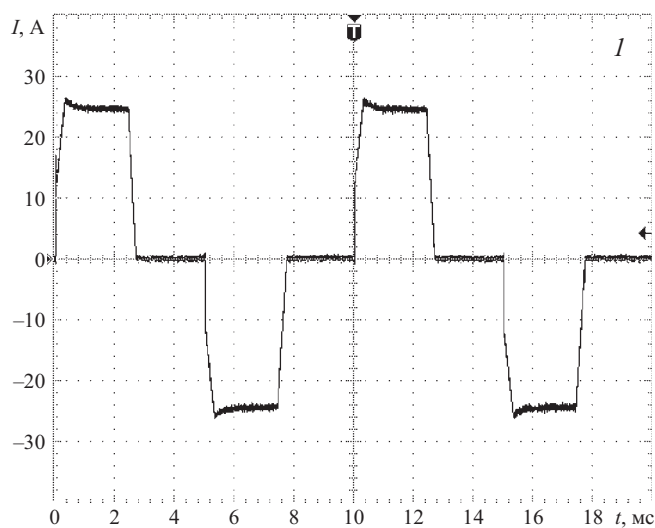


Рис. 4. Форма тока «Дуга переменного тока» 25 А 100 Гц со скважностью 50 % (1) и 100 % (2)

с использованием балластных резисторов и RLC -контуров. Для того чтобы перейти с одного генератора на другой, достаточно:

дуга постоянного непрерывного тока — задать направление тока и амплитудное значение, равное среднему для аналогичного режима;

дуга переменного непрерывного тока — задать амплитудное значение, равное среднему, и частоту для аналогичного режима;

дуга постоянного прерывистого тока — задать направление тока, амплитудное значение, частоту для

Значения относительного среднеквадратического отклонения тока разряда со средним амплитудным значением в импульсе 250 А, % отн.

Расстояние между электродами, мм	Длительность импульса, мкс					
	20	40	80	100	200	400
2	1,2	0,65	0,4	0,14	0,13	0,2
4	0,8	0,3	0,2	0,14	0,16	0,24

Примечание. Частота импульсов — 50 Гц, время экспозиции — 60 с.

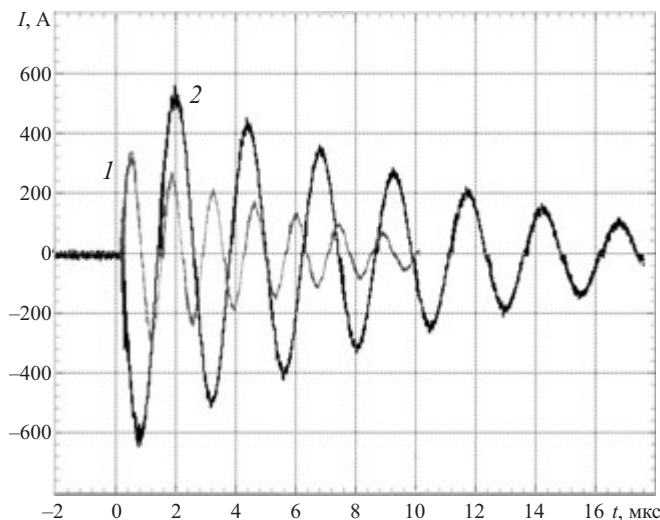


Рис. 5. Форма импульса тока генератора УГЭ-4 в режиме «высоковольтная искра»: 1 — $L = 0$, $C = 5$ нФ; 2 — $L = 0$, $C = 20$ нФ

аналогичного режима, а также установить скважность D , приближенно вычислив ее по формулам:

$$D = \sqrt{\frac{I_{\text{ср.кв}}}{I_{\text{ампл}}}} \cdot 100\%; \quad (1)$$

$$D = \frac{I_{\text{ср}}}{I_{\text{ампл}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $I_{\text{ср.кв}}$, $I_{\text{ср}}$ — средний квадратичный и средний ток соответственно для аналогичного режима;

дуга переменного прерывистого тока — задать амплитудное значение, частоту для аналогичного режима, а также установить скважность D , приближенно вычислив ее по формуле (1);

режим «низковольтная искра» — задать полярность, частоту следования импульсов для аналогичного режима, приближенно вычислив амплитуду тока I и длительность импульса t с напряжением заряда 300 В по формулам:

$$I = \frac{300 \text{ В}}{\sqrt{\frac{L}{C} + R_{\text{доп}}}}; \quad (3)$$

$$t = \pi\sqrt{LC}, \quad (4)$$

где L , C , $R_{\text{доп}}$ — параметры разрядного контура в аналогичном режиме;

режим «высоковольтная искра» — необходимо создавать импульсы с высокой плотностью тока, а также за короткое время выделить большую энергию в аналитическом промежутке.

В соответствии с формулой, описывающей длительность полупериода колебательного контура,

$$\tau = \pi\sqrt{LC} \quad (5)$$

при наличии минимальной паразитной (определяемой конструкцией генератора и штатива) индуктивности L для уменьшения длительности импульса можно уменьшать только емкость конденсатора.

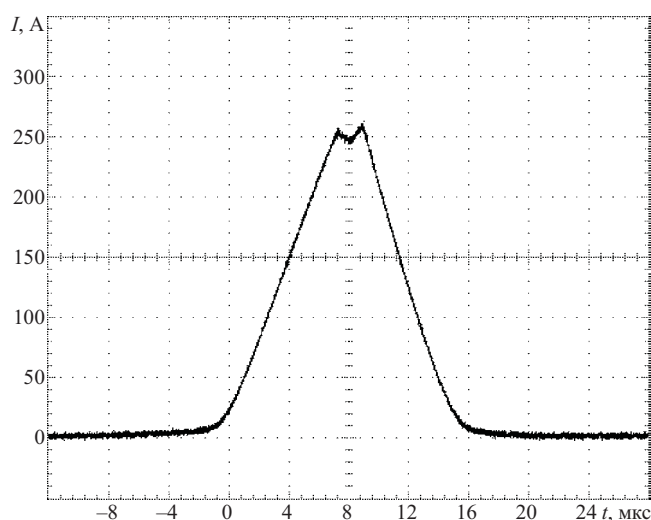


Рис. 6. Форма искрового импульса генератора «Шаровая молния» длительностью 10 мкс с амплитудой 250 А

При этом высокую плотность тока можно получить исключительно за счет увеличения напряжения U на конденсаторе C :

$$j = \frac{U}{\pi S} \sqrt{\frac{C}{L}}, \quad (6)$$

где S — площадь сечения канала разряда.

Высокое напряжение (порядка 10 кВ) позволяет накопить в конденсаторе малой емкости (0,01 мкФ) достаточную энергию для создания в канале разряда с характерным сечением $S \approx 0,1 \text{ мм}^2$ [7] импульса тока с минимальной длительностью импульса $\tau \approx 1 \text{ мкс}$, плотностью тока более 1000 А/мм^2 при минимальной «паразитной» индуктивности $L \approx 3 \text{ мкГн}$.

Искровой разряд из RLC -контура является периодическим затухающим с периодом 2 мкс, длительностью 10 – 20 мкс, амплитудой до 500 А и фронтом нарастания до 500 А/мкс (рис. 5).

Форма искрового импульса тока генератора ШМ представляет собой трапецию с фронтами нарастания тока 50 А/мкс и амплитудой до 300 А (рис. 6).

Ввиду существенной разницы в форме и поведении тока в ходе единичного разряда, например для УГЭ-4 и ШМ, возникает необходимость корректного сопоставления режимов, применяемых на разных генераторах, и выбора наиболее близких к методически отработанным и проверенным.

Одним из объективных свидетельств величины плотности тока в разряде является соотношение интенсивностей спектральных линий разной энергии возбуждения и степени ионизации. По интенсивностям спектральных линий углерода:

Длина волны, нм	С III 229,687	С I 247,8561	С II 250,9126
Энергия возбуждения, эВ	18,06	7,68	18,65

в спектрах разряда между двумя графитовыми электродами были построены зависимости (рис. 7) для не-

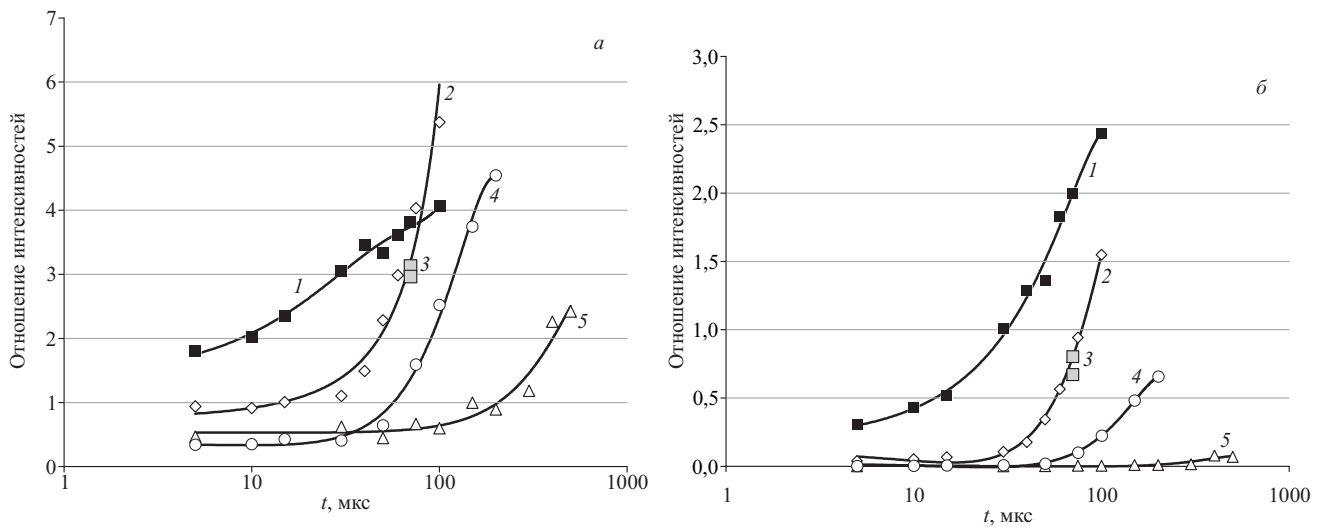


Рис. 7. Зависимость соотношений интенсивностей спектральных линий углерода от длительности импульса при разных значениях амплитуды тока: 1 — 250 А; 2 — 150 А; 3 — УГЭ-4; 4 — 100 А; 5 — 50 А; а — С III 229,687/С II 250,913; б — С III 229,687/С I 247,856

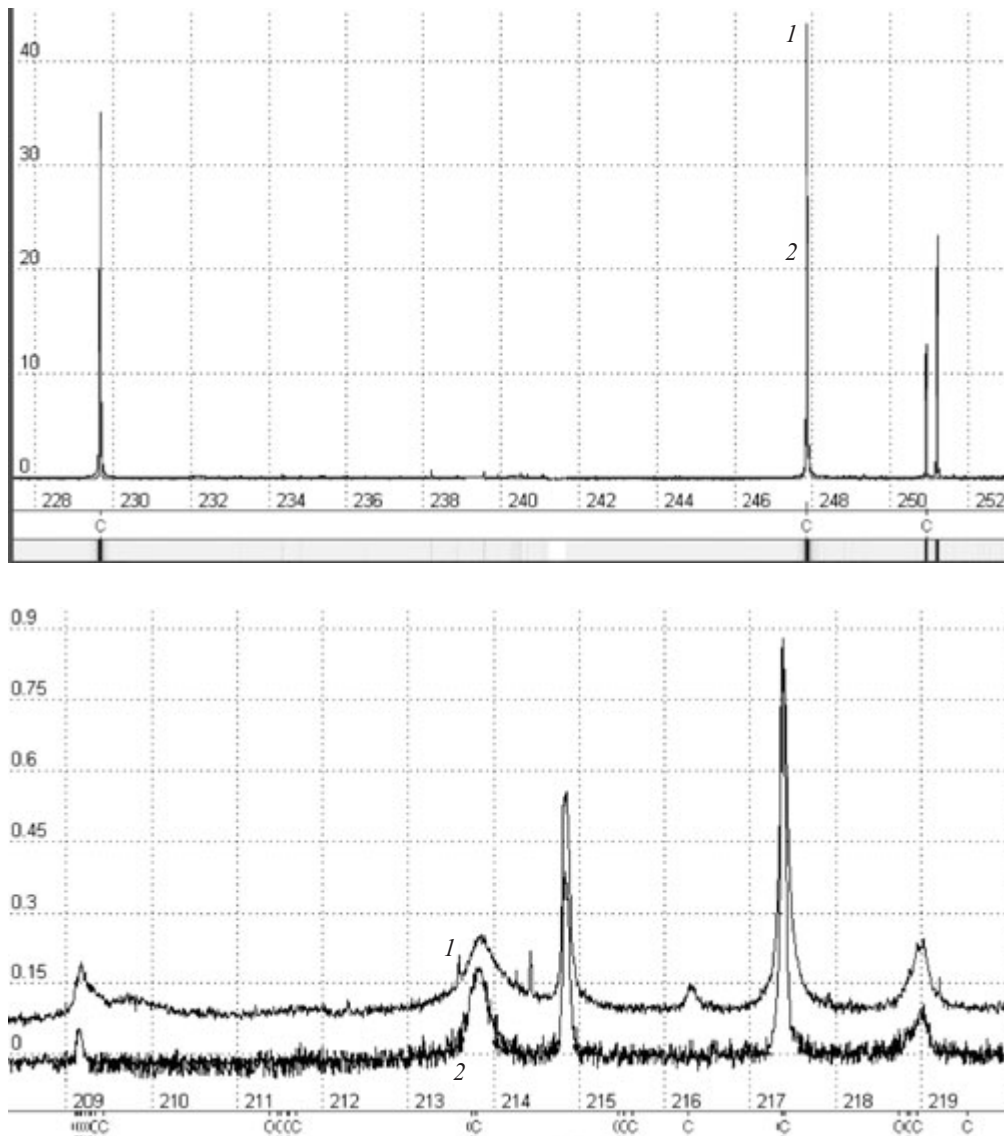


Рис. 8. Участки искрового спектра, линии углерода: 1 — УГЭ-4 ($L = 0$, $C = 20$ нФ), спектрометр МФС-8; 2 — «Шаровая молния», импульс 150 А, 75 мкс, спектрометр ПГС-2

скольких режимов с разными длительностями единичного импульса.

Ниже приведены режимы генератора «Шаровая молния» для эксперимента с графитовыми электродами:

Ток в импульсе, А	Длительность импульса, мкс
50	5, 30, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600
100	5, 10, 15, 30, 50, 75, 100, 150, 200
150	5, 10, 15, 30, 40, 50, 60, 75, 100, 150, 200, 250
250	5, 10, 15, 30, 40, 50, 60, 70, 100, 150

Начальные участки кривых идут параллельно оси X и позволяют увидеть, что при коротких временах импульсов соотношение интенсивностей спектральных линий углерода с разной энергией возбуждения меняется незначительно, до определенного момента растет интенсивность линий, а с увеличением длительности импульса наблюдается существенное изменение этих соотношений.

На рис. 7 показано положение точек, соответствующих по соотношению интенсивностей спектральных линий искровым импульсам генератора УГЭ-4 ($L = 0$, $C = 5$ нФ и $L = 0$, $C = 20$ нФ). На всех графиках указанные точки близки к режиму генератора «Шаровая молния» (150 А; 70 мкс), что подтверждается и характером спектра на разных участках длин волн (рис. 8).

Используя эту информацию, при разработке методики анализа можно выбрать наиболее подходящий режим обескряживания по степени проработки поверхности, яркости спектральных линий, стабильности соотношений аналитических линий и линий сравнения.

В настоящее время генераторы «Шаровая молния» применяются на предприятиях при анализе высоколегированных сталей, металлов и сплавов на ос-

нове меди, алюминия свинца и других металлов в аргоновых и воздушных штативах.

Создан и применяется на практике программируемый генератор для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния», в котором реализована полупроводниковая схема формирования разряда тока в аналитическом промежутке.

Управление генератором осуществляется от компьютера и не требует участия оператора при смене режимов генерации во время работы с разными методиками анализа. Генератор позволяет изменять режим генерации (полярность, амплитуда тока, частота) в ходе одной экспозиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Ю. Д., Месля Г. А. Физика импульсного пробоя газов. — М.: Наука, 1991. — 223 с.
2. Перминов А. В., Тренькин А. А. / Журнал технической физики. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 52 – 55.
3. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. — Л.-М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1960. — 686 с.
4. Долгов Г. Г., Мандельштам С. Л. Плотность и температура в искровом разряде / Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1953. Т. 24. Вып. 6. С. 691 – 707.
5. Орешенкова Б. Г. Спектральный анализ. — М.: Высшая школа, 1982. — 375 с.
6. Универсальный генератор с электронным управлением УГЭ-4. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. — М.: Внешторгиздат, 1980. — 128 с.
7. Абрамсон И. С., Гегечкори Н. М., Дробкина С. И., Мандельштам С. Л. / Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1947. Т. 17. Вып. 10. С. 862 – 867.
8. Директива ЕС по ЭМС 89/336/ЕЕС.
9. Панфилов Д. И., Иванов В. С. / Chip News (Новости о микросхемах). 1997. № 9 – 10. С. 38 – 45.

УДК 543.423

МНОГОКАНАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР “КОЛИБРИ-2” И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

© В. А. Лабусов^{1,2}, А. Н. Путьмаков^{1,2}, М. С. Саушкин^{1,2},
И. А. Зарубин³, Д. О. Селюнин^{1,2}

Приведена информация о создании нового малогабаритного многоканального спектрометра, построенного на основе плоской дифракционной решетки и линейки фотодиодов. Его оптическая схема оптимизирована для получения высокого качества спектра в любой из областей в спектральном интервале 190 – 1100 нм. Выбор области осуществляется путем установки дифракционной решетки с необходимым количеством штрихов на миллиметр. Спектрометр с рабочей спектральной областью 390 – 860 нм пригоден для решения задачи одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии.

В настоящее время для регистрации спектров используются малогабаритные многоканальные спектрометры с одним линейным многоэлементным твердотельным детектором излучения. Такие спектрометры чаще всего построены по оптической схеме Эберта – Фасти, которая обеспечивает плоскую поверхность фокусировки спектра [1]. По такой схеме был создан многоканальный спектрометр “Колибри”, работающий в спектральном диапазоне длин волн 190 – 700 нм; с его помощью проведены исследования в области биохимии, материаловедении и прикладной оптики [2 – 4]. Входящая в состав спектрометра линейка содержала 2580 фотодиодов. Шаг размещения фотодиодов — 12,5 мкм, высота — 1 мм, динамический диапазон — 10^4 , область спектральной чувствительности — 160 – 1100 нм [5]. С 1999 г. спектрометры “Колибри” начали применяться в атомно-эмиссионном спектральном анализе для определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии взамен используемых ранее монохроматоров с фотоэлектронными умножителями. Одновременная регистрация спектрометром 2580 точек спектра улучшила характеристики анализа за счет учета фона в окрестности линий, а также позволила вести параллельное определение нескольких элементов таблицы Менделеева. Однако в процессе работы были выявлены следующие недостатки спектрометра. Во-первых, его рабочий спектральный диапазон не давал возможность регистрации линий всех требуемых элементов. Во-вторых, он имел недостаточные пределы обнаружения элементов, ограниченные высоким уровнем рассеянного света из-за попадания нулевого

порядка дифракции на поверхность дифракционной решетки, который раскладывался в “паразитный” спектр, фокусируемый выходным зеркалом на поверхности линейки фотодиодов. Защитное стекло корпуса линейки также увеличивало уровень рассеянного света из-за многократного переотражения излучения как внутри стекла, так и между стеклом и кристаллом линейки.

Цель настоящей работы — информировать специалистов о создании нового малогабаритного спектрометра “Колибри-2”, в котором предусмотрена возможность выбора спектрального диапазона и снижен уровень фона вблизи спектральных линий, а также ознакомить с результатами решения с его помощью задач одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии.

Оптическая схема спектрометра должна обладать минимальными аберрациями для получения наименьшей ширины и наибольшей интенсивности спектральных линий. При построении спектрометра по горизонтальной оптической схеме Эберта – Фасти из составляющих аберраций в направлении дисперсии наибольшую роль играет кома децентрировки. Для ее компенсации должно выполняться условие [1]

$$\alpha_2 = \frac{\cos^3 \varphi}{\cos^3 \varphi'} \alpha_1, \quad (1)$$

где α_1 , α_2 — углы между падающими и отраженными от зеркала главными лучами; φ — угол падения на дифракционную решетку; φ' — угол дифракции для лучей, фокусируемых в центре линейки фотодиодов. С помощью формулы (1) и программы расчета оптических систем Zemax [6] было показано, что минимальными аберрациями обладают два варианта схе-

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

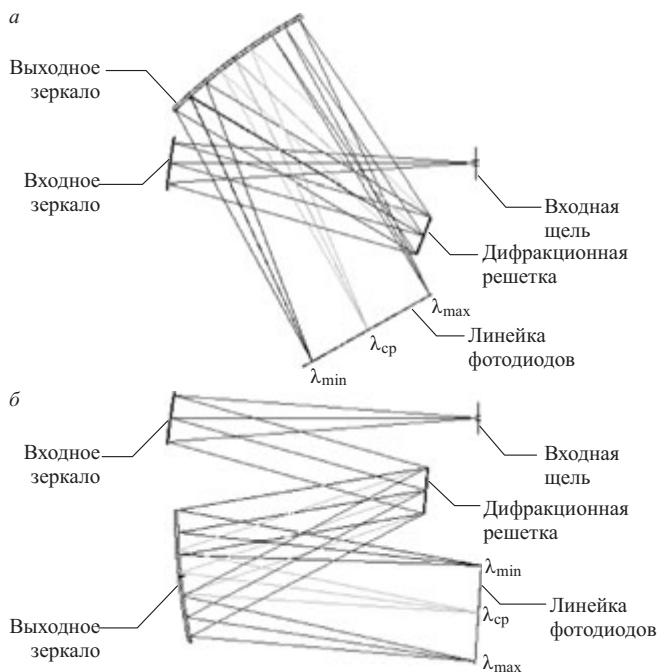


Рис. 1. Варианты горизонтальной оптической схемы Эберта – Фасти с “+1” (а) и “–1” (б) рабочими порядками дифракционной решетки

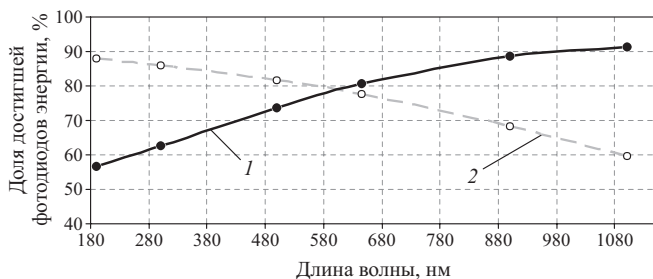


Рис. 2. Зависимость доли достигшей фоточувствительной поверхности линейки энергии от длины волны для вариантов схемы с “+1” (1) и “–1” (2) рабочими порядками

мы: с “+1” и “–1” рабочими порядками дифракции (рис. 1). Пршедший входную щель световой пучок поступает на входное (коллимирующее) вогнутое зеркало с $R = 200$ мм. Последнее преобразует его в параллельный пучок света, освещающий плоскую дифракционную решетку. В зависимости от длины волны отраженные световые пучки имеют разные углы наклона по отношению к нормали решетки. Выходное (фокусирующее) вогнутое зеркало с $R = 200$ мм создает на поверхности фоточувствительной области линейки фотодиодов монохроматические изображения входной щели, совокупность которых и образует спектр. Для оптической схемы с “–1” рабочим порядком длина волны начала спектрального диапазона λ_{\min} фокусируется на фотодиодах, ближайших к дифракционной решетке, середины диапазона λ_{cp} — в центре линейки, а конца диапазона λ_{\max} — на дальнем от решетки конце линейки. Для варианта с “+1” рабочим по-

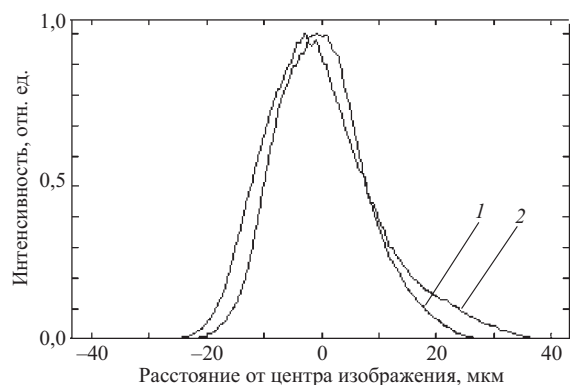


Рис. 3. Распределение энергии в монохроматическом изображении входной щели в направлении дисперсии для $\lambda = 645$ нм до (1) и после увеличения (2) угла α_2

рядком наблюдается обратная ситуация — длина волны конца спектрального диапазона регистрируется фотодиодами, ближайшими к дифракционной решетке, длина волны начала диапазона фокусируется на наиболее удаленных от решетки фотодиодах. Можно заметить, что детектор, обладающий большими габаритными размерами (например, электронно-оптический преобразователь ЭОП), легче разместить в схеме с “+1” рабочим порядком.

На рис. 2 представлены зависимости доли дошедшей до фоточувствительной области линейки (высота 1 мм, длина 32 мм) энергии от длины волны излучения для “+1” и “–1” рабочих порядков дифракции, полученные расчетным путем. При этом высота входной щели составляла 2 мм, ширина — 15 мкм, а также предполагалось, что дифракционная решетка с $N = 320$ штр/мм имеет коэффициент отражения, равный единице, во всем диапазоне длин волн. Из графиков видно, что в коротковолновой области спектра поверхности фотодиодов достигает существенно больше энергии в “–1” рабочем порядке, в то время как в длинноволновой на поверхность фотодиодов падает больше энергии в схеме с “+1” рабочим порядком. Ввиду того, что в большинстве задач интенсивность излучения в коротковолновой области существенно ниже, чем в длинноволновой, в качестве базовой схемы спектрометра “Колибри-2” была выбрана оптическая схема с “–1” рабочим порядком. Однако в этой оптической схеме при угле падения на дифракционную решетку $\varphi = 7,6 - 10,8^\circ$ и выполнении условия (1) часть нулевого порядка, попадая на выходное зеркало, возвращается на дифракционную решетку и далее, раскладываясь в “паразитный” спектр, увеличивает уровень фона в спектрометре. Для устранения этого эффекта угол α_2 , оптимальные значения которого для $\varphi = 7,6 - 10,8^\circ$ равны $22,03 - 19,8^\circ$ соответственно, был увеличен до $26,8^\circ$. Такое увеличение угла α_2 не оказало существенного влияния на спектральное разрешение прибора (рис. 3), но направило нулевой порядок дифракции в промежуток между линейкой фотодиодов и дифракционной решеткой.

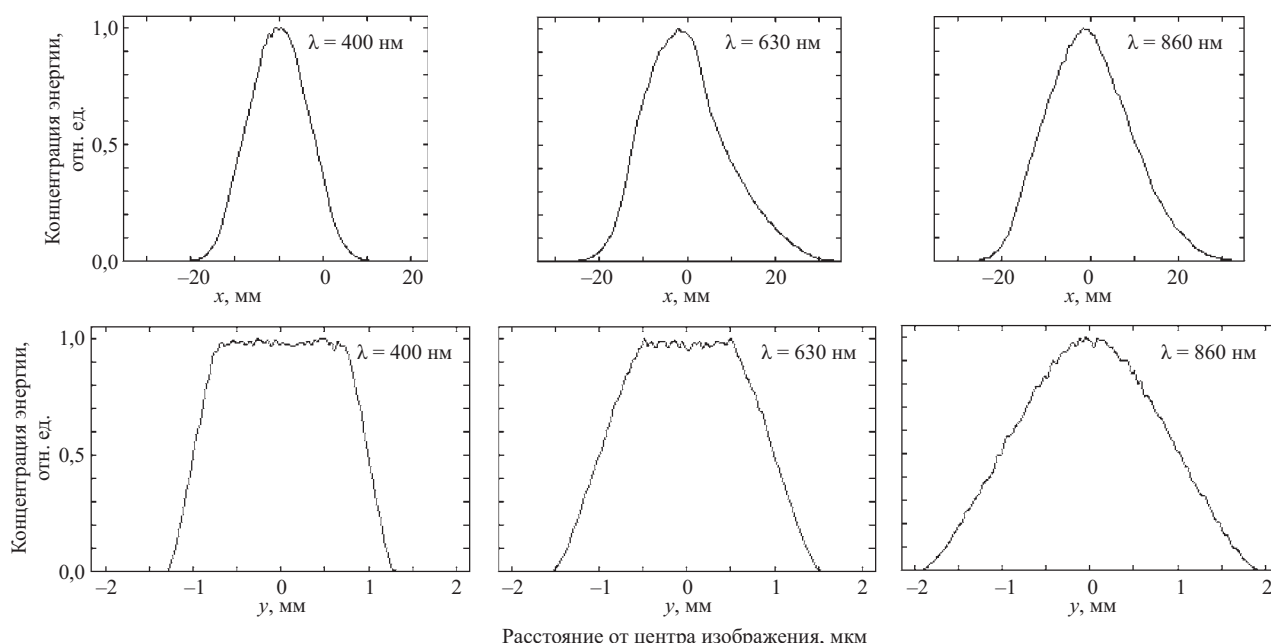


Рис. 4. Распределение энергии в изображении входной щели

Выбор рабочего спектрального интервала спектрометра возможен в области длин волн 190 – 1100 нм, коротковолновая граница которой определяется поглощением излучения воздухом, а длинноволновая — краем спектральной чувствительности линейки фотодиодов. Для получения спектрального интервала $\lambda_{\min} - \lambda_{\max}$ необходимо дифракционную решетку установить так, чтобы угол падения излучения на нее был равен

$$\varphi \approx \arctg\left(0,31 + 0,172 \frac{\lambda_{\text{cp}}}{\Delta\lambda}\right) - 34,5, \quad (2)$$

где $\lambda_{\text{cp}} = (\lambda_{\max} + \lambda_{\min})/2$; $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_{\min}$. При этом решетка должна иметь количество штрихов на миллиметр

$$N \approx \frac{0,313}{\Delta\lambda} \cos\left[\arctg\left(0,31 + 0,172 \frac{\lambda_{\text{cp}}}{\Delta\lambda}\right)\right] \quad (3)$$

и угол блеска

$$\gamma = \arcsin \frac{\lambda_0 N}{2 \cos\left[\frac{\varphi + \arcsin(\sin \varphi + \lambda_0 N)}{2}\right]}, \quad (4)$$

где $\lambda_0 = \frac{2\lambda_{\min}\lambda_{\max}}{\lambda_{\min} + \lambda_{\max}}$ — длина волны, для которой ко-

эффициент отражения дифракционной решетки максимален. Выражение для λ_0 получено при условии равенства коэффициентов отражения дифракционной решетки для краев интервала λ_{\min} и λ_{\max} . Однако сле-

дует отметить, что значение λ_0 определяется решаемой задачей и может отличаться от указанного.

Для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии необходимо регистрировать спектр в интервале 390 – 860 нм. В этом случае, согласно формулам (2) – (4), параметры дифракционной решетки следующие: $N = 600$ штр/мм; $\varphi = 5,8^\circ$; $\gamma = 9,05^\circ$. Характеристики монохроматического изображения входной щели в плоскости линейки фотодиодов, полученные расчетным путем, представлены на рис. 4, 5. На рис. 4 показаны центральные сечения распределения энергии в изображении входной щели по x (в направлении дисперсии) и y (перпендикулярно направлению дисперсии), нормированные к максимальной освещенности. При увеличении длины волны происходит уширение изображения щели по x и y , что обусловлено остаточными aberrациями: комой децентрировки и астигматизмом соответственно. Астигматическое уширение по y объясняется тем, что оно пропорционально углу падения на выходное зеркало, который возрастает с увеличением длины волны. Такое уширение приводит к уменьшению доли дошедшей до фоточувствительной области линейки энергии, что можно наблюдать на рис. 5.

Конструкция спектрометра выполнена следующим образом. Его герметичный корпус наполнен инертным газом с избыточным давлением для увеличения срока службы. Обеспечена возможность установки дифракционной решетки под нужным углом для выбора рабочего спектрального интервала. Линейка фотодиодов используется в безкорпусном исполнении. В этом случае отсутствует паразитное излучение, возникающее в результате переотражения от покровного стекла, что позволяет снизить уровень

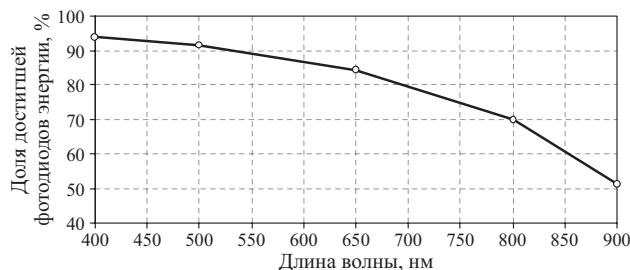


Рис. 5. Зависимость доли достигшей фоточувствительной поверхности линейки энергии от длины волны для схемы с «-1» рабочим порядком

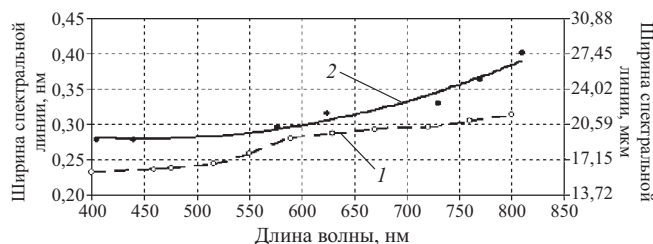


Рис. 6. Зависимости ширины спектральных линий на полувысоте от длины волны: 1 — расчетная; 2 — экспериментальная

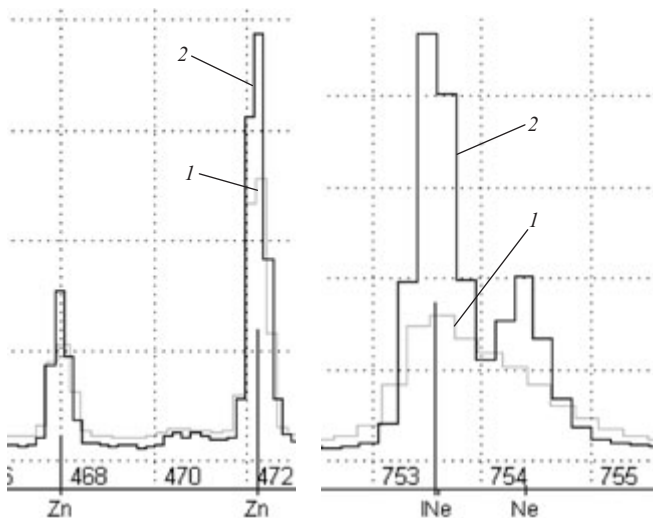


Рис. 7. Участки спектра лампы с полым катодом, полученные с помощью спектрометров «Колибри» (1) и «Колибри-2» (2)

фона в зарегистрированном спектре. Стабилизация температуры линейки осуществляется с помощью двухкаскадного термоэлектрического модуля Пельтье и цифрового датчика температуры, находящегося в тепловом контакте с кристаллом линейки. Фоточувствительная поверхность линейки устанавливается в область наилучшей фокусировки спектра с помощью специальных винтов. Входная щель шириной 7, 15 или 25 мкм выполнена методом фотолитографии на слое алюминия, нанесенном на поверхность сапфировой подложки. Для автоматической калибровки за входной щелью размещен электромеханический за-

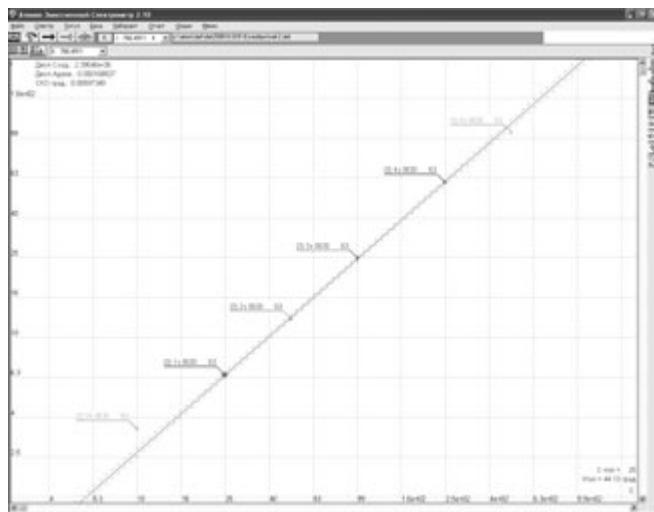


Рис. 8. Градуировочный график для определения калия в 1 %-ном растворе лития

твор, перекрывающий доступ излучения в спектрометр. На входе спектрометра установлена линза для фокусировки анализируемого излучения на входной щели. Спектрометр «Колибри-2» имеет следующие технические характеристики:

Рабочий спектральный диапазон, нм	390 – 860
Обратная линейная дисперсия, нм/диод	0,19
Фокусное расстояние, мм	100
Относительное отверстие	1:6
Количество фотодиодов	2580
Размер фотодиода, мкм	12,5 × 1000
Время экспозиции, мс:	
минимальное	10
максимальное	Не ограничено
Габариты, мм	150 × 200 × 80
Масса, кг	3

На рис. 6 представлены зависимости ширины спектральных линий от длины волны (ширина входной щели 15 мкм), характеризующие предел спектрального разрешения спектрометра. Незначительное увеличение ширины линий, полученных экспериментально, в сравнении с расчетными (~1/4 шага расположения фотодиодов) обусловлено влиянием дискретности линейки фотодиодов. Для сравнения характеристик спектрометров «Колибри» и «Колибри-2» на рис. 7 представлены участки спектра эталонной лампы с полым катодом ЛСП6-Э в начале и конце спектрального диапазона при времени экспозиции 50 мс. Спектральные линии, зарегистрированные спектрометром «Колибри-2», имеют большую интенсивность и значительно меньший предел разрешения особенно в длинноволновой области спектра. Оценка уровня фона спектрометров проводилась при времени экспозиции 1 с и показала его пятикратное снижение в спектрометре «Колибри-2».

Проведены испытания спектрометра «Колибри-2» при одновременном определении щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотомет-

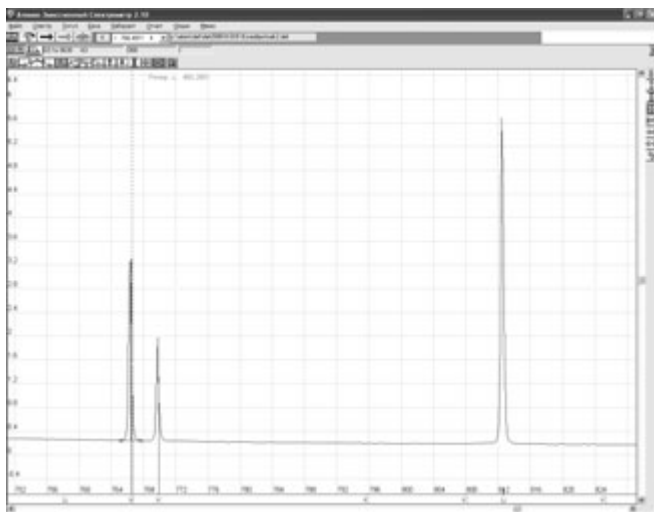


Рис. 9. Участок спектра с аналитической линией калия $\lambda = 766,4911$ нм первого образца сравнения (0,25 ppm к раствору)

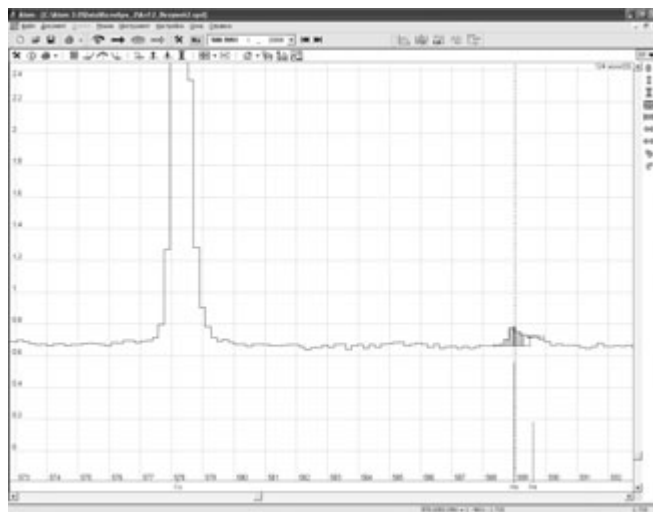


Рис. 10. Аналитическая линия натрия $\lambda = 588,9951$ в дуговом спектре ОС 124 комплекта ОС алюминия технического (аттестованное содержание 5,5 ppm)

рии. На рис. 8 представлен градуировочный график для определения калия в 1 %-ном растворе лития. Используется пламя воздушно-ацетиленовой горелки. Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций 0,25 – 2,5 ppm, угол наклона близок к 45° . Нулевой образец сравнения с концентрацией калия 0,1 ppm не попадает на градуировочный график по причине загрязнения литиевой основы (содержание калия 0,02 ppm), которая используется для разбавления СО. На рис. 9 показан участок спектра с аналитической линией калия $\lambda = 766,4911$ нм первого образца сравнения (0,25 ppm к раствору). Условия регистрации спектра: экспозиция — 50 мс, полное время измерения — 1,5 с. Наблюдается большой запас по интенсивности сигнала. ОСКО интенсивности этой аналитической линии по всем образцам сравнения не превышает 0,5 %. Пределы обнаружения для Na и K в 1 %-ном растворе лития составляют около 0,001 ppm к раствору.

Спектрометр «Колибри-2» позволяет регистрировать дуговой спектр, полученный на стандартном универсальном штативе типа УШТ-4, и измерять интенсивности самых чувствительных линий элементов в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра. На рис. 10 представлен дуговой спектр алюминия технического (СОП 124), зарегистрированный на этом штативе; видны достаточно интенсивные линии Na при его содержании 5,5 ppm.

Таким образом, путем оптимизации оптической схемы и изменения конструкции повышена чувстви-

тельность спектрометра, уменьшен уровень фона вблизи спектральных линий, а также увеличен срок его службы. Спектрометр «Колибри-2», работающий в интервале длин волн 390 – 860 нм, пригоден для решения задачи одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии, а также может использоваться как дополнительный спектрометр для расширения спектрального диапазона квантометров и спектрографов с целью определения элементов по их самым интенсивным линиям в видимом и ближнем ИК спектрах. Он может также применяться для определения фтора, хлора, углерода и других элементов по молекулярным полосам CaF, CuCl, CN, лежащим в рабочем спектральном диапазоне спектрометра «Колибри-2».

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. — Л.: Машиностроение, 1975. — 312 с.
2. Кнорре В. Д., Маркушин Ю. Я., Лабусов В. А., Попов В. И., Денисов А. Ю., Кнорре Д. Г. / Доклады РАН. 1999. Т. 368. № 4. С. 489 – 491.
3. Pen E. F., Shelkovnikov V. V., Goulanian E. H., Kostrov N. A., Labusov V. A. / Proc. of SPIE. 2002. V. 4900. P. 957 – 961.
4. Бабин С. А., Васильев Е. В., Ковалевский В. И., Пен Е. Ф., Плеханов А. И., Шелковников В. В. / Автометрия. 2003. № 2. С. 57 – 70.
5. Лабусов В. А., Бехтерев А. В. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 7 – 12.
6. Rimmer M. / Proc. of SPIE. 1986. V. 665. P. 99.

УДК 543.423

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПРИБОРОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС

© В. А. Лабусов^{1,2}, С. А. Кайдалов³, О. И. Щербакова², В. В. Кошеров³

Рассмотрены вопросы метрологического обеспечения комплексов приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с многоканальными анализаторами атомно-эмиссионных спектров (МАЭС), выполненными на основе многокристалльныхборок линеек фотодиодов. Комплексы включены в Государственный реестр средств измерений как средство измерения массовой доли определяемых элементов веществ и материалов в соответствии с нормативной документацией на методики выполнения измерений. Входящие в их состав анализаторы МАЭС включены в Государственный реестр как средство измерения интенсивности спектральных линий. Приведены метрологические характеристики этих средств измерений и методы их проверки.

В соответствии с Законом РФ «Об обеспечении единства измерений» средства измерений, применяемые в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, должны быть испытаны, а типы их утверждены и зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений. В этих случаях используются результаты, полученные методом атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА), в виде сертификата на продукцию, экспертного заключения и других документов. Госконтроль и надзор распространяется, к примеру, на торговые операции и взаимные расчеты между покупателем и продавцом, охрану окружающей среды, испытания и контроль качества продукции в целях определения соответствия требованиям ГОСТ, сертификацию продукции и услуг, а также на измерения, проводимые по поручению органов суда, прокуратуры, государственных органов управления и др. Поэтому были проведены работы по включению в Госреестр многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) [1], предназначенных для использования в качестве систем регистрации спектров в существующих комплексах приборов для АЭСА вместо фотопластинок и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Решение задачи ежегодных поверок анализаторов МАЭС повысило к ним доверие пользователей и способствовало широкому внедрению.

Однако результаты АЭСА зависят не только от характеристик анализатора МАЭС, но и от других составляющих спектрального комплекса, на котором они получены: от источника возбуждения спектра, типа спектрального прибора, а также методики выполнения измерений (МВИ) и т.д. Поэтому у пользо-

вателей возникают справедливые вопросы о методах проверки работы комплексов приборов для АЭСА с анализаторами МАЭС (далее комплексов МАЭС), что потребовало проведения дальнейших работ по включению таких комплексов в Государственный реестр как средств измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов.

Цель настоящей работы — ознакомить специалистов с результатами работы по включению многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС и комплексов приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализаторами МАЭС в Государственный реестр средств измерений, а также с метрологическими характеристиками и методиками поверки этих средств измерений.

Анализаторы МАЭС

Отметим вначале возможные подходы к созданию средств измерений на основе многокристалльныхборок линеек фотодиодов [2, 3]. Первый подход — создание средства измерения распределения интенсивности оптического излучения в пространстве, а затем использование такого прибора в специальных применениях, например в АЭСА. На первый взгляд эта задача является простой. Сигнал на выходе i -й фотоячейки равен

$$U_i = F_i(Q_i),$$

где $Q_i = \int_0^T \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} S_i(\lambda) I(\lambda, t) d\lambda dt$ — фотогенерированный заряд; I — интенсивность излучения; S_i — спектральная чувствительность i -й фотоячейки; λ — длина волны излучения; t — текущее время; T — время экспозиции; λ_{\min} и λ_{\max} — границы спектрального интервала, в котором значения $I(\lambda, t) \neq 0$. В этом случае испыта-

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

³ Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, Москва, Россия.

тельный стенд должен обеспечить формирование равномерного распределения интенсивности монохроматического излучения известной величины вдоль сборки линеек фотодиодов и перестройку длины волны излучения в заданном диапазоне. Для каждой i -й фотоячейки можно получить зависимости $F_i(Q_i)$ и $S_i(\lambda)$ для их использования в целях повышения точности измерения. В АЭСА диапазон длин волн λ составляет от 160 до 800 нм, а спектральное разрешение может достигать 0,01 нм и менее. Создание перестраиваемого по длине волны источника монохроматического излучения с такими параметрами, обеспечивающего равномерную интенсивность на фоточувствительной части поверхности многокристалльной сборки длиной около 50 см, является сложной задачей. Если бы такой источник удалось сделать, то его необходимо было бы использовать как при первичных поверках таких средств измерений при выходе из производства, так и при их ежегодных поверках. Для этого в случае АЭСА необходимо было бы извлечь это средство измерения из спектрального прибора, поверить (подтвердить его метрологические характеристики) и установить на место. С учетом большой трудоемкости настройки спектрального прибора с многокристалльной сборкой линеек фотодиодов, транспортировки средств измерения на поверку и обратно, а также сложностью необходимого испытательного оборудования подход по созданию средств измерения распределения интенсивности оптического излучения в пространстве на основе такихборок с последующим его использованием в решениях задач АЭСА представляется нецелесообразным.

Нами предложен и реализован второй подход — создание средств измерений на основе многокристалльныхборок линеек фотодиодов под конкретное применение с необходимым и достаточным набором метрологических характеристик. В случае АЭСА такой прибор должен обеспечивать измерение параметров атомно-эмиссионных спектров, необходимых и достаточных для расчета концентраций определяемых элементов. При этом поверка этих средств измерений должна проводиться в составе спектральных приборов, в которых они используются, без каких-либо разъюстировок.

Рассмотрим особенности применения многокристалльныхборок линеек фотодиодов в АЭСА. После установкиборок в спектральные приборы и проведения профилирования (установление соответствия длины волны излучения номеру фотоячейки) каждой спектральной линии соответствуют свои 10–20 фотоячеек линеек с учетом ширины и температурного дрейфа линии. Имеющийся опыт говорит о том, что в пределах 10–20 фотоячеек разброс их чувствительности составляет не более 1%, что является вполне достаточным для АЭСА. С другой стороны, при количественном АЭСА проводится калибровка измерительного тракта по образцам сравнения (с известными

концентрациями элементов) путем построения градуировочных графиков зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от их концентрации. При этом единица измерения интенсивности роли не играет. В этих графиках уже учтено влияние таких параметров фотоячеек, как спектральная чувствительность и нелинейность, а также характеристики источника возбуждения спектра, оптической системы освещения входной щели и спектрального прибора. Из этого следует, что для АЭСА достаточно, чтобы с помощью многокристалльной сборки линеек фотодиодов проводилось измерение интенсивности спектральных линий в относительных единицах. При этом рабочие фотоячейки должны иметь гарантированный динамический диапазон и обеспечивать стабильность выходного сигнала.

Согласно этому подходу анализаторы МАЭС являются средствами измерения интенсивности спектральных линий в диапазоне 0,01–100 единиц условной шкалы (%) с относительной погрешностью (при интенсивностях спектральных линий больше 1%) не более 3% и абсолютной погрешностью (при интенсивностях спектральных линий менее 1%) не более 0,03%. Дополнительно анализаторы МАЭС характеризуются СКО выходного сигнала (не более 0,1%), дрейфом выходного сигнала в течение 1 ч (не более 1%) и рабочим спектральным диапазоном (160–1100 нм). Опыт применения анализаторов МАЭС показал достаточность перечисленных выше характеристик для использования анализаторов в АЭСА. Отметим, что значения характеристик анализаторов МАЭС в настоящее время во многом превышают требования, изложенные выше.

Методы проверки метрологических характеристик анализатора МАЭС проиллюстрируем на примере определения относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) измерения интенсивности спектральной линии. Для определения ОСКО в течение 1 ч через каждые 3 мин регистрируется спектр эталонной спектральной лампы с полым катодом ЛСП6-Э (разработка Всероссийского научно-исследовательского института оптико-физических измерений, Москва) с записью полученных данных в таблицу программного обеспечения «Атом». Для определения ОСКО измерения интенсивности в записанных спектрах выбираются «незашкаленные» спектральные линии с интенсивностью не менее 1%, но не менее одной линии на каждой линейке. Для примера на рис. 1 представлен спектр эталонной лампы, зарегистрированный на квантометре МФС-8 многокристалльной сборкой из 12 линеек фотодиодов. Измеренные значения интенсивностей спектральных линий занесены в таблицу. Положению маркера в таблице соответствует линия железа с результатами 20 измерений. В двух нижних строках таблицы приведены измеренные средние значения интенсивностей и их ОСКО. Можно

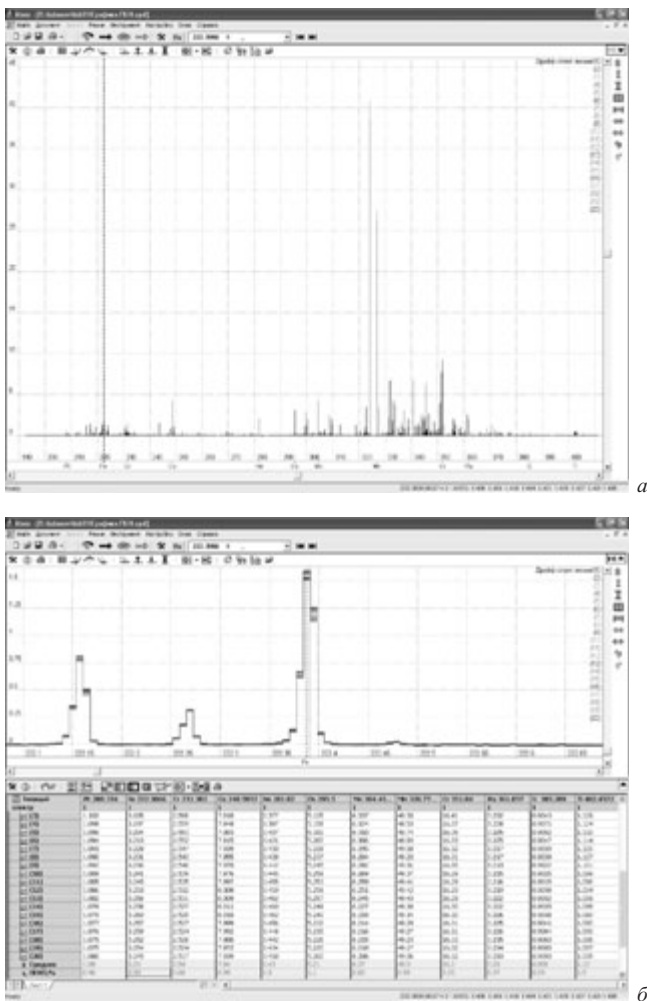


Рис. 1. Спектр эталонной лампы: *а* — обзорный спектр; *б* — фрагмент спектра с линией железа и таблица численных значений измерений интенсивности 12 спектральных линий

видеть, что для всех выбранных линий ОСКО лежит в пределах 0,27 – 1,5 %.

Изложенный выше подход по созданию средства измерения интенсивности спектральных линий на основе многокристалльных сборок линеек фотодиодов поддержан Госстандартом России (ныне Ростехрегулирование) и в 2001 г. был утвержден тип средства измерения интенсивности спектральных линий, зарегистрированный в Госреестре средств измерений под № 21013–01 с наименованием «Анализаторы многоканальные атомно-эмиссионных спектров МАЭС». В 2006 г. анализаторы МАЭС прошли испытания на соответствие утвержденному типу. Имеющиеся сертификаты со сроком действия до 2011 г. позволяют применять такие приборы на территории Российской Федерации и Казахстана. Поверка анализаторов МАЭС осуществляется в соответствии с методикой, утвержденной Всероссийским научно-исследовательским институтом оптико-физических измерений, Москва. Поверка проводится без разъюстировок спектрального комплекса с анализатором МАЭС.

Комплексы МАЭС

В настоящее время в России и ближнем зарубежье широко используются комплексы АЭСА с анализаторами МАЭС. Структурная схема таких комплексов представлена на рис. 2. В их состав входят:

источник возбуждения спектра, создающий плазму, в которую вводится анализируемое вещество. Например, дуговой или искровой разряды, индуктивно-связанная плазма, двухструйный дуговой плазмотрон и др.;

спектральный прибор, предназначенный для разложения излучения анализируемого вещества в спектр (ИСП-28, ИСП-30, ДФС-8, ДФС-13, PGS-2, СТЭ-1, ДФС-10М, ДФС-36, ДФС-41, ДФС-51, ДФС-458, приборы серии МФС, ARL, Spectrolab, Polyvac, Atomcomp/ICAP, «Гранд» и др.);

анализатор МАЭС с программным обеспечением «Атом», обеспечивающим ввод атомно-эмиссионных спектров в компьютер, измерение интенсивности спектральных линий с последующим вычислением концентраций определяемых элементов.

Работа по включению в Госреестр средств измерений комплексов МАЭС была затруднена из-за большого разнообразия применяемых в них источников возбуждения спектра и спектральных приборов. Однако были приняты во внимание следующие факторы. Спектральный прибор с системой освещения щели является пассивной оптической системой, преобразующей излучение источника возбуждения спектра в оптический спектр на входе анализатора МАЭС. Стабильность фотоэлектрических характеристик спектрального прибора с системой освещения щели и анализатором МАЭС определяется стабильностью характеристик самого анализатора. Были использованы предложения по созданию методики поверки комплексов с анализаторами МАЭС в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 [4], а также разработанные методы оценки качества спектрометров с анализаторами МАЭС по спектральному разрешению и интенсивности спектральных линий [5 – 7].

Установка анализаторов МАЭС в комплексах АЭСА взамен устаревших систем регистрации спектров на основе фотопластинок и ФЭУ осуществляется специалистами, которые проводят ревизию качества работы всех элементов комплекса: спектрального прибора, системы освещения входной щели, источника возбуждения спектров. В случае необходимости они осуществляют ремонт оборудования, в частности, путем замены дифракционных решеток, конденсоров и других элементов. Согласно решаемым пользователям аналитическим задачам и соответствующим МВИ устанавливается необходимый рабочий спектральный диапазон, проводится юстировка элементов комплекса с целью получения оптимальных спектрального разрешения и интенсивности спектральных линий, выбираются режимы работы источника возбуждения спектра. Эти работы завершаются испыта-





Спектроаналитический комплекс «Гранд» для анализа порошковых проб по методу «просыпки-вдувания» в дуговой разряд



Спектроаналитический комплекс «Гранд» с универсальным штативом для анализа материалов с дуговым и искровым возбуждением спектров

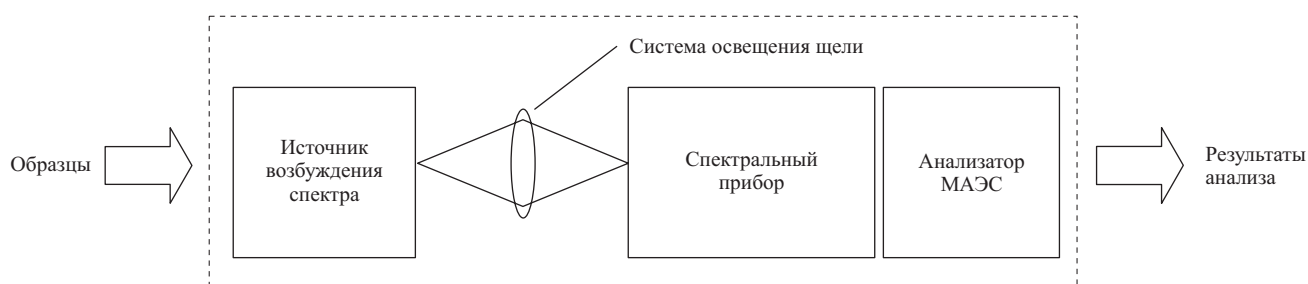


Рис. 2. Структурная схема комплекса МАЭС

ниями комплекса МАЭС на соответствие его возможностей требованиям МВИ в части перечня определяемых элементов, диапазона определения их концентраций и характеристик точности (повторяемости и правильности). При этом используются государственные стандартные образцы (ГСО) и аттестованные смеси. В случае удовлетворения требованиям комплекс принимается в эксплуатацию.

Однако несмотря на то что анализатор МАЭС проходит ежегодную поверку, подтверждая свои метрологические характеристики, характеристики комплекса могут деградировать незаметно для пользователей, постепенно снижая качественные показатели результатов АЭСА. Причинами этого могут быть разъюстировка оптической системы, ухудшение качества поверхностей линз, дифракционной решетки и др. Решение задачи обнаружения ухудшения характеристик комплексов МАЭС получено путем определения перечня необходимых и достаточных метрологических характеристик, разработки документации, в том числе методики поверки, испытаний комплексов, утверждения нового типа средства измерения и его регистрации в Госреестре. Перечень метрологических характеристик нового средства измерения и методы их поверки изложены ниже.

Комплекс МАЭС является средством измерения и предназначен для определения массовой доли элементов состава веществ и материалов (порошки, металлы, растворы) в соответствии с нормативной документацией на МВИ. Область применения — заводские и исследовательские лаборатории для проведения количественного и качественного анализа веществ и материалов. Комплекс имеет следующие метрологические характеристики: рабочий спектральный диапазон — 160 – 1100 нм; спектральное разрешение — 0,005 – 0,3 нм; интенсивность спектральных линий — 0,01 – 100 единиц условной шкалы (%); рабочий диапазон определения концентрации элементов — 10^{-7} – 100 %; показатель повторяемости результатов определения концентрации — 10 %; показатель правильности результатов определения концентрации — 20 %.

Конкретные значения метрологических характеристик комплекса МАЭС определяются при проведении первичной поверки во время запуска комплекса в эксплуатацию и заносятся в его паспорт. Ежегодная периодическая поверка призвана отследить изменение

этих характеристик и не допустить их существенного ухудшения. Методика поверки комплекса включает операции: внешний осмотр, опробование и проверка метрологических характеристик. В процессе опробования проверяется работоспособность комплекса, отсутствие паразитной засветки спектрального прибора (попадание излучения внутрь корпуса прибора помимо входной щели) и точность его профилирования. При этом профилирование, а также определение рабочего спектрального диапазона, спектрального разрешения и интенсивности спектральных линий осуществляются путем регистрации и анализа спектра стандартного образца. Выбор такого образца проводится с учетом необходимости его использования при ежегодных поверках. При этом наименование образца указывается в паспорте на комплекс.

Спектральное разрешение характеризуется шириной спектральной линии на полувысоте. Для измерения выбираются одиночные линии с амплитудой от 1 % шкалы анализатора МАЭС и выше. Измерение ширины спектральных линий проводится не менее чем в трех точках спектра — левый, правый края и центр. По этим же линиям проводится измерение интенсивности спектральных линий. При первичной поверке значения интенсивностей заносятся в паспорт комплекса и записываются в файл «Поверка». При периодической поверке вычисляется отношение интенсивностей соответствующих спектральных линий, измеренных при проведении периодической и первичной поверок. Периодическая проверка спектрального разрешения и интенсивности линий призвана ограничить их деградацию.

Проверка основных метрологических характеристик (рабочий диапазон определения концентрации элементов, показатели повторяемости и правильности результатов определения концентрации) проводится для всех определяемых элементов согласно МВИ путем регистрации и обработки спектров государственных стандартных образцов или аттестованных смесей. Для каждого из определяемых элементов строится градуировочный график и находятся границы его диапазона концентраций. При первичной поверке значения границ рабочего диапазона концентраций должны удовлетворять требованиям МВИ и быть занесены в паспорт комплекса. При периодической поверке границы диапазона сравниваются с границами, получен-

ными при первичной поверке. Существенное сужение рабочего диапазона методикой поверки не допускается. Проверку характеристик точности (повторяемости и правильности) осуществляют согласно разделу «Контроль точности» МВИ. Образцами для контроля таких характеристик служат ГСО или аттестованные смеси. Измерения концентраций проводят не менее чем в двух точках рабочих диапазонов определения концентраций для каждого контролируемого элемента с использованием градуировочных графиков. Показатели повторяемости и правильности результатов определения концентрации должны удовлетворять требованиям МВИ.

Федеральным агентством Ростехрегулирование после проведения в 2006 г. испытаний комплексов МАЭС был утвержден новый тип средства измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (порошки, металлы, растворы) в соответствии с нормативной документацией на МВИ, зарегистрированный в Госреестре средств измерений под № 33011–06 с наименованием «Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС». Получен сертификат сроком действия до 2011 г., допускающий применение комплексов на территории Российской Федерации. Поверка комплексов МАЭС выполняется в соответствии с методикой поверки, утвержденной ВНИИОФИ, Москва. Поверка проводится без каких-либо разъюстировок комплекса.

Поверка анализаторов и комплексов МАЭС осуществляется метрологической службой предприятия «ВМК-Оптоэлектроника», аккредитованной на право их поверок для собственных нужд и сторонних организаций. Необходимо отметить, что в России и странах ближнего зарубежья имеются комплексы МАЭС, содержащие источники возбуждения спектра и спектральные приборы одного типа, а также работающие

по одним МВИ. Это дает возможность сравнения метрологических характеристик таких комплексов, выявления комплекса с наихудшими характеристиками и в случае необходимости проведения работ по их улучшению.

В заключение отметим, что разработанная нами методика поверки комплексов приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализаторами МАЭС, испытание и регистрация таких комплексов в Государственном реестре средств измерений как новых средств измерений массовой доли определяемых элементов, а также ежегодные подтверждения их метрологических характеристик при поверках, несомненно, приведут к повышению качества результатов элементного анализа веществ и материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О.* / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
2. *Лабусов В. А., Бехтерев А. В.* / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 7 – 12.
3. *Лабусов В. А.* / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 13 – 17.
4. *Кайдалов С. А.* IV Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / Тезисы докл. — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2003. С. 54 – 59.
5. *Лабусов В. А., Кайдалов С. А., Щербакова О. И.* VI Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / Тезисы докл. — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2005. С. 16 – 20.
6. *Лабусов В. А., Михайлов А. В.* IV Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / Тезисы докл. — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2003. С. 10 – 12.
7. *Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В.* / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 135 – 140.

УДК 543.423

МНОГОКАНАЛЬНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС: ПРИМЕНЕНИЕ В УЧЕБНОЙ И НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКОЙ РАБОТЕ

© А. Г. Борзенко¹, К. В. Осколок¹,
В. И. Попов², Н. Ю. Якимова²

Рассмотрен опыт работы сотрудников совместной лаборатории ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова по внедрению аппаратно-программного комплекса МАЭС в специальные практические курсы по аналитической атомной спектроскопии и совершенствованию его возможностей для решения учебных и научно-методических задач.

На протяжении 80 лет одним из наиболее эффективных методов рутинного многоэлементного анализа твердого тела является атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с дуговым и искровым возбуждением. Этот метод широко используют в горнодобывающей, перерабатывающей и металлургической отраслях промышленности, а также для аналитического контроля объектов окружающей среды. Жесткие требования, предъявляемые к современным аналитическим методам, связанные с повышением чувствительности определения, воспроизводимости результатов измерений, экспрессности анализа и возможностью его автоматизации, обусловили необходимость массовой модернизации эмиссионных спектрографов старого образца. При этом в России одно из наиболее сбалансированных технических решений указанной проблемы предлагает научно-производственное объединение ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [1, 2]. Оно включает:

многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС на основе малошумящих полупроводниковых фотодиодных линеек последнего поколения с широким динамическим диапазоном;

универсальный генератор высокостабильного электрического разряда «Шаровая молния» на современной твердотельной элементной базе;

многофункциональный программный пакет «Атом 3.0».

Эффективное решение учебных и научно-методических задач является одним из важных факторов, способствующих успешному применению многоканальных анализаторов МАЭС в различных областях науки и техники. С этой целью в 2004 г. на базе химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова организована совместная лаборатория «Кафедра аналитической химии – ВМК-Оптоэлектроника».

МАЭС в учебном процессе

Одним из основных направлений деятельности этой лаборатории является полная техническая и содержательная реорганизация традиционных практических курсов по оптической атомной спектроскопии для студентов, специализирующихся в области аналитической химии [3]. Необходимость реорганизации обусловлена концептуальными изменениями общей структуры специальных курсов практического анализа. В последние годы существенно возросли требования не только к уровню, но и универсальности подготовки химиков-аналитиков, выпускников российских вузов. Способность к самостоятельной разработке и реализации подходов к решению принципиально новых аналитических задач в различных областях науки и техники означает, с одной стороны, смещение смыслового акцента на объекты анализа, а с другой — свободное владение широким спектром современных физических и физико-химических методов. Заметное увеличение количества изучаемых аналитических методов, а также численности студенческих групп при незначительном увеличении выделяемого учебного времени возможно лишь в случае оптимизации и предельного повышения эффективности педагогического процесса. Это означает:

уменьшение и выравнивание общего временного интервала, отводимого на изучение каждого метода анализа;

сокращение числа студентов в каждой группе, одновременно занимающихся определенным методом;

относительное увеличение времени, затрачиваемого студентом на персональное общение с преподавателем и самостоятельную работу при организации «конвейерной» структуры практикума (рис. 1). Очевидно, что реализация такой структуры возможна лишь в том случае, когда эффективность выполнения

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Москва, Россия.

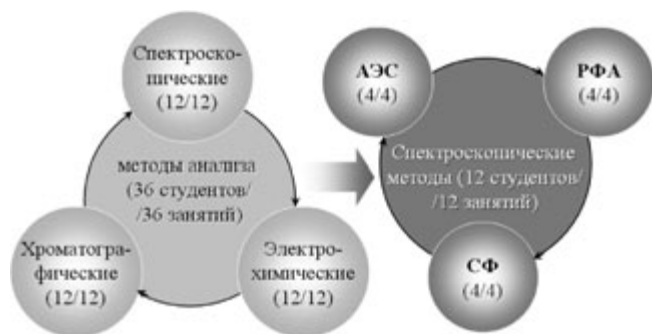


Рис. 1. Пример масштабируемой конвейерной структуры организации специального практикума по современным методам анализа

задачи студентом не зависит от используемого аналитического оборудования и успеваемости его коллег.

В отличие от большинства изучаемых в специальных практических курсах спектроскопических методов, таких, как спектрофотометрия, флуориметрия, эмиссионная фотометрия пламени, пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия и рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, метод АЭС с дуговым и искровым возбуждением, сложнее всего вписать в новую “конвейерную” структуру, поскольку на знакомство с ним обычно отводится заметно большее количество времени. Одной из главных причин временной диспропорции является техническая проблема “бутылочного горлышка”. В традиционной схеме организации практических занятий по АЭС с использованием фотографической регистрации аналитического сигнала можно выделить две стадии, лимитирующие эффективность учебного процесса (рис. 2, а). Первая из них — измерение спектра. На фотографирование серии спектров под обязательным присмотром преподавателя, проявление, фиксирование изображения в фотокомнате и последующее высушивание фотопластины требуется как минимум полчаса в расчете на одного студента. Другим “узким” местом в старой схеме является стадия работы с уже измеренным спектром. Для определения положения спектральной линии на шкале длин волн и измерения величины аналитического сигнала студент должен использовать два разных прибора — спектропроектор и микрофотометр. Следует также отметить, что общее число приборов каждого вида в практикуме, как правило, не превышает двух-трех единиц. Перечисленные причины существенно ограничивают свободу действий не только студентов, но и преподавателя. Вынужденные и в ряде случаев неизбежные простои не только увеличивают общую продолжительность занятий, но и отвлекают внимание учащихся на технические проблемы, не несущие особой смысловой нагрузки.

Для включения атомно-эмиссионного спектрального метода в “конвейерную” структуру необходимо



Рис. 2. Схема выполнения практических задач по атомно-эмиссионной спектроскопии при использовании фотографической (а) и фотоэлектрической (б) регистрации аналитического сигнала

полностью избавиться от проблемы “бутылочного горлышка”. В спектральном практикуме кафедры аналитической химии химического факультета МГУ данная проблема была успешно решена в результате перехода на фотоэлектрическую регистрацию сигнала с помощью многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС (рис. 2, б). Общая продолжительность измерения спектров уменьшилась в десятки раз, а работа со спектром стала эффективной и комфортной. Поскольку весь необходимый инструмент находится под рукой, продолжительность выполнения работы студентом не зависит от скорости работы его коллег. Измеренные спектры учащийся “скачивает” с сервера на свой терминал и работает независимо от других. Пропускная способность практикума лимитируется исключительно числом свободных терминалов. Использование аппаратно-программного комплекса МАЭС в сочетании с универсальным генератором электрического разряда “Шаровая молния” позволило повысить эффективность учебного процесса в несколько раз [4].

Ощутимые преимущества внедрения многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС в учебный процесс сотрудники совместной лаборатории также широко используют при разработке курсов повышения квалификации для химиков-аналитиков, занимающихся практическим атомно-эмиссионным

анализом в заводских и экологических лабораториях. Данные курсы ориентированы, с одной стороны, на совершенствование общей теоретической подготовки слушателей в области аналитической оптической атомной спектроскопии, а с другой — на освоение эффективных приемов решения типовых практических задач с использованием аппаратно-программного комплекса МАЭС в сочетании с универсальным генератором электрического разряда “Шаровая молния” [4].

Программный пакет “Атом 3.0” в учебном процессе

Всестороннее тестирование многофункционального программного пакета “Атом 3.0” и адаптирование его возможностей для решения учебных задач является важным направлением деятельности совместной лаборатории. Эффективное применение современного аналитического оборудования невозможно без управляющего программного обеспечения, в полной мере раскрывающего его возможности и обладающего дружественным, интуитивно понятным пользовательским интерфейсом. В таблице отражены ключевые особенности программного пакета “Атом 3.0”, играющие важную роль при использовании аппаратно-программного комплекса МАЭС в учебном процессе. Представленные данные получены на основе результатов трехлетнего тестирования практических навыков, приобретенных студентами старших курсов кафедры аналитической химии на занятиях по атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием многоканальных анализаторов МАЭС [4].

Следует подчеркнуть, что главным достоинством, выгодно отличающим программный пакет “Атом 3.0” от аналогичных продуктов других производителей, является хорошо продуманная и даже несколько избыточная функциональность. Именно эта особенность гарантирует, что и сотрудник заводской лаборатории, и научный работник, и преподаватель вуза могут эффективно использовать данный пакет для решения своих задач. При этом некоторые технические недостатки, неизбежно присутствующие во всех крупных проектах, — обратная сторона их очевидных достоинств. Дело в том, что конечный пользователь, ежедневно решающий в лаборатории “узкие” однотипные задачи, при знакомстве с пакетом может не найти в этом обилии полезных функций инструмент, нужный именно ему, либо он не сумеет им эффективно воспользоваться. Очевидно, решением данной проблемы является создание развитой системы пошаговых программных инструкторов, так называемых “мастеров”, которые помогут пользователю с любым уровнем подготовки не только активировать нужную ему функцию, но и предварительно настроить ее для максимально эффективного использования. Реализо-

ванный в программе режим “Лаборант” — первый шаг в указанном направлении.

МАЭС в научно-методической работе

Совершенствование возможностей аппаратно-программного комплекса МАЭС для решения научно-методических задач является еще одним важным направлением деятельности совместной лаборатории. Модернизация эмиссионных спектрографов старого образца с помощью технических разработок ООО “ВМК-Оптоэлектроника” позволяет повысить не только чувствительность определения, но и воспроизводимость результатов измерений. Однако в полной мере проблема воспроизводимости не может быть решена традиционными способами по ряду очевидных причин: неравновесность плазмы в открытой системе, неконтролируемые флуктуации содержания определяемых элементов в газовой фазе и т. д. Для преодоления этой проблемы параллельно с аппаратной стабилизацией параметров электрического разряда должна функционировать *корректирующая система комплексной диагностики состояния плазмы в режиме реального времени*. Разработкой такой системы на базе аппаратно-программного комплекса МАЭС и генератора электрического разряда “Шаровая молния” занимаются сотрудники совместной лаборатории [4, 5].

Проектируемая система включает в себя три аппаратных модуля. Первый из них представляет собой измерительный тракт для нахождения временных зависимостей силы тока и напряжения разрядного контура с высоким временным разрешением непосредственно

Важнейшие особенности многофункционального программного пакета “Атом 3.0” при решении учебных и научно-методических задач

Характеристики программного пакета “Атом 3.0”	
Общие	Частные
Достоинства	
Универсальность	Режим виртуальной фотопластики
Гибкость	Структура и настройка базы данных “Спектральные линии”
Модульная структура	Юстировка спектрометра (режим непрерывного опроса МАЭС)
Открытость форматов	Пользовательские настройки
Организация работы со спектром	
Требуем доработки	
Высокие требования к вычислительным ресурсам	Система профилирования спектра
Возможность отключения лишних программных модулей	Система выбора числа выводимых маркеров линий по маске
	Система вложенных диалоговых окон программы

в процессе измерения аналитического сигнала (*мониторинг стадии формирования плазмы*). Корреляционный анализ полученных зависимостей и трехмерного эмиссионного спектра, также измеренного с высоким временным разрешением, направлен на выявление взаимосвязи между флуктуациями параметров разрядного контура и интенсивности характеристического излучения атомов или ионов анализируемого образца. Второй модуль — система *мониторинга состояния плазмы* на основе светочувствительных датчиков, работающих в непрерывном режиме в процессе анализа и фиксирующих временные зависимости освещенности входной щели спектрометра, координат дугового столба относительно оптической оси спектрометра и цветовой температуры плазмы. Третий модуль — система *обратной связи*, позволяющая корректировать параметры разрядного контура в режиме реального времени с учетом результатов комплексного мониторинга. На основании полученных в процессе анализа дополнительных данных о состоянии плазмы возможно вычисление пространственно-временных распределений общей концентрации аналита в газовой фазе, электронной и газовой температуры плазмы, температуры поверхности пробы и т. д. с помощью классических моделей. Программная коррекция величины аналитического сигнала с учетом степени неравновесности плазмы позволит более адекватно вычислять содержание определяемого элемента в пробе. Разработка динамической системы мониторинга и стабилизации параметров плазмы, функционирующей по компенсаторному механизму обратной связи, направлена на упрощение процедуры оптимизации условий измерения атомно-эмиссионных спектров (разработки методики определения)

и повышение воспроизводимости результатов многоэлементного количественного анализа реальных объектов.

Таким образом, комплексное техническое решение, предлагаемое ООО «ВМК-Оптоэлектроника» для модернизации устаревших спектрографов и включающее в себя многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС, универсальный генератор электрического разряда «Шаровая молния» и многофункциональный программный пакет «Атом 3.0», является на сегодня одним из наиболее удачных и перспективных. Аппаратно-программный комплекс МАЭС позволяет:

- проводить экспрессный многоэлементный анализ различных природных и технологических объектов;
- заметно расширить аналитические возможности метода АЭС с дуговым и искровым возбуждением;
- разрабатывать практические курсы по атомно-эмиссионному анализу для студентов и специалистов с любым уровнем подготовки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов В. И. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 99 – 104.
2. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н. и др. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
3. Oskolok K. V., Borzenko A. G. International scientific & practical conference “Spectroscopy in special applications” SSA’2003 / Book of abstracts. — Kyiv, Ukraine, 2003. P. 167.
4. Борзенко А. Г., Осолок К. В. / VII Международный симпозиум “Применение анализаторов МАЭС в промышленности”. / Тезисы докл. — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2006. С. 48 – 49.
5. Borzenko A. G., Oskolok K. V., Popov V. I., Yakimova N. Yu. International Congress on Analytical Sciences. ICAS-2006 / Book of abstracts. — Moscow, 2006. V. 1. P. 23; 92 – 93.

УДК 543.423

АНАЛИЗАТОР МАЭС В СИСТЕМЕ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

© Д. Г. Лисиенко, М. А. Домбровская¹

Обсуждены возможности анализатора МАЭС и программного обеспечения “Атом” с точки зрения применения в учебном процессе при подготовке инженеров-аналитиков. Показано, что целый ряд преимуществ спектрометров, построенных на базе анализаторов МАЭС, обеспечивает высокую эффективность обучения студентов по курсу “Атомно-эмиссионный спектральный анализ” в Уральском государственном техническом университете – УПИ. Рассмотрены структура учебного плана и особенности постановки курсов повышения квалификации специалистов аналитических служб по атомно-эмиссионному спектральному анализу, ориентированных на подробное изучение особенностей регистрации атомно-эмиссионных спектров анализатором МАЭС с применением программы АТОМ.

В ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет – УПИ начиная с 1964 г. на кафедре “Физико-химические методы анализа” (ФХМА) физико-технического факультета ведется подготовка инженеров-аналитиков, ориентированных на исследование материалов современной энергетики. Важным звеном структуры образования является изучение методов атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА), занимающего ведущие позиции при контроле состава чистых веществ, в том числе ядерных материалов, а также металлов и сплавов [1 – 4]. В последние годы в России широко внедряют твердотельные детекторы излучения (ТТДИ), позволяющие без больших материальных затрат на существующей и отметим неплохой отечественной приборной базе перевести процесс анализа на качественно новый уровень, сравнимый с достигнутым в лучших зарубежных спектрометрах [5]. Основными средствами, используемыми для достижения этой цели на кафедре ФХМА, являются анализаторы МАЭС с программным обеспечением “Атом”, предоставленные ВМК-Оптоэлектроника, по нашему мнению, лучшие из отечественных аналогов. Достоинствами спектроаналитических комплексов на их базе, важными для реализации учебных задач, являются [6]:

простота пользования программой и наглядность представления функциональных возможностей программного обеспечения, что позволяет в течение короткого времени (4 – 6 ч) получить элементарные навыки работы со спектрометром;

обширный потенциальный объем аналитической информации; легкость управления текущим информационным потоком и его оперативная коррекция;

возможность сохранения данных для дальнейшей компьютерной обработки и осмысления полученных результатов.

В учебном процессе анализаторы в качестве активного технического средства обучения используют в двух основных направлениях.

Первое направление — как источник аналитической информации в обязательном лабораторном практикуме по курсу “Атомно-эмиссионный спектральный анализ” (3-й курс, 5-й семестр). С использованием анализатора МАЭС студенты выполняют две лабораторные работы: “Количественный анализ растворов методом “сухого остатка” [2] и “Лазерный микроспектральный анализ” [7]. Целями первой работы, проводимой на спектрометре PGS-2 – UBI-2 – МАЭС, являются ознакомление с техникой подготовки к определениям и выполнения аналитических операций, изучение основных положений теории количественного АЭСА и их практическая проверка, а именно: выяснение роли и механизма действия спектроскопического буфера, выбор аналитических линий, формирование гомологичных пар, установление вида аналитической зависимости. По результатам измерений обучающиеся оценивают пределы обнаружения контролируемых элементов, получают представление о метрологических характеристиках метода. При проведении микроспектрального анализа на комплексе PGS-2 – LMA-10 – МАЭС студенты изучают параметры, влияющие на интенсивность спектральных линий в искровом источнике (индуктивности и напряжения в цепи высоковольтной искры). Исследование факторов, определяющих условия лазерной абляции (емкости, напряжения в цепи питания импульсной лампы лазера; режима лазерного импульса — свободная генерация или гигантский импульс), и знакомство с особенностями воздействия лазерного излучения на различные материалы важны также для понимания процессов, происходящих в лазерных сэмплерах методов с индуктивно-связанной плазмой в качестве генератора аналитического сигнала. Кроме того, в ходе работы студенты выполняют качественный анализ объектов,

¹ ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет – УПИ, г. Екатеринбург, Россия.

применяя соответствующий инструмент программного обеспечения “Атом”.

Второе направление — это использование спектроаналитических комплексов в учебно-исследовательском практикуме и дипломных работах (4–6-й курсы). Этому предшествует детальное знакомство с принципами работы анализатора МАЭС и его программным обеспечением, что обычно реализуется на примере перевода какой-либо стандартизированной фотографической методики в вариант с регистрацией спектра ТТДИ. Задача этой части работы — добиться свободного, не требующего постоянного контроля со стороны преподавателя, общения с программой “Атом”. Дальнейшее применение анализатора студентами направлено на высокоэффективное решение с его помощью реальных аналитических задач, возникающих в ходе научно-исследовательских работ (НИР), выполняемых сотрудниками. Следует отметить, что одним из важных направлений НИР кафедры является создание государственных стандартных образцов состава чистых материалов, предназначенных для метрологического обеспечения методов спектрального анализа [8–10]. Поэтому перед студентами ставятся задачи по разработке или совершенствованию и аттестации методик выполнения измерений состава конкретных объектов, исследованиям метрологических характеристик материалов стандартных образцов состава (степени неоднородности, нестабильности, согласованности, взаимозаменяемости) и т. п., что углубляет их знания в области спектрального анализа и аналитической метрологии.

Эффективность реализованной системы подготовки инженеров-спектрокопистов, включающей применение анализаторов МАЭС как средств обучения и исследования, подтверждается успешной работой наших выпускников в качестве методистов в аналитических лабораториях различных промышленных предприятий и научных учреждений.

Важным направлением учебной работы кафедры является повышение квалификации специалистов аналитических лабораторий. Особой популярностью в последние годы пользуется модуль курсов “Атомно-эмиссионный спектральный анализ”. Это обусловлено в первую очередь стабилизацией положения в металлургии, где этот метод занимает ведущее место в контроле производства и конечной продукции. В прошлые годы произошел резкий отток квалифицированных кадров, и ныне отрасль испытывает дефицит спектрокопистов-аналитиков. Другая причина заключается в широком внедрении на предприятиях Уральского региона и прилегающих областей анализатора МАЭС ВМК-Оптоэлектроника. Его успешное применение требует не только особой подготовки специалистов, но и преодоления стереотипов, сложившихся на базе традиционных способов регистрации спектров [11].

В настоящее время рассматриваемый модуль (72 ч) состоит из четырех основных блоков — теория спектрального анализа, спектральные приборы, программа “Атом” и работа с ней, метрология химического анализа.

Общетеоретическая часть (28 ч) базируется на классическом анализе процессов, происходящих в источниках возбуждения спектров. При этом подробно рассматриваются процессы конверсии вещества пробы в плазму, атомизации молекул и ионизации атомов, возбуждения образующихся атомов и ионов, излучения ими атомно-эмиссионных спектров. Обосновывается уравнение связи интенсивности спектральной линии атома с определяющими ее величинами — температурой плазмы, концентрацией электронов, составом плазмы, условиями поступления вещества в зону возбуждения, зависящими от состава и структуры проб. В итоге подобное рассмотрение позволяет восстановить и углубить знания слушателей о закономерностях формирования интенсивности спектральных линий, зависимости аналитического сигнала от условий анализа, концентрации определяемого компонента. Особое внимание уделяется необходимости применения, принципам подбора элемента сравнения и его линии. В этой части курса также обсуждаются особенности, аналитические характеристики и области применения основных источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров — пламен, дуговых разрядов постоянного и переменного тока, среднечастотных дуговых разрядов генераторов “Везувий” и “Шаровая молния”, низковольтного и высоковольтного искровых разрядов, тлеющих разрядов (разряд в полой катод, разряд Гримма) и высокочастотных разрядов, дается обзор последних достижений в области создания новых источников.

Второй блок (8 ч) посвящен изучению принципов работы, характеристик и конструктивных особенностей современных спектральных приборов, главным образом тех, на которых устанавливают МАЭС — ИСП-30, МФС-6, -8, СТЭ-1, ДФС-452, -458, ДФС-8, -13, PGS-2. Изучается также устройство систем освещения щели спектрографов и их настройка. Для демонстрации преимуществ МАЭС кратко рассматриваются различные традиционные способы регистрации спектров.

Основной блок (28 ч) посвящен специальной подготовке слушателей в области регистрации спектров анализатором МАЭС и пользованию программой “Атом”. В форме лекций (8 ч) рассматриваются структура и принципы работы комплекса МАЭС, формирование с его помощью первичной информации о спектральном составе излучения. Обсуждаются особенности градуировки устройства по длинам волн (профилирования) и контроля за ее состоянием. Значительное внимание уделено изучению алгоритмов поиска спектральной линии и ее границ, способов измерения интенсивности спектральной линии (интеграл, пло-

щадь, Гаусс), вариантов учета фоновых сигналов и вклада мешающих линий. Приводятся рекомендации по выбору способа формирования аналитического сигнала и критерии, позволяющие оценить его эффективность и основанные на сравнении характеристик повторяемости, вида градуировочного графика, дисперсии адекватности градуировки. Обсуждаются также алгоритмы описания градуировочных зависимостей, предлагаемые программой «Атом», статистические критерии для оценки повторяемости измерений и качества выполненной градуировки.

Практическое освоение МАЭС проводится в компьютерном классе, где в распоряжение каждого слушателя предоставляется ПЭВМ с программой «Атом» и набором учебных файлов данных.

Последний блок (8 ч) предусматривает знакомство слушателей курсов с основополагающими документами в области метрологии аналитических измерений — ГОСТ Р ИСО 5725, МИ 2335, РМГ 61, МИ 2881, ГОСТ Р 50779.42, изменениями в терминологии, введенными этими документами. Значительное внимание уделяется изучению алгоритмов определения показателей качества результатов анализа при реализации методик выполнения измерений, способов оперативного контроля качества аналитической работы, в том числе с использованием контрольных карт Шухарта.

По желанию слушатели могут посетить аналитические лаборатории предприятий и организаций г. Екатеринбурга, детально обсудить со специалистами конкретные интересующие их проблемы. Наиболее часто посещаемыми являются УНИИМетрологии, УИМеталлов, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ИСО Чермета, Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов, Урал-электромедь, Уралредмет и др.

Ввиду сложности изучаемого материала и необходимости индивидуального подхода к каждому слушателю для занятий формируются относительно небольшие группы (по 5–8 человек). Обучение ведется в рамках договора с УГТУ-УПИ по предварительной заявке предприятия. Занятия на курсах проводятся два-три раза в год во второй половине сентября, января и июня. К настоящему времени обучение прошли около 100 специалистов из различных регионов России и ближнего зарубежья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайдель А. Н., Калитиевский Н. И., Литис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов / Под ред. А. Н. Зайделя. — М.-Л.: Физматгиз, 1960. — 686 с.
2. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — Л.: Химия, 1971. — 416 с.
3. Буравлев Ю. М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. — Донецк: ДонНУ, 2000. — 437 с.
4. Юделевич И. Г., Буянова Л. М., Шелпакова И. Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. — Новосибирск: Наука, 1980. — 222 с.
5. Шелпакова И. Р., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. / Заводская лаборатория. 1999. Т. 65. № 10. С. 3–16.
6. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Смирнов А. В. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 116–124.
7. Королев Н. В., Рюхин В. В., Горбунов С. А. Эмиссионный спектральный микроанализ. — Л.: Машиностроение, 1971. — 274 с.
8. Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Музгин В. Н., Корovin Ю. И. Получение и анализ чистых веществ: сб. научн. трудов. — Горький: ГГУ, 1986. С. 91–96.
9. Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Кубрина Е. Д., Слепухина Е. В., Ульянова Н. В. / Аналитика и контроль. 1998. № 1(3). С. 48–52.
10. Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 285–294.
11. Путьмаков А. Н. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 141–146.

УДК 543.423

АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ С ИСП МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАЭС

© О. Д. Вернидуб¹, Г. Е. Ломакина²*Статья поступила 18 мая 2007 г.*

Приведены результаты модернизации ИСП спектрометра Polyvac E1000 на базе анализатора МАЭС. Продемонстрировано расширение возможностей спектрометра при анализе материалов черной металлургии. Установлены оптимальные условия возбуждения спектров, аналитические пары линий определяемых элементов. Приведены примеры выбора компромиссных условий проведения одновременного многоэлементного анализа. Определены высокие содержания основных компонентов с минимальной погрешностью и низкие концентрации примесей с наибольшей чувствительностью.

В настоящее время в спектральных лабораториях предприятий черной металлургии эксплуатируется достаточно много морально устаревших спектрографов и спектрометров, произведенных десятки лет назад, в которых используются фотопластинки, изношенные фотоэлектронные умножители для регистрации и измерения интенсивностей излучения и отсутствует современная компьютерная обработка данных.

Модернизация устаревшего спектрального оборудования системой МАЭС производится с помощью твердотельных детекторов излучения на основе многоэлементных линеек фотодиодов, предназначенных для измерения интенсивностей спектральных линий. Программное обеспечение «Атом» позволяет успешно проводить количественный, полуколичественный и качественный анализ вещества и материалов на современном уровне.

Одним из наиболее перспективных и эффективных в эмиссионном спектральном анализе (ЭСА) является возбуждение с индуктивно-связанной плазмой (ЭСА с ИСП), характеризующее высокой стабильностью разряда, узкими спектральными линиями без самопоглощения, большой эффективностью возбуждения.

Наиболее значимыми преимуществами АЭС-ИСП метода по сравнению с другими методами являются возможности:

анализа материалов из малых навесок (m , мг) и малых объемов (V , мл);

градуировки и контроля правильности по стандартным растворам солей, без использования стандартных образцов;

анализа как водных, так и органических растворов;

легкой автоматизации процесса анализа.

Данный метод находит широкое применение в аналитическом контроле материалов металлургического производства.

В 2006 г. в Испытательном центре «Металлгест» ЦНИИчермета им. И. П. Бардина с помощью системы МАЭС была проведена модернизация ИСП спектрометра Polyvac E1000 фирмы Hilger Analytic (Англия), который эксплуатировался с 1985 г. Следует отметить, что этот спектрометр является весьма универсальным по своей конструкции, позволяя легко изменять условия выполнения измерений, а именно, подаваемую мощность (W), высоту зоны наблюдения (H), скорости (давление) потоков аргона — охлаждающего, плазмообразующего, распыляющего и связанную с ними скорость подачи раствора в плазму ($V_{\text{транспорт}}$). Первые опыты использования МАЭС продемонстрировали расширение возможностей спектрометра, поскольку программное обеспечение «Атом 3.0» включает базу данных из более 100 тысяч линий и обеспечивает их поиск в зарегистрированных спектрах, а также позволяет рассчитать для каждой линии большое число вариантов, задавая различные способы учета фона и вычисления интенсивности спектрального сигнала.

Аналитические характеристики спектрометра Polyvac E1000 представлены в табл. 1.

В модернизированном варианте микросборка, состоящая из двух линеек, установлена в области фокусировки оптического спектра и состоит из 24 кристаллов (61 920 фотодиодов) со скоростью регистрации до 10 спектров в секунду. Используемый спектральный диапазон — от 175 до 450 нм.

Среди анализируемых объектов Испытательного центра можно выделить чугуны, стали, продукцию прокатного и литейного производства, ферросплавы (табл. 2).

¹ Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И. П. Бардина, Москва, Россия.

² Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет), Москва, Россия.

Таблица 1. Аналитические характеристики спектрометра Polyvac E1000

Марка (год выпуска)	Спектрометр					Генератор	
	Количество каналов	Диапазон, нм	Решетка, штр/мм	Фокусное расстояние, м	Обратная линейная дисперсия	Частота, МГц	Рабочая мощность, кВт
Polyvac E1000 (1983)	54	170 – 280	2200	1,5	0,315	27,12	1,25
		280 – 460	1657		0,350		

Таблица 2. Анализируемые материалы и определяемые элементы

Материал	Определяемые элементы	Диапазон, %	
Руды железные, металлизированное сырье, полуфабрикаты	Cr, Ni, Co	0,01 – 0,10	
Шлаки (мартеновские, доменные, конвертерные)	Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Si	0,01 – 10,0	
	Mn, Ti	0,02 – 5,0	
Ферросплавы Fe-Ti, Fe-Mo, Fe-Mn, Fe-W и др.	Al, Ca, Mg, Fe, Si	0,10 – 40,0	
	Ведущие элементы	30 – 70	
Железные порошки, чугуны, углеродистые стали	Примесные элементы	0,02 – 5,0	
	Cr, Ni, Co, Mn, Cu, Mo, Al, V, W, Ti, Si	0,005 – 2,0	
Стали легированные и высоколегированные, нержавеющей, жаростойкие	P	0,01 – 0,5	
	Ni, Mn, Ti, Cr, Mo, W, Cu, Al, V и др.	0,005 – 30	
Сплавы порошковые	Ca, Ba, PЗМ	0,001 – 0,5	
	Zr, Ni, Cu	5,0 – 30,0	
на Ti-основе	Cr, Al, Fe, Co	0,50 – 30,0	
на Ni-основе	Mo, Y, Cu	0,01 – 1,0	
Сплавы аморфные (лигатуры и заготовки)			
	на Fe-основе	B, Si, Co, Al, Ni, Cr	0,05 – 15,0
	на Co-основе	B, Si, Fe, Ni, Cr, Mn	
на Ni-основе	B, Si, Cr, Co, W, Al, Nb		
Сплавы магнитные Co-Sm	Co	40 – 70	
	Sm, Pr, Ce, Nd, Pr, Co	1 – 50	
Fe-PЗМ-B	др. PЗМ, Zr, Cu, B	1 – 5	
Сплавы Zn-Al, покрытия, электролиты	Zn, Al	30,0 – 70,0	
	Si, Fe, Cu	0,50 – 10,0	
Сплавы на основе Cu — латуни, бронзы и др.	Cu, Zn	20,0 – 70,0	
	Pb, Fe, Sn, Si, Mn	0,01 – 15,0	

Появление новых производителей, расширение номенклатуры поставляемых материалов, ухудшение ситуации с сопроводительной документацией привели к необходимости постоянного входного контроля химического состава продукции, поступающей на предприятие. Также при входном контроле возникают трудности при отнесении приходящего на анализ материала к определенной марке, поскольку технология выплавки у разных производителей не одинакова. Одним из основных методов промышленного анализа продукции черной металлургии является АЭС.

Были проведены исследования, которые позволили определять высокие содержания основных компонентов с минимальной погрешностью, а также низкие концентрации примесей с наибольшей чувствительностью.

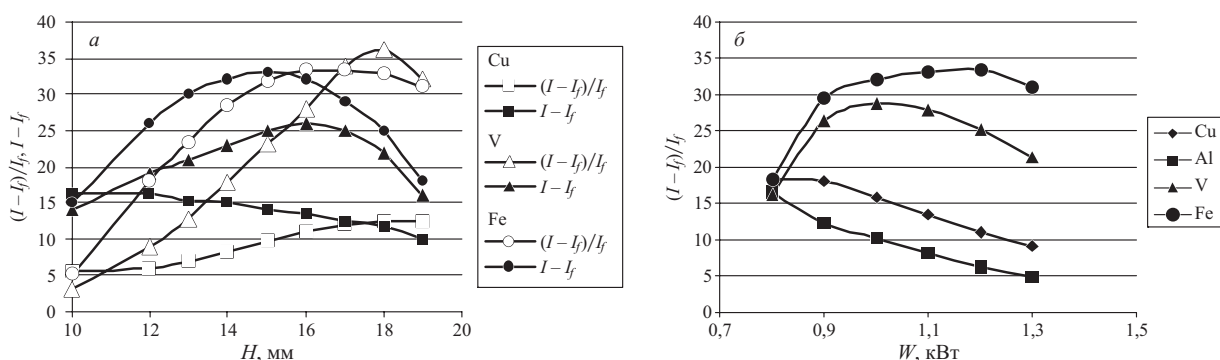
Основной межэлементной помехой в АЭС с ИСП является наложение спектральных линий, которыми особенно богаты спектры сталей и ферросплавов. Использование спектрометров даже с высоким разрешением, например, таких, как Polyvac, не устраняет полностью спектральные наложения линий матрицы и других компонентов на наиболее чувствительные

линии определяемых элементов. Математическое обеспечение программы «Атом» позволило ввести поправки (как аддитивные, так и мультипликативные) на спектральные наложения элементов, определяемых в ходе анализа, а также максимально различить близко лежащие линии спектра.

В ходе исследований для анализируемых объектов были установлены наиболее предпочтительные аналитические, мешающие линии, а также в некоторых случаях кажущиеся концентрации определяемого элемента, соответствующие 1,0 мкг/мл мешающего элемента (табл. 3).

Для контроля правильности использовали стандартные образцы состава для химического анализа.

Как известно, аналитическая индукционная плазма пространственно не однородна и процесс оптимизации измерений сводится к нахождению той области разряда, где условия определения данного элемента дают наиболее представительные результаты. Теории плазмы не позволяют в явном виде связать эти условия определения со значениями регулируемых параметров (W , H , $V_{\text{транспорт}}$). В связи с этим подбор



Зависимость отношения полезного сигнала к фону от высоты зоны наблюдения над верхним витком индуктора (а) и увеличения мощности (б)

условий обычно проводится экспериментально для каждого спектрометра индивидуально.

В данной работе исследовали влияние мощности в интервале 0,8 – 1,3 кВт, высоты зоны наблюдения эмиссии в интервале 10 – 20 мм, скорости подачи анализируемого раствора в горелку в интервале 10 – 15 мл/мин.

При оптимизации в АЭС с ИСП в качестве отклика обычно используется отношение полезного сигнала к фону $[(I-I_f)/I_f]$, а в случае многоэлементного анализа ориентируются на наиболее слабо определяемый элемент. Однако часто максимальное отношение сигнала к фону достигается в области, где абсолютная величина аналитического сигнала мала, т.е. низка чувствительность определения. Поэтому, если величина аналитического сигнала достаточно стабильна, то выгоднее проводить оптимизацию по его максимальной величине. Обычно оптимизация условий измерения аналитического сигнала позволяет снизить пределы обнаружения в 5 – 10 раз.

В ходе исследования было обнаружено, что по реакции на изменение условий проведения измерений ($V_{\text{транспорт}}$, H , W) определяемые элементы можно условно разделить на три группы:

элементы с возбуждением атомных линий (Al, Cu, Si и др.), у которых полезный сигнал аналитической

линии ($I-I_f$) и соотношение $(I-I_f)/I_f$ мало изменяются при варьировании величины $V_{\text{транспорт}}$ и H и не имеют четко выраженного максимума (см. рисунок, а);

элементы (ионные линии с энергией возбуждения 13 – 14,5 эВ — Fe, Ni, Co, Cd и др.), у которых максимальные значения $(I-I_f)$ и $(I-I_f)/I_f$ достигаются приблизительно при одних и тех же условиях;

условия достижения максимумов для элементов третьей группы (ионные линии с энергией возбуждения 8 – 11 эВ — Zr, Ti, Sc, V и др.) различны, а соотношение очень чувствительно к изменению величины H и достигает максимума в области плазмы, где абсолютная чувствительность невелика.

Таким образом, в ходе эксперимента была выбрана компромиссная высота для определения элементов первой группы на уровне 17 мм, второй — 15 мм и для третьей — на уровне 16 мм.

Варьирование мощности в пределах 0,8 – 1,3 кВт (при охлаждающем потоке 12 мл/мин) показало, что наиболее чувствительны к ее изменению элементы третьей группы, при этом $(I-I_f)/I_f$ проходит через максимум при 1,0 – 1,1 кВт, в меньшей степени — элементы второй группы. Для элементов первой группы с увеличением мощности наблюдается плавное уменьшение отношения $(I-I_f)/I_f$ (см. рисунок, б).

При выборе условий анализа следует учитывать, что уменьшение соотношения сигнал — фон зачастую сопровождается увеличением аналитического сигнала. В этом случае целесообразно проводить оптимизацию по оптимальному значению аналитического сигнала с учетом всех варьируемых факторов. Условия проведения одновременного многоэлементного анализа и определения отдельных элементов приведены в табл. 4.

Основным матричным элементом в материалах черной металлургии является железо, присутствие которого во многих случаях повышает интенсивность аналитического сигнала, ухудшая соотношение сигнал – фон. Кроме того, в присутствии матричного элемента может значительно изменяться величина погрешности измерения. В связи с этим оценку пределов обнаружения (PrO) для элементов, входящих в состав подобных объектов, целесообразно проводить по 2σ

Таблица 3. Пример выбора аналитических и мешающих линий для АЭС с ИСП

Определяемый элемент (аналитическая линия)	Мешающий элемент (линия)	K, % масс.
Al (I 396,15)	Ce (II 396,14)	0,006
	Mo (II 396,15)	0,018
	Zr (II 396,16)	0,005
Cr (II 286,26)	Ti (II 286,23)	0,008
	Fe (I 286,25)	0,0002
	V (I 286,24)	0,001
Cu (I 327,39)	Ti (327,40)	0,0008
	Ce (II 327,39)	0,0004
Ni (II 231,60)	Co (II 231,62)	0,008
	Al (231,75)	0,002
Mo (II 202,03)	Al (202,28)	0,0005
Si (I 288,16)	Al (II 288,16)	0,008
W (II 202,99)	V (203,14)	0,03

Таблица 4. Примеры выбора компромиссных условий проведения одновременного многоэлементного анализа

Определяемый элемент (λ , нм)	Группа	Мощность, кВт	$V_{\text{транспорт}}$ л/мин	H , мм
Многоэлементный анализ	1 – 3	1,25	1,0	15
P (I 178,28)	1	1,3	0,75	11
Al (I 396,15)	1	1,0	0,9	11 – 12
Ni (II 300,28)	2	1,0	1,0	18

критерию на фоне растворов матрицы (внутренний стандарт). Установлено, что полученные ПрО мало уступают найденным на фоне раствора HCl.

Несмотря на то что при многократном разбавлении прибор и программное обеспечение “Атом” позволяют анализировать стали и ферросплавы с высоким содержанием основного компонента, на практике оказалось нецелесообразным анализировать растворы с общей солевой концентрацией выше 5 мг/мл, поскольку при работе в течение нескольких часов происходит блокировка распылителя и инжектора горелки из-за засорения.

Для выбора оптимального разбавления растворов проб была проведена оценка относительного стандартного отклонения (s_r) измерений для различных концентраций определяемых элементов. Поскольку погрешность определения концентраций, близких к ПрО, велика, за нижний предел количественного измерения принималась величина, равная 10 ПрО, которой соответствует $s_r = 0,03 - 0,05$.

Значения относительного стандартного отклонения, %, для некоторых определяемых элементов в зависимости от их содержания и разбавления пробы, приведены в табл. 5.

При использовании растворов с разбавлением 1:1000 для определения содержаний ≤ 5 % полученные

Таблица 5. Значения относительного стандартного отклонения в зависимости от разбавления пробы

Содержание определяемого элемента, мкг/мл	Разбавление пробы	$s_r \cdot 100$, %
$C_{\text{мин}} = 10$ ПрО	1:100	3 – 5
100 ПрО	1:1000	0,5 – 1
0,5 (0,05 %)	1:1000	0,4
1 (0,1 или 1 %)	1:1000 или 1:1000	0,4 – 0,5
5 (0,5 или 5 %)	1:1000 или 1:1000	0,3
10 (10 %)	1:10000	0,3
50 (50 %)	1:10000	0,3

точностные характеристики удовлетворяют требованиям нормативной документации для химического анализа.

Таким образом, аналитический тандем спектрального прибора Polyvac с установленным на нем МАЭС оказался довольно успешным, автоматизировав и облегчив специалистам расшифровку спектров анализируемых проб с возможностью учета влияния фона, дав возможность проведения качественного анализа с возможностью получения полного спектра в течение нескольких минут, сократив время на проведение анализа в два раза и улучшив точностные характеристики.

ИЦ “Металлтест”, в настоящее время являющийся экспертным аналитическим центром в области черной металлургии, проведя модернизацию атомно-эмиссионного оборудования посредством установки линеек МАЭС, расширил свои аналитические возможности по решению вопросов идентификации, проведения арбитражных исследований металлопродукции, изготовленной различными производителями для целей их сертификации, экспортного контроля и др.

УДК 543.423

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОДУКЦИИ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ПОМОЩЬЮ МНОГОКАНАЛЬНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС

© Н. Г. Пелевина¹, Л. И. Василенко²

Изложены результаты внедрения оборудования ООО «ВМК-Оптоэлектроника» в практику работы предприятий цветной металлургии Восточного Казахстана. После модернизации аналитических установок анализаторами МАЭС и генераторами «Везувий» и «Шаровая молния» значительно сократилось время выполнения анализов, а также снизились расходы на приобретение фотопластинок, химреактивов и стандартных образцов.

Анализ новых тенденций на мировом рынке продукции свинцово-цинковой промышленности показал, что в последние годы потребление цинка и свинца в мире превосходит их производство, стремительно растут цены на эти металлы, что вызвано возобновлением экономического подъема в западных странах, а также изъятием из рынка избыточных производственных мощностей. Такая ситуация на рынке цветных металлов стимулирует развитие предприятий, производящих свинец и цинк [1].

В настоящее время продукция свинцово-цинковой промышленности Казахстана практически в полном объеме направляется на экспорт, поэтому особенно актуальным является повышение ее конкурентоспособности. Решение этой задачи невозможно без надежного аналитического контроля, от эффективности которого зависит работа металлургических предприятий. Качественный и экспрессный контроль предотвращает использование и выпуск продукции, не соответствующей нормативным требованиям, позволяет более эффективно использовать ресурсы, снизить затраты на производство и сократить время производственного цикла.

Нормативная документация (НД) на испытания продукции, выпускаемой предприятиями цветной металлургии, до настоящего времени регламентирует в качестве основного метода контроля атомно-эмиссионную спектроскопию с дуговым (искровым) возбуждением и фотографической регистрацией спектра [2 – 6].

Бесспорно, атомно-эмиссионный метод анализа имеет ряд преимуществ (многоэлементность, высокая чувствительность, умеренная стоимость оборудования) и занимает ведущее место в аналитических лабораториях предприятий цветной металлургии. Основным недостатком его является трудоемкая процедура фотографирования и обработки полученных спектров на фотопластинке. Кроме того, при фотографической

регистрации спектров линейный динамический диапазон аналитических линий ограничен сверху насыщением фотоэмульсии и, как правило, не превышает двух порядков по величине, что усложняет процесс градуировки приборов. Практически 100 %-ный износ имеющихся в наличии микрофотометров и микроденситометров, снятых с производства, снижает качество проводимых анализов.

Перечисленные выше недостатки, а также необходимость контроля выпускаемой продукции на уровне евростандартов, побудили руководителей аналитических служб Металлургического комплекса АО «Казцинк» в городах Усть-Каменогорск, Риддер, Зырянск провести модернизацию имеющегося оборудования. Только в аналитической лаборатории Усть-Каменогорского МК АО «Казцинк» установлено шесть анализаторов МАЭС в комплекте с генераторами «Везувий» и «Шаровая молния» на спектрографах ДФС-458, ИСП-30 и квантометре МФС-8.

В настоящее время с помощью анализаторов спектров МАЭС контролируют практически всю товарную продукцию, выпускаемую Усть-Каменогорским металлургическим комплексом — металлические цинк, свинец, кадмий, теллур, селен, индий, таллий, а также поступающее сырье и продукты переработки. В таблице приведены сравнительные характеристики методик анализа некоторых продуктов по действующей НД и усовершенствованных с применением анализатора МАЭС.

При регистрации спектров с применением МАЭС линейный динамический диапазон аналитических линий некоторых элементов значительно расширился. Так, при определении ртути в продуктах свинцово-цинкового производства по линии Hg 253,6 нм с использованием фотопластинок он составлял 0,001 – 0,025 %, а с применением МАЭС — 0,0001 – 0,05 %; висмута в продуктах свинцово-цинкового производства (линия Bi 289,79 нм) — 0,001 – 0,015 % и 0,0008 – 0,4 % соответственно.

С помощью МАЭС появилась возможность более широкого выбора аналитических линий. Например,

¹ ДГП «ВНИИцветмет», г. Усть-Каменогорск, Россия.

² Металлургический комплекс АО «Казцинк», г. Усть-Каменогорск, Россия.

Сравнительные характеристики методик по действующей НД и усовершенствованных с применением анализатора МАЭС

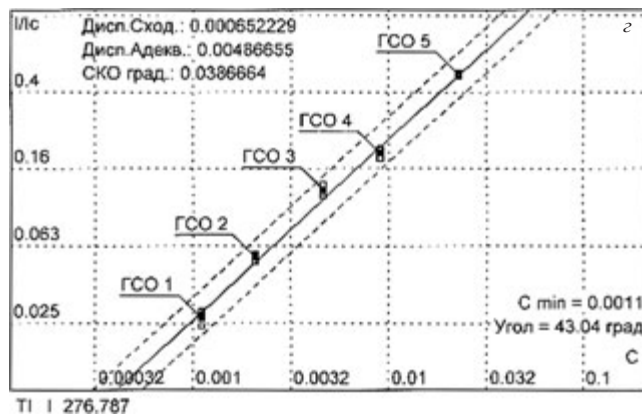
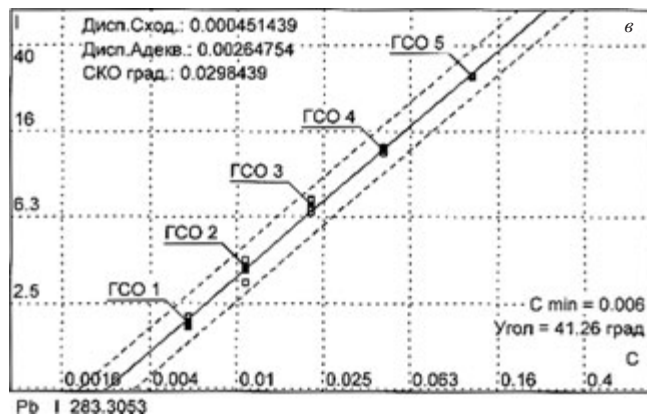
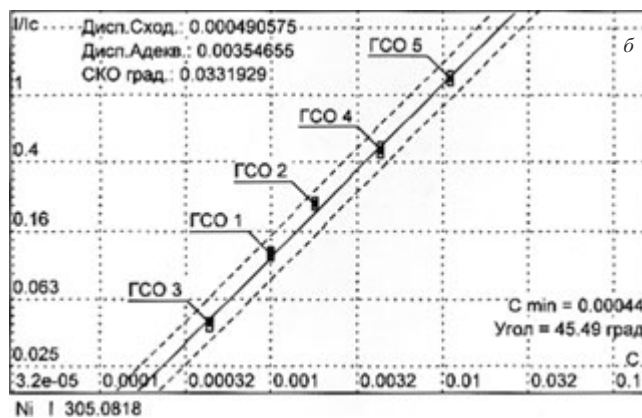
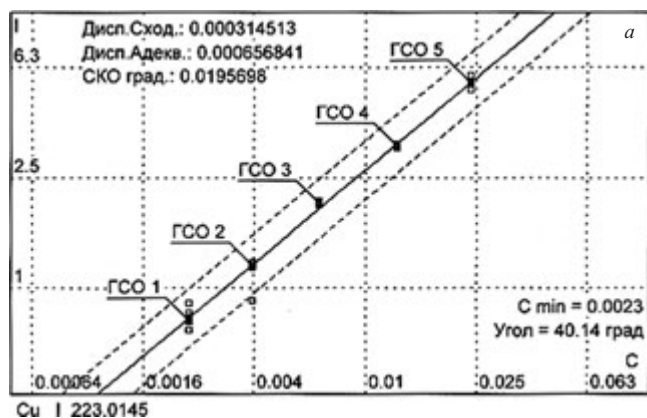
Анализируемый продукт	Определяемый элемент и диапазон концентраций, % масс.	Недостатки методик по действующей нормативной документации	Преимущества методик с применением МАЭС
Свинец марочный	As 0,0004 – 0,0075 Sb 0,0004 – 0,0075 Sn 0,0004 – 0,0075 Zn 0,0007 – 0,007 Ag 0,0002 – 0,0025 Cu 0,0004 – 0,0025 Bi 0,002 – 0,07	Анализ проводится на трех фотопластинках при различных режимах и пробоподготовке	Одновременное определение всех примесей по одной программе. Время, затраченное на анализ, сократилось в три раза
Сплавы свинцово-сурьмянистые	As 0,002 – 0,4 Sb 0,10 – 8,0 Sn 0,002 – 0,5 Zn 0,0009 – 0,1 Ag 0,0001 – 0,03 Cu 0,001 – 0,3 Bi 0,01 – 0,06 Te 0,004 – 0,06	Анализ проводится на двух фотопластинках при различных режимах. Фотометрирование по нескольким линиям, в зависимости от концентрации примесей	Одновременное определение всех примесей по одной программе. Графики линейны во всем диапазоне концентраций. Время, затраченное на анализ, сократилось в два раза
Цинк и цинк-алюминиевые сплавы	Sb 0,01 – 0,4 Sn 0,0007 – 0,05 Pb 0,002 – 3,0 Cd 0,001 – 0,4 Cu 0,0005 – 0,1 Fe 0,001 – 0,2 Al 0,002 – 0,03	Пробы и стандартные образцы затачивают “на крышу” или полусферу. В качестве контр-электрода используется тот же образец, что увеличивает расход СО. Фотометрирование по нескольким линиям в зависимости от концентрации примесей	Электроды затачиваются на плоскость. В качестве контр-электрода используют графитовый стержень. Графики линейны во всем диапазоне концентраций. Снижены пределы определения примесей до требований евростандартов. Время, затраченное на анализ, сократилось в четыре раза
Кадмий металлический	Cu 0,002 – 0,08 Ni 0,001 – 0,007 Pb 0,006 – 0,1 Tl 0,0009 – 0,08	Пробы и стандартные образцы затачивают “на крышу” или полусферу. В качестве контр-электрода используется тот же образец, что увеличивает расход СО. При наличии тысячных долей процента Al в пробах содержание Ni (305,08) спектрально определять нельзя. Фотометрирование по нескольким линиям в зависимости от концентрации примесей	Электроды затачиваются на плоскость. В качестве контр-электрода используют графитовый стержень. Выбрана аналитическая линия Ni (310,15), свободная от наложений. Графики линейны во всем диапазоне концентраций. Время, затраченное на анализ, сократилось в три раза
Индий марочный	Fe 0,0005 – 0,01 Cu 0,00001 – 0,002 Ni 0,00002 – 0,005 Sn 0,00001 – 0,01 Pb 0,00002 – 0,01 Tl 0,00002 – 0,005 Zn 0,00001 – 0,01 Hg 0,00001 – 0,008 Cd 0,0001 – 0,008	Анализ проводится на трех спектрографах при различных режимах и пробоподготовке. Необходимо предварительное центрирование примесей	Одновременное определение всех примесей по одной программе на одном приборе. Снижен предел определения аналитов. Время, затраченное на анализ, сократилось в четыре раза
Продукты переработки	Hg 0,0001 – 0,05 Bi 0,0008 – 0,40	Фотографирование спектров на различных типах фотопластинок. Фотометрирование по нескольким линиям, в зависимости от концентрации примесей	Значительно снижен предел определения примесей. Графики линейны во всем диапазоне концентраций. Время, затраченное на анализ, сократилось в два раза

при определении свинца в цинке металлическом используется линия Pb 287,33 нм, которая полностью покрывает диапазон определяемых концентраций от 0,0025 – 2,1 %, в то время как в соответствии с требованиями ГОСТа [3] для этого необходимо было использовать несколько спектральных линий (линии Pb 283,31 нм, Pb 363,96 нм в диапазоне массовых долей 0,002 – 0,05 % и линию Pb 282,32 нм в диапазоне 0,01 – 3,0 %).

При использовании анализатора МАЭС удалось снизить пределы определения примесей в цинке, которые теперь соответствуют Евростандарту и составляют, %: Pb 0,0015; Cd 0,0003; Fe 0,0005; Cu 0,00025; Sn 0,00025; Al 0,0005; Ag 0,0001.

В настоящее время в спектральной лаборатории Усть-Каменогорского МК АО “Казцинк” ведется работа по подготовке аналитической программы контроля качества индия высокой чистоты в процессе его производства и рафинирования. Более совершенный способ регистрации спектра позволил снизить предел определения примесей прямым спектральным методом. Определение основных контролируемых компонентов в индии, включая марку Ин0, проводят из оксида индия, не прибегая к их предварительному концентрированию.

При анализе цинка и кадмия появилась возможность в качестве контр-электродов использовать графитовые стержни, а не металлические образцы, заточенные определенным образом, что значительно со-



Градуировочные графики для определения меди в (Cu 223,01 нм) (а), никеля (Ni 305,08 нм) (б), свинца (Pb 283,30 нм) (в), таллия (Tl 276,78 нм) (г)

кращает их расход и время пробоподготовки. При анализе кадмия удалось выбрать аналитическую линию никеля, свободную от наложений и не уступающую по характеристикам регламентируемой НД. Градуировочные графики для определения некоторых контролируемых примесей в кадмии представлены на рисунке.

В аналитической лаборатории Усть-Каменогорского металлургического комплекса АО «Казцинк» все анализаторы МАЭС работают в комплексе с генераторами «Везувий» и «Шаровая молния», производителями которых также является ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Применение этих генераторов дает возможность легко варьировать режимами, опытным путем подбирая оптимальные параметры электрических источников света.

Отраслевой институт ДГП «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов», который в течение многих лет занимается разработкой методов анализа продукции предприятий свинцово-цинковой подотрасли, имеет модернизированную установку на основе квантометра МФС-8. По результатам исследований, проведенных на этом приборе, вносятся изменения в НД в соответствии с планом Межгосударственной стандартизации Республики Казахстан. Примерно в пять раз сокращается время изготовления стандартных образцов различных рангов, выпускаемых одним из подразделений ДГП «ВНИИцветмет», за счет ускорения контро-

ля технологии их производства и исследования однородности распределения примесей.

С внедрением анализаторов МАЭС в практику работы аналитических лабораторий предприятий цветной металлургии Восточного Казахстана значительно сократились расходы на приобретение фотопластинок, реактивов и государственных стандартных образцов. Последние используются теперь только для создания программ и рекалибровки.

Таким образом, МАЭС зарекомендовал себя как современное, высокоэффективное аналитическое оборудование, которое с успехом может применяться при контроле технологического процесса и качества выпускаемой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куур Р. С., Еремеева О. В. Анализ новых тенденций на мировом рынке продукции свинцово-цинковой промышленности в условиях глобализации мирового хозяйства. — Усть-Каменогорск: ДГП «ВНИИцветмет», 2005. — 105 с.
2. ГОСТ 13348–74. Сплавы свинцово-сурьмянистые. Метод спектрального анализа. — М.: Издательство стандартов, 1984. — 7 с.
3. ГОСТ 17261–77. Цинк. Спектральный метод анализа. — М.: Издательство стандартов, 2000. — 6 с.
4. ГОСТ 30082–93. Сплавы цинк-алюминиевые. Спектральный метод анализа. — М.: Издательство стандартов, 1994. — 9 с.
5. ГОСТ 22397–77. Порошок цинковый. Метод спектрального анализа. — М.: Издательство стандартов, 1983. — 10 с.
6. ГОСТ 8857–77. Свинец. Метод спектрального анализа. — М.: Издательство стандартов, 1983. — 11 с.

УДК 543.423

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПЛАЗМЕННОГО СПЕКТРОМЕТРА ICAP 9000

© Н. П. Старшинова, Э. М. Седых¹

Описана модернизация системы регистрации спектров полихроматора ICAP 9000. Фотоэлектронные умножители (ФЭУ) заменены на фотодиодные линейки. Составлены программы для определения широкого круга элементов в геохимических объектах и объектах окружающей среды. Использование многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) и программы “Атом 3” дало возможность выбора аналитических линий, что позволило существенно улучшить метрологические параметры определения макро- и микроэлементов в разнообразных объектах.

Определение широкого круга элементов в геохимических объектах, а также объектах окружающей среды проводилось на 48-канальном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICAP 9000 (фирмы “Термо Джарелл Аш” выпуска 1984 г.) с дифракционной решеткой 1510 штр/мм, обратной линейной дисперсией 0,92 нм/мм (в первом порядке). Спектральный диапазон полихроматора — 190 – 800 нм, мощность высокочастотного генератора 2,5 кВт с рабочей частотой 27,12 МГц. За двадцатилетний период работы плазменный спектрометр первого поколения ICAP 9000 морально устарел, существенно ухудшилась воспроизводимость определения элементов. Не подлежат восстановлению каналы для определения Cr, K, Zr, отсутствуют каналы для определения платиновых и редкоземельных элементов. В связи с этим проведена модернизация системы регистрации спектров. В модернизированном варианте спектрометра ICAP 9000 фотоэлектронные умножители (ФЭУ) заменены на фотодиодные линейки. Замену ФЭУ на МАЭС, его юстировку, подключение и настройку системы управления и обработки данных провели специалисты

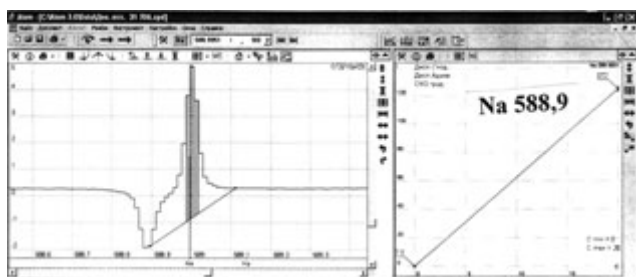
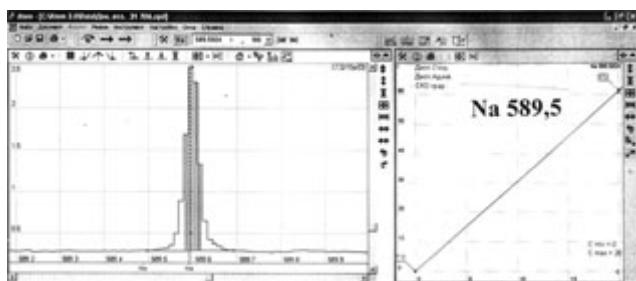
“ВМК-Оптоэлектроника”. Микросборка линеек (по кругу Роуанда $R = 375$) состоит из 12 кристаллов (31000 фотодиодов), расположенных в шахматном порядке без зазоров. Спектральный диапазон — 340 – 670 нм. Для спектрального диапазона 760 – 785 нм установлен МАЭС с одним кристаллом (2580 фотодиодов). Для снижения пределов обнаружения и шума считывания установлена система охлаждения МАЭС, что означает понижение температуры детектора до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет новой конструкции холодильников Пельтье и блока питания МАЭС, отвода тепла водой от радиатора. МАЭС полностью управляется программным пакетом “Атом 3”, работающим в среде Windows 2000/XP, и предоставляет аналитику широкий круг возможностей: визуализацию спектров и измерение интенсивностей спектральных линий, временную развертку спектров, построение градуировочных графиков и расчет концентраций, статистическую обработку результатов анализа, вывод данных в форме отчета.

Модернизация прибора позволила регистрировать полный спектр, полученный при испарении пробы,

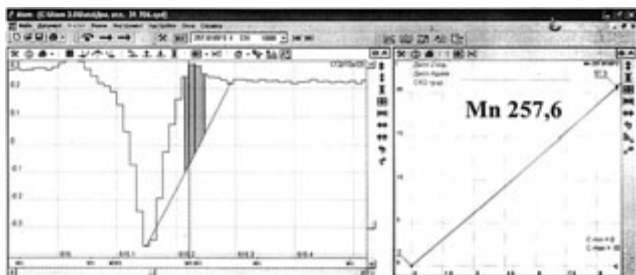
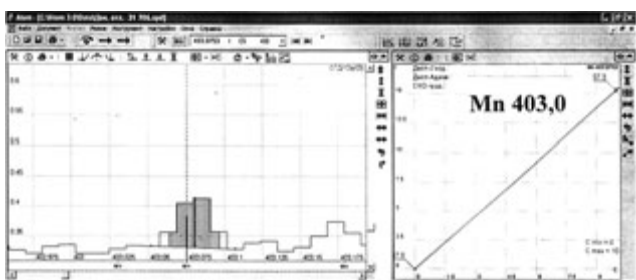
Таблица 1. Сопоставление используемых аналитических линий для полихроматора ICAP 9000 и модернизированного ICAP 9000, нм

Определяемый элемент	Полихроматор ICAP 9000	Модернизированный ICAP 9000	Определяемый элемент	Полихроматор ICAP 9000	Модернизированный ICAP 9000
Al	308,2	308,2, 394,4	Mo	202,0	281,6, 317,0
B	249,6	249,7	Na	588,9	588,9, 589,5
Ba	493,4	233,5, 230,4, 455,4	Ni	231,6	351,5, 352,4
Ca	396,8	315,8, 317,9, 393,3	P	214,9	214,9
Cd	228,8	228,8	Pb	220,3	368,3, 405,7
Co	228,6	238,8, 345,3	Si	288,1	251,4, 288,1
Cr	267,7	284,3, 357,8	Sr	421,5	407,7, 460,7
Cu	324,7	324,7, 327,3	Ti	337,2	323,6, 337,2
Fe	259,9	238,2, 259,9	V	292,4	310,2, 312,5
K	766,4	766,4, 769,8	Zn	213,8	213,8
Mg	279,0	280,2, 285,2	Zr	339,1	327,3, 349,6
Mn	257,6	257,6, 260,5, 403,0			

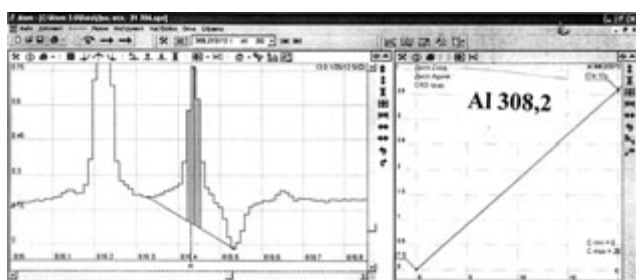
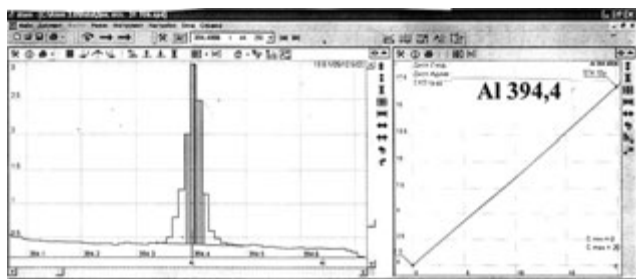
¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, Москва, Россия.



а



б



в

Градуировочные графики для определения натрия (а), марганца (б), алюминия (в) в донных отложениях

Таблица 2. Спектральные наложения макрокомпонентов Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti (1 г/л) на аналитические линии определяемых элементов

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Мешающий элемент
Al	308,2	Fe, Mg
	394,4	Fe, Ti
B	249,7	Ca, Fe, Mg
Ba	230,4	Ca, Na
	233,5	Ca
Cr	284,3	Fe
Cu	324,7	Fe
Fe	259,9	Ti
	403,3	Fe
Mn	260,5	Fe
Mo	281,6	Al
	449,4	Mg
Na	449,4	Mg
Pb	368,3	Al
V	311,1	Ca
Zr	249,6	Fe
	327,3	Fe

что дало возможность выбора наиболее подходящих аналитических линий. В табл. 1 приведено сопоставление аналитических линий определяемых элементов для полихроматора ICAP 9000 (жестко установленных) и модернизированного. Как следует из таблицы, для определения Ba, Ca, Co, Cr, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zr выбраны другие аналитические линии. При высоком содержании определяемого элемента появилась возможность использовать в качестве аналитической менее чувствительную линию, свободную от самопоглощения. В каждом конкретном случае можно изучить форму аналитических линий, ее окружение. Сопоставление спектров стандартных образцов и исследуемых проб позволяет выявить наличие спектральных наложений.

Растворы исследуемых горных пород, донных отложений, метеоритов имеют высокую (5 – 6 мг/мл) концентрацию породообразующих элементов. Проведено исследование спектральных наложений каждого из породообразующих элементов (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na) на аналитические линии всех определяемых элементов (табл. 2).

Как известно, выбор аналитической линии зависит от основы определяемой пробы. Так, например, определение Na в донных отложениях целесообразно проводить по линии 589,5 нм, а не по линии 588,9 нм (рисунок, а). При определении высоких содержаний Na в минерализованных водах можно использовать менее чувствительную линию, свободную от самопоглощения. В каждом конкретном случае можно изучить форму аналитических линий, ее окружение. Сопоставление спектров стандартных образцов и исследуемых проб позволяет выявить наличие спектральных наложений. Определение Al в донных отложениях целесообразно проводить не по линии 308,2 нм, как рекомендовалось ранее, а по чувстви-

Таблица 3. Нижняя граница определяемых содержаний и ПДК элементов для природных вод

Элемент	ПДК, мг/л	c_n , мг/л	Элемент	ПДК, мг/л	c_n , мг/л
Al	0,5	0,05	Mg	—	0,005
B	0,5	0,02	Mn	0,1	0,01
Ba	0,1	0,001	Mo	0,25	0,1
Be*	0,0002	0,005	Na	200	0,05**
Ca	—	0,0005	Ni	0,1	0,05
Cd*	0,001	0,04	Pb*	0,03	0,1
Co	0,1	0,05	Sr	7	0,0007
Cr	0,05	0,02	Ti	—	0,03
Cu	1	0,005	V	0,1	0,03
Fe	0,3	0,001	Zn	1	0,01
K	—	0,1	Zr	—	0,008

* Определение Be, Cd, Pb проводится методом ЭТААС.

** Для Na c_n ограничена “холостым” опытом.

тельной и свободной от наложений линии Al 394,4 нм (см. рисунок, в). Приведенные примеры показывают, что использование МАЭС и программы “Атом 3” позволило существенно улучшить правильность определения элементов в разнообразных объектах. Поскольку в полихроматоре ICAP 9000 модернизирован только регистрирующий блок с компьютерной программой, а плазменный блок остается прежним, условия определения элементов в плазме (расход Ar, высота аналитической зоны плазмы, мощность плазмы), а также условия разложения остаются прежними [1 – 3].

В результате проведенных исследований составлены программы для определения широкого круга элементов в разнообразных геохимических объектах, приведенных ниже:

Анализируемые пробы	Определяемые элементы
Воды (маломинерализованные <1 г/л, средней минерализации <10 г/л, высокоминерализованные, после сорбционного концентрирования)	Ca, K, Mg, Na и микрокомпоненты
Горные породы, донные отложения (разложение — кислотное, сплавление)	Породообразующие — Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Mn, Ti, микроэлементы — Co, Cr, Cu, Ni, Mo, V, Zn, Zr и др.
Метеориты (разложение — кислотное, сплавление)	Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Ti
Экспериментальные геохимические растворы	Si (0,5 – 20 мг/л), Ti (0,03 – 10 мг/л), Zr (0,04 – 10 мг/л)

В табл. 3 приведены значения нижней границы определения содержаний и ПДК элементов для природных вод. Чувствительность определения большинства элементов в природных водах на модернизированном спектрометре ICAP 9000 находится на уровне ПДК и ниже. Метрологические характеристики разработанных методик оценивали по результатам анализа стандартных образцов горных пород и донных отложений, а также сопоставлением с другими методами (ААС и РФА). Относительное стандартное отклонение при определении макрокомпонентов составляет

Таблица 4. Результаты определения элементов в выделенных фракциях метеоритов “Кольцово”, “Зубовский”, SAU 001, %

Оксид, металл	“Кольцово”		“Зубовский”		SAU 001	
	Магнитная	Немагнитная	Магнитная	Немагнитная	Магнитная	Немагнитная
Al ₂ O ₃	0,05	1,98	0,013	2,14	0,19	1,96
CaO	0,09	1,7	0,029	2,13	0,24	2,2
Cr ₂ O ₃	0,015	0,46	0,002	0,47	0,057	0,44
MgO	0,62	24,25	0,045	27,05	2,22	23,2
MnO	0,008	0,28	0,001	0,285	0,02	0,27
P ₂ O ₅	0,26	0,61		0,65		
TiO ₂	0,003	0,084	0,001	0,1	0,19	1,96
Co	0,05	0,07	0,012	0,065		
Fe	6,2	17,3	0,78	21,7	6,23	14,4
Ni	0,52	1,09	0,12	0,76	0,77	0,46

Таблица 5. Сравнение результатов, полученных при анализе образца Габбро MGR-N, с аттестованными значениями

Оксид, металл	Содержание*	Аттестованное значение
Al ₂ O ₃	21,75	22,25 ± 0,279
Fe ₂ O ₃	11,0	10,76 ± 0,151
TiO ₂	0,95	0,96 ± 0,019
MgO	4,8	4,68 ± 0,074
MnO	0,10	0,10 ± 0,003
Na ₂ O	1,34	1,34 ± 0,026
K ₂ O	0,11	0,09
CaO	14,56	15,20 ± 0,20
Cu	580	593,95 ± 18,16
Ni	20	19,65 ± 1,0
Sr	820	786,94 ± 23,07
V	360	450,8 ± 14,4

* Содержания оксидов указаны в массовых процентах (% масс.), металлов — в миллиграммах на килограмм (мг/кг).

0,01 – 0,03; микроэлементов — 0,01 – 0,05. В табл. 4 в качестве примера приведены результаты определения элементов в таких сложных объектах, как метеориты. На модернизированном приборе проведен анализ международного стандартного образца Габбро MGR-N. Работа выполнена в рамках программы международного профессионального тестирования для аналитических геохимических лабораторий (GeoPT Round 19) в 2006 г. Полученные аналитические результаты позволяют выяснить правильность определения каждого из перечисленных элементов методом АЭС-ИСП (табл. 5).

Дальнейшие исследования проводятся в направлении расширения круга определяемых элементов улучшения чувствительности и снижения пределов обнаружения элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тихомирова Э. И., Гулько Н. И., Седых Э. М. / ЖАХ. 1991. Т. 46. № 3. С. 578 – 584.
2. Седых Э. М., Старишинова Н. П., Банных Л. Н. и др. / ЖАХ. 2000. Т. 55. № 4. С. 385 – 391.
3. Starshinova N. P., Sedykh E. M., Barsukova L. D. et al. International Congress on Analytical Sciences, ICAS-2006. — Moscow, Russia, Book of Abstracts. V. 1. P. 37.

УДК 543.423

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОГРАММНОГО ПРОДУКТА “АТОМ” ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА НА АНАЛИЗАТОРЕ МАЭС

© Н. Ю. Якимова¹, Е. А. Мартынкина²

Описаны разработанные алгоритмы и показаны возможности программного обеспечения “Атом” в судебно-экспертной практике.

Оснащение экспертных лабораторий спектральными приборами с фотографической регистрацией спектра было обусловлено аналитическими задачами, стоящими перед ними. Ограничения и недостатки использования фотопластинок, связанные в первую очередь с химической обработкой фотоматериалов и ручной обработкой результатов, были устранены внедрением в практику спектрального анализа приборов с фотоэлектронными умножителями (ФЭУ), которые еще 10 лет назад являлись основным средством электронной регистрации спектральных данных. Но ограничение выбора анализируемых элементов и невозможность качественной оценки спектра сделали невозможным применение спектрометров с ФЭУ при проведении экспертиз. Создание современных приборов с многоэлементными твердотельными полупроводниковыми детекторами в качестве регистрирующего устройства позволило применить их в судебно-экспертной практике.

Спектральная лаборатория Российского федерального центра судебной экспертизы оснащена модернизированными приборами PGS-2-LMA-10-МАЭС и PGS-2-МАЭС в комплекте с генератором “Шаровая молния 25”.

Многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров — прибор, выполненный на основе термостабилизированной микросборки из нескольких линеек активных фотодиодных ячеек. В модернизированном варианте PGS-2 микросборка линеек установлена в области фокусировки оптического спектра и состоит из восьми кристаллов (21000 фотодиодов), при этом используется спектральный диапазон 202 – 396 нм на спектрометре PGS-2-МАЭС с генератором “Шаровая молния” и диапазон 222 – 415 нм на спектрометре PGS-2-LMA-10-МАЭС.

Управление работой анализатора МАЭС, генератора и лазера полностью осуществляется программным пакетом “Атом”, работающим в среде Microsoft

Windows XP. Анализатор МАЭС реализует одну из существенных особенностей атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА), очень важную и необходимую для эксперта — высокую информативность. Программный продукт “Атом” предоставляет аналитику широкий круг возможностей. Эксперты, работающие с программой, по достоинству оценили возможности использования справочной информации по спектральным линиям, подбора гомологических пар линий в ручном и автоматическом режимах, качественную оценку спектров и сравнение их друг с другом, формирование отчетов, удобство операции профилирования на основе предыдущих данных и многое другое. Но самый важный аспект — это гибкость программного продукта и возможность диалога с фирмой по адаптации программы для решения конкретных задач судебных экспертиз. Предложения, которые были сделаны в процессе исследования и внедрения МАЭС, реализованы в программе “Атом” в короткие сроки и успешно применяются в работе.

Алгоритмы “Сравнительное исследование”, “Диаграмма содержаний”, “Печать нескольких участков спектра”, “Метод 3-х линий” применяются как для оформления экспертного заключения, так и для оценивания и расчета полученных данных в процессе проведения экспертизы.

Приведем пример. На экспертизу поступили три пули. Была поставлена задача — определить их идентичность по отношению друг к другу. Анализ проводился на PGS-2-МАЭС. Режим: дуга переменного тока. Генератор — “Шаровая молния-25”. Сравнение вели по шести признакам.

Проведение исследований с помощью программы “Атом” дало возможность применить метод внутреннего стандарта для получения результатов в виде относительных интенсивностей.

Использование справочной информации позволило оперативно подобрать линию сравнения по потенциалу возбуждения, расположению ее по отношению к аналитической линии. Гомологичность выбранных пар линий оценивали по относительному среднеквадратическому отклонению (ОСКО). В табл. 1 приведе-

¹ ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, Москва, Россия.

² Российский федеральный центр судебной экспертизы, Москва, Россия.

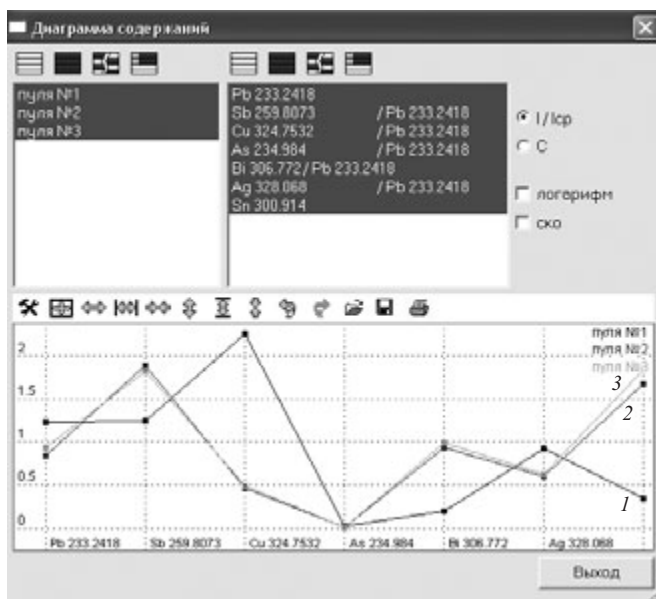


Рис. 1. Диаграмма содержания элементов в пулях: 1 – 3 — соответственно пули № 1, 2, 3

ны результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Наличие элементов в объектах исследования показано на диаграмме, построенной с помощью инструмента «Диаграмма содержаний» (меню «Инструменты/Диаграмма содержаний»), где имеется возможность выбора проб и элементов для построения зависимостей и их сравнения (рис. 1).

В качестве примера приведем результаты сравнительных исследований металла трех пуль. Из рисунка видны явные различия в содержании всех элементов в пуле № 1 в сравнении с пулями № 2 и 3, а также идентичность состава металлов пуль № 2 и 3 (данная диаграмма может быть представлена для отчета).

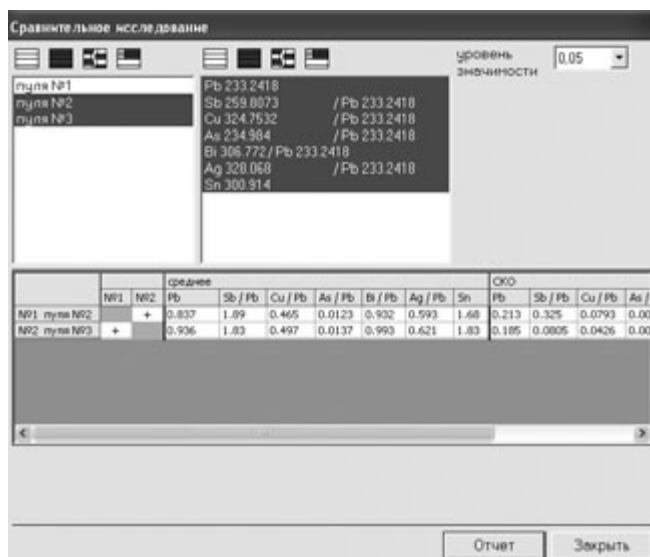


Рис. 2. Результаты сравнительного исследования пуль № 2 и 3

Эксперт-аналитик часто пользуется данными анализа, чтобы установить, идентичны или нет несколько проб. В этом случае необходимо знать, обусловлено ли расхождение результатов анализа случайными погрешностями этих измерений или действительными различиями материалов. Для оценивания в метрологии используется алгоритм «Сравнение двух экспериментальных средних», который и реализован в программе «Атом». Алгоритм работает под названием «Сравнительное исследование» (меню «Инструменты/Сравнительное исследование»). Результаты количественного сравнения содержания элементов в пулях № 2 и 3 приведены на рис. 2. Данные сравнительных исследований представляются в таблицах сравнения и выводятся в программе Excel в принятом для оформления экспертного отчета виде.

Таблица 1. Результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа трех пуль

Объект анализа	Pb	Sb	Cu	Bi	Ag	Sn
	233,2418	259,8073	324,7532	306,772	328,068	300,914
	<i>I</i>	<i>I</i> _{отн}	<i>I</i> _{отн}	<i>I</i> _{отн}	<i>I</i> _{отн}	<i>I</i>
Пуля № 1	1,23	1,24	2,26	0,193	0,924	0,343
1	1,378	0,9993	2,12	0,1941	0,8923	0,3052
2	1,191	1,31	2,32	0,1904	0,9655	0,3715
3	1,134	1,408	2,325	0,1934	0,9133	0,3538
ОСКО, %	10	17	5,2	1	4,1	10
Пуля № 2	0,837	1,89	0,465	0,932	0,593	1,68
1	0,7903	2,067	0,4154	0,9435	0,5636	1,635
2	1,069	2,09	0,4236	0,8901	0,5651	2,27
3	0,6501	1,516	0,5566	0,9616	0,6503	1,137
ОСКО, %	26	17	17	4	8,4	34
Пуля № 3	0,936	1,83	0,497	0,993	0,621	1,83
1	0,7359	1,852	0,5028	0,9692	0,6285	1,584
2	0,9709	1,898	0,5366	0,9941	0,6725	1,892
3	1,1	1,741	0,452	1,017	0,5632	2,025
ОСКО, %	20	4,4	8,6	2,4	8,8	12

Пример отчета о сравнительном исследовании пуль № 2 и № 3 приведен ниже:

Приложение № _____ к заключению эксперта № _____

Сравнительное исследование

Объекты	Относительные интенсивности линий						Средние значения						Стандартные отклонения					
	Sb/Pb	Cu/Pb	As/Pb	Bi/Pb	Ag/Pb	Sn	Sb/Pb	Cu/Pb	As/Pb	Bi/Pb	Ag/Pb	Sn	Sb/Pb	Cu/Pb	As/Pb	Bi/Pb	Ag/Pb	Sn
Пуля № 2	2,07	0,415	0,0137	0,943	0,564	1,63	1,89	0,465	0,0123	0,932	0,593	1,68	0,325	0,0793	0,00195	0,0372	0,0496	0,568
	2,09	0,424	0,0109	0,890	0,565	2,27												
	1,52	0,557		0,962	0,650	1,14												
Пуля № 3	1,85	0,503	0,0167	0,969	0,628	1,58	1,83	0,497	0,0137	0,993	0,621	1,83	0,0805	0,0426	0,00387	0,0237	0,0550	0,226
	1,90	0,537	0,0151	0,994	0,672	1,89												
	1,74	0,452	0,00932	1,02	0,563	2,03												

Уровень значимости: 0,05

Таблица сравнения

Объекты	1	2
1	*	+
2	+	*

Объекты № 1, 2 значимо не различаются.

Эксперт _____

Для экспертного заключения показательны изображения спектров элементов, относящихся к разным пробам, вывод разных участков спектров на одном листе. Для осуществления этого в программе создана

функция “Печать нескольких участков спектра” в окне спектра (рис. 3).

В экспертной практике возможны случаи, когда необходим количественный анализ экспертных образцов. Одной из главных причин редкого использования количественных методов спектрального анализа в экспертных учреждениях — отсутствие необходимых стандартных образцов. Проблема осложняется при исследовании нестандартных по химическому составу материалов. Но даже при анализе “гостируемых” материалов обеспечить все судебно-экспертные учреждения стандартными образцами в необходимых количествах не представляется возможным.

В 80-е годы прошлого столетия ВНИИ судебных экспертиз (ВНИИСЭ) ВНИИ МВД были разработаны методики выполнения измерений на основе безталонных методов количественного ЭСА. Широкое внедрение в практику этого надежного и доступного в плане используемой аппаратуры и отсутствия необходимости применения стандартных образцов метода затрудняется трудоемкостью обработки результатов, проведением расчетных операций. Специфика безталонных методов определяет, помимо глубоких знаний в части основ количественного метода ЭСА, автоматизацию аналитических процессов.

Идея безталонного метода заключается в предварительном установлении зависимости аналитического сигнала от концентрации элемента с помощью стандартных образцов. Установленная зависимость принимается постоянной и в дальнейшем используется для анализа объектов в любой лаборатории без применения стандартных образцов. Исходными данными для расчета, согласно методу “трех линий”, служат из-

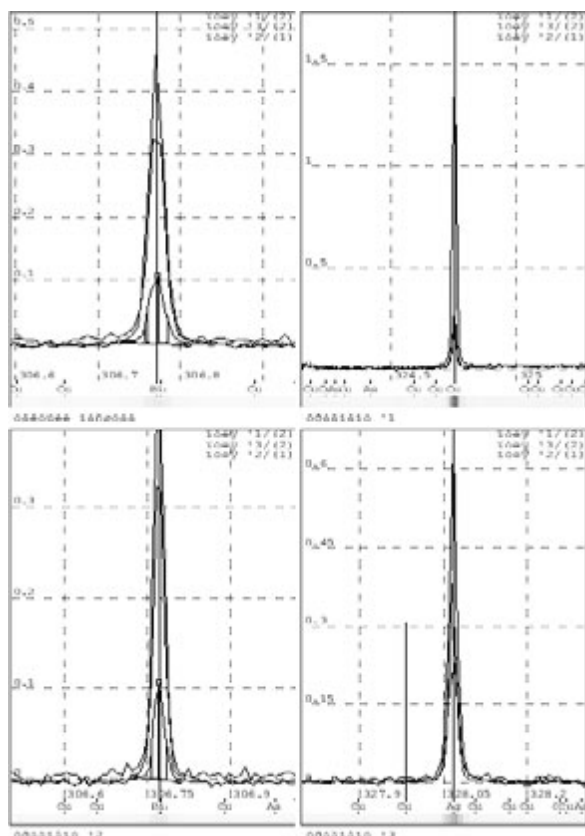


Рис. 3. Спектры элементов в пулях № 1, 2, 3

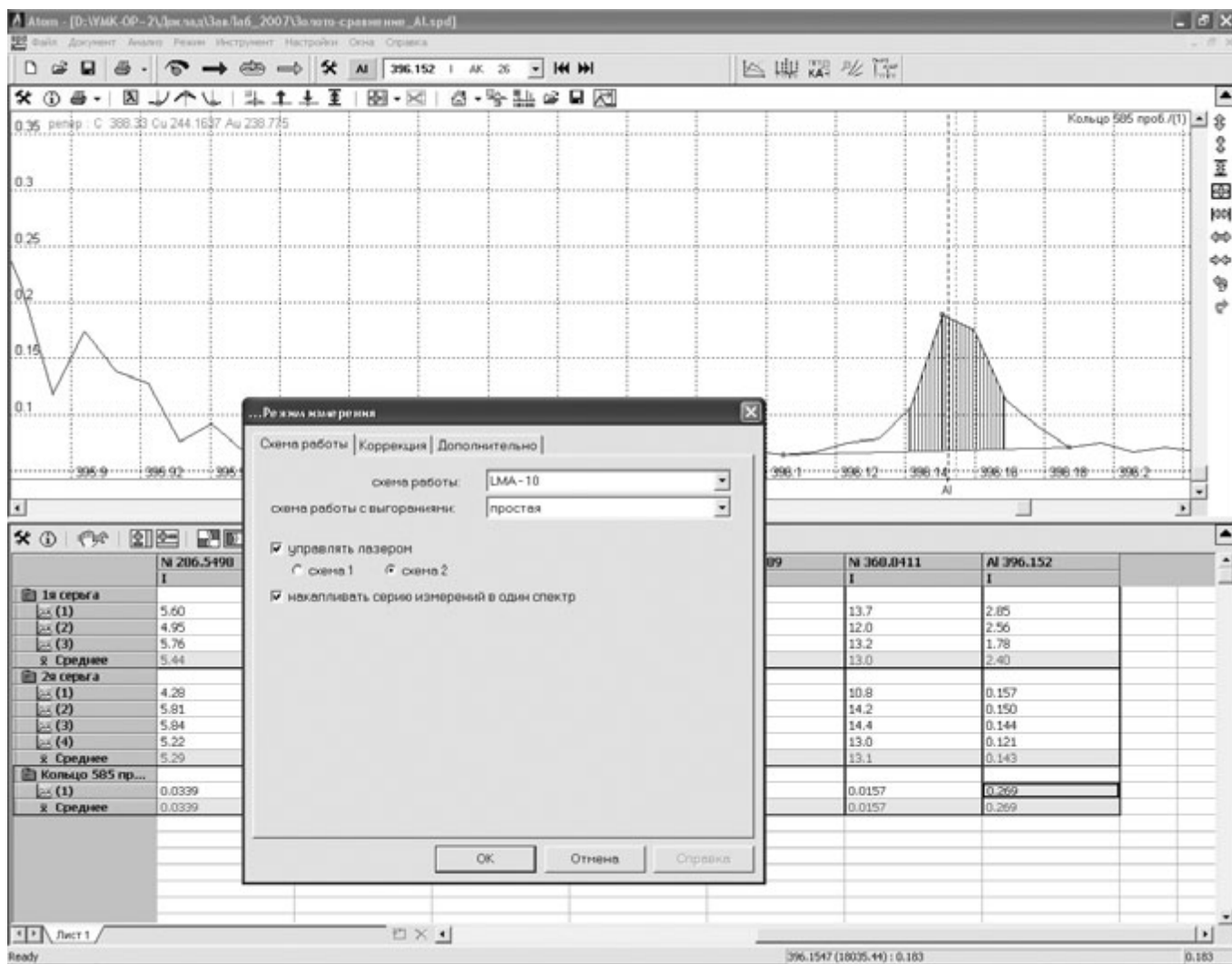


Рис. 4. Экран дисплея при определении примесей в золоте

меренные интенсивности определяемого элемента, интенсивности линий сравнения и указанные в методике зависимости в виде аналитических параметров — “критических концентраций”.

Методологический подход при анализе безэталоным методом неодинаков для разных групп веществ и материалов. В программе “Атом” реализованы методики анализа следующих объектов:

- низколегированных сталей;
- легированных сталей;
- чугуна;
- сплавов золота;
- свинцовых боеприпасов;
- сплавов свинца;
- конопли.

Знание элементного состава свинцовых снарядов в совокупности с другими характеристиками играет важную роль при определении производственного источника происхождения. Дробь, изготовленная на различных заводах, имеет в основном разный элементный состав. Это обусловлено сырьем и способом изготовления. Существуют технологические данные по

содержанию примесей в свинцовых боеприпасах, изготовленных на отечественных предприятиях.

Количественная оценка химического состава дроби в пулях № 1, 2, 3 была проведена с помощью алгоритма “Метод 3-х линий” (меню “Инструменты/Метод 3-х линий/Свинцовые боеприпасы”).

Настройки позволяют учесть основные требования при проведении анализа описываемым методом: значения интенсивностей линий должны находиться в области “нормальных почернений”, а интенсивность линии определяемого элемента — соответствовать определяемому интервалу концентраций при выборе “критических концентраций”.

Воспроизводимость анализа свинцовых снарядов характеризуется относительным стандартным отклонением 12 %.

Результаты определения элементов в пулях № 1, 2 и 3 приведены в табл. 2.

К сожалению, в настоящее время ввиду изменения ситуации на предприятиях, выпускающих свинцовые боеприпасы, количественное определение химического состава свинцовых боеприпасов не дает од-

Таблица 2. Результаты полуколичественного определения элементов в пулях

Объект анализа	Ag	Bi	Sn	Cu	Sb
Пуля:					
№ 1	0,0007	0,0016	0,006	0,0028	0,11
№ 2	0,0004	0,0057	0,052	0,0005	0,25
№ 3	0,0005	0,0066	0,051	0,0005	0,23

Таблица 3. Результаты полуколичественного определения Au, Ag, Cu в серьгах № 1 и 2, %

Объект анализа	Ag	Au	Cu
Серьга:			
№ 1	13	50	37
№ 2	14	47	39
Кольцо* 585-й пробы		60	

* Регламентируемое содержание золота в сплаве Au 585-й пробы — 58,5 %.

нозначного ответа для установления производственного источника, но может служить для накопления данных и корректировки имеющейся информации при решении этой задачи.

Эмиссионный спектральный метод является традиционным для анализа золота и сплавов на его основе. Чтобы значительно сократить расход дорогостоящего исследуемого материала, а также иметь возможность анализировать микрообъекты и включения, применяется лазерный микроанализатор LMA-10 в сочетании со спектрометром PGS-2 и искровым генератором.

В программе “Атом” предусмотрена поддержка работы с импульсным источником спектра — лазером — с возможностью накопления нескольких импульсов в одном спектре. Эта функция была предложена для реализации в программе по аналогии регистрации спектра на одной высоте фотопластинки. За результат принималось суммарное почернение при данной длине волны. Эта функция может использоваться при определении микропримесей на уровне предела обнаружения (ПО). При расчетах интенсивностей спектральных линий за результат принимается

среднее значение интенсивности за вычетом усредненного значения фона, что увеличивает соотношение сигнал/шум.

Пример. На экспертизу поступили объекты, обозначенные в постановлении как “серьга № 1” и “серьга № 2”. Задача: определить, изготовлены ли объекты из драгоценных металлов, а в случае содержания в них последних оценить стоимость исследуемых объектов.

С помощью программных инструментов, описанных выше, определен качественный состав объектов, установлена идентичность объектов по отношению одного к другому и обнаружены различия по трем признакам (Au, Ag, Cu) между исследуемыми объектами и контрольным образцом сплава золота 585-й пробы.

Зная химический состав, можно оценить стоимость исследуемых изделий.

Количественную оценку содержания Au, Ag, Cu в серьгах № 1 и 2 проводили с помощью алгоритма “Метод 3-х линий” (меню “Инструменты/Метод 3-х линий/сплавы Au”) (рис. 4). В качестве контрольной пробы использовали кольцо из золота 585-й пробы, изготовленное на Московском заводе специальных сплавов и имеющее отметку ОТК производителя.

Результаты определения Au, Ag, Cu в серьгах № 1 и 2 и данные контроля воспроизводимости приведены в табл. 3.

Таким образом, установлено, что объекты изготовлены из драгоценных металлов, но содержание Au в изделиях не соответствует 585-й пробе. Результаты далее используются для проведения товароведческой экспертизы.

Современное оборудование фирмы “ВМК-Оптоэлектроника” адаптировано для выполнения задач в экспертных лабораториях. Оперативное сервисное обслуживание и готовность компании дополняют программный продукт согласно рекомендациям аналитиков-криминалистов гарантируют успешное применение МАЭС и генераторов “Шаровая молния” для проведения самых разнообразных экспертиз.

УДК 543.422.8

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕНЕРАТОРА “ШАРОВАЯ МОЛНИЯ 250” И МАЭС НА КВАНТОМЕТРЕ ДФС-51

© Н. Н. Гаврилюков, В. Н. Самопляс, В. В. Мандрыгин¹

Представлены результаты по изучению возможности применения генератора “Шаровая молния 250” на спектрометре ДФС-51 для анализа материалов на основе железа, алюминия, хрома, меди. Исследована возможность применения дугового разряда для анализа меди в соответствии с ГОСТ 9717.1–82. Проведено сравнение со штатным генератором ИВС-6.

В лаборатории ОАО “ЗСМК” была проведена модернизация вакуумного квантометра ДФС-51 путем замены системы регистрации спектра на МАЭС производства “ВМК-Оптоэлектроника” [1]. Регистрация полного спектра в диапазоне 172,89 – 329,25 нм (после установки безазорного МАЭС) дает возможность, кроме чугуна и стали, анализировать сплавы на основе меди, алюминия и т. д. При этом мы продолжали использовать генератор ИВС-6, поставившийся в комплекте с ДФС-51. Генератор ИВС-6 обеспечивает достаточно большой диапазон изменения параметров разрядного контура, что позволяет решать широкий круг аналитических задач. Однако его существенный недостаток по сравнению с современными генераторами — отсутствие возможности программного переключения режимов работы. Это еще более усугубляется конструктивным решением, использованным в ИВС-6. Переключение режимов выполняется вручную с помощью перемычек, которые закрепляются гайками на стойках с резьбой, что исключает возможность оперативного переключения режимов лаборантами и соответственно затрудняет передачу методик анализа с разными режимами возбуждения спектра для круглосуточного использования.

Для решения этой проблемы была изучена возможность применения генераторов, разрабатываемых и выпускаемых “ВМК-Оптоэлектроника”.

При выборе конкретного типа генератора мы исходили из следующих соображений:

1. На модернизированном ДФС-51 уже выполнялся анализ меди марки М1. Это входной контроль качества медного листа, поступающего на комбинат и применяемого для изготовления фурм доменных печей. Нормы точности, полученные при использовании генератора ИВС-6, удовлетворяли требованиям ГОСТ 9717.1–82 [2]. Единственное несоответствие требованиям данного стандарта — использование искрового разряда вместо дугового, предусмотренного ГОСТом. Поэтому представлялось целесообразным изучить возможность применения комбинированного

генератора, обеспечивающего дуговой и искровой режим разряда.

2. В искровом режиме генератор должен обеспечивать параметры разряда, сравнимые с теми, что обеспечивают генераторы других квантометров (в частности, ток в пике до 250 А, соответствующую частоту и длительность импульса).

С учетом этих требований был выбран генератор “Шаровая молния” ШМ-250.

“ВМК-Оптоэлектроника” предоставила нам один из первых образцов этого генератора для испытаний, выполнив все работы по его установке и подключению к ДФС-51 для работы в режиме аргонового штатива.

В первую очередь мы проверяли возможность использования дугового разряда для анализа меди. Основная проблема, с которой при этом столкнулись, — переход дуги разряда с анализируемого образца на столик штатива при использовании разряда с высоким значением тока, частоты и скважности (рис. 1).

Несмотря на то что электрод располагается точно по центру отверстия столика штатива, наибольшему воздействию разряда подвергается одна сторона столика, находящаяся в направлении движения аргона,



Рис. 1. Следы разряда на внутренней поверхности столика штатива

¹ ООО “Западно-Сибирский металлургический комбинат”, г. Новокузнецк, Россия.

что, очевидно, вызвано смещением ионизированной области потоком газа.

Экспериментально был выбран режим, исключаящий данное явление: частота 25 Гц, скважность 2 % (термин «скважность» и ее значения используются, как это принято в программном обеспечении генератора ШМ-250), ток 40 А, аналитический промежуток — 5 мм.

ГОСТ 9717.1–82 [2] рекомендует анализ в дуге переменного тока силой 6–8 А с аналитическим промежутком $1,5 \pm 0,02$ мм. При этом частота разряда составляет 50 Гц и скважность порядка 50 % [3]. Нами установлено, что при попытке получения разряда, близкого по параметрам к рекомендуемому ГОСТом, даже при такой низкой величине тока увеличение частоты и скважности приводит к перетеканию разряда на столлик.

Попытка избавиться от разряда на столлик путем уменьшения аналитического промежутка с 5 до 2 мм также не дала желаемого результата. Более того, наблюдалось общее снижение интенсивностей. Вероятно, причина этого заключается в следующем. Высота фотодиодов МАЭС составляет 1 мм [4]. При установке МАЭС в наш прибор его положение по высоте было настроено на максимум интенсивности для аналитического промежутка 5 мм. Очевидно, в силу особенностей оптической схемы, полученной после модернизации, изменение аналитического промежутка на 3 мм приводит к значительному смещению максимума интенсивности относительно диодной линейки МАЭС. Таким образом, практически исключается предусмотренная на большинстве оптических квантометров (например, JY-32, GVM-1014 и др.), использующих ФЭУ, возможность выбора аналитического промежутка, оптимального для решаемой задачи.

Кроме того, возникает вопрос об оптимальности настройки положения МАЭС для определения того или иного элемента. Большая площадь чувстви-

тельного элемента ФЭУ обеспечивает регистрацию излучения от всего аналитического промежутка. При использовании МАЭС регистрируется лишь излучение небольшого участка разряда. Из этого следует, что разработчикам МАЭС необходимо найти решение, которое позволило бы регистрировать излучение от всего разряда, либо управлять высотой его расположения для оптимизации определения наиболее трудных элементов. В случае вакуумного квантометра управление должно производиться программно.

В табл. 1 приведены границы и СКО градуировочных графиков, полученных при использовании однополярного, прерывистого дугового разряда: частота 25 Гц, скважность 2 %, сила тока 40 А. В качестве нижней границы принято минимальное аттестованное значение массовой доли элемента в стандартных образцах, использованных для построения графиков. Имеющиеся стандартные образцы с более низким содержанием элементов были исключены из графика из-за недостаточной чувствительности и низкой воспроизводимости результатов. Для сравнения приведены результаты, полученные с генератором ИВС-6. Параметры искрового разряда во время экспозиции при использовании ИВС-6: частота 150 Гц, индуктивность 180 мкГн, емкость 8 мкФ, сопротивление 2 Ом.

Когда определяемая концентрация примеси попадает в зону переконтроля (на границе марки она равна погрешности определения), необходима дополнительная проверка результата анализа. Для достоверного определения попадания результата в зону переконтроля градуировочный график должен перекрывать ее так, чтобы его границы были шире минимум на 2σ . В табл. 2 приведены нормированные ГОСТами [2, 5] и рассчитанные значения зоны переконтроля и нижней границы градуировочного графика. Погрешность определения серы назначена по результатам метрологической экспертизы методики КХА в ЗАО ИСО [6].

Таблица 1. Сравнение аналитических показателей методики анализа меди марки М1 с использованием генераторов ШМ-250 и ИВС-6

Элемент	Нижняя граница градуировочного графика, %		СКО градуировочного графика, %		
	обеспечивающая достоверное определение в зоне переконтроля, %	ШМ-250 (дуга)	ИВС-6 (искра)	ШМ-250 (дуга)	ИВС-6 (искра)
As	0,0010	0,0015	0,00053	0,294	0,029
Bi	0,0004	0,00076	0,00015	0,365	0,044
Fe	0,0020	0,00033	0,00033	0,040	0,034
Ni	0,0010	0,0016	0,0003	0,108	0,032
Pb	0,0020	0,00251	0,00105	0,206	0,020
S	0,0010	0,0012	0,00077	0,076	0,025
Sb	0,0010	0,00058	0,00036	0,179	0,020
Sn	0,0010	0,0002	0,0002	0,085	0,028
Zn	0,0008	0,00027	0,00055	0,163	0,014

Таблица 2. Значения зоны переконтроля, нормированные ГОСТами [2, 5] и рассчитанные для разработанной методики, и нижние границы градуировочных графиков, обеспечивающие достоверное определение в зоне переконтроля

Элемент	Содержание примесей не более*, %	Погрешность определения**, %	Зона переконтроля, %	Нижняя граница градуировочного графика, %
As	0,002	0,0005	0,0015 – 0,0025	0,0010
Bi	0,001	0,0003	0,0007 – 0,0013	0,0004
Fe	0,005	0,0011	0,0039 – 0,0066	0,0020
Ni	0,002	0,0004	0,0016 – 0,0024	0,0010
Pb	0,005	0,0012	0,0038 – 0,0062	0,0020
S	0,004	0,0014***	0,0026 – 0,0054	0,0010
Sb	0,002	0,0005	0,0015 – 0,0025	0,0010
Sn	0,002	0,0004	0,0016 – 0,0024	0,0010
Zn	0,004	0,0016	0,0024 – 0,0056	0,0008

* ГОСТ 859–2001 [5].

** ГОСТ 9717.1–82 [2].

*** НДП 02.07.63–2005 [6].

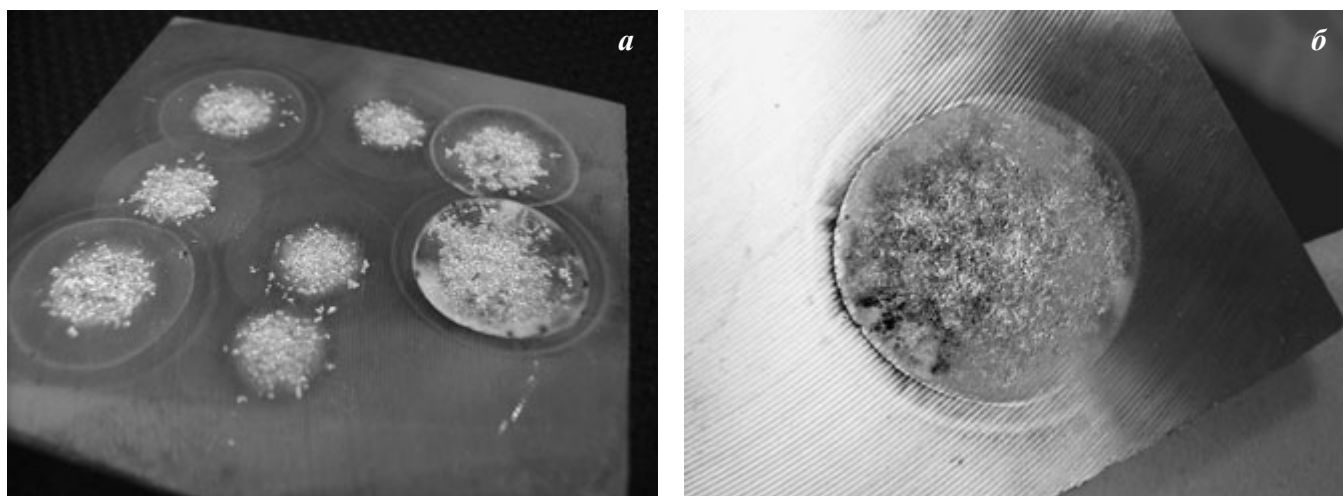


Рис. 2. Вид точек на поверхности медного образца при изменении (а) и минимальном (б) напряжении поджига

Из приведенных результатов видно, что при выбранном режиме не удается обеспечить выполнение требований ГОСТов по некоторым элементам (As, Bi, Ni, Pb), несмотря на использование максимальной силы тока (40 А), допустимой в генераторе ШМ-250 для дугового разряда.

Целью дальнейших экспериментов было опробование возможных путей решения проблемы электрического пробоя на столик штатива при увеличении частоты и скважности разряда.

По результатам наших экспериментов [7] и собственного опыта внедрения данного генератора разрядки внесли в схему генератора возможность регулировки высокого напряжения, служащего для поджига разряда. По их мнению, уменьшение напряжения поджига могло исключить пробой на столик штатива.

Эксперимент показал, что полностью исключить пробой таким образом не удастся. Тем не менее существует оптимальное напряжение, обеспечивающее компактный разряд с хорошей проработкой поверхности анализируемого образца (рис. 2, а — точки в центре образца). Указать точное значение этого напряжения мы не можем, так как оно не контролируется. Уменьшение и увеличение напряжения поджига, относительно этого значения, увеличивают площадь пятна и уменьшают глубину проработки поверхности образца. Начиная с некоторого значения, разряд практически полностью заполняет площадь отверстия столика штатива, задевая и его края, при минимальной глубине проработки поверхности (см. рис. 2, б). Оптимизация напряжения поджига позволила увеличить частоту в два раза (до 50 Гц) и скважность в 2,5 раза (до 5 %) при силе тока 40 А.

Другим путем устранения данной проблемы может быть изолирование внутренней поверхности штатива диэлектрическим покрытием или изготовление столика штатива из диэлектрического материала. Нами был проведен небольшой предварительный экс-

перимент. Поверхность столика покрывалась лаком, кроме того, в его отверстие устанавливалась прокладка из нитрида бора с отверстием диаметром 5 мм. Прокладка создавала непроводящий промежуток между обсыкаемой поверхностью образца и ближайшей частью столика. Это должно было прерывать разряд через ионизированную область при ее смещении по направлению потока аргона, используемого для продувки штатива.

На рис. 3 показаны точки на поверхности медного образца, полученные при частоте разряда 50 Гц и различных значениях силы тока и скважности. Видно, что такая доработка позволяет выйти на достаточно мощный режим разряда. Наиболее приемлемый результат (компактное пятно с хорошей проработкой поверхности образца) получен при скважности 30 % и силе тока 40 А.

Поскольку столик имеет значительный износ, подогнать прокладку точно по форме отверстия не удалось, на режимах с высокой скважностью (30 – 40 %) наблюдались единичные пробои через промежутки между прокладкой и столиком. Поэтому эксперимент по оценке прецизионности пока не проводился.

С использованием искрового разряда были созданы методики для анализа углеродистой стали, чугуна литейного и передельного, стали Г13, сплава Х60ВЮ, алюминиевых сплавов. Нормированное содержание примесей в них достаточно высокое, поэтому особых проблем при построении градуировочных графиков не было. Полученные значения внутрилабораторной прецизионности удовлетворяют требованиям нормативных документов.

Поскольку форма импульса и его регулируемые параметры отличаются от тех, которые используются при работе с традиционными искровыми генераторами, совместно с разработчиком генератора Е. М. Мандриком, были рассчитаны значения параметров искрового разряда, эквивалентные ИВС-6, ко-

торые можно было бы использовать в качестве некой «начальной точки» в дальнейшей работе.

При анализе материалов с разной основой проявляется эффект памяти. Например, при переходе от анализа материалов на основе железа к анализу меди марки М1 в первых 10 измерениях завышаются результаты определения железа. В настоящий момент мы решаем эту проблему заменой электрода. Так как в дальнейшем данный квантометр будет использоваться для выполнения экспрессных анализов, это создает определенные трудности. Фирмы-производители спектрального оборудования предлагают разные способы решения данной проблемы. Один из них — применение в конце каждого анализа очищающего разряда обратной полярности, который должен удалить с электрода осевший на нем материал анализируемого образца. Программное управление генератора ШИМ-250 обеспечивает ступенчатый режим работы. Можно задавать до восьми ступеней с разными параметрами разряда, ступень может использоваться и в качестве паузы. Возможность изменения полярности искрового разряда с помощью программного обеспечения не предусмотрена. Поэтому мы попытались использовать разряд переменной полярности в качестве очищающего разряда. Кроме того, программа «Атом» прерывает разряд по окончании заданного времени экспозиции, независимо от количества и длительности ступеней работы генератора, выбранных в программе «Дуга 250». Поэтому очищающий разряд был добавлен перед обжигом. Очевидно разряд переменной полярности менее эффективен для очистки электрода, тем не менее его применение в некоторых случаях дает положительный результат. При использовании очищающего разряда продолжительностью 2 с эффект памяти не проявляется при последовательном анализе стали, чугуна, сплава Х60ВЮ и алюминиевых сплавов. При анализе меди М1, в которой необходимо контролировать содержание железа на уровне тысячных долей процента, эффект памяти продолжает проявляться даже при увеличении длительности очищающего разряда до 5 с. Однако влияние этого эффекта при определении железа устраняется уже после трех измерений. Хотелось бы, чтобы разработчики генератора расширили возможности применения разряда обратной полярности после окончания экспозиции.

К проблемам при работе в искровом режиме можно отнести высокое требование к сетевому питанию генератора. При выборе режима с силой тока 200 – 250 А происходит срыв генерации с выдачей сообщения «Плохая сеть», хотя отклонения напряжения не превышают допустимых. Устройство, предназначенное для работы в промышленных условиях, должно быть более к ним приспособленным.

В заключение отметим, что генератор «Шаровая молния 250» полностью заменяет искровой генератор

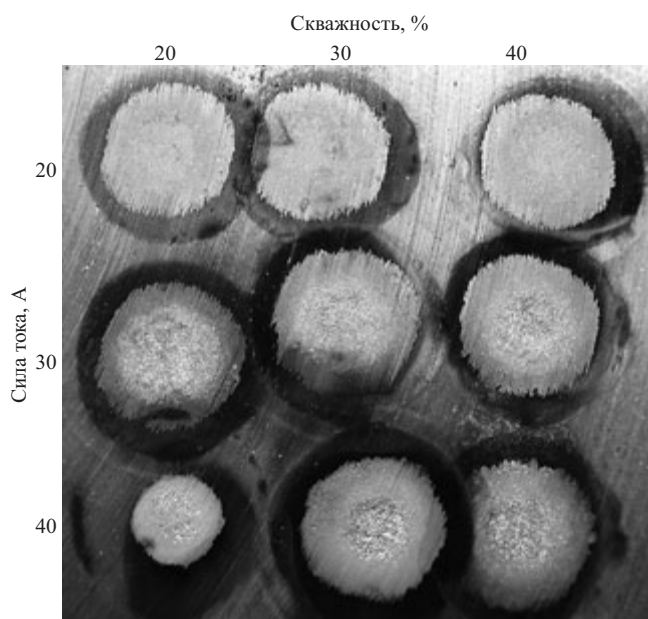


Рис. 3. Точки, полученные на медном образце, при использовании нитридной прокладки при различных параметрах тока и сквжности (частота 50 Гц)

типа ИВС-6, предоставляя аналитику широкий выбор параметров разряда, потенциально расширяя возможный круг анализируемых материалов. Программное управление режимами работы позволяет использовать оптимальные условия возбуждения спектра для каждого анализируемого материала.

В отношении дугового разряда для полного использования возможностей генератора на приборах с арговым штативом типа ДФС-51 необходимо решить проблему электрического пробоя на детали штатива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самплас В. Н., Гаврилюков Н. Н., Мандрыгин В. В. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 157 – 165.
2. ГОСТ 9717.1–82 Медь. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра. С изменениями. — М.: Издательство стандартов, 1997. — 8 с.
3. Мандрик Е. М. Материалы VII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2006. С. 24 – 32.
4. Бехтерев А. В., Лабусов В. А., Попов В. И. и др. Материалы IV Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2003. С. 4 – 9.
5. ГОСТ 859–2001. Медь. Марки. С изменениями. — М.: Издательство стандартов, 2001. — 7 с.
6. НДП 02.07.63–2005. Методика КХА. Определение массовой доли серы в меди по металлическим образцам спектральным фотоэлектрическим методом. — Новокузнецк, 2005.
7. Самплас В. Н., Гаврилюков Н. Н., Мандрыгин В. В. Материалы VII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2006. С. 41 – 43.

УДК 543.423.1:543.084.852

ВОЗМОЖНОСТИ НОВОЙ УНИВЕРСАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ДИСПЕРСНЫХ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ¹

© С. Б. Заякина^{2,3}, Г. Н. Аношин², В. Н. Митькин³, А. Г. Миронов⁴

Описаны широкие аналитические возможности новой автоматизированной установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа дисперсных геологических и технологических проб. Особенность экспериментальной установки состоит в том, что использован новый двухструйный плазматрон, плазменный факел которого расположен на общей оптической оси двух дифракционных спектрографов ДФС-8 и ДФС-458, применение которых позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, что важно для исключения наложения от мешающих матричных элементов. Эффективность новой установки продемонстрирована при определении ряда элементов в разных типах порошковых проб. Применение новой конструкции плазматрона позволило снизить пределы обнаружения благородных металлов, ppm: Ag до $1 \cdot 10^{-2}$, Au до $5 \cdot 10^{-2}$; Pt, Pd до $7 \cdot 10^{-2}$; Ru, Rh, Os до $1 \cdot 10^{-1}$.

В России имеется богатый опыт использования двухструйного дугового плазматрона для анализа минерального сырья [1]. Обычно применяется двухструйный плазматрон ДГП-50 мощностью 10 – 15 кВт, конструкция которого разработана в 70-х годах прошлого века в Институте физики АН Киргизии [2]. Исследования, проведенные в ИНХ СО РАН и ОИГТМ СО РАН, показали, что при анализе порошков именно ДДП обеспечивает слабые матричные влияния и низкие пределы обнаружения элементов при многоэлементном анализе [3 – 5]. Однако конструкция плазматрона ДГП-50 не может считаться удовлетворительной: слабое место — головки плазматрона, достаточно сложного в эксплуатации. На основе достижений современной техники разработана новая конструкция электродных головок плазматрона, отличающаяся надежностью и простотой [6].

Цель работы — изучение аналитических возможностей нового двухструйного источника плазмы при определении широкого круга примесей в дисперсных геологических и технологических пробах.

Экспериментальная установка подробно описана в работах [4, 5]. Особенность использованной в настоящей работе новой автоматизированной установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб состоит в том, что плазменный факел нового двухструйного дугового плазматрона (ДДП) расположен на общей оптической оси двух дифракционных спектрографов: ДФС-8 (обратная линейная

дисперсия $\Delta\lambda/l = 0,3$ нм/мм) и ДФС-458 ($\Delta\lambda/l = 0,5$ нм/мм), который обладает высокой светосилой. Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от матричных элементов. Для регистрации спектров в каскадных частях спектрографов располагаются многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров МАЭС.

Спектрограф ДФС458-С был модернизирован, применяли однострочный МАЭС, кристаллы которого расположены по кругу Роуланда [10]. Для данного исследования мы работали в диапазоне длин волн 190 – 370 нм, применяли решетку 1800 штр/мм, обратная дисперсия 0,5 нм/мм.

Исследуемый мелкодисперсный порошок в стаканчике из оргстекла (диаметром 1 см, глубиной 3 см) помещали в специальное устройство, в котором происходит предварительное взмучивание порошка высокочастотной искрой для более равномерной подачи пробы и частичного исключения влияния ее физических свойств (удельного веса, слипаемости, склонности к агрегации частиц). Порошок пневматически вдувался в поток между струями плазмы через трубку диаметром 2 мм.

Авторами проведено комплексное исследование параметров плазмы ДДП и влияния их на аналитические возможности установки [11 – 14]. Изучены распределения эффективной температуры по высоте факела плазматрона в зависимости от тока, расхода плазмообразующего газа и угла между электродными головками. Исследования проводились с целью выбора оптимальных условий определения благородных металлов (БМ) в геологических объектах. Было показано, что ДДП представляет перспективным источником для эмиссионного спектрального анализа. Мак-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 4818).

² Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

³ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

⁴ Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия.

симальная температура в нем выше, чем достигается в плазмотроне ДПП-50. Однако существенными недостатками являются большой градиент температур в зоне от основания факела до слияния потоков, а также узкая зона высоких температур по сравнению с ДПП-50.

Установлено, что уменьшение расхода плазмообразующего газа приводит к увеличению температуры по всей зоне факела и как следствие этого — к усилению аналитических линий благородных и платиновых металлов в 1,5 – 2 раза.

В результате исследования распределения температуры по высоте плазменного факела установлены корреляционные связи между аналитическим и корректирующим, следящим за изменением температуры в плазменном факеле сигналами. Это позволило выбрать оптимальные условия проведения анализа и уменьшить или скорректировать погрешности, вызванные изменением условий возбуждения. В результате исследований [15] показано, что, применяя при построении градуировочных графиков аналитический сигнал, учитывающий корректирующее отношение линии термометрической пары, можно учесть влияния не только изменений условий возбуждения, но и обусловленные различием матриц образцов сравнения и исследуемой пробы.

Стандартные образцы сравнения. Для построения градуировочных графиков на БМ использовали стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей СОГ 13 (СО1-4-94), выпускаемые Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета, содержащие Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru в интервале концентраций от $9,6 \cdot 10^{-2}$ (СОГ 13-1) до $1,01 \cdot 10^{-4}$ % масс. (СОГ 13-4).

При определении пределов обнаружения большой группы элементов использовали предоставленные этой лабораторией комплект СОГ 21 (ГСО № 4519–89 – 4523–89), в который введены 21 элемент: Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Ta, Ti, V, W, Zr и комплект стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей

СОГ 24 (ГСО 7751–2000), содержащий Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Se, Sn, Te, Tl. Доля каждого элемента составляла от $9,8 \cdot 10^{-2}$ (СОГ 24-1) до $1 \cdot 10^{-6}$ % масс. (СОГ 24-6).

Для геолого-геохимических исследований использовались стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: ХО-1, ВП-2, Ж-3, Штейн РТП. Кроме того, исследовались зарубежные геостандарты SARM-7 и SARM-65 (ЮАР), подвергавшиеся межлабораторной проверке при международной аттестации геохимических и геологических образцов в рамках программы GeoPT4 (Open University, Milton Keynes, England) в 1998 – 2000 гг. Данные по содержанию БМ в используемых стандартных образцах приведены в табл. 1.

Аналитические возможности нового плазмотрона

В результате исследований влияния параметров ДПП на интенсивности спектральных линий выбраны следующие оптимальные условия:

- сила тока, формирующего плазму, — 80 А;
- расход плазмообразующего газа — 4 л/мин (по 2 л/мин через каждую электродную головку);
- скорость подачи пробы — 100 мг/с, расход транспортирующего пробу газа — 0,8 л/мин.

Время экспозиции одного спектра 5 с (40 накопленных по 125 мс). Число параллельных спектров n не менее 4. Полное время экспозиции определяется программой через задание аналитиком n и m (масса анализируемой пробы).

Все параметры устанавливаются аналитиком в программе, процесс управляется через компьютер.

Оптимизацией режимов проведения анализа улучшены аналитические характеристики методики определения золота, серебра, палладия и платины, по сравнению с результатами работы [10]. В табл. 2 приведены характеристики градуировочных графиков и пределы обнаружения для золота, серебра и группы платиновых металлов, результаты получены по комплекту графитовых стандартных образцов СОГ 13. Для большинства аналитических линий угол наклона градуировочной прямой около 45° , что обеспечивает хо-

Таблица 1. Аттестованные значения содержаний, г/т, благородных металлов в стандартных образцах

Стандартный образец	Ag	Au	Ir	Os	Pd	Pt	Rh	Ru
SARM-7	$0,42 \pm 0,04$	$0,310 \pm 0,015$	$0,074 \pm 0,012$	$0,063 \pm 0,007$	$1,53 \pm 0,03$	$3,74 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,06$
SARM-65		$0,034 \pm 0,013$	$0,186 \pm 0,034$	$0,105 \pm 0,019$	$1,29 \pm 0,11$	$2,66 \pm 0,12$	$0,52 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,14$
Штейн рудно-термической плавки Шт-Ртп	$41,45 \pm 3,46$	$1,60 \pm 0,16$	$0,44 \pm 0,06$		$51,5 \pm 2,6$	$16,6 \pm 1,5$	$3,72 \pm 0,70$	
ВП-2 Руда сульфидная, медно-никелевая	$2,15 \pm 0,37$	$0,27 \pm 0,05$	$0,042 \pm 0,004$	$6,63 \pm 0,42$	$2,64 \pm 0,34$	$0,36 \pm 0,05$		
ЖЗ Руда сульфидная, медно-никелевая	$2,6 \pm 0,09$	$0,12 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,01$	$5,64 \pm 0,30$	$1,16 \pm 0,11$	$0,66 \pm 0,07$	$0,2 \pm 0,02$	
ХО-1 Хвосты обогащения	$0,58 \pm 0,07$	$0,07 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,001$	$0,84 \pm 0,17$	$0,43 \pm 0,09$	$0,096 \pm 0,013$		

Примечание. Со знаком \pm приведены симметричные границы доверительного интервала аттестованных значений при доверительной вероятности 0,95.

роший концентрационный ход. Малые значения дисперсий повторяемости и адекватности означают достаточно высокую точность определения. Высокая температура плазмы и выбранные условия проведения анализа позволили существенно уменьшить влияние основы на интенсивности спектральных линий.

При выбранных оптимальных условиях проведено большое количество определений микропримесей в различных материалах и геологических пробах.

Анализ черносланцевых проб

Одновременное экспрессное определение золота, серебра и платиновых металлов в различных объектах при проведении геолого-геохимических исследований всегда являлось важной и трудной задачей [16]. Наибольшие сложности возникают при количественном определении кларковых содержаний ($n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-6} \%$) БМ в геохимических пробах. Сложность получения достоверных аналитических данных усугубляется тем, что в большинстве таких объектов ультрамалые количества БМ неравномерно распределены в трудноразлагаемых минеральных матрицах [17, 18]. Важно отметить, что при пробоподготовке должен быть получен анализируемый материал, гарантирующий представительное гомогенное распределение БМ. В Новосибирском институте неорганической химии СО РАН докт. техн. наук В. Н. Митькиным с сотрудниками разработана экспрессная схема окислительной фторидной химической пробоподготовки наиболее сложных геохимических и геологических образцов, содержащих малые и ультрамалые количества БМ [19 – 22].

Исследования [23, 24], проведенные с использованием трудноразлагаемых стандартных образцов состава геологических проб, показали, что окислительное фторидное разложение проб тетрафтороброматом калия с их последующей сульфатизацией является удобным и экспрессным методическим приемом. Получается негигроскопичный гомогенный материал, пригодный для массового атомно-эмиссионного анализа геохимических и геологических проб. Установлено, что предложенная комбинированная двухстадийная пробоподготовка не искажает результаты определений. Данные определения БМ атомно-аб-

сорбционным и атомно-эмиссионным методами практически совпадают с сертифицированными результатами других методов анализа. При применении нового плазмотрона для этого комбинированного метода получены пределы обнаружения, ppm (или г/т): $1 \cdot 10^{-2}$ Ag, $5 \cdot 10^{-2}$ Au; $7 \cdot 10^{-2}$ Pt, Pd; $1 \cdot 10^{-1}$ Ru, Rh, Os.

Пределы обнаружения для БМ коррелируют с величинами энтальпий испарения и возбуждения этих элементов [25].

В качестве объектов исследований были выбраны геологические образцы некоторых нетрадиционных золоторудных черносланцевых, золото-сульфидных и серебряно-полиметаллических рудопоявлений и рудообразований Западного Забайкалья [26]. Пробоподготовка включает предварительное сплавление проб с окислительной фторирующей смесью $KBrF_4 + KNF_2$ с последующей сульфатизацией фторидных спеков или сплавов. Для контроля был использован независимый метод определения БМ с применением конверсии фторидов в хлориды, экстракционным концентрированием с последующим атомно-абсорбционным определением БМ в экстрактах (ОФР ЭК ААС-ЭТ). Проведено сравнение результатов, полученных независимыми методами (табл. 3). На рис. 1 показано распределение БМ в некоторой серии черносланцевых проб Западного Забайкалья.

В некоторых случаях возможно прямое определение золота и серебра в черных сланцах, однако определение платины и палладия возможно только после окислительного фторидного разложения. Результаты прямого определения золота и после пробоподготовки ОФРС хорошо согласуются, т.е. процедура ОФРС не искажает результаты определений [26].

Исследования черносланцевых материалов выполнены в рамках Интеграционного проекта СО РАН на 2006 – 2008 гг. № ИП-119 с участием ГИН СО РАН, ИНХ СО РАН, ИГиМ СО РАН.

Анализ композиционных материалов

Известно, что композиционные материалы (компози́ты) по заданному комплексу физико-химических свойств часто существенно превосходят индивидуальные материалы-прекурсоры, использованные в компо-

Таблица 2. Параметры градуировочных графиков для определения БМ на плазмотроне ДДП

Элемент	λ , нм	Угол α , град.	Однородность дисперсий по разным критериям		Дисперсия		$\sigma_{\text{град}}$	$S_{\text{мин}}$ ppm
			Кохрен/Барплета	Фишера	повторяемости $S_{\text{п}}^2$	адекватности $S_{\text{ад}}^2$		
Ag	1 328,068	45,2	0,43/0,22	3,11/0,81	0,0006	0,0005	0,025	0,002
	1 338,29	44,4	0,43/0,33	2,77/0,89	0,0001	0,0001	0,035	0,003
Au	1 267,595	45,1	0,4/0,3	2,8/2,1	0,0008	0,002	0,049	0,02
	1 340,458	45,4	0,44/0,30	2,8/0,49	0,0001	0,0003	0,035	0,01
Pd	1 342,124	45,1	0,61/0,48	3,26/2,47	0,0007	0,002	0,032	0,03
	1 265,945	39,4	0,33/0,28	2,5/0,28	0,0003	0,00008	0,016	0,03

Примечание. В числителе дроби — табличные значения однородности дисперсий, в знаменателе — расчетные.

зите. Это преимущество часто обусловлено эффектом синергизма, в результате которого свойства композиции не являются аддитивной суммой свойств исходных компонентов. Предполагается, что новые наноструктурированные композиты будут иметь регулируемые электро- и теплофизические, а также заданные химические, механические и другие физико-химические свойства, включая программируемое соотношение гидрофобно-гидрофильных свойств, химической инертности и термостойкости. Такие материалы найдут применение при создании новых типов наноструктурированных сорбентов и катализаторов, ионо-селективных электродов, различных электропроводных сенсоров, электродов для литиевых источников тока, селективной адсорбции компонентов из различных газовых и жидких сред, т. е. по совокупности свойств такие композиционные материалы потенциально являются полифункциональными. Нами исследован [28] примесный состав новых типов нанокompозитных материалов, полученных в ИНХ СО РАН: терморасширенного графита (ТРГ), фторграфита (ФГ) и фторуглеродного композитного материала (ФУКМ). Результаты сравниваются с примесным составом графита, на основе которого созданы композитные материалы (табл. 4). Данные получены по комплексу из пяти стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей СОГ 24 (ГСО 7751–2000), выпускаемых Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета.

Анализ литийсодержащих материалов

Проведено [28] определение примесей в образце карбоната лития несколькими методами: масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS, химико-спектральным атомно-эмиссионным методом ХАЭС и прямым атомно-эмиссионным методом с дуговым двухструйным плазмотроном ДДП-АЭС. В последнем методе для повышения точности определение проводили по двум линиям и усредняли 7–15 параллельных измерений. При анализе карбоната лития метод ДДП-АЭС дает более широкий круг количественных определений элементов (17) по сравнению с ICP-MS (8 количественных определений) и ХАЭС (5 количественных определений). Заметим, что

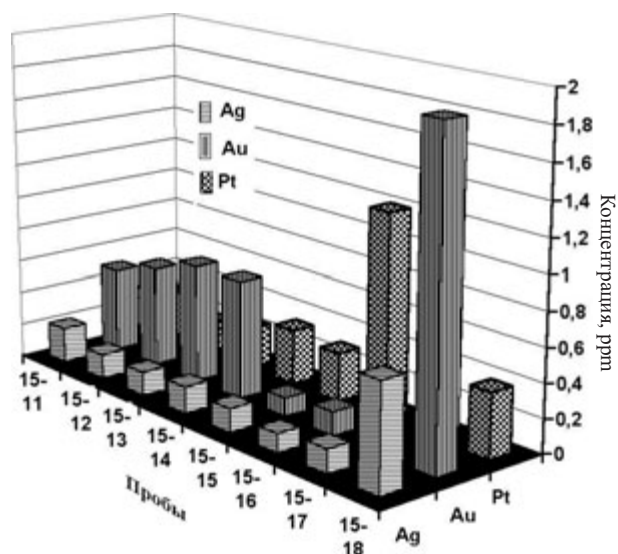


Рис. 1. Распределения БМ в черносланцевых пробах Западного Забайкалья

ХАЭС дает для некоторых элементов существенно завышенные качественные результаты по сравнению с ДДП-АЭС. Мы объясняем это обнаруженным несоответствием содержания элементов в наименьшем образце сравнения. Авторами разработана корректирующая методика, которая исключает такую погрешность.

Новосибирским заводом химконцентратов (НЗХК) были предоставлены пять проб Li_2CO_3 для выбора основы при изготовлении новой серии образцов сравнения. Из каждой пробы взято по пять навесок по 1–2 г из разного объема пробы. Для каждой навески регистрировали по пять параллельных спектров, по которым затем вычисляли среднее значение и доверительный интервал для $p = 0,95$. Для построения градуировочных графиков использовали стандартные образцы состава карбоната лития СОЛ-23, предоставленные НЗХК, с учетом выявленных загрязнений. Если результаты анализа некоторых навесок совпали, то при расчетах их объединяли в одну группу, тогда число параллельных измерений было менее пяти. Для каждой пробы рассчитывали среднее значение концентраций по результатам навесок, а также доверительный интервал и относительное стандартное отклонение в процентах.

Таблица 3. Результаты определения БМ в черносланцевых пробах Западного Забайкалья [23], г/т

Материал	Метод анализа	Ag	Au	Pt	Pd	Rh
Тн-351	ОФРС ДДП	112	0,03	0,426	0,21	0,039
	ОФР ЭК ААС		0,08	0,358	0,06	0,033
Тн-458	ОФРС ДДП	28	0,8	2,34	0,16	0,042
	ОФР ЭК ААС		0,33	2,03	0,19	0,038
КН-23	ОФРС ДДП	71	0,28	0,163	0,11	0,017
	ОФР ЭК ААС		0,36	0,182	0,11	0,023
ХБ-1-1	ОФРС ДДП	1,38	0,39	0,163	0,34	0,042
	ОФР ЭК ААС		0,35	0,139	0,48	0,045

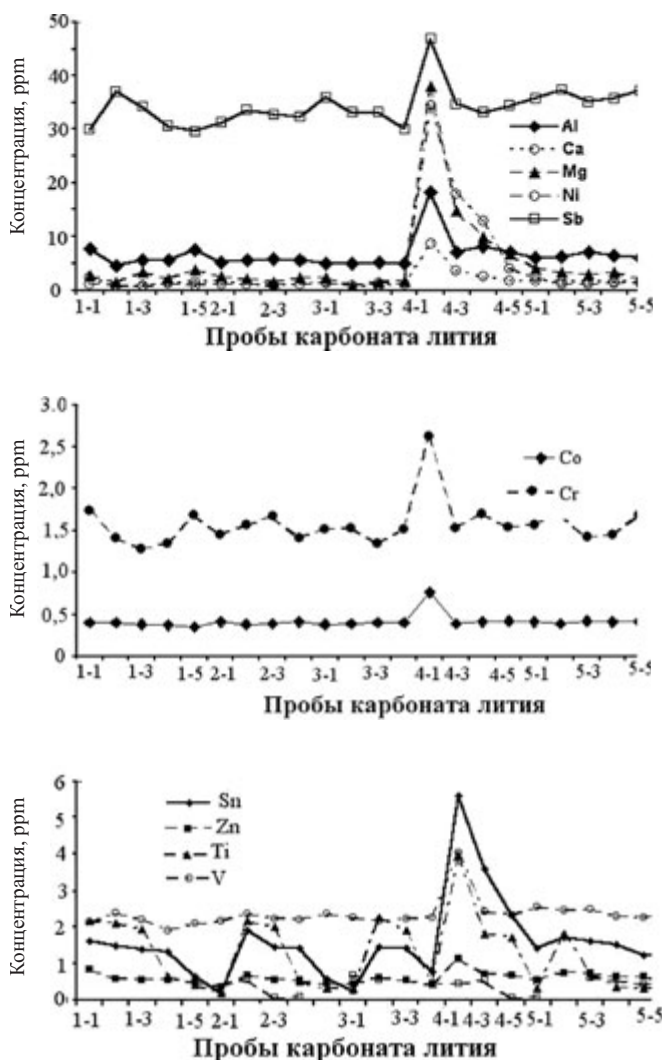


Рис. 2. Распределения примесей в пробах Li_2CO_3 .

Получены гистограммы распределения всех определяемых примесей по всем пробам. Для примера на рис. 2 представлены гистограммы распределения Al, Ca, Mg, Ni, Sb, Co, Cr, Sn, Zn, Ti, V в пробах карбоната лития. Отметим большое загрязнение и неоднородность четвертой пробы.

Анализ образца щелочного гранита

В качестве примера применения ДДП для анализа геологических объектов в табл. 5 приведены результаты анализа щелочного гранита. Пробу образца щелочного гранита СГ-4 делили на восемь навесок по 3 г из разного объема пробы. Из каждой навески регистрировали 10 параллельных спектров, в каждом спектре — несколько аналитических линий определяемого элемента. Градуировочные графики строили по стандартным образцам гранита СГ-1, СГ-2 и СГ-3 (Институт геохимии, г. Иркутск). В каждой навеске находили среднее значение содержания элемента, стандартное отклонение повторяемости результата и доверительный интервал с учетом степеней свободы и числа параллельных измерений. Для каждого определяемого элемента построены гистограммы распределения в объеме пробы, примеры таких гистограмм представлены на рис. 3.

Экспериментальная установка позволяет также проводить и экологические исследования. Разработана методика определения ртути в промышленных отходах и сорбентах [29, 30].

В заключение отметим:

1. Проведенные исследования показали, что применение экспериментальной установки на основе

Таблица 4. Результаты определения примесей в углеродных-фторуглеродных композитных материалах, ppm

Элемент, λ , нм	Исходный графит	ТРГ	ФГ	ФУКМ
Ag I 328,068	0,11 ± 0,01 (4)	0,06 ± 0,01 (11)	0,07 ± 0,01 (8)	0,10 ± 0,01 (8)
Al I 308,2151	270 ± 24 (5)	237 ± 15 (12)	240 ± 10 (9)	250 ± 10 (9)
As I 234,984	0,98 ± 0,01 (3)	0,63 ± 0,09 (11)	0,8 ± 0,1 (4)	0,8 ± 0,1 (8)
B I 249,7723	1,5 ± 0,1 (4)	1,1 ± 0,2 (3)		1,3 ± 0,3 (5)
Ca II 318,1275	910 ± 10 (4)	200 ± 20 (3)	37 ± 4 (4)	50 ± 20 (4)
Cd I 346,62	3,2 ± 0,2 (3)	2,6 ± 0,2 (7)	2,1 ± 0,2 (6)	2,3 ± 0,2 (9)
Co II 230,7853		1,1 ± 0,1 (9)	1,4 ± 0,2 (8)	0,5 ± 0,1 (3)
Cr II 267,717	1,50 ± 0,02 (5)	68 ± 4 (2)	3,9 ± 0,7 (9)	3,6 ± 0,4 (9)
Cu I 327,3954	21 ± 3 (3)	68 ± 5 (11)	65 ± 7 (9)	4,9 ± 0,6 (9)
Fe I 248,8143	730 ± 60 (4)	360 ± 90 (11)	340 ± 70 (8)	110 ± 20 (6)
Mg I 285,212	1700 ± 170 (3)	110 ± 40 (5)	64 ± 14 (6)	140 ± 30 (8)
Mn I 324,851	120 ± 50 (4)	130 ± 80 (3)	39 ± 4 (9)	120 ± 20 (9)
Mo I 313,259	1,40 ± 0,03 (6)	2,4 ± 0,1 (13)	2,2 ± 0,2 (9)	1,7 ± 0,1 (9)
Ni I 313,4106	5,1 ± 0,9 (2)	390 ± 50 (12)	380 ± 40 (9)	48 ± 5 (9)
P I 253,5608	38,0 ± 2,8 (3)	37 ± 4 (12)	38 ± 4 (8)	23 ± 3 (4)
Pb I 283,3053	0,44 ± 0,02 (2)	180 ± 20 (11)	280 ± 60 (7)	110 ± 10 (9)
Sb I 217,581		3,1 ± 0,3 (12)	3,4 ± 0,4 (8)	
Si I 288,1579	937 ± 27 (4)	960 ± 200 (3)	150 ± 20 (9)	850 ± 90 (9)
Sn I 277,982	616 ± 13 (4)	9,0 ± 2 (6)	6,9 ± 0,9 (9)	33 ± 9 (5)

Примечание. Результаты: $C \pm (t_{p,C})/\sqrt{N}$; $t_{p,C}$ — табличное значение для $p = 0,95$ и $\nu = N - 1$. В скобках указано число единичных определений N .

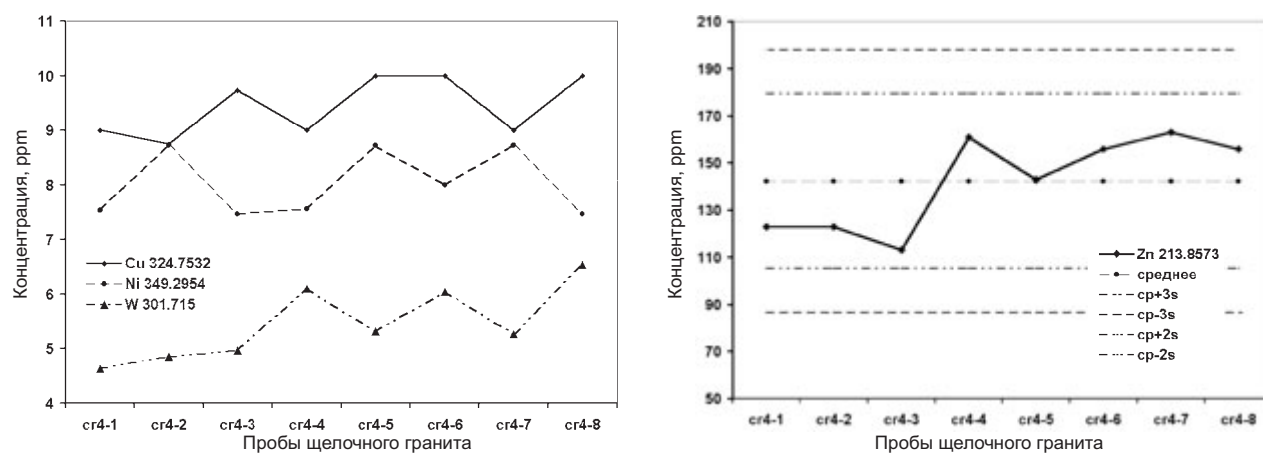


Рис. 3. Распределение элементов в образцах гранита.

Таблица 5. Результаты анализа образца щелочного гранита, ppm

Элемент	Аналитическая линия λ , nm	$C \pm \Delta$	ν	N	$\bar{C} \pm \Delta$	ν	N	Относительное стандартное отклонение, %
Ag	328,068	$0,26 \pm 0,02$	8	58	$0,26 \pm 0,03$	16	111	10
	338,289	$0,25 \pm 0,01$	8	53				
Cr	267,717				43 ± 2	8	55	5
	324,7532	$10,9 \pm 0,8$	8	60	$9,9 \pm 0,7$	16	118	24
327,3954	$8,9 \pm 0,7$	8	58					
As	284,9727	$2,2 \pm 0,1$	8	59	$2,1 \pm 0,1$	24	174	17
	294,5251	$2,1 \pm 0,2$	8	66				
	338,5896	$2,1 \pm 0,1$	8	49				
B	249,7723				$9,2 \pm 0,5$	8	61	17
	233,5269				$134 \pm 8,0$	8	60	20
Be	265,045	$6,6 \pm 0,4$	8	67	$6,5 \pm 0,2$	32	239	19
	276,42	$6,2 \pm 0,4$	8	51				
	319,383	$6,8 \pm 0,4$	8	64				
	328,29	$6,6 \pm 0,4$	8	57				
Cd	214,439	$0,22 \pm 0,01$	8	74	$0,21 \pm 0,01$	16	139	15
	232,928	$0,20 \pm 0,01$	8	65				
Co	341,2336	$1,96 \pm 0,03$	8	80	$1,65 \pm 0,02$	24	234	8
	345,3511	$1,58 \pm 0,06$	8	74				
	350,2278	$1,40 \pm 0,02$	8	80				
Mo	263,949	$3,1 \pm 0,2$	8	46	$3,24 \pm 0,09$	16	126	13
	317,0343	$3,3 \pm 0,1$	8	80				
Ga	294,3637				$21,6 \pm 0,9$	8	44	12
	327,5218				62 ± 2	8	56	11
Pb	283,3053				35 ± 1	8	49	11
	287,7915				$1,01 \pm 0,05$	8	56	15
Sr	346,4457				$14,9 \pm 0,5$	8	77	13
	266,525	$14,3 \pm 0,8$	6	54	$15,9 \pm 0,7$	18	157	17
266,525	$15,9 \pm 0,8$	6	53					
314,54	17 ± 1	6	50					
Ni	349,2954	$8,6 \pm 0,6$	7	42	$8,3 \pm 0,3$	21	166	14
	352,4536	$8,2 \pm 0,5$	7	54				
	359,7701	$8,2 \pm 0,2$	7	70				
Eu	308,935	$0,24 \pm 0,02$	8	63	$0,23 \pm 0,01$	24	193	23
	338,025	$0,23 \pm 0,01$	8	66				
	347,707	$0,21 \pm 0,01$	8	64				
Ti	310,3811				$0,17 \pm 0,01$	8	52	19
V	318,5385				$5,0 \pm 0,4$	8	55	10
W	301,715				$5,5 \pm 0,6$	8	51	12
Zn	213,8573				150 ± 20	8	71	16
Zr	327,305				660 ± 40	8	51	19

Примечание. Штрихом над символом обозначены средние значения.

двухструйного дугового плазмотрона новой конструкции и модернизированных спектрометров с регистрацией спектров многоканальными анализаторами МАЭС переводит рутинный атомно-эмиссионный спектральный анализ на новый, современный уровень. При отработанной методике анализ ведется в режиме реального времени.

2. Определение по группе аналитических линий аналита позволяет повысить точность и надежность результатов анализа, избежать ошибок, связанных с наложением линий элементов макроосновы.

3. Показаны возможности метода для определения благородных металлов в геологических и геохимических пробах. Разработана методика определения БМ нетрадиционных золоторудных черносланцевых, золото-сульфидных и серебряно-полиметаллических рудопоявлений и рудообразований Западного Забайкалья. С применением нового плазмотрона для комбинированного метода получены пределы обнаружения, ppm (или г/т): Ag — $1 \cdot 10^{-2}$, Au — $5 \cdot 10^{-2}$; Pt, Pd — $7 \cdot 10^{-2}$; Ru, Rh, Os — $1 \cdot 10^{-1}$.

4. Показана возможность анализа новых композиционных наноматериалов, Li-содержащих проб, геологических объектов на примере щелочного гранита. Экспериментальная установка позволяет проводить экологические исследования.

5. Разработана методика определения ртути в промышленных отходах и сорбентах.

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнова Е. В., Кузнецова А. И., Чумакова Н. Л. Атомно-эмиссионный анализ в геохимии. — Новосибирск: Наука, 1993. — 227 с.
- Энгельшт В. С., Урманбетов К. У., Жеенбаев Ж. Ж. / Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. № 2. С. 174 – 176.
- Заксас Н. П., Шелтакова И. Р., Герасимов В. А. / ЖАХ. 2003. Т. 59. № 3. С. 254 – 258.
- Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Герасимов П. А., Смирнов А. В. / Журнал аналитической химии. 1999. № 8. С. 877 – 884.
- Zayakina S. B., Anoshin G. N. / Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. V. 25. № 1. P. 57 – 66.
- Видюк М. В., Герасимов В. А., Лабусов В. А., Мандрик Е. М., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С., Селюнин Д. О. Материалы VII Международного симпозиума “Применение анализаторов МАЭС в промышленности”. — Новосибирск: ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, 2006. С. 67 – 69.
- Mitkin V. N., Zayakina S. B., Anoshin G. N. / Spectrochimica Acta. 2003. Part B. V. 58. P. 311 – 328.
- Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Левченко Л. М., Митькин В. Н., Путьмаков А. Н. / Аналитика и контроль. 2004. № 3. С. 236 – 247.
- Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Материалы VII Международного симпозиума “Применение анализаторов МАЭС в промышленности”. — Новосибирск: ВМК-Оптоэлектроника, 2006. С. 70 – 75.
- Заякина С. Б., Путьмаков А. Н., Аношин Г. Н. / Аналитика и контроль. 2005. № 2. С. 212 – 219.
- Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Материалы VII Международного симпозиума “Применение анализаторов МАЭС в промышленности”. — Новосибирск: ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, 2006. С. 76 – 80.
- Zayakina S. B., Anoshin G. N. XII International Conference on the Methods of Aerophysical Research / Proceedings. Part III. — Novosibirsk: Publishing House “Nonparel”, 2004. P. 193 – 197.
- Zayakina S. B., Zasyupkin I. M., Anoshin G. N. IV International Symp. on Theoretical and Applied Plasmochimistry. Proceedings. 2005. V. 2. P. 543 – 54.
- Zayakina S. B. XIII International Conference on the Methods of Aerophysical Research. Proceedings. Part II. — Novosibirsk: Publishing House “Parellot”, 2007. P. 235 – 239.
- Заякина С. Б., Аношин Г. Н. / ЖАХ. 2006. № 8. С. 350 – 365.
- Варишал Г. И. XII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов / Тезисы докл. — М.: 2001. С. 140, 142.
- Цимбалист В. Г., Разворотнева Л. И., Аношин Г. Н. / ЖАХ. 1999. Т. 54. № 10. С. 1031.
- Tsimbalist V. G., Anoshin G. N., Mitkin V. N., Rasvorotneva L. I., Golovanova N. P. / Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2000. V. 24. № 2. P. 171.
- Mitkin V. N. / Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2000. V. 24. № 2. P. 157.
- Митькин В. Н. / ЖАХ. 2001. Т. 56. № 2. С. 118.
- Mitkin V. N. / Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2000. V. 24. № 2. P. 157 – 170.
- Mitkin V. N. / Spectrochim. Acta. 2001. Part B. V. 56. P. 135 – 175.
- Митькин В. Н., Заякина С. Б., Цимбалист В. Г. / ЖАХ. 2003. № 1. С. 22 – 33.
- Mitkin V. N., Zayakina S. B., Tsimbalist V. G., Galizky A. A. / Spectrochimica Acta. 2003. Part B. V. 58. P. 297 – 310.
- Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Химия низкотемпературной плазмы / Под ред. Ю. А. Лебедева, Н. А. Платэ, В. Е. Фортова. — М.: ЯНУС-К, 2005. Т. VIII-1. С. 50 – 173.
- Заякина С. Б., Митькин В. Н., Аношин Г. Н. XVIII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. — М., 2006.
- Заякина С. Б., Митькин В. Н., Галицкий А. А., Миронов А. Г., Аношин Г. Н. XVIII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. — М., 2006.
- Заякина С. Б., Митькин В. Н., Левченко Л. М., Мирошник Н. П., Пасечник В. Л. Второй международный сибирский семинар “Современные неорганические фториды “INTERSIBIRFLUORINE-2006” / Тезисы докл. — Томск, 2006. С. 104 – 107.
- Заякина С. Б., Левченко Л. М., Митькин В. Н. / Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 1. С. 127 – 135.
- Левченко Л. М., Митькин В. Н., Заякина С. Б., Денисова Т. Н., Галкин П. С., Уланов А. В. / Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 2. С. 251 – 258.

УДК 543.423

К ВОПРОСУ О ПОСТРОЕНИИ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ В ПРАКТИКЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

© Т. А. Чанышева¹, А. Н. Путьмаков², И. Р. Шелпакова¹

Рассмотрены реализуемые программой “Атом” способы спрямления градуировочных графиков в области низких концентраций аналитов в случае, когда причиной нелинейности является содержание определяемых элементов в основе образцов сравнения. На конкретных примерах показана возможность получения по прямолинейному графику правильных результатов анализа до концентраций, соответствующих значимо отличающимся от фона интенсивностям.

В основе количественного атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа лежит формула Ломакина – Шайбе, связывающая интенсивность спектральной линии (I) с концентрацией аналита (C) в пробе:

$$I = aC^b. \quad (1)$$

В определенном интервале концентраций аналитов величины a и b — постоянные, зависящие от общего состава пробы и процессов самопоглощения в плазме источника возбуждения излучения соответственно, и зависимость (1), построенная в координатах ($\lg I - \lg C$) (градуировочный график — ГГ), линейна. Параметры a и b определяют экспериментально с помощью образцов сравнения (ОС) разного уровня (ГСО, ОС, СОП и др.), идентичных по основному составу анализируемым пробам. Обычно используют пять – семь образцов сравнения, содержание аналитов в которых охватывает интервал концентраций от предела обнаружения (определения) до наибольшей определяемой концентрации.

При фотографической регистрации спектров аналитическим сигналом является почернение аналитической линии (S), а градуировочный график, построенный в координатах $S - \lg C$, имеет S -образный вид, отражающий свойства фотографической эмульсии. Для учета свойств фотографической эмульсии, а также фона спектра почернения пересчитывают в интенсивности по характеристической кривой фотопластинки. Эта операция, как и расчет концентраций по нелинейному ГГ, вносит существенную долю в погрешность результата анализа, особенно в области низких концентраций элементов (слабых почернений линий аналитов). Ситуация в корне изменилась с заменой фотопластинок многоэлементными полупроводниковыми приемниками излучения [1], одним из которых является МАЭС [2] с программным обеспечением “Атом” [3]: высокая стабильность их и электроники считывания сигнала определяют незна-

чимность погрешностей измерения интенсивностей линий аналитов, в том числе слабых интенсивностей, по сравнению с погрешностями других операций спектрального анализа (пробоподготовка, поступление пробы в источник излучения, возбуждение излучения) [4].

Теоретически в области низких концентраций аналитов, где $b = \text{const}$, ГГ в координатах $\lg I - \lg C$ прямолинеен, однако часто в этой области наблюдается загиб. Причинами загиба могут быть неправильный учет фона, наложение на линию аналита линии другого элемента или молекулярной полосы, а также неизвестное и соизмеримое с младшими ОС содержание аналита в основе ОС. Для больших концентраций “искривление” ГГ вызывается самопоглощением спектральных линий в источнике возбуждения излучения.

В программе “Атом” используется следующий алгоритм построения ГГ:

для каждого аналита в каждом ОС вычисляется среднее значение $\bar{\lg I}$;

через точки, соответствующие концентрации аналита в ОС, методом наименьших квадратов (МНК) проводится регрессионная кривая первого, второго или третьего порядка (коэффициенты c_0 и c_1 равны параметрам a и b в формуле (1) соответственно):

$$\bar{\lg I} = c_0 + c_1 \lg C,$$

$$\bar{\lg I} = c_0 + c_1 \lg C + c_2 (\lg C)^2,$$

$$\bar{\lg I} = c_0 + c_1 \lg C + c_2 (\lg C)^2 + c_3 (\lg C)^3;$$

оценивается адекватность ГГ;

вычисляется среднее квадратическое отклонение (СКО) градуировки;

определяется погрешность расчета коэффициентов уравнения регрессии;

вычисляется доверительный интервал кривой регрессии [5].

Регрессионная кривая первого порядка используется, если нет мешающих факторов. В случае спек-

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск, Россия.

тральных наложений на линию аналита, а также при возрастающей величине самопоглощения в качестве ГГ используют кривую второго или третьего порядка.

Рассмотрим случай, когда нелинейность ГГ вблизи предела обнаружения примеси обусловлена содержанием этой примеси в основе ОС. К таким примесям относятся элементы с физико-химическими свойствами, близкими с основой и потому трудно удаляемые, и так называемые “распространенные элементы”, например Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, Si и др. При использовании химической пробоподготовки (например, предварительного концентрирования аналитов) распространенные примеси часто содержатся также (в другой концентрации) в контрольном опыте для анализируемых проб. Очевидно, что неучет содержания примесей в основе ОС приводит к занижению результатов анализа, и необходимо искать пути этого учета, которые, как правило, приводят к спрямлению ГГ. Один из таких путей — определение содержания аналита в основе независимым методом анализа или методом добавок [5], однако его реализация часто сложна и далеко не всегда возможна.

Программа “Атом” предоставляет пользователю возможность применять разные способы построения ГГ, позволяющие учесть содержание аналитов в основе ОС. Цель настоящей работы — показать эти возможности на конкретных примерах.

Первым рассмотрим определение низких концентраций Al и Mg в многоэлементной методике анализа графитовых концентратов микропримесей [6] и в унифицированном методе атомно-эмиссионного спектрального анализа объектов разной природы [7]. В обоих случаях используются ОС на основе графитового порошка, содержащего в качестве усиливающей добавки 4 % NaCl. Источником возбуждения излучения служит дуга постоянного тока ($I = 13$ А), электродами — графитовые стержни с кратером в аноде, в который помещается навеска концентрата, пробы, смешанной со спектроскопическим буфером, или ОС (20 мг). Спектры регистрируются на спектрографе PGS-2 с дифракционной решеткой 651 штр/мм, оснащенном МАЭС. Серия ОС, содержащих 28 примесей (в числе которых распространены) готовится методом последовательного разбавления “головного” ОС основой с перетирированием каждого из них в ступе из оргстекла. На рис. 1 представлены ГГ для Al 309,271 нм и Mg 280,270 нм. Эти аналитические линии не испытывают спектральных наложений. Причиной нелинейности ГГ в области низких концентраций аналитов является их содержание в основе ОС, а также загрязнение ОС алюминием и магнием (распространенные примеси) в процессе приготовления ОС. Определение неизвестных концентраций Al и Mg по криволинейной части ГГ приводит не только к значительной случайной погрешности анализа, но и к искажению результатов из-за занижения действительного содержания аналитов в соответствующих

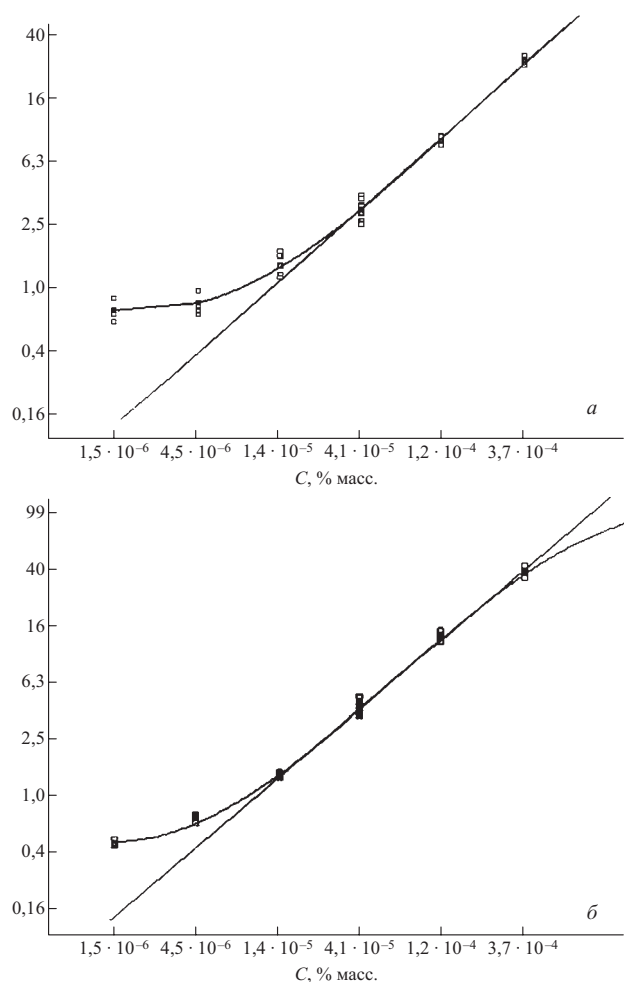


Рис. 1. Градуировочные графики для Al 309,271 нм (а) и Mg 280,270 нм (б)

ОС. Однако из-за сравнительно большой величины погрешности сходимости интенсивностей линий аналитов ($s_{\text{отн}} \sim 0,1$) вклад внесенных примесей Al и Mg в ОС с концентрациями более $4 \cdot 10^{-5}$ и $1,4 \cdot 10^{-5}$ % масс. соответственно практически не влияет на форму ГГ. Поэтому определение содержания примесей в основе ОС неосуществимо. Определение неизвестных концентраций по ГГ, полученному экстраполяцией прямолинейной его части в область низких концентраций, — наилучший выход из этой ситуации. Метод известен, но практически не используется, так как в аналитической практике при определении неизвестных концентраций не принято выходить за пределы, ограниченные ОС (это обычно закреплено в нормативных документах предприятий). Операция экстраполяции прямолинейной части ГГ легко реализуется программой “Атом” (см. рис. 1), после чего концентрации аналитов в пробе и в контрольном опыте могут быть определены по линейному ГГ и вычтены одна из другой. Полученная разность принимается за результат анализа. С целью оценки правильности результатов анализа, полученных на продолжении линейной части ГГ, был выполнен эксперимент “введено – найдено”. В особо чистый по

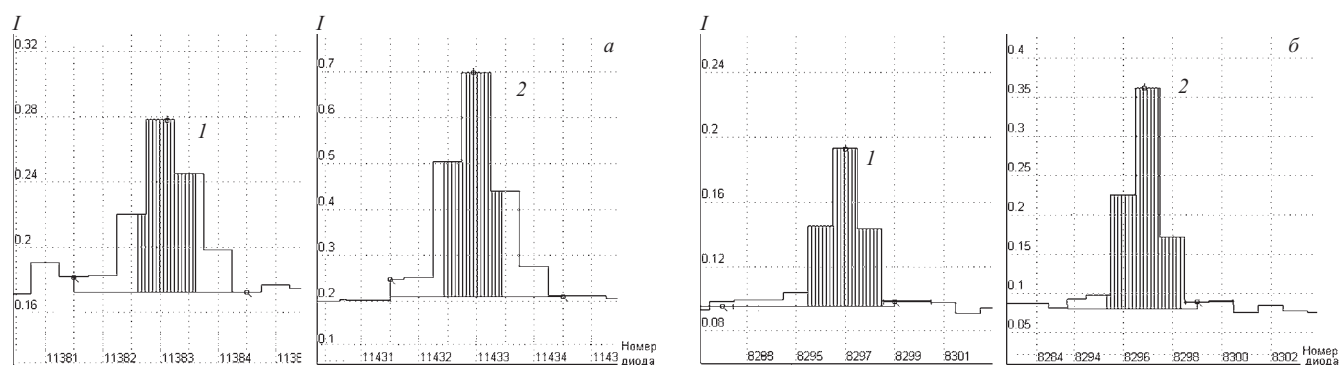


Рис. 2. Аналитические линии Al 309,271 нм (а) и Mg 280,270 нм (б) в спектрах контрольного опыта (1) и ОС с заданной концентрацией $1,5 \cdot 10^{-6}$ % масс. (2)

примесям графитовый порошок были введены низкие концентрации Al и Mg и NaCl (4 %). Контрольным служил графитовый порошок, содержащий 4 % NaCl. Результаты определения Al и Mg в модельных пробах, свидетельствующие о правильности анализа, приведены в табл. 1. Из рис. 2, на котором показаны аналитические линии Al и Mg, зарегистрированные МАЭС в контрольном опыте и ОС с заданной концентрацией примесей $1,5 \cdot 10^{-6}$, видна разница в соответствующих интенсивностях. В данном конкретном случае пределы обнаружения Al и Mg, рассчитанные для 95 %-ной доверительной вероятности по 4s-критерию (s — стандартное отклонение концентрации, найденной в контрольном опыте), оказались равными $4 \cdot 10^{-6}$ и $3 \cdot 10^{-6}$ % масс. соответственно. При работе с ОС на основе графитового порошка рассмотренный прием применим и к другим распространенным примесям (Fe, Ca), что дает возможность заметно снизить пределы их определения по методикам [6] и [7]. Аналогичный пример использования экстраполированного ГГ для определения Fe в закиси-окиси урана приведен в работе [8]. Эффективно также применение этого приема к ГГ, построенным по литым ОС для прямого спектрального анализа металлов и сплавов, так как часто определение аналитов в основе таких ОС затруднено.

Рассмотрим еще один простой и эффективный способ спрямления ГГ — вычитание из интенсивностей линий аналита в ОС интенсивности этих линий в основе ОС легко реализуется программой «Атом» (с указанием спектра основы ОС в качестве контрольного опыта для ОС), когда интенсивность линии аналита может быть измерена в основе ОС. В качестве примера рассмотрим пламенно-фотометрическое

определение щелочных металлов в металлическом литии и соединениях лития. Определение K и Na в этих объектах выполняется на спектрометре «Колибри-2» с МАЭС в качестве системы регистрации и обработки спектров [9]. Спектрометр имеет большую светосилу (фокусное расстояние — 100 мм, относительное отверстие — 1:8), что позволило использовать экспозицию 25 мс. Источником возбуждения излучения служит пламя ацетилен — воздух, которое с помощью сферического зеркала проецируется на входную щель спектрометра. Распылитель и горелка стандартные (от спектрофотометра С-115), расход ацетилена — 1,8 л/мин, воздуха — 10 л/мин. В воздушно-ацетиленовом пламени возбуждаются только линии щелочных и щелочноземельных элементов, что практически исключает возможность наложения спектральных линий других элементов даже при использовании спектральных приборов с малой дисперсией, каким является «Колибри-2» (15,2 нм/мм). Методика анализа предусматривает растворение пробы в дистиллированной воде до получения 1 %-ного раствора лития. Основа ОС — 1 %-ный водный раствор лития, приготовленный из карбоната лития. Головной ОС (5э) содержит 1 % лития и по 500 ppm определяемых элементов по отношению к литию. Остальные ОС (00э — 4э) приготовлены последовательным разбавлением головного ОС основой. В качестве аналитических выбраны линия K 769,8974 нм и две линии натрия — Na 588,9951 нм и Na 589,5924 нм. В последнем случае аналитическим сигналом служит интеграл от интенсивностей обеих линий. В основе ОС содержатся примеси K и Na, и интенсивности их аналитических линий могут быть измерены. Отметим высокую стабиль-

Таблица 1. Правильность результатов определения Al и Mg по экстраполированному ГГ, % масс.

Аналит	Введено	Найдено по градуировочному графику				Найдено в пробе за вычетом содержания в контрольном опыте
		в контрольном опыте		в модельной пробе		
		C	n	C	n	
Al	$5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	9	$7,2 \cdot 10^{-6}$	10	$(4,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$
	$2 \cdot 10^{-5}$			$2,1 \cdot 10^{-5}$		$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Mg	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	9	$6,6 \cdot 10^{-6}$	10	$(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
	$2 \cdot 10^{-5}$			$2,2 \cdot 10^{-5}$		$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$

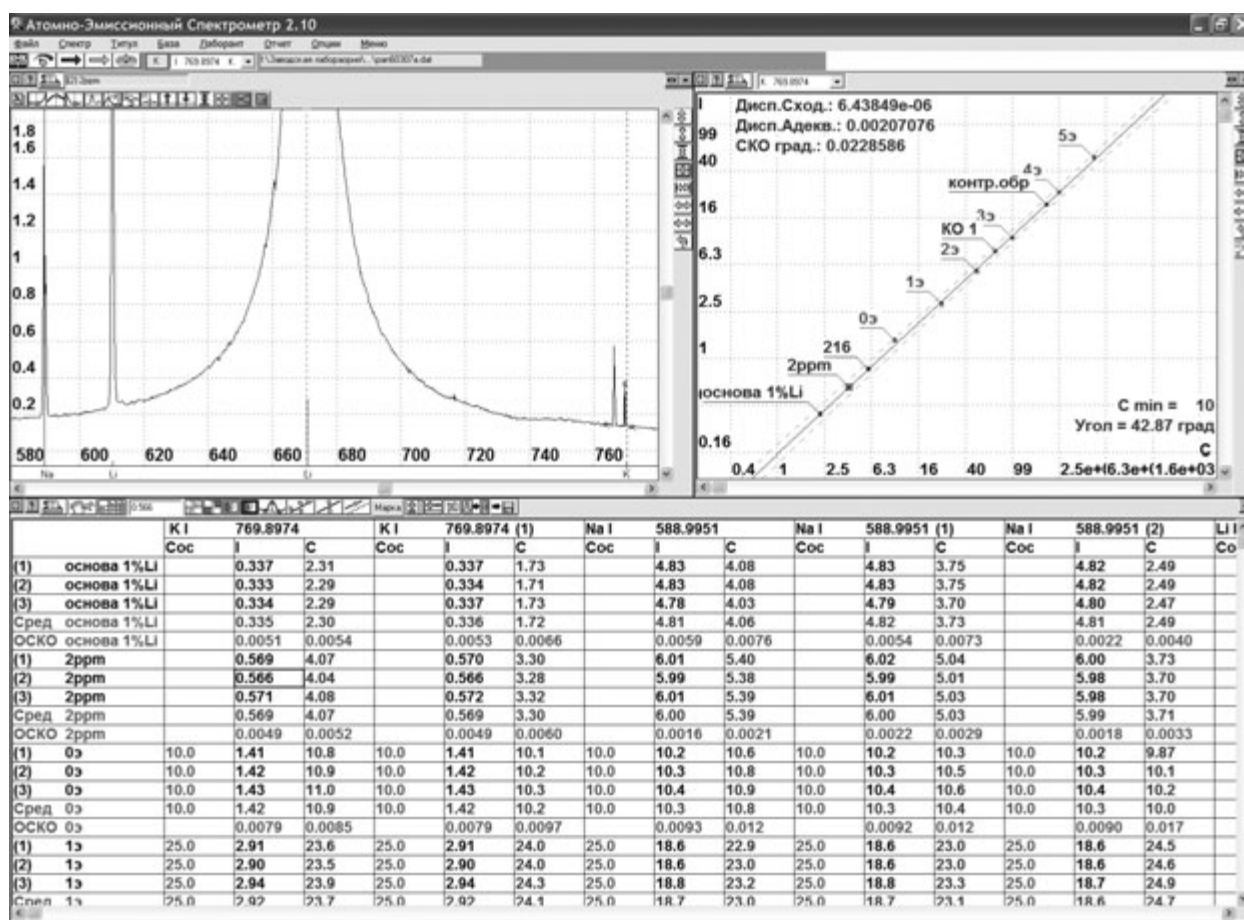


Рис. 3. Участок спектра основы ОС, градуировочный график по линии К 769,8974 нм (ГГ 1) и фрагмент таблицы данных анализа из ПО “Атом”

ность аналитических сигналов и в основе, и в самих ОС, и в пробах: относительная погрешность сходимости единичного определения концентрации не превышает 0,01. Высокая стабильность источника излучения и системы регистрации позволяет работать без линий сравнения. Ниже описаны реализуемые МАЭС способы учета содержания аналитов в основе ОС, позволяющие получать правильные результаты анализа.

На рис. 3 показано “окно” программы “Атом” с участком спектра основы ОС с аналитическими линиями К и Na, находящимися на крыльях очень интенсивной линии Li 670,7912 нм. Каждый спектр, записанный в таблицу данных анализа (расположена в нижней части экрана), представляет собой среднее из 60 спектров, зарегистрированных анализатором МАЭС за 1,5 с. Уровень фона под линиями аналитов — 0,1 – 0,2 % диапазона шкалы интенсивностей (время экспозиции 25 мс). МАЭС позволяет правильно учесть фон под аналитической линией, что является необходимым условием получения линейной зависимости между интенсивностью линии и концентрацией аналита. В правой части экрана находится ГГ, построенный по линии К 769,8974 нм в координатах $\lg I - \lg C$ и аппроксимированный линейной функцией. Таблица содержит измеренные значения интен-

сивностей линий и найденные по ГГ концентрации. В первой колонке концентрации К рассчитаны по линейному ГГ, во второй — по ГГ, аппроксимированному полиномом второй степени. Следующие три колонки содержат данные для построения ГГ первой, второй и третьей степеней для натрия.

На рис. 4 представлены четыре градуировочных графика, построенные по одним и тем же значениям интенсивностей линии К 769,8974 нм в ОС 00э – 5э с аппроксимацией линейной функцией (ГГ 1), полиномом второй степени (ГГ 2), а также линейной функцией с разными способами учета содержания калия в основе ОС (ГГ 4 и 5). Для оценки полученных по этим ГГ результатов определения К регистрировали спектр образца 2 ppm, приготовленного разбавлением ОС 0э в пять раз основой ОС; спектры основы ОС и трех проб (КО1, КО2 и 216) с разной неизвестной концентрацией К. Найденные концентрации калия приведены в табл. 2.

Первый график (ГГ 1) построен по МНК с аппроксимацией полиномом первой степени. Из-за неучтенного содержания калия в основе ОС большинство экспериментальных точек не ложится на прямолинейный график. СКО градуировки — 0,042, угол наклона графика — 41,5°.

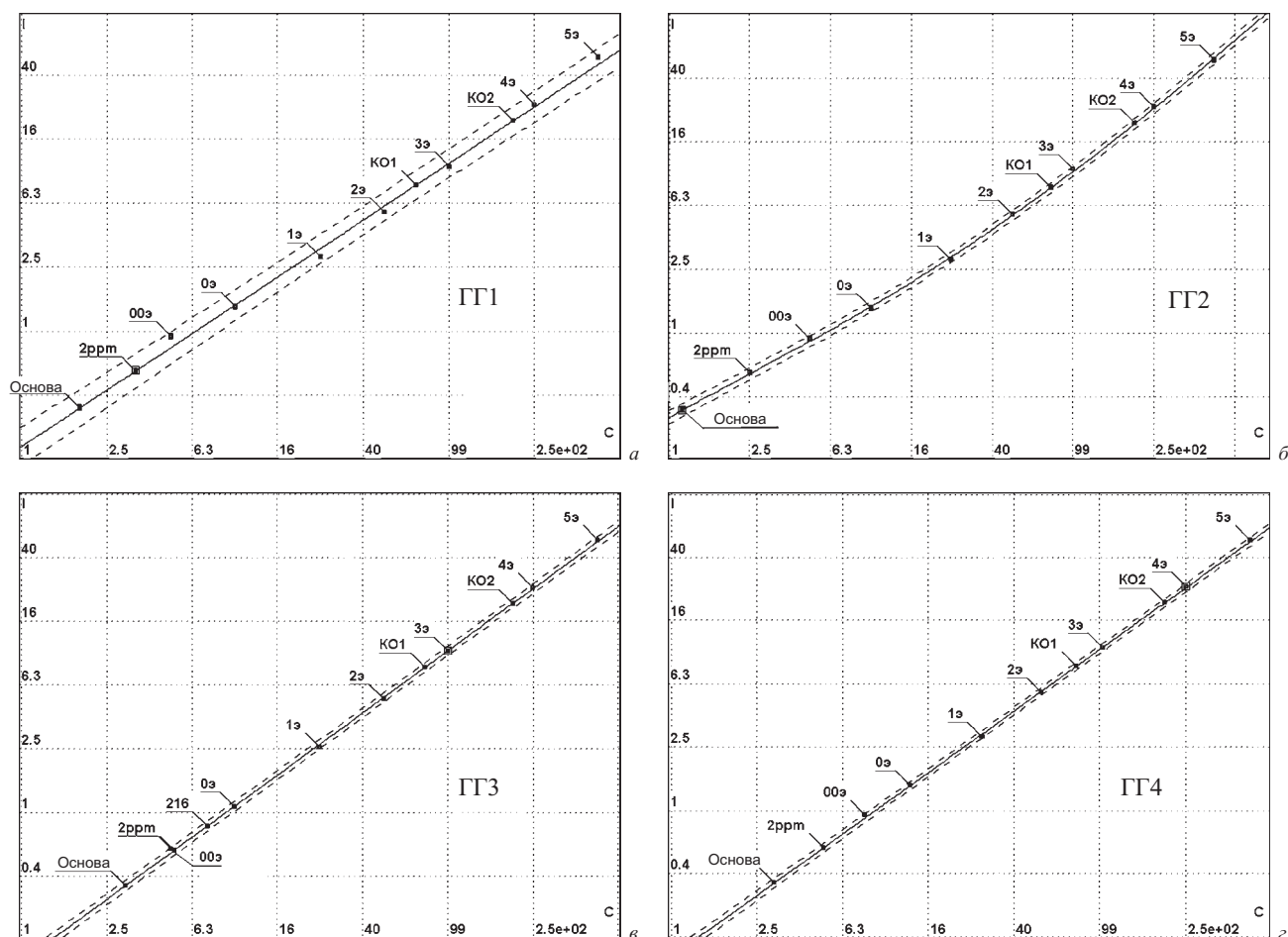


Рис. 4. Градуировочные графики для линии К 769. 8974 нм: ГГ 1 — аппроксимирован полиномом первой степени, СКО градуировки 0,042; ГГ 2 — аппроксимирован полиномом второй степени, СКО градуировки 0,015; ГГ 3 — с коррекцией интенсивностей линии в ОС, СКО градуировки 0,013; ГГ 4 — с коррекцией концентраций, заданных в ОС, СКО градуировки 0,011.

Второй график (ГГ 2) аппроксимирован полиномом второй степени, СКО градуировки 0,015, значительно меньше, чем для ГГ 1, соответственно уже доверительный интервал, который изображен на графиках пунктирной линией. Найденные по этому ГГ значения концентрации калия в ОС незначительно отличаются от заданных. Однако они, как и концентрации в анализируемых пробах, содержат систематическую

погрешность, так как истинное содержание аналита в каждом ОС больше заданного на величину концентрации калия в основе ОС.

Третий график (ГГ 3) построен с предварительным вычитанием из интенсивности линий аналита во всех ОС средней интенсивности этой линии в спектрах основы ОС (данная функция в программе “Атом” включается указанием спектра основы в качестве

Таблица 2. Результаты определения калия по разным градуировочным графикам

Образец	Заданная концентрация, ppm	Концентрации, найденные по ГГ, ppm				Рассчитанная концентрация, ppm
		ГГ 1	ГГ 2	ГГ 3	ГГ 4	
Основа		1,87	1,16	3,07	3,02	3
00э	5	5,99	5,25	5,26	8,35	8,3
0э	10	9,75	9,59	9,91	13	13
1э	25	21,7	23,7	23,8	26,8	28
2э	50	45,7	50,7	49,1	52	53
3э	100	94,3	103	99	102	103
4э	250	260	256	254	256	253
5э	500	558	487	511	513	503
КО1		69,8	77,8	78	77,4	77,5
КО2		198	203	201	200	200
216		5,11	4,27	7,41	7,31	7,35
2 ppm		3,42	2,54	5,18	5,1	5

спектра контрольного опыта для ОС). Значение СКО градуировки — 0,013, угол наклона графика — 44,3°. По продолжению построенного графика определили в основе калий ($C_K = 3,07$ ppm) и вычислили концентрации аналита в ОС, образце 2 ppm и пробах. Из табл. 2 видно, что найденные значения для ОС 00э – 5э совпадают с заданными — расхождение не превышает 2 %, а концентрация в образце 2 ppm равна сумме заданной и содержащейся в основе ОС, которую использовали для приготовления этого образца.

Четвертый график (ГГ 4) построен с коррекцией заданных значений $C_{ОС}$ на величину, равную содержанию аналита в основе ОС. Для определения этой величины использовали способ, описанный в первой части статьи. Из-за небольшой погрешности сходимости (<1 %) определений К и Na влияние их содержаний в основе ОС заметно и на высоких концентрациях аналитов в ОС, поэтому применили метод последовательных приближений. На первом этапе аппроксимировали ГГ в область низких концентраций аналита исключением из построения графика трех ОС — 00э, 0э и 1э. Полученное на продолжении ГГ значение концентрации К в основе ОС прибавили ко всем $C_{ОС}$ и по скорректированному графику вновь определили содержание К в основе. Процедуру повторяли до минимального значения СКО градуировки, которое в данном случае равно 0,011. После трех итераций получили прямолинейный ГГ, проходящий через все ОС. Угол наклона графика близок к 45°. Найденные по этому ГГ концентрации К в основе ОС, образце 2 ppm и пробах приведены в табл. 2. Гарантией правильности полученных результатов является их совпадение с результатами, полученными по ГГ 3, и с данными других методов анализа.

При детальном рассмотрении данных табл. 2 видно, что концентрации К, найденные в ОС, пробах и образце 2 ppm по ГГ 1 и ГГ 2, содержат значительные систематические погрешности из-за неучтенного содержания аналита в основе ОС.

Заметим, что результаты анализа образца 2 ppm и основы ОС получены на продолжении прямолинейных ГГ 3 и ГГ 4. Интенсивность аналитической линии К в этих образцах на порядок величины превышает шумы системы регистрации, и ОСКО сходимости составляет 0,5 % (см. рис. 3). После статистической обработки достаточного количества результатов анализа

в условиях воспроизводимости эти образцы могут быть использованы в качестве ОС.

Таким образом, показано, что в случае, когда аналит содержится в основе ОС, программа “Атом” позволяет учесть это содержание, построить линейные ГГ и получить правильные результаты анализа, в том числе и на их продолжении. Очевидно, что правильный результат анализа на продолжении ГГ получается только с использованием прямолинейного графика, который может быть построен точнее и легче воспроизводится по сравнению с криволинейным. Это особенно важно при работе с постоянным графиком. Рассмотренная процедура проста и не требует приготовления дополнительных образцов, как, например, в методе добавок.

Аналогичные результаты получены для примеси натрия.

Надеемся, что из множества вариантов построения ГГ, которые предоставляет программа “Атом”, наша работа поможет выбрать аналитикам-практикам один оптимальный по правильности результатов анализа и снижению пределов обнаружения аналитов. Очевидно, что рассмотренные приемы в практике работы лабораторий предприятий требуют предварительной аттестации соответствующих методик, включающей сопоставление полученных результатов с данными независимых методов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелпакова И. Р., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т. 65. № 10. С. 3 – 16.
2. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н. и др. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
3. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Смирнов А. В. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 116 – 124.
4. Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1997. Т. 64. № 9. С. 23 – 26.
5. Орлов А. Г. Методы расчета в количественном спектральном анализе. — Л.: Недра, 1986. — 215 с.
6. Сапрыкин А. И., Шелпакова И. Р. / Украинский химический журнал. 2005. Т. 71. № 10. С. 104 – 112.
7. Чанышева Т. А., Шелпакова И. Р. / Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298 – 306.
8. Путьмаков А. Н. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 141 – 146.
9. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С., Зарубин И. А., Селюнин Д. О. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 35 – 39.

УДК 543.423

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИК СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПЕРВИЧНОГО АЛЮМИНИЯ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕРАТОРА «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ»

© С. В. Липко, А. В. Кюн, А. В. Книжник¹

Приведены результаты АЭС анализа первичного алюминия и алюминиевых сплавов. Эмиссионные спектры данных объектов анализа возбуждались с помощью генератора «Шаровая молния». Исследованы кривые испарения при различных параметрах работы генератора и аналитические пары линий. На основании статистического анализа данных выбраны наилучшие условия возбуждения и регистрации спектров. Для первичного алюминия оценена повторяемость результатов анализа и сопоставлена со значениями из ГОСТа.

Спектральный анализ первичного алюминия по ГОСТ 3221–85 и алюминиевых сплавов по ГОСТ 7727–81 входит в область аккредитации ЛФХА (лаборатория физических и химических методов анализа) ОАО «СибВАМИ» (г. Иркутск). До недавнего времени анализ данных объектов выполнялся с помощью спектрального комплекса УГЭ-4 – ДФС-8 – МАЭС-10. Замена генератора УГЭ-4 на генератор «Шаровая молния» потребовала пересмотра методик спектрального анализа алюминиевых сплавов и первичного алюминия.

Действующие нормативные документы регламентируют определение примесей в алюминиевых сплавах и первичном алюминии в широком диапазоне концентраций. Большинство заводских лабораторий занимаются анализом сплавов отдельных марок с примерно постоянным содержанием примесей. В ЛФХА на анализ поступают пробы с разных заводов, иногда полученные в ходе опытных плавов со значительным разбросом содержания примесей. В соответствии с поставленными задачами в лаборатории используются различные комплекты стандартных образцов первичного алюминия и алюминиевых сплавов.

На рис. 1 приведены определяемые показатели и диапазоны концентраций в алюминиевых сплавах и первичном алюминии.

По ГОСТу определение данных показателей необходимо выполнять в искровом режиме возбуждения. Генератор «Шаровая молния» в режиме искры позволяет задавать полярность (плюс, минус, переменный) и частоту (1 – 1000 Гц). Для выбора оптимального режима возбуждения эмиссионных спектров алюминиевых сплавов и первичного алюминия были зарегистрированы кривые испарения производственных проб при различных заданных параметрах генератора.

В табл. 1 приведены режимы работы генератора. Как видно из таблицы, интенсивность выбранных линий зависит от исследуемых параметров возбуждения искры.

Рассмотрение кривых испарения для определяемых показателей позволило выбрать два режима работы генератора, которые предположительно обеспечат лучший результат. Это искра переменной полярности с частотой 1000 Гц (*И*, +/-, 1000 Гц), создающая максимальную интенсивность спектральных линий, и искра переменной полярности с частотой 400 Гц (*И*, +/-, 400 Гц), обеспечивающая наиболее гладкий характер кривых выгорания.

На рис. 2 представлены кривые испарения кремния в зависимости от параметров возбуждения искры.

Чтобы выбрать лучший из этих режимов, были проанализированы несколько групп проб с приспанными значениями концентраций примесей.

В качестве критерия оценки прецизионности результатов выбрано относительное стандартное отклонение в условиях повторяемости s_r . Как отмечено в 3-й части ГОСТ Р ИСО 5725–2002, п. 8.2 и в монографии Доерфеля [2], для оценки s_r можно использовать не многократный анализ одной пробы, а серии параллельных наблюдений группы образцов. По аналогии с выражением (11) в 3-й части ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и выражением (5. 1) монографии [2], а также принимая во внимание рекомендации ГОСТ Р ИСО 5725–2002 3-й части о величинах стандартных отклонений и 2-й части о количестве параллельных наблюдений, можно предложить выражение

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{t} \sum_{j=1}^t \text{ОСКО}_j^2},$$

в котором под знаком суммы — квадрат выдаваемого ПО «Атом» значения ОСКО для j -го образца; t — количество образцов.

На точность атомно-эмиссионного спектрального анализа, помимо режима возбуждения спектров, влияет и выбор аналитических пар линий. Действующие ГОСТы на спектральный анализ допускают большую свободу в выборе таких пар. Справочные пособия по спектральному анализу также рекомендуют разно-

¹ ОАО «СибВАМИ», г. Иркутск, Россия.

образные пары линий. Пары линий, которые включены в методики и с помощью которых получены обсуждаемые ниже данные, выбраны следующим образом. Составлялось и рассматривалось значительное число пар линий определяемого элемента и алюминия. Для каждой пары был построен градуировочный график. Выбрана оказалась та пара линий, которая обеспечивала лучшую повторяемость результатов с наиболее линейным градуировочным графиком.

Для оценки интенсивности спектральных линий использовались два подхода: интегрирование сигналов фотодиодов МАЭС и аппроксимация сигналов фотодиодов МАЭС гауссовым контуром. Интегрирование применялось к спектральным линиям алюминия и цинка, тогда как спектральные линии элементов-примесей сглаживались гауссовым контуром. Алгоритмы оценки интенсивности спектральных линий могут являться темой отдельного исследования, обоснование их выбора не входит в рамки статьи.

Значения s_p , а также характеризующие их число степеней свободы f и количество образцов t для аналитических пар линий приведены в табл. 2. Показано, что искра переменного тока с частотой 1000 Гц обеспечивает лучшую повторяемость параллельных результатов, особенно при определении кремния.

Таким образом, для возбуждения спектров следует использовать искровой режим (искра переменного тока с частотой 1000 Гц).

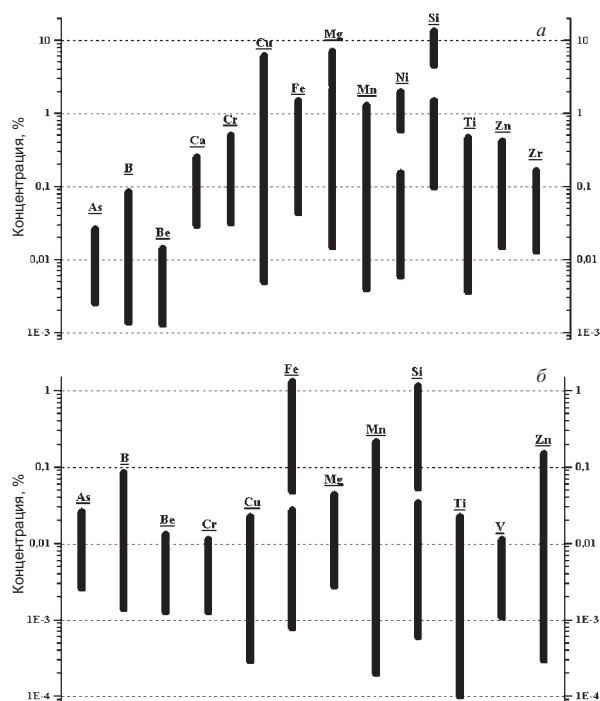


Рис. 1. Диапазоны концентраций определяемых компонентов: а — в алюминиевых сплавах; б — в первичном алюминии

При анализе алюминиевых сплавов на основании 528 параллельных наблюдений было получено 176 средних значений концентраций примесей. Из 176 определений негодными по процедуре ВОК (внутрен-

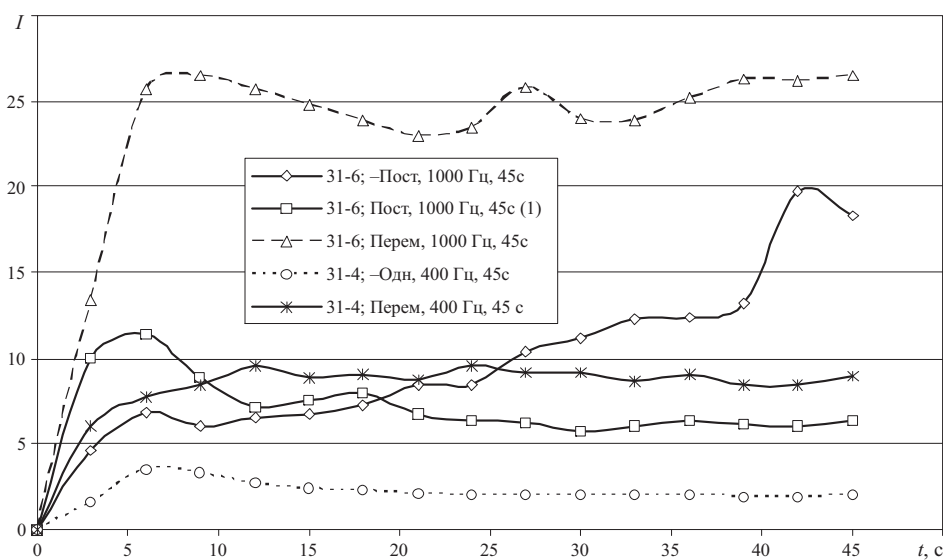


Рис. 2. Кривые испарения линии Si 288 нм при различных режимах возбуждения

Таблица 1. Зависимость интенсивности спектральных линий алюминия и кремния от режима работы генератора

Код параметров	Описание параметров возбуждения спектров	Интенсивность линий I	
		Al 266,0386 нм	Si 288,1579 нм
$I, -, 1000 \text{ Гц}$	Искра; однополярный; “-”; 1000 Гц	20,9	10,2
$I, ++, 1000 \text{ Гц}$	Искра; однополярный; “+”; 1000 Гц	9,08	7,25
$I, +/-, 1000 \text{ Гц}$	Искра; переменный; 1000 Гц	55,8	24,3
$I, -, 400 \text{ Гц}$	Искра; однополярный; “-”; 400 Гц	3,44	2,26
$I, +/-, 400 \text{ Гц}$	Искра; переменный; 400 Гц	20,1	8,19

Таблица 2. Повторяемость результатов параллельных наблюдений

Аналитические пары спектральных линий	И, +/-, 400 Гц			И, +/-, 1000 Гц		
	s_r	f	t	s_r	f	t
Si I 288,1579/Al I 266,0386	0,052	32	24	0,031	27	25
Si I 252,8508/Al I 266,0386	—	—	—	0,024	33	30
Fe II 259,9396/Al I 256,7982	0,059	30	22	0,058	30	28
Mg I 277,669/Al I 257,5094	0,067	23	15	0,043	13	13
Mn II 259,3724/Al I 257,5094	0,051	32	22	0,043	36	31

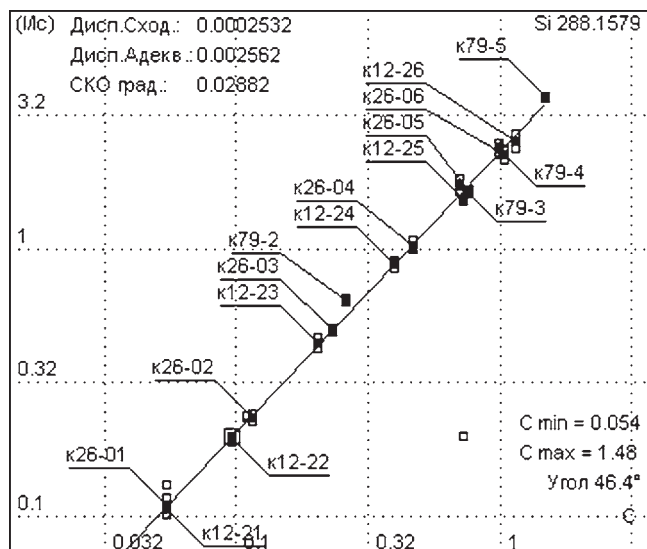


Рис. 3. Градуировочный график для определения Si

него оперативного контроля) было признано семь значений, следовательно, грубыми выбросами является менее 4 % полученных результатов.

При анализе первичного алюминия в выбранных условиях возбуждения спектров на основании 184 параллельных наблюдений было получено 92 средних значения концентраций примесей. Из 92 определений негодными по процедуре ВОК было признано одно значение, следовательно, грубые выбросы — около 1 % полученных результатов.

В качестве примера на рис. 3 приведен градуировочный график для определения Si в первичном алюминии.

Заметим, что используемые для градуировки стандартные образцы относятся как к первичному алюминию, так и к алюминиевым сплавам, тем не менее в выбранных условиях возбуждения и регистрации матричное влияние не наблюдается.

Для качественного сравнения требований нормативов с точностью результатов, полученных в новых условиях, был проведен анализ образцов алюминия высокой чистоты.

В качестве ориентировочной характеристики прецизионности (повторяемости) результатов использовалось отношение повторяемости результатов, полученных по ГОСТу и в новых условиях: $r_n(\text{ГОСТ})/r_n(\text{эксперимент})$. Здесь $r_n(\text{ГОСТ})$; $r_n(\text{эксперимент})$ —

Таблица 3. Характеристики повторяемости результатов анализа первичного алюминия

Элемент	t	f	$r_n(\text{ГОСТ})/r_n(\text{эксперимент})$
Si	14	18	5,6
Fe	12	14	2,4
Mn	10	14	8,2
Ti	8	6	5,9
Cu	11	15	10,3

римент) — разности максимального и минимального результатов параллельных наблюдений из норматива и эксперимента.

Для всех результатов были рассчитаны отношения $r_n(\text{ГОСТ})/r_n(\text{эксперимент})$. Затем исключались те, для которых результат анализа не укладывается в диапазон гостимых значений. Из 54 результатов анализа один результат признан грубым выбросом на основе процедуры ВОК, он был исключен.

В табл. 3 для разных примесей указано количество проанализированных образцов t и число степеней свободы f , а также усредненное по t — образцам значение отношения $r_n(\text{ГОСТ})/r_n(\text{эксперимент})$.

Как следует из табл. 3, повторяемость результатов анализа первичного алюминия, полученных в новых условиях и с новыми параметрами регистрации, в несколько раз лучше, чем требует ГОСТ 3221–85.

Таким образом, замена генератора УГЭ-4 на генератор «Шаровая молния», позволила усовершенствовать существующие методики спектрального анализа алюминиевых сплавов и первичного алюминия и существенно улучшить их метрологические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1969. — 248 с.
2. Буравлев Ю. М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. — Донецк.: ДонНУ, 2000. — 437 с.
3. ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений. — М.: Издательство стандартов, 2002. — 23 с.
4. ГОСТ 3221–85. Алюминий первичный. Методы спектрального анализа. — М.: Издательство стандартов, 1985. — 19 с.
5. ГОСТ 7727–81. Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. — М.: Издательство стандартов, 1981. — 17 с.

УДК 546.47:543.423

АНАЛИЗ ИНДИЯ И ЕГО ОКСИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСТРУЙНОГО ДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА¹

© Н. П. Заксас, Л. Н. Комиссарова, И. Р. Шелпакова²

Описаны методики анализа индия и его оксида с использованием двухструйной дуговой плазмы в качестве источника возбуждения спектров. Методика без концентрирования примесей обеспечивает пределы обнаружения более 20 элементов-примесей на уровне 10^{-4} – 10^{-6} % масс. Комбинированная методика анализа индия, основанная на получении монохлорида и его последующей вакуумной дистилляции, позволяет снизить пределы обнаружения до 10^{-5} – 10^{-7} % масс.

Индий и его соединения нашли широкое применение в полупроводниковой технике. Высокоочищенный индий используется в производстве германиевых выпрямителей и усилителей, а также для изготовления термоэлементов на основе соединений индия с сурьмой, селеном и фосфором. Оксид индия является перспективным материалом для использования в различных оптоэлектронных приборах, солнечных батареях и телевизионной технике [1].

Контроль примесного состава индия — необходимое условие получения высокоочищенных материалов на его основе. Методика анализа индия высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей путем отделения основы экстракцией $\beta\beta'$ -дихлордиэтиловым эфиром (хлорексом) и последующим анализом концентрата примесей в дуге постоянного тока [2, 3] имеет существенные недостатки. Во-первых, методика трудоемка и требует большого количества высокоочищенных реактивов. Кроме того, из-за соэкстракции с основой не определяются такие важные примеси, как Fe, Au, Mo, Sn, Sb, Ga, Tl. Поэтому потребность в методиках анализа, обеспечивающих одновременное определение широкого круга примесей с низкими пределами обнаружения, остается актуальной.

Цель настоящей работы — разработка новых атомно-эмиссионных спектральных (АЭС) методик анализа индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазмотрона (ДДП) в качестве источника возбуждения спектров, а также выбор условий концентрирования примесей в индии отделением основы пробы методом вакуумной дистилляции.

В работе использовали ДДП мощностью 10–15 кВт, конструкция которого описана в монографии [4]. Формирование плазменных струй происходит в плазменных головках, расположенных под углом 120° . Двухструйная дуговая плазма показана на рис. 1.

Анализ проводили при следующих условиях: сила тока — 85 А; расходы плазмообразующего и транспортирующего газов (аргон) — 4,0 и 0,7 л/мин соответственно; зона регистрации — 4–5 мм ниже места слияния струй. Зону до слияния струй ДДП фокусировали при помощи линзы F-150 (изображение 1:1) на щель спектрографа PGS-2 с дифракционной решеткой 600 штр/мм.

Излучение выбранного участка ($h = 1$ мм) регистрировали фотодиодной линейкой многоэлементного анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) производства «ВМК-Оптоэлектроника» [5]. МАЭС управляется программным пакетом «Атом», позволяющим полностью автоматизировать обработку аналитического сигнала на выходе спектрометра: измерять интенсивности спектральных линий с учетом фона, строить градуировочные графики, вычислять концентрации определяемых элементов, статистически обрабатывать результаты анализа. Навески проб, смешанных с буфером, и образцов сравнения (20 мг) помещали в стаканчик из оргстекла, «взмучивали» при помощи специального электроразрядного устройства и подавали в зону возбуждения транспортирующим газом в течение 5–6 с.

Анализ оксида индия. Простота и экспрессность пробоподготовки — важные достоинства аналитической методики. Методики прямого анализа, не требующие растворения проб, представляют интерес для аналитиков, поскольку вероятность загрязнения пробы и потерь определяемых элементов сводится к минимуму.

В отечественной аналитической практике для прямого многоэлементного анализа широко используется дуга постоянного тока с испарением пробы из кратера графитового электрода. Существенным недостатком этого источника возбуждения являются сильные матричные влияния. Поэтому при прямом анализе, как правило, необходимы образцы сравнения (ОС), близкие по составу анализируемой пробе, что далеко не всегда выполнимо. В спектральном анализе часто применяют ОС на основе графитового порошка (ГП), которые могут быть сравнительно легко приготовлен-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

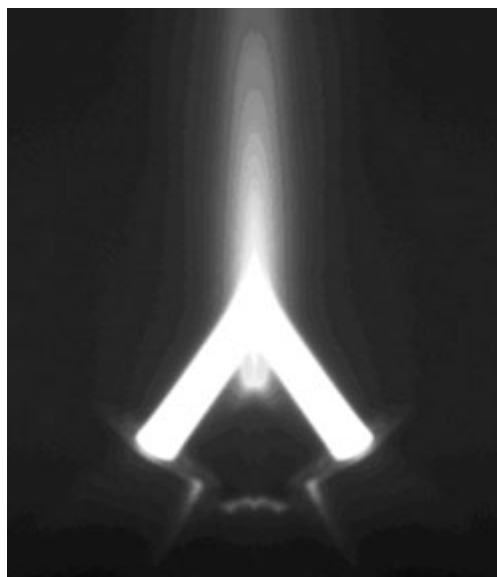


Рис. 1. Двухструйная дуговая плазма

ны, и, кроме того, имеются государственные образцы состава с разным набором примесей [6, 7]. Чтобы использовать эти ОС для анализа проб разного состава в дуге постоянного тока, проводят многократное разбавление пробы спектроскопическим буфером [8], что не позволяет получать низкие пределы обнаружения (ПО) элементов. Так, для определения примесей в оксиде индия необходимо разбавить пробу буфером не менее чем в 50 раз.

Таблица 1. Интенсивности аналитических линий элементов в ГП, содержащем разные концентрации индия ($n = 6$, $P = 0,95$)

Аналитическая линия, нм	0 % In	10 % In	25 % In	Концентрация примеси, % масс.
Ag I 328,07	$7,5 \pm 1,1$	$7,8 \pm 1,0$	$7,8 \pm 1,4$	$5 \cdot 10^{-5}$
Al I 308,21	$5,6 \pm 1,3$	$5,6 \pm 1,0$	$5,7 \pm 1,3$	$5 \cdot 10^{-4}$
Bi I 306,77	$1,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$6,8 \pm 1,4$	$6,3 \pm 0,7$	$7,1 \pm 1,3$	$5 \cdot 10^{-4}$
Cd I 228,80	$2,2 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$11,0 \pm 1,0$	$10,7 \pm 0,9$	$14,0 \pm 2,0$	$5 \cdot 10^{-4}$
Cu I 327,39	$1,4 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$8,9 \pm 1,6$	$7,7 \pm 0,7$	$7,2 \pm 0,9$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ga I 287,42	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$5,7 \pm 1,2$	$5,7 \pm 1,3$	$6,1 \pm 1,6$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ge I 265,11	$1,4 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,3$	$5 \cdot 10^{-4}$
Mn I 280,10	$2,1 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$13,1 \pm 1,6$	$13,0 \pm 1,0$	$14,0 \pm 2,0$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ni I 300,24	$2,3 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,4$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$13,5 \pm 1,4$	$14,3 \pm 1,4$	$15,0 \pm 3,0$	$5 \cdot 10^{-4}$
Pb I 283,31	$0,48 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,04$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$2,9 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,7$	$5 \cdot 10^{-4}$
Sn I 283,99	$2,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,6$	$5 \cdot 10^{-4}$
Tl I 276,78	$0,24 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,02$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$2,0 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,5$	$5 \cdot 10^{-4}$
Zn I 213,85	$1,4 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,3$	$0,77 \pm 0,08$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$6,0 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,7$	$5 \cdot 10^{-4}$

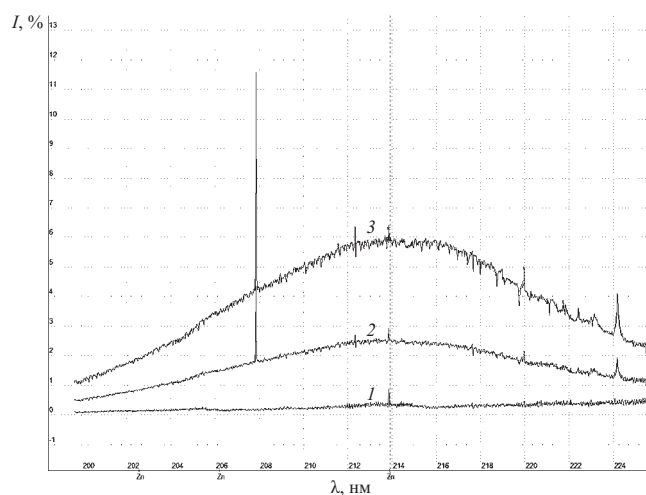


Рис. 2. Спектры в области аналитической линии Zn I 213,85: 1 — ГП; 2 — ГП + 10 % In; 3 — ГП + 25 % In

Важным достоинством ДДП являются слабые матричные влияния, что позволяет существенно снизить коэффициенты разбавления пробы буфером и делает его перспективным для прямого анализа.

Для разработки методики прямого анализа оксида индия было изучено влияние индия на аналитические сигналы элементов-примесей при возбуждении спектров в двухструйной дуговой плазме. Для этого были приготовлены образцы ГП, содержащие примеси на уровне $5 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ % масс. и разные концентрации индия, введенного в виде In_2O_3 . Образцы содержали добавку 15 % NaCl, которая позволяет не только увеличить аналитический сигнал, но и снизить влияние на него основы пробы [9]. Измерение интенсивностей аналитических линий более двух десятков элементов показало, что для большинства элементов влияние не обнаруживается даже в присутствии 25 % индия. В табл. 1 приведены интенсивности аналитических линий ряда важных примесей.

На основании проведенных исследований предложена методика прямого анализа оксида индия. Мелкодисперсный оксид индия смешивали в соотношении 1:3 со спектроскопическим буфером (ГП + NaCl). Концентрация NaCl в разбавленной пробе — 15 %. Для построения градуировочных графиков использовали ОС на основе ГП, содержащего 15 % NaCl.

Далеко не всегда справедливо утверждение, что чем ниже коэффициент разбавления пробы, тем ниже ПО примесей, поскольку с увеличением концентрации основного элемента в пробе увеличиваются фон и вероятность наложений спектральных линий основы на аналитические линии примесей. Так, в области наиболее чувствительной аналитической линии Zn I 213,85 наблюдается широкая полоса, обусловленная присутствием индия (рис. 2). Мы не обнаружили влияния 25 % индия на интенсивность линии цинка при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ % масс., но при содержании цинка $5 \cdot 10^{-5}$ % масс. аналитический сигнал находится на уровне флуктуаций фона, что искажает его фор-

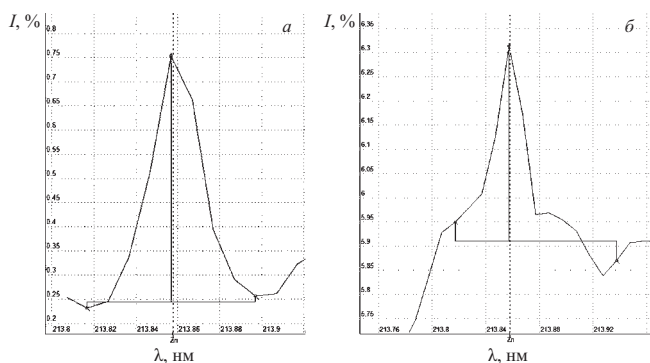


Рис. 3. Аналитическая линия Zn I 213,85: а — ГП; б — ГП + 25 % In (концентрация цинка $5 \cdot 10^{-5}$ %)

му и вносит систематическую погрешность в измерение интенсивности линии. На рис. 3 представлена аналитическая линия Zn I 213,85, полученная для ГП и ГП, содержащего 25 % In (концентрация цинка в ГП — $5 \cdot 10^{-5}$ % масс.). Для определения цинка в оксиде индия выбрано 10-кратное разбавление пробы буфером. Прямой ДДП-АЭС метод обеспечивает ПО примесей в оксиде индия на уровне $10^{-6} - 10^{-4}$ % масс. Ниже приведены ПО элементов в оксиде индия, рассчитанные по 4s-критерию:

Аналитическая линия, нм	C_{min} , % масс.	Аналитическая линия, нм	C_{min} , % масс.
Ag I 328,07	$5 \cdot 10^{-6}$	Ga I 287,42	$6 \cdot 10^{-5}$
Al I 308,21	$8 \cdot 10^{-5}$	Ge I 265,11	$4 \cdot 10^{-4}$
Ba I 233,53	$1 \cdot 10^{-4}$	Mg II 280,27	$5 \cdot 10^{-5}$
Be I 234,86	$5 \cdot 10^{-6}$	Mn I 280,10	$1 \cdot 10^{-5}$
Bi I 306,77	$5 \cdot 10^{-5}$	Ni I 300,24	$4 \cdot 10^{-5}$
Ca II 317,93	$2 \cdot 10^{-4}$	Pb I 283,31	$9 \cdot 10^{-5}$
Cd I 228,80	$3 \cdot 10^{-5}$	Sb I 287,79	$4 \cdot 10^{-4}$
Co I 345,45	$6 \cdot 10^{-5}$	Sn I 283,99	$6 \cdot 10^{-5}$
Cr II 284,33	$6 \cdot 10^{-5}$	Tl I 276,78	$1 \cdot 10^{-4}$
Cu I 327,39	$1 \cdot 10^{-5}$	Zn I 213,85	$3 \cdot 10^{-4}$
Fe I 302,06	$8 \cdot 10^{-5}$		

Анализ индия. Методика анализа оксида индия может быть применена и для анализа индия после перевода его в оксид. Для этого навеску индия массой 50 – 100 мг помещали во фторопластовый стаканчик с притертой крышечкой, добавляли 0,5 – 1,0 мл концентрированной азотной кислоты и нагревали под инфракрасной лампой до полного растворения индия. Раствор количественно переносили в кварцевую чашку, упаривали до влажных солей и прокаливали в кварцевой печи сопротивления при 300 °С в течение часа. В табл. 2 приведены результаты анализа образца индия с введенными примесями, полученные в дуге постоянного тока (ДПТ) и по предлагаемой методике. В обоих случаях для построения градуировочных графиков использовали ОС на основе ГП. Как видно из табл. 2, использование ДДП позволяет определять большее число элементов в пробе. Пределы обнаружения элементов в индии сопоставимы с ПО, полученными для оксида.

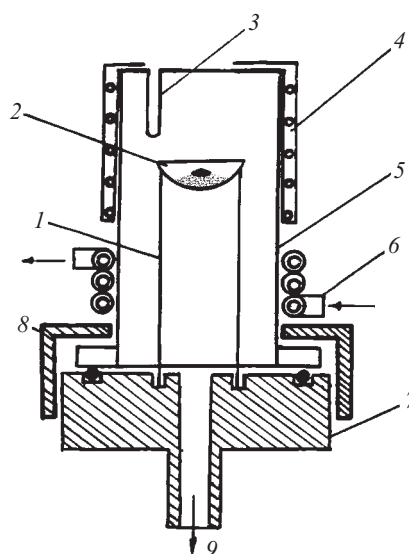


Рис. 4. Схема установки для хлорирования индия и вакуумной дистилляции его монохлорида: 1 — кварцевая подставка; 2 — кварцевая чашка с NH_4Cl и In; 3 — шахта для термопары; 4 — печь сопротивления; 5 — кварцевый реактор; 6 — водяной холодильник; 7 — фторопластовое основание с уплотняющей прокладкой; 8 — фторопластовая накидная гайка; 9 — соединение с вакуумным насосом

Комбинированная методика анализа индия. Методика прямого анализа не обеспечивает необходимые пределы обнаружения примесей при анализе высокочистого индия таких марок, как Ин000. Для обнаружения примесей в индии на более низком уровне разработана комбинированная методика анализа. Методика основана на получении монохлорида индия и последующей его вакуумной дистилляции. В качестве хлорирующего агента использовали хлористый аммоний. Индий и с ним вступает в реакцию с образованием монохлорида индия и газообразных продуктов восстановления NH_4Cl :



Использование приема концентрирования, основанного на реакции взаимодействия металлов с расплавами солей, предложено Н. Я. Чалковым [10]. Примеси в зависимости от электрохимического потенциала концентрируются или в металлическом индии, или в монохлориде. В работе [10] для опреде-

Таблица 2. Результаты анализа образца индия, % масс.

Элемент	ДПТ-АЭС	ДДП-АЭС
Ag	$(2,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$	$(2,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
Bi	$(4,4 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$	$(3,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$
Cd	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$(5,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-5}$
Cu	$(2,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$	$(2,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$
Pb	$(6,7 \pm 2,3) \cdot 10^{-3}$	$(5,9 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}$
Sb	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
Sn	$(2,8 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$	$(3,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$
Tl	$(5,3 \pm 2,4) \cdot 10^{-3}$	$(5,0 \pm 2,1) \cdot 10^{-3}$
Zn	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$(3,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$

Таблица 3. Результаты определения элементов в образцах индия, % масс.

Элемент	Прямой метод ($n = 5; p = 0,95$)		Комбинированный метод ($n = 8; p = 0,95$)
	ДДП-АЭС	ЭТА-ААС	ДДП-АЭС
Ag	$(3,7 \pm 1,7) \cdot 10^{-3}$		$(4,4 \pm 1,9) \cdot 10^{-3}$
Bi	$(5,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$		$(5,7 \pm 2,1) \cdot 10^{-3}$
Cd	$(3,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$		$(3,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-4}$
Cr	$< 3 \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(7,4 \pm 3,2) \cdot 10^{-6}$
	$(6,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$		$(5,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$
Cu	$< 6 \cdot 10^{-5}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \pm 2,1) \cdot 10^{-6}$
	$(3,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-4}$		$(4,9 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$
Ge	$< 4 \cdot 10^{-4}$	$(3,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$(3,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$
Fe	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$		$(8,4 \pm 3,1) \cdot 10^{-3}$
Mg	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(4,4 \pm 2,3) \cdot 10^{-5}$
Mn	$(3,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$		$(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$
	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 8 \cdot 10^{-6}$	$(5,3 \pm 2,1) \cdot 10^{-6}$
Ni	$(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$		$(1,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
Pb	$(8,8 \pm 2,2) \cdot 10^{-3}$		$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
Sb	$(3,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$		$(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
Sn	$(5,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-3}$		$(4,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$
Zn	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$		$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$
	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(3,2 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$
Tl	$9 \cdot 10^{-4}$		$2 \cdot 10^{-4}$
Ga	$2 \cdot 10^{-3}$		$< 2 \cdot 10^{-4}$

ления примесного состава индия проводился отдельно анализ металла и монохлорида, при этом ПО примесей при использовании навески индия 5 г составляли $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$ % масс.

Авторами предложен способ концентрирования, позволяющий проводить одновременное определение примесей в индии. Хлорирование индия и дистилляцию монохлорида проводили в установке (рис. 4), состоящей из кварцевого реактора, печи сопротивления, водяного холодильника и вакуумной системы. Кварцевую чашку, содержащую 2,5 г хлористого аммония марки осч и 1 г индия (кусочек индия должен находиться на поверхности хлористого аммония), помещали в реактор. Хлорирование индия проводили при атмосферном давлении и температуре 300 °С до тех пор, пока в чашке не оставалось около 20 мг металла (капля расплавленного индия не превышает 2 мм в диаметре). Полученный монохлорид индия удаляли вакуумной дистилляцией ($P \sim 30$ Па) при температуре 300 °С. Остаток растворяли в 0,2 мл концентрированной азотной кислоты, раствор упаривали, остаток прокачивали при 300 °С и смешивали со спектроскопическим буфером в соотношении 1:3. Для учета загрязнений, вносимых хлористым аммонием, чашку с хлорирующим реагентом проводили через все стадии пробоподготовки. Поведение примесей в процессе хлорирования и отделения основы изучали, используя несколько образцов индия с разным набором примесей и сопоставляя результаты анализа индия, полученные прямым (без концентрирования примесей) и комбинированным методами. Установлено, что при полном хлорировании индия и последующей отгонке

монохлорида частично или полностью теряются такие важные примеси, как Pb, Cu, Sn и др. Чтобы избежать потерь этих элементов, в качестве коллектора микропримесей оставляли небольшое количество металла. После перевода концентрата в оксид и разбавления его буфером достигалось 10-кратное концентрирование примесей при исходной навеске индия 1 г.

В табл. 3 приведены результаты определения ряда элементов, полученные прямым и комбинированным методами. Некоторые примеси были определены атомно-абсорбционным с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС) методом. Из табл. 3 видно, что в процессе отделения основы пробы наблюдается полная потеря Ga и частичная Tl. Для остальных элементов получено хорошее согласование результатов анализа, что свидетельствует об отсутствии потерь элементов в процессе отделения основы. Предложенная комбинированная методика анализа позволяет определять примеси в высокочистом индии на уровне $10^{-7} - 10^{-5}$ % масс. Ниже приведены ПО примесей, рассчитанные по 4s-критерию ($K_{\text{конц}} \sim 10$, масса пробы — 1 г):

Аналитическая линия, нм	C_{min} , % масс.	Аналитическая линия, нм	C_{min} , % масс.
Ag I 328,08	$1 \cdot 10^{-7}$	Mg II 280,27	$1 \cdot 10^{-6}$
Bi I 306,77	$1 \cdot 10^{-6}$	Mn I 280,11	$2 \cdot 10^{-7}$
Cr II 284,33	$2 \cdot 10^{-6}$	Ni I 300,24	$1 \cdot 10^{-6}$
Cd I 228,80	$7 \cdot 10^{-7}$	Pb I 283,31	$2 \cdot 10^{-6}$
Cu I 327,39	$2 \cdot 10^{-7}$	Sb I 287,79	$1 \cdot 10^{-5}$
Fe I 302,06	$5 \cdot 10^{-6}$	Sn I 283,99	$1 \cdot 10^{-6}$
Ge I 265,12	$1 \cdot 10^{-5}$	Zn I 213,85	$8 \cdot 10^{-6}$

Таким образом, предложен новый ДДП-АЭС метод анализа индия и его оксида, разработана комбинированная методика анализа индия с отделением основы пробы методом вакуумной дистилляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калитеевская Н. А., Сейсян Р. П. / Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 5. С. 18 – 21.
2. Чанышева Т. А., Юделевиц И. Г., Шабурова В. П., Демидова М. Г. / Известия Сибирского отделения наук СССР. 1961. Вып. 1. № 2. С. 101 – 107.
3. ГОСТ 12645.4–77. Индий. Методы анализа. — М.: Издательство стандартов, 1983. — 6 с.
4. Жеенбаев Ж., Энгельшт В. С. Двухструйный плазмотрон. — Фрунзе: Илим, 1983. — 200 с.
5. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
6. ГСО 7751–2000. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ 24. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2000.
7. ГСО 4519–89/4523–89. Стандартные образцы состава графита. Комплект СОГ 21. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1989.
8. Чанышева Т. А., Шелтакова И. Р. / Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 3. С. 298 – 306.
9. Закас Н. П., Шелтакова И. Р., Герасимов В. А. / ЖАХ. 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
10. Чалков Н. Я. / Заводская лаборатория. 1980. Т. 46. № 9. С. 813 – 814.

УДК 543.423

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КОЖИ ПРИ ЭЛЕКТРОТРАВМЕ

© А. И. Дробышев¹, А. Е. Аладышкина², В. А. Туманова¹

Описана методика атомно-эмиссионного спектрального анализа, разработанная для исследования металлизации поверхности кожи при поражении электротоком. Использование для регистрации спектра полупроводникового многоканального твердотельного детектора МАЭС позволяет совместить преимущества фотографического и фотоэлектрического с ФЭУ способов регистрации. Методику отличают высокая скорость проведения анализа и документальность результатов.

В практике судебно-медицинской экспертизы сравнительный анализ металлизации участков кожи в результате смертельного поражения человека электрическим током проводится в большинстве случаев атомно-эмиссионной спектроскопией с фотографической регистрацией спектра зольного остатка исследуемых проб, возбуждаемого в плазме дугового разряда [1]. Этот метод при достаточно высокой степени надежности и документальности (фотопластинки со спектрами анализируемых и контрольных проб можно хранить сколь угодно долго) имеет существенный недостаток: весьма длительное проведение анализа, так как, кроме процесса проявления, фиксирования, промывки и сушки фотопластинки, для получения информации о содержании элементов, присутствующих в пробах, необходимы: расшифровка спектров с помощью спектропроектора, фотометрирование спектральных линий с помощью микрофотометра и, наконец, математико-статистическая обработка результатов фотометрирования.

Для сокращения времени проведения сравнительного анализа привнесенной металлизации кожи нами была разработана методика с использованием современной многоканальной системы фотоэлектрической регистрации спектра МАЭС, выпускаемой фирмой «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск). Светочувствительный блок системы МАЭС, представляющий вогнутую сборку [2] из восьми фотодиодных линеек общей длиной около 26 см, был установлен на окружности круга Роуанда вместо предварительно демонтированного блока выходных щелей полихроматора МФС-8. Управление работой МАЭС, включая не только задание параметров регистрации спектра, но и обработку спектральной информации вплоть до представления результатов анализа, а также синхронное «включение – выключение» генератора дугового разряда осуществлялось через специальный интерфейс с

помощью компьютера с программным обеспечением «Атом» [3], которым комплектуется МАЭС.

Задача сравнительного анализа металлизации кожи заключается в определении (выявлении) тех металлов, которые были привнесены в кожу в результате ее поражения электрическим током. Анализируются лоскуты кожи, отобранные из визуально идентифицированных зон поражения, и контрольный — из зоны поверхности тела, не подвергавшейся воздействию электрического тока.

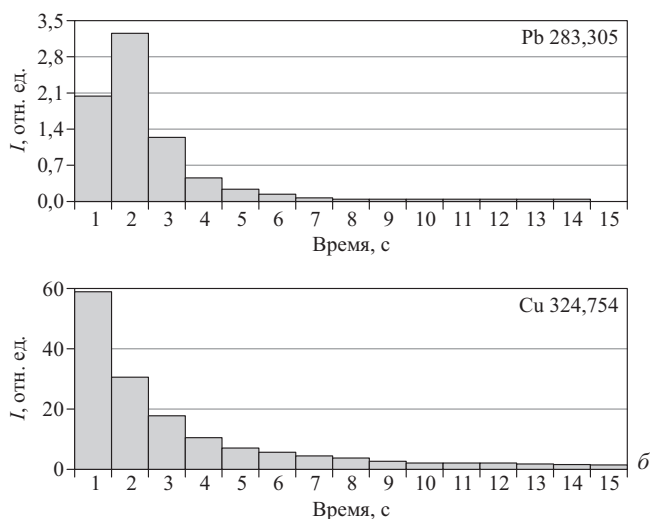
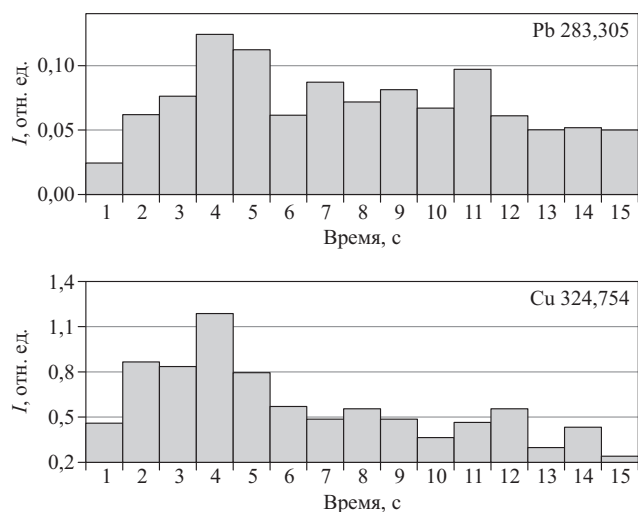
Для атомно-эмиссионного спектрального анализа указанных объектов осуществлялась их предварительная пробоподготовка. Кожные лоскуты около 2×2 см², поврежденные электрическим током, и контрольный кожный лоскут того же размера помещались в фарфоровые чашки, где производилась их минерализация концентрированной азотной кислотой с одновременным добавлением 150 мг особоочистого графитового порошка. Образовавшаяся в каждой чашке масса высушивалась на электроплитке, а затем повторно подвергалась минерализации и высушиванию. Таким образом, образцами для спектрального анализа являлись смеси угольного порошка с сухими остатками минерализованных исследуемых объектов и аналогичные смеси с сухими остатками соответствующих им минерализованных контрольных объектов.

Для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа от каждого подготовленного образца отбирали по четыре параллельные пробы массой 7 мг, которые помещали в каналы диаметром 3 мм и глубиной 4 мм, высверленные в торце угольных электродов. В качестве верхних электродов использовали угольные стержни диаметром 6 мм, заточенные на конус. При помещении электродов в штатив расстояние между их торцами устанавливалось равным 2 мм.

Возбуждение спектра проб проводилось в дуговом разряде переменного тока, электропитание которого осуществлялось от генератора ИВС-28. Выбор оптимальной величины силы тока дугового разряда и времени экспозиции спектра был сделан на основании результатов исследования процесса выгорания спектра проб во времени при разных величинах силы тока.

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.

² СПб ГУЗ «Бюро судебно-медицинской экспертизы», Санкт-Петербург, Россия.



Гистограммы зависимости интенсивности спектральных линий свинца и меди от времени горения дуги при силе тока 8 А (а) и 20 А (б)

Программа “Атом” позволяет получать зависимость интенсивности спектральных линий от времени горения разряда в виде гистограммы. В качестве примера такие зависимости (с временем отдельных экспозиций 1 с) для линий свинца и меди при силе тока 8 А (рекомендованной в работе [1]) и при максимально возможной для ИВС-28 силе тока 20 А приведены на рисунке. Максимальные значения интенсивности при $I = 20$ А приходятся на первые две секунды горения дуги и превышают максимальные интенсивности при

$I = 8$ А приблизительно в 30 раз для свинца и в 50 раз для меди. Кроме того, при силе тока 20 А скорость поступления пробы в плазму разряда гораздо больше, чем при 8 А, благодаря чему процесс выгорания практически заканчивается через 5 с. Аналогичные результаты были получены и для спектральных линий других элементов. На основании этих данных в разработанной нами методике возбуждение спектра производилось при силе тока 20 А, а время регистрации спектра составляло 5 с.

Экспериментальные данные и результаты расчета достоверности p металлизации кожи в результате ее повреждения электрическим током

Элемент, линия	Образец	I , отн. ед.	S , отн. ед.	$t_{\text{эксп}}$	p , %
Al $\lambda = 309,27$ нм	Контрольный	64	14	—	—
	1	272	6	23	>99,9
	2	130	23	4,2	>98
	3	120	21	3,8	>98
Cu $\lambda = 324,75$ нм	Контрольный	62	15	—	—
	1	268	16	16	>99,9
	2	170	23	6,8	>99,5
	3	110	15	3,9	>98
Fe $\lambda = 302,06$ нм	Контрольный	33	7	—	—
	1	153	5	24	>99,9
	2	90	15	5,9	>99,5
	3	71	7	6,8	>99,5
Zn $\lambda = 328,23$ нм	Контрольный	0,6	0,2	—	—
	1	3,0	0,3	12	>99,9
	2	0,9	0,2	1,4	<90
	3	1,5	0,2	4,8	>99
Pb $\lambda = 283,31$ нм	Контрольный	1,2	0,5	—	—
	1	7,1	0,3	18	>99,9
	2	2,0	0,7	1,7	<90
	3	2,4	0,4	3,4	>98
Mn $\lambda = 279,83$ нм	Контрольный	6	3	—	—
	1	28	1	9,6	>99,9
	2	8	2	0,6	<50
	3	10	4	1,2	<75

Сравнительный анализ проводился по группе из двадцати элементов: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, Pb. Для тех элементов, интенсивность аналитических линий которых, а следовательно, и их содержание в исследуемом образце, было существенно больше, чем в контрольном образце, проводилась статистическая оценка значимости этого различия.

В таблице в качестве примера приведены результаты измерения для трех исследуемых и одного контрольного образца средних значений интегральных интенсивностей I спектральных линий элементов, а также рассчитанные для них величины стандартных отклонений S . С использованием этих экспериментальных данных для каждой спектральной линии исследуемых образцов по известной формуле [4] рассчитывались коэффициенты $t_{\text{эксп}}$. Зная величину $t_{\text{эксп}}$ и степень свободы f (в нашем случае $f = 6$), по табличным данным t -распределения Стьюдента [4] определяли доверительные вероятности p различия сравниваемых средних значений интенсивностей спектральных линий в исследуемых и контрольном образцах. Значимым считали различие интенсивностей спектральных линий элементов в том случае, если доверительная вероятность p была более 95 % (в соответствии с рекомендацией в работе [4]). Как видно из приведенных результатов, достоверность выявления привнесенных в кожу элементов, для которых $p > 95$, определяется

не только повышенной интенсивностью спектральных линий, но и их стандартными отклонениями.

Разработанная методика эмиссионного спектрального анализа металлизации кожи с использованием фотоэлектрической многоканальной твердотельной системы регистрации спектров МАЭС позволяет совместить положительные свойства и преимущества двух известных видов регистраций: фотографической и фотоэлектрической с помощью ФЭУ. Во-первых, система регистрации МАЭС, как и фотографическая, позволяет регистрировать и хранить в течение длительного времени спектры анализируемых проб (правда, не в фотографическом, а в цифровом формате). При этом реализуется очень важное для экспертизы качество анализа — его документальность, которую невозможно реализовать при регистрации с помощью ФЭУ. Во-вторых, система регистрации МАЭС

является фотоэлектрической и, следовательно, имеет более высокую чувствительность по сравнению с фотографической регистрацией, а также позволяет с помощью программного обеспечения “Атом” автоматизировать работу спектральной установки как при экспозиции спектра, так и при обработке спектральной информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров Г. Н., Макаренко Т. Ф. Методы спектрального анализа в судебной медицине (Практическое руководство). — М.: МНПП “ЭСИ”, 1994.
2. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. С. 110 – 115.
3. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., Смирнов А. В. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. С. 116 – 124.
4. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. — 248 с.

УДК 543.423

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА БРОНЗ И СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

© О. А. Избаш, О. В. Байрачная, Т. В. Кобелевская¹

Показана возможность применения метода атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием многоканального анализатора МАЭС и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой метода для анализа биметаллических сплавов на основе серебра. Разработаны методики определения основных, легирующих и примесных компонентов в диапазоне содержания от 0,0005 до 10 % в сплаве состава бронзы и на основе алюминия. Исследована возможность проведения анализа в отсутствие стандартных образцов состава, а также изучены межэлементные влияния.

Традиционно для контроля химического состава бронз и сплавов на основе алюминия, применяемых в авиационной промышленности в виде биметаллической проволоки состава серебро-бронза (марки БрХЦрК), серебро-алюминиевого сплава, используются гравиметрический, титриметрический, полярографический, фотометрический, атомно-абсорбционный и другие методы анализа. Основными их недостатками являются громоздкая процедура пробоподготовки, трудоемкость и длительность анализа. В ЛКП МЗСС проведена разработка новых методик с использованием атомно-эмиссионного анализа, позволяющих проводить комплексный анализ бронз и сплавов на основе алюминия с высокой точностью и обладающих такими преимуществами, как экспрессность и многоэлементность.

Основные и легирующие компоненты определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IСАР-61 (Thermo Jarell Ash, вы-

пуск 1985 г.) — вакуумном квантометре с классической оптической схемой и вогнутой дифракционной решеткой с разрешающей способностью 0,031 нм; 38 каналами на 24 элемента. Определение примесных элементов проводили на дуговых атомно-эмиссионных спектрографах PGS-2 (Карл Цейс Йена) и Atom-Comp-81 (Thermo Jarell Ash) — квантометрах с дифракционной решеткой в качестве диспергирующего устройства.

Модернизация данного оборудования, в ходе которой были заменены детектирующие системы (фотокассеты) на многоканальные анализаторы МАЭС (“ВМК-Оптоэлектроника”) и установлена управляющая программа “Атом”, позволила расширить возможности приборов, значительно снизить время анализа.

Алюминиевый сплав марки 01417

Химический состав анализируемого сплава приведен в табл. 1.

¹ ФГУП “Московский завод по обработке специальных сплавов”, Москва, Россия.

Таблица 1. Химический состав алюминиевого сплава марки 01417, % масс.

Марка сплава	Al	Σ Ce, La, Pr	Fe	Si	Примеси	
					каждая	сумма примесей
01417	Основа	7,0 – 9,0	0,6	0,3	0,2	0,4

Таблица 2. Аналитические линии элементов и интервалы определяемых содержаний

Элемент	Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, % масс.
Ce	356,080	0,01 – 10,00
La	333,749	0,01 – 10,00
Pr	376,187	0,01 – 10,00
Fe	238,204	0,001 – 1,000
Si	251,611	0,001 – 1,000
Cu	324,753	0,001 – 0,100
Ti	334,941	0,001 – 0,100
Zn	213,857	0,001 – 0,100

Для определения легирующих редкоземельных элементов (Ce, La и Pr), а также элементов-примесей (Fe, Si, Cu, Ti и Zn) проведена оптимизация параметров анализа. Условия атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) определения редкоземельных элементов в алюминиевых сплавах приведены ниже:

Скорость вспомогательного потока газа $v_{всп}$, л/мин.	0,5
Скорость транспортирующего потока газа $v_{тр}$, л/мин	0,80
Мощность генератора W , Вт	1300
Высота наблюдения, мм	16

Аналитические линии определяемых элементов выбирали на основании исследований влияния матричных элементов в модельных растворах. Использование свободных от наложений линий (табл. 2) позволило избежать выполнения трудоемкой процедуры отделения определяемых редкоземельных элементов (РЗЭ) с дальнейшим определением их гравиметрическим методом (ГОСТ 11739.22–90) и максимально упростить пробоподготовку в целом.

Градуировочный график построен в координатах «значение интенсивности аналитических линий — концентрация элементов» линейно по двум точкам: первая точка — нулевая (холостой опыт); вторая — мультиэлементный калибровочный раствор с содержанием 100 мкг/мл для редкоземельных элементов и 10 мкг/мл для элементов-примесей. Результаты анализа рассчитывали с учетом холостого (нулевого) опыта, в качестве которого использовали раствор алюминия, приготовленный из металлического алюминия высокой чистоты.

Ход анализа. Навеску анализируемого сплава массой 0,5 г (не менее двух параллельных определений) растворяли в 15 мл хлористоводородной кислоты, разбавленной 1:1, с добавлением по каплям пероксида

Таблица 3. Результаты сравнительных межлабораторных анализов продукции из алюминиевого сплава 01417, % масс.

Лаборатория	Ce	La	Pr	Fe	Si
Пруток					
МЗСС	8,38	—	—	0,11	0,011
ВИЛС	8,70	—	—	0,13	<0,10
Проволока					
МЗСС	5,02	3,00	0,40	0,25	0,034
«Ансертэко»	5,00	2,90	0,40	0,30	<0,10

Таблица 4. Аналитические линии элементов и интервал определяемых содержаний

Элемент	Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, % масс.
Fe	259,9396	0,01 – 0,90
Si	243,5155	0,03 – 0,90
Cu	324,7532	0,001 – 0,040
Ti	334,9408	0,0005 – 0,050
Zn	334,5015	0,001 – 0,070

водорода до полного растворения. Полученные растворы переносили в мерные колбы вместимостью 50 мл и доводили до метки разбавленной (1:5) HCl. Для определения редкоземельных элементов проводили разбавление исходных растворов в 10 раз. Правильность контролировали по синтетическим образцам состава анализируемого сплава. Границы доверительного интервала погрешности при содержаниях определяемого элемента 0,01 – 0,5 % масс. с доверительной вероятностью $p = 0,95$ не превышают 10 % отн.; при содержаниях 0,5 – 1 % масс. — 8 % отн.; при содержаниях 1 – 10 % масс. — 5 % отн.

Межлабораторные сличения показывают хорошую воспроизводимость результатов анализов, проведенных по разработанной методике. Сравнительные результаты анализов продукции из алюминиевого сплава марки 01417, проведенные в лабораториях МЗСС, ВИЛС и независимым центром «Ансертэко», приведены в табл. 3.

Для экспрессного определения элементов-примесей (Fe, Si, Cu, Zn, Ti), а также в качестве альтернативного использовали метод атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Для разработки методики использовали комплект стандартных образцов состава алюминия ГСО 8658–2005 (комплект VSA1) производства ООО «Виктория-Стандарт».

Метод основан на испарении и возбуждении атомов пробы в дуговом разряде и измерении интенсивностей аналитических линий определяемых элементов с использованием многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Были выбраны аналитические линии определяемых элементов, свободные от спектральных наложений. Аналитические линии и интервалы определяемых содержаний приведены в табл. 4.

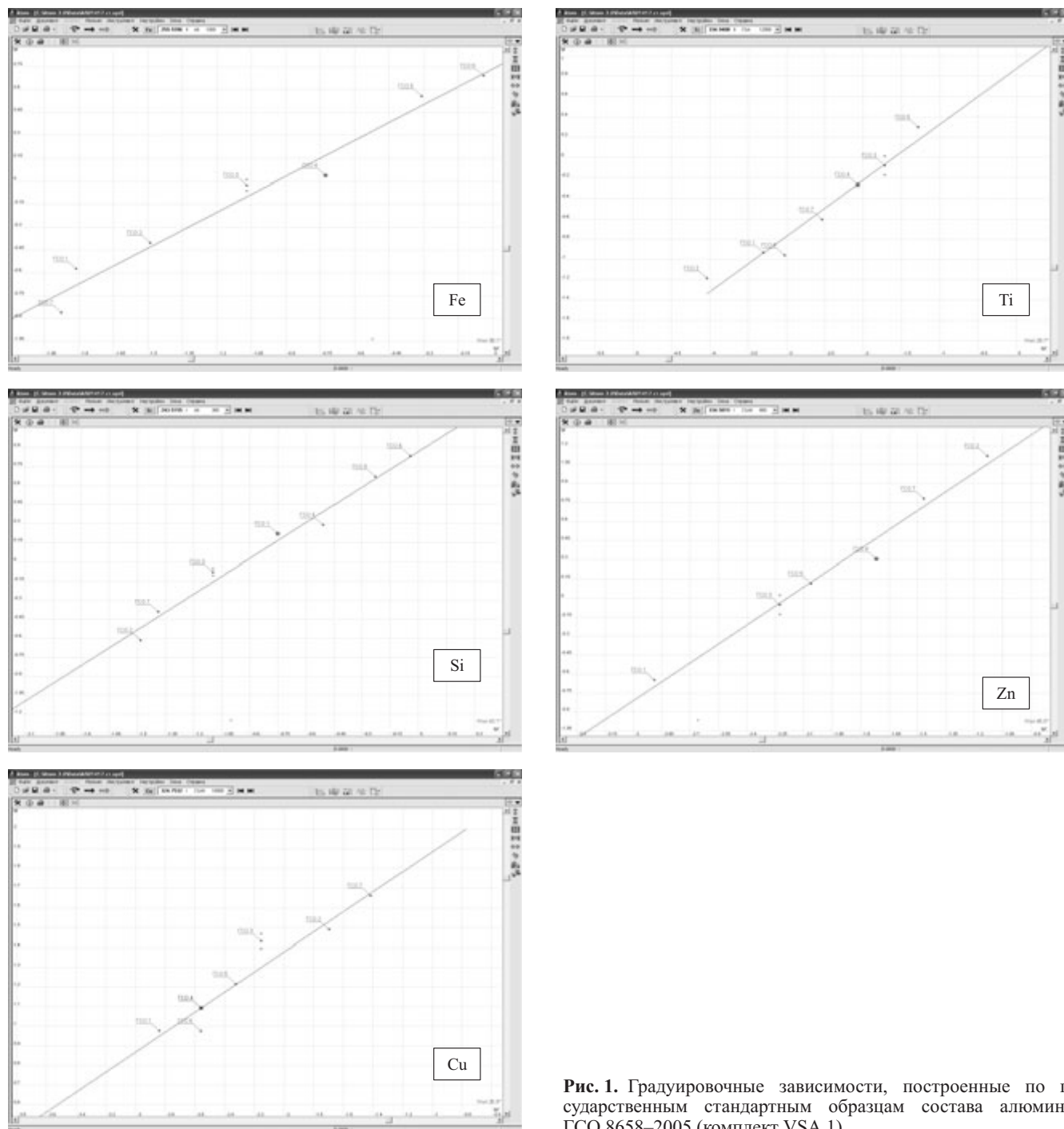


Рис. 1. Градуировочные зависимости, построенные по государственным стандартным образцам состава алюминия ГСО 8658–2005 (комплект VSA 1)

Подобраны оптимальные условия атомно-эмиссионного анализа с возбуждением в дуговом разряде:

- Ширина щели, мм 0,010 – 0,015
- Сила тока, А 10
- Время экспозиции, с 30

Градуировочную зависимость в координатах “логарифм интенсивности – логарифм массовой доли” строили с применением указанного выше комплекта стандартных образцов (рис. 1). Анализ проводили из навески 0,1 г по четырем параллельным определениям. Результаты анализа рассчитывали по абсолютным

Таблица 5. Результаты сравнительного определения содержания железа и кремния в алюминиевом сплаве 01417, % масс.

Номер плавки	Определяемые элементы	АЭС с МАЭС	АЭС-ИСП
52817 (верх)	Fe	0,011	0,012
	Si	0,019	0,018
53817 (низ)	Fe	0,008	0,011
	Si	0,017	0,017
01417 Ø0,42	Fe	0,037	0,045
	Si	0,032	0,027
01417 Ø0,20	Fe	0,021	0,028
	Si	0,014	0,018

Таблица 6. Химический состав бронзы БрХЦрК, % масс.

Марка	Cu	Cr	Zr	Ca	Примеси, не более, % масс.			
					Pb	Sb	Fe	Zn
БрХЦрК	Ост.	0,15 – 0,25	0,15 – 0,25	0,03 – 0,10	0,005	0,002	0,020	0,005

значениям интенсивности за вычетом фона. Затем осуществляли коррекцию градуировочного графика с изменением угла наклона при использовании контрольных образцов с установленным содержанием определяемых элементов методом АЭС-ИСП.

В табл. 5 приведены результаты сравнительного анализа образцов сплава 01417, полученные методами атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой.

Очевидно, что результаты анализов удовлетворительно сходятся.

В настоящее время методики анализа проходят метрологическую аттестацию.

Бронза марки БрХЦрК

Химический состав бронзы БрХЦрК приведен в табл. 6.

Разработку методики определения легирующих компонентов — хрома, циркония, кальция выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 3100 XL с аксиальным положением горелки. Оптимальные параметры анализа были теми же, что и в случае алюминиевого сплава. Для выбора аналитических линий, свободных от мешающих влияний матрицы, исследованы модельные растворы, воспроизводящие состав матрицы. Для построения градуировочных характеристик использовали медь марки МОБ и одноэлементные растворы хрома, циркония и кальция производства фирмы Merck. Градуировочные графики строились в

Таблица 7. Перечень аналитических линий элементов

Элемент	Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, % масс.
Cr	357,869	0,01 – 0,50
Zr	257,139	0,01 – 0,50
Ca	393,366	0,01 – 0,50

Таблица 8. Перечень аналитических линий элементов и интервалы определяемых содержаний

Элемент	Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, % масс.
Cr	267,717	0,01 – 0,40
Zr	235,744	0,02 – 0,50
Ca	315,8869	0,02 – 0,100
Pb	283,3053	0,003 – 0,100
Sb	259,8073	0,002 – 0,060
Fe	259,9396	0,002 – 0,150
Zn	334,557	0,001 – 0,050

Примечание. В качестве внутреннего стандарта для хрома и циркония использовали аналитическую линию Cu 244,1637 нм.

координатах “значение интенсивности аналитических линий — концентрация элементов” линейно по двум точкам: первая точка — начало координат, вторая — мультиэлементный калибровочный раствор с содержанием определяемых элементов 10 мкг/мл.

Ход анализа. Навеску анализируемого сплава (не менее двух параллельных) массой 0,25 г растворяли в смеси кислот: 10 мл разбавленной (1:1) HNO₃ и 2 мл концентрированной HF. Полученные растворы переносили в пластиковые мерные колбы вместимостью 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Для контроля правильности использовали синтетические образцы состава анализируемого сплава, подготовленные в соответствии с ходом анализа. Граница доверительного интервала погрешности при содержаниях определяемого элемента 0,01 – 0,50 % масс. с доверительной вероятностью $p = 0,95$ составляет ± 10 % отн.

Перечень аналитических линий элементов и интервалы определяемых содержаний приведены в табл. 7.

Условия атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой анализа бронз приведены ниже:

Скорость вспомогательного	
потока газа $v_{всп}$, л/мин	0,60
Скорость транспортирующего	
потока газа $v_{тр}$, л/мин	0,85
Мощность W , Вт	1500

Для выполнения экспресс-анализа полуфабрикатов и готовой продукции исследована возможность определения в бронзе элементов: Cr, Zr, Ca, Pb, Sb, Fe, Zn методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением. Диапазоны определяемых содержаний, а также аналитические линии определяемых элементов, свободные от спектральных наложений, и линии внутреннего стандарта приведены в табл. 8.

Метод основан на испарении и возбуждении атомов пробы из глобулы (жидкой капли расплава) в дуговом разряде и измерении интенсивностей аналитических линий определяемых элементов с использованием многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров МАЭС.

Градуировочные графики строили в координатах “логарифм интенсивности – логарифм массовой доли” с использованием стандартных образцов состава бронз ГСО 8169–2002 комплект VSB1 производства ООО “Виктория-Стандарт”. При отсутствии определяемого элемента в стандартных образцах (Ca), а также для расширения интервалов определяемых содержаний использовались контрольные образцы спла-

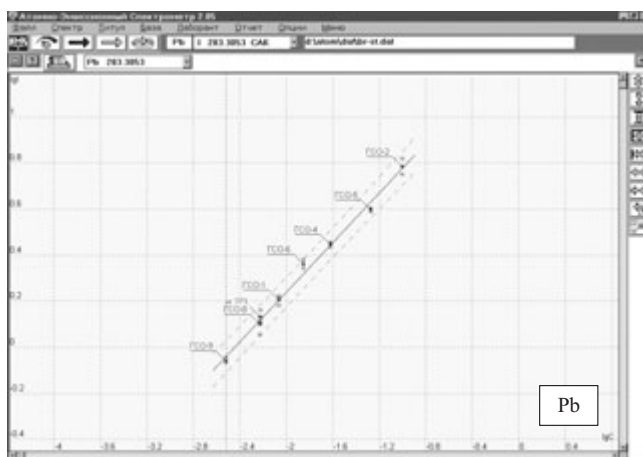
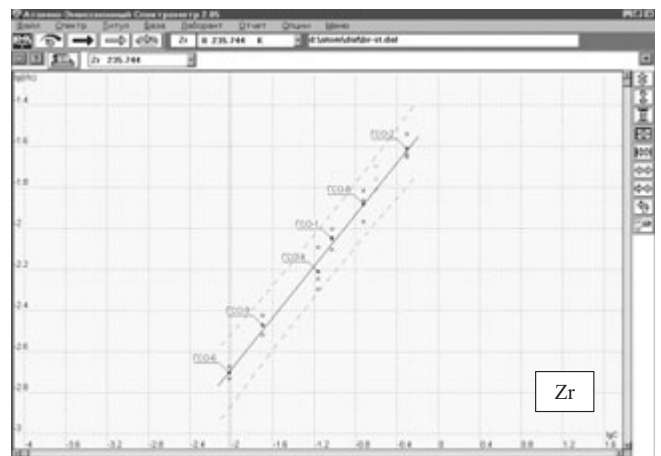
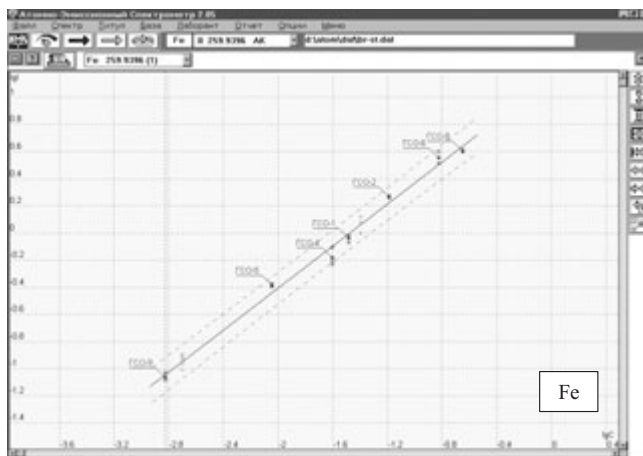
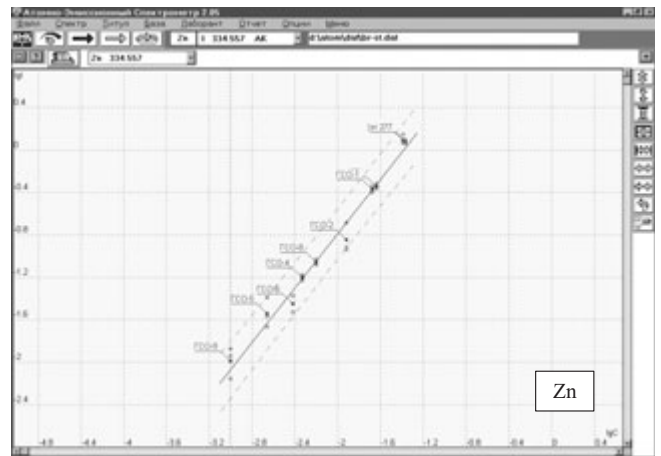
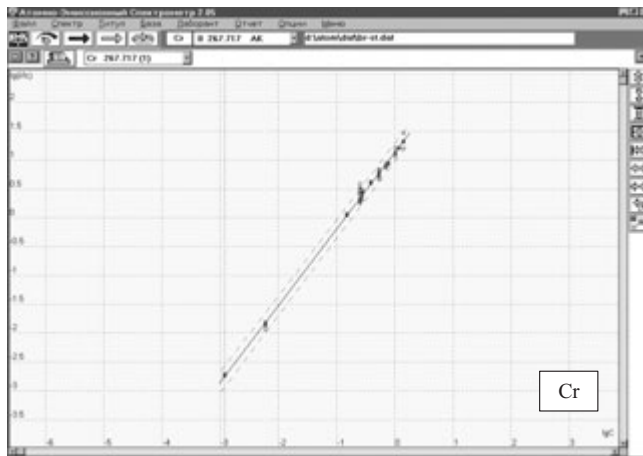
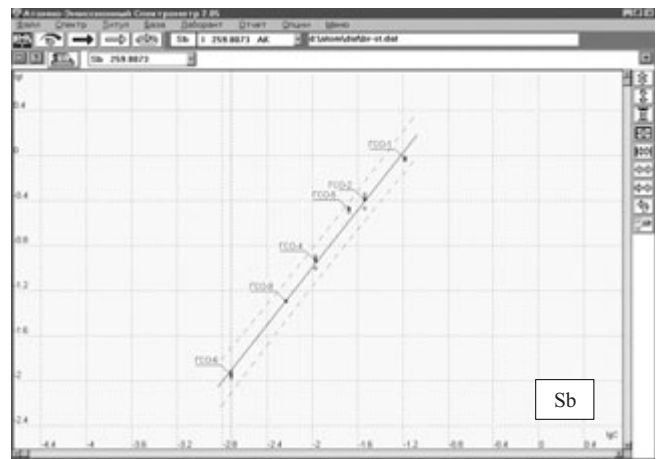
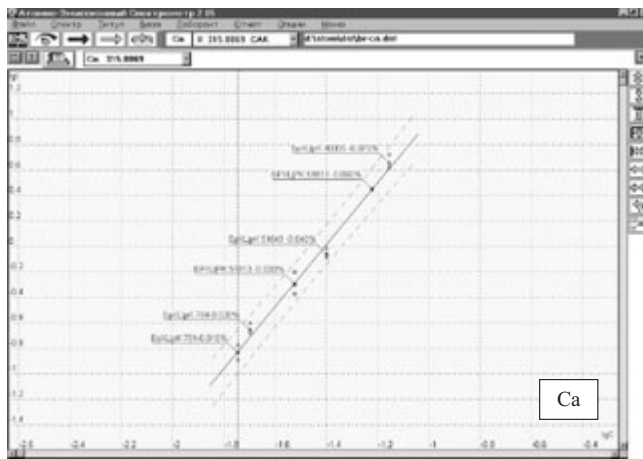


Рис. 2. Градуировочные характеристики, построенные по государственным стандартным образцам состава бронз ГСО 8168 – 2002 (комплект VSB 1) и контрольным образцам состава БрХЦрК

Таблица 9. Результаты сравнительного определения хрома, кальция и циркония в бронзе БрХЦрК, % масс.

Номер плавки	Определяемые элементы	АЭС с МАЭС	АЭС-ИСП
51849	Cr	0,216	0,228
	Ca	0,037	0,043
	Zr	0,125	0,120
51931	Cr	0,253	0,249
	Ca	0,023	0,019
	Zr	0,190	0,199
51960	Cr	0,256	0,260
	Ca	0,044	0,051
	Zr	0,198	0,190
40005	Cr	0,264	0,280
	Ca	0,071	0,065
	Zr	0,227	0,232

ва, в которых содержание определяемых элементов были предварительно установлены альтернативными методами (фотоколориметрия, ААС-ИСП) в ЛКП МЗСС или в аттестованных лабораториях заказчика. Градуировочные графики приведены на рис. 2.

Анализировали навеску 0,2 г по четырем параллельным определениям. Результат рассчитывали по аб-

солютным значениям интенсивности за вычетом фона. В качестве внутреннего стандарта для хрома и циркония использовали аналитическую линию меди Cu 244,1637 нм. Затем осуществляли коррекцию градуировочного графика с изменением угла наклона при использовании контрольных образцов с установленным содержанием определяемых элементов.

Параметры атомно-эмиссионного анализа:

Ширина щели, мм 0,010 – 0,015
Сила тока, А 5 – 6
Время экспозиции, с 30

Результаты сравнительного анализа бронзы, выполненные двумя методами — атомно-эмиссионным с ИСП и атомно-эмиссионным с дуговым возбуждением, приведены в табл. 9.

В настоящее время методики проходят метрологическую аттестацию.

Таким образом, разработанные методики анализа алюминиевых сплавов и бронз позволяют определять легирующие компоненты методом АЭС-ИСП в интервале содержаний 1 – 10 % масс., компоненты-примеси — методами АЭС-ИСП и АЭС с дуговым возбуждением спектра в интервале 0,001 – 0,25 % масс.

УДК 543.423

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НА НОВОЙ УНИВЕРСАЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ С ДВУМЯ СПОСОБАМИ РЕГИСТРАЦИИ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРА: СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫМ И ИНТЕГРАЛЬНЫМ

© С. Б. Заякина¹, Г. Н. Аношин¹, В. А. Лабусов², А. Ф. Веряскин²

Описана новая экспериментальная установка, позволяющая одновременно регистрировать спектры как всей навески (интегральный способ), так и отдельной частицы пробы (сцинтилляционный способ). Одновременная регистрация спектра пробы двумя способами предоставляет геохимикам мощный инструмент не только для определения количественного содержания благородных металлов в пробе, но и для получения информации о распределении элементов в пробе. Уменьшение времени экспозиции до 5 мс позволило снизить предел обнаружения благородных металлов на 1,5 – 2 порядка по сравнению с интегральным способом регистрации.

Сцинтилляционный метод регистрации при атомно-эмиссионном спектральном анализе является одним из наиболее перспективных и экспрессных способов определения благородных металлов и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах. Возможности этого метода исследованы в работах Я. Д. Райхбаума, С. И. Прокопчука и др. [1 – 6]. Показано, что

метод эффективен для определения элементов платиновой группы, золота и серебра. Однако до последнего времени сцинтилляционный метод не получил достаточного распространения в аналитической практике из-за отсутствия хорошего аппаратного оформления.

Основой для разработки сцинтилляционного метода эмиссионного спектрального анализа послужили статистические свойства аналитического сигнала, количество и интенсивность всплеск аналитического сигнала определяемых элементов. Распределение по времени всплеск содержит ценную информацию о

¹ Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров. По частоте появления вспышек можно судить о количестве частиц золота в пробе, продолжительность вспышки характеризует размеры частички, а интенсивность — концентрацию в ней золота. Результаты сцинтилляционного способа регистрации зависят не от среднего содержания элемента в пробе, а от степени его концентрирования в отдельной частице пробы.

Чувствительность современных линеек фотодиодов позволяет получать приемлемые интенсивности спектральных линий при времени экспозиции единицы миллисекунд.

Особенность использованной экспериментальной установки (рис. 1) состоит в том, что плазменный факел двухструйного дугового плазмотрона расположен на общей оптической оси двух дифракционных спектрографов: ДФС-8 (обратная линейная дисперсия $\Delta\lambda/l = 0,3$ нм/мм) и ДФС-458 ($\Delta\lambda/l = 0,5$ нм/мм). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением. Для регистрации спектров в кассетных частях спектрографов располагаются многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров МАЭС, являющиеся средством измерения интенсивности спектральных линий [7]. В отличие от работ [4–6] разработанная установка дает возможность одновременно проводить регистрацию атомно-эмиссионного спектра исследуемой пробы обычным интегральным [8, 9] и сцинтилляционными способами, что дает уникальные возможности для исследования дисперсных геологических и технологических проб. Сцинтилляционный способ регистрации реализован на спектрографе ДФС-8 с решеткой 1200 штр/мм, в кассетной части которого была установлена одна линейка, содержащая 2580 фотодиодов с шагом 12,5 мкм. Регистрируемая область спектра — 10 нм, время экспозиции спектра — 5 мс. Для одновременной регистрации аналитической линии золота и платины в центр линейки с помощью поворотного механизма решетки выставляли область 265 нм.

Программа «Атом», обеспечивающая проведение атомно-эмиссионного анализа, позволяет по результатам измерений построить гистограммы — графики зависимости интенсивности линии определяемого элемента от номера экспозиции. Для съемок гистограмм применяли скорость подачи пробы 100 мг/с, скорость транспортирующего газа — 1 л/мин. За 1 с регистрировали 200 спектров, каждый из которых содержит информацию о содержании элементов в образце массой $5 \cdot 10^{-4}$ г.

Для количественной оценки измерений построены градуировочные графики по набору стандартных образцов СОГ 13 (СО 1-4-94), выпускаемые Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета. Стандартные

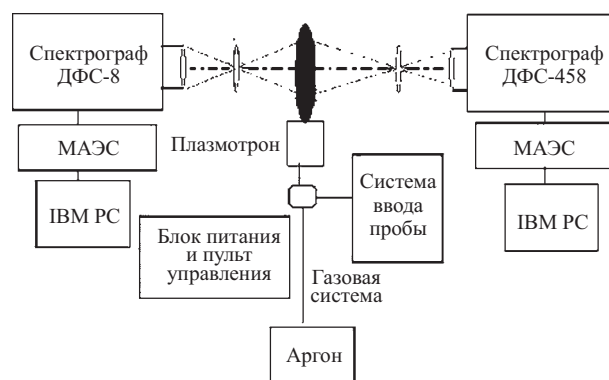


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

образцы содержат Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru в интервале концентраций, % масс.: от $9,6 \cdot 10^{-2}$ (СОГ 13-1) до $1,01 \cdot 10^{-4}$ (СОГ 13-4). Для получения образцов сравнения с более низкими содержаниями благородных металлов (БМ) применяли последовательное разбавление образца СОГ 13-4 графитовым порошком (ОСЧ 8-4) по ГОСТ 23463–79 в 3, 10, 30 и более раз. Образец СОГ 13-61 содержал $1,25 \cdot 10^{-6}$ % масс. На рис. 2 представлены градуировочные графики для платины и золота, характеристики градуировочных графиков приведены в табл. 1.

Сцинтилляционный способ регистрации был опробован на наборе стандартных образцов состава руды рассыпного месторождения платиновых металлов СОП 1-90, разработанных в НИИ прикладной физики при Иркутском государственном университете. Набор этих образцов предназначен для градуировки сцинтилляционных спектрометров. На рис. 3 представлены зависимости интенсивностей линий золота Au I 267,594 нм и платины Pt I 265,945 нм от номера экспозиции. Интенсивность каждой линии золота пересчитывалась в концентрацию по градуировочному графику. В полученном распределении выделялась группа сигналов между двумя близлежащими минимумами, которая приписывалась «группе частиц». За минимум принимали значение концентрации в 3–5 и более раз меньше ближайшего максимума. При этом считали, что в отдельной группе частиц изменение концентрации не превышает 25–30 %. Количество экспозиций, приписанных группе частиц, пересчитывали в массу этой группы исходя из предположения, что проба подается равномерно и за время одной экспозиции, равной 5 мс, регистрируется спектр от пробы массой $5 \cdot 10^{-4}$ г. Масса золота в каждой группе частичек определялась умножением средней концентрации золота, рассчитанной в выделенной группе сигналов, на рассчитанную массу группы. В табл. 2 приведены расчеты массы группы частичек пробы и содержание золота в каждой группе для образца СОП 1-90. На рис. 3 (для золота) на нижней шкале показаны выделенные сигналы, приписанные определенным группам частиц на основании расчетов табл. 2. Большинство групп частиц пробы имеет мас-

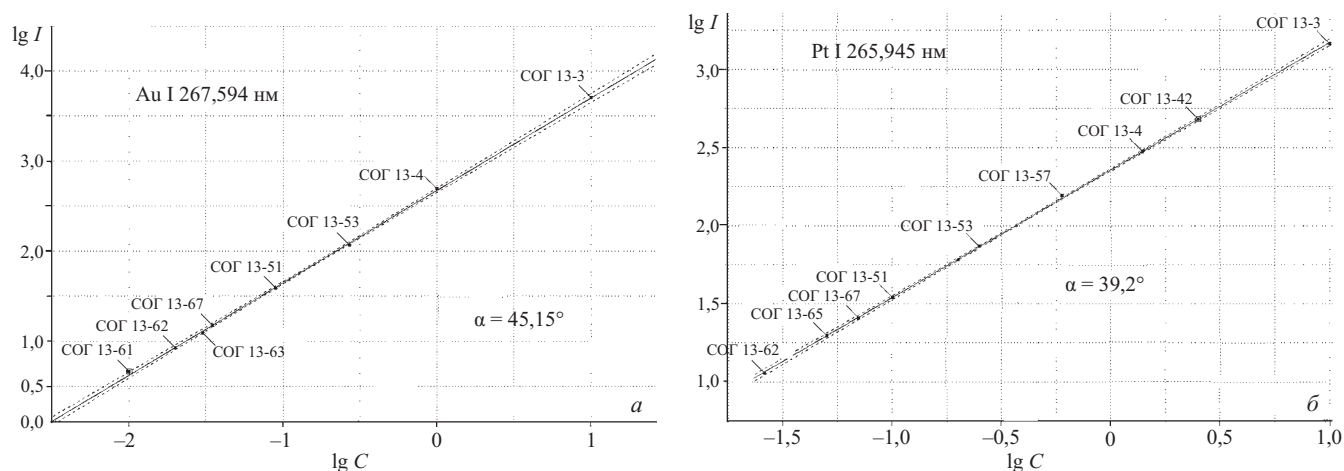


Рис. 2. Градуировочные графики для Au I 267,594 нм (а) и Pt I 265,945 нм (б)

Таблица 1. Характеристики градуировочных графиков

Элемент	λ , нм	$\lg I = a_0 + b \lg C$			Проверка однородности дисперсий по разным критериям				Дисперсии		СКО градуировки	$C_{\text{мин}}$ ppm
		a_0	b	α , град.	Кохрена/Бартлета		Фишера		повторяемости S_p^2	адекватности $S_{\text{ад}}^2$		
					табл.	расчет.	табл.	расчет.				
Au	I 267,595	2,68	1,00	45,15	0,4	0,3			0,0008	0,002	0,011	0,011
Pt	I 265,945	2,36	0,85	39,4	0,33	0,28	0,0008	0,002	0,0003	0,00008	0,015	0,026

Таблица 2. Расчет массы групп частичек и содержания в них золота (образец СОП 1-90)

Номер группы	Длительность вспышки	$C \pm \Delta$, ppm	Количество экспозиций	$m_{\text{группы частичек}}$, мг	m_{Au} , 10^{-9} г
1	1 – 6	$0,62 \pm 0,24$	7	3,5	2,2
2	7 – 9	$1,33 \pm 0,28$	8	4,0	5,3
3	10 – 24	$1,54 \pm 0,33$	7	3,5	5,4
4	25 – 37	$1,90 \pm 0,33$	13	6,5	12,3
5	38 – 44	$1,28 \pm 0,53$	17	8,5	10,9
6	45 – 54	$1,72 \pm 0,20$	5	2,5	4,3
7	55 – 64	$1,67 \pm 0,45$	5	2,5	4,2
8	65 – 70	$2,59 \pm 0,94$	6	3,0	7,8
9	71 – 88	$2,228 \pm 0,403$	17	8,5	18,9
10	89 – 97	$1,739 \pm 0,437$	8	4,0	7,0
11	98 – 102	$1,368 \pm 0,113$	5	2,5	3,4
12	102 – 114	$0,587 \pm 0,173$	12	6,0	3,5
13	115 – 121	$1,467 \pm 0,174$	7	3,5	5,1
14	122 – 125	$0,609 \pm 0,069$	4	2,0	1,2
15	126 – 133	$1,389 \pm 0,350$	8	4,0	5,6
16	134 – 137	$0,675 \pm 0,221$	4	2,0	1,4
17	136 – 139	$3,175 \pm 0,975$	4	2,0	6,4
18	140 – 141	$0,573 \pm 0,132$	4	2,0	1,1
19	142 – 552	$1,805 \pm 0,224$	12	6,0	10,8
20	153	$4,200 \pm 0,350$	2	1,5	6,3
21	154 – 158	$1,774 \pm 0,344$	5	2,5	4,4
22	159 – 168	$2,093 \pm 0,265$	9	4,5	9,4
23	170 – 173	$2,180 \pm 0,428$	4	2,0	4,4
24	174 – 177	$0,722 \pm 0,055$	4	2,0	1,4
25	178 – 186	$2,003 \pm 0,371$	9	4,5	9,0
26	187 – 193	$0,400 \pm 0,097$	7	3,5	1,4
27	194 – 200	$1,517 \pm 0,266$	7	3,5	5,3
			$\Sigma N = 200$	$\Sigma m_{\text{частичек}} = 0,1$ г	$\Sigma m_{\text{Au}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ г

Примечание. Среднее содержание золота \bar{C} (сцинтилляция) = 1,58 ppm.

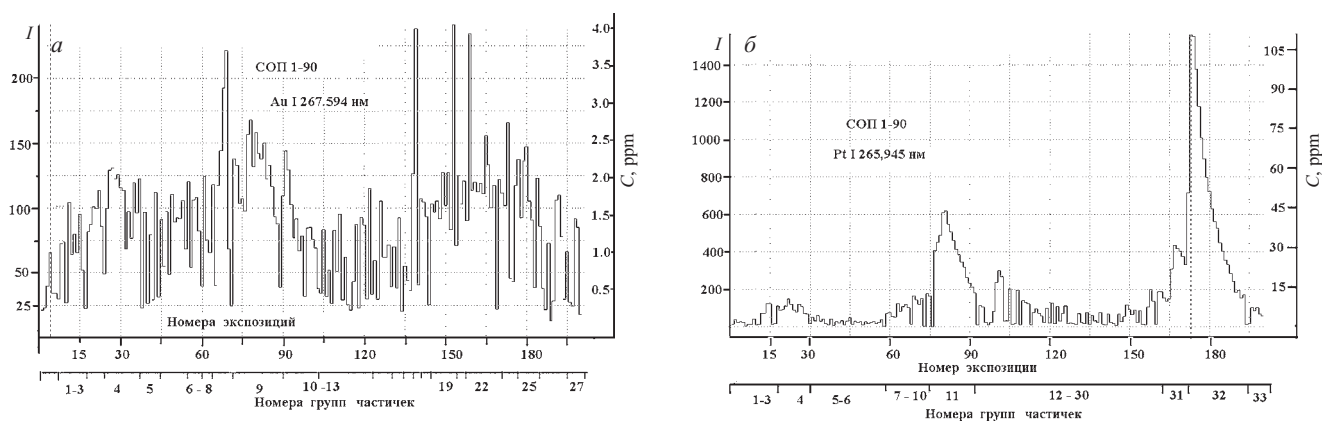


Рис. 3. Зависимости интенсивности линий Au I 267,594 нм (а) и Pt I 265,945 нм (б) от номера экспозиции для образца СОП 1-90

су 2 – 3,5 мг, но отдельные группы частиц превышают это значение. Группы № 5 и № 9 имеют массу 8,5 мг, № 4 массу 6,5 и № 12 и № 19 — по 6,0 мг. Имеются и более мелкие частицы (например, № 20 с высоким содержанием золота в ней $C_{20} = 4,2$ ppm). Однозначной связи между массой группы частичек и содержанием в ней золота нет. Содержание золота в группах частиц равной массы № 12 и № 19 отличается в три раза, такое же отличие между группами № 26 и № 27. В целом распределение частичек золота в образце СОП 1-90 достаточно однородно. Среднее значение концентрации золота, определенное сцинтилляционным способом регистрации, равно 1,58 ppm, что ниже аттестованного (1,94 ppm). Концентрация золота, полученная интегральным методом регистрации, равна $1,8 \pm 0,5$ ppm.

Распределение интенсивности сигналов линии Pt I 265,945 нм (см. рис. 3) очень неоднородно. Расчет масс групп частичек и содержания в них платины приведен в табл. 3. Можно выделить две самые крупные группы сигналов — группы № 11 и № 32, суммарная масса которых составляет 20 % от массы всей навески. Средняя концентрация, рассчитанная в группе частичек № 32, почти в два раза меньше, чем приведенная в паспорте — 90 г/т. Аттестованному значению соответствует только среднее значение пяти экспозиций 173 – 177 (см. рис. 3). В паспорте стандартного образца указано, что платина вводилась в виде минералов PtFe (86 %), PtIr (5,4 %), PtFeOs (8,6 %). Можно предположить, что самые крупные группы частиц соответствуют минералам PtFe. В целом следует отметить, что платина распределена в образце СОП 1-90 очень неравномерно, и навеска в 100 мг не является представительной.

Распределения интенсивности линии золота от номера экспозиции (времени поступления пробы в зону возбуждения) для образца SZH-4 (хвосты флотации золотосодержащей руды СЗР-1, изготовлен ГЕО-ХИ, г. Иркутск) приведены на рис. 4, а. Отметим неоднородность распределения интенсивности линии золота Au I 267,594 нм. С 40 по 80 экспозицию зафиксирована группа частиц, в которых интенсивность

линии превышает среднее значение примерно в два раза, а первые 20 экспозиций и экспозиции с 120 по 180 регистрируют достаточно слабые сигналы. Такая неоднородность не может быть связана с неравномерностью подачи пробы, так как одновременно зарегистрированная гистограмма для платины фиксирует достаточно однородный сигнал линии Pt I 265,945 нм.

По нашим расчетам всю навеску образца SZH-4 (100 мг) можно разделить на 28 групп частичек (табл. 4). Масса группы частичек колеблется от 1 – 2 мг (пять групп) до 12 мг (группа № 5). Суммарная масса первых пяти групп частиц составляет четвертую часть всей навески. Однозначной связи между массой группы частичек и содержанием в ней золота нет. Группы частичек № 6 и № 17 имеют одинаковую массу, но содержание в них золота отличается в четыре раза. Таким образом, сцинтилляционный способ регистрации дает информацию о распределении крупности частиц и содержании золота в каждой группе частиц. Следует отметить, что обычный интегральный способ регистрации дает результат на 9 % выше, чем среднее значение \bar{C} (сцинтилляция) = 1,43 ppm, полученное по сцинтилляционному способу. Это объясняется тем, что при интегральном способе усреднение ведется по пяти параллельным, суммарная масса навески пробы 500 мг. Интегральный способ регистрации дает результат $\bar{C} = 1,58 \pm 0,09$ ppm более близкий к аттестованному значению $C_{\text{атт}} = 1,6 \pm 0,2$ ppm.

Для исследования была предоставлена проба месторождения Западного Забайкалья, содержащая золото на уровне 100 г/т. Для анализа была взята навеска 200 мг. На рис. 4, б представлены зависимости концентрации золота в пробе от номера экспозиции. Проба анализировалась атомно-эмиссионным спектральным методом одновременно интегральным (АЭСМИ) и сцинтилляционными способами регистрации. По результатам АЭСМИ среднее содержание $C_{\text{Au}} = 83,6$ г/т. В табл. 5 для сцинтилляционного способа приведены расчеты массы групп частичек пробы и массы золота в каждой группе для данной пробы. Как видно из рис. 4, б, для распределения характерны четкие границы между отдельными группами сиг-

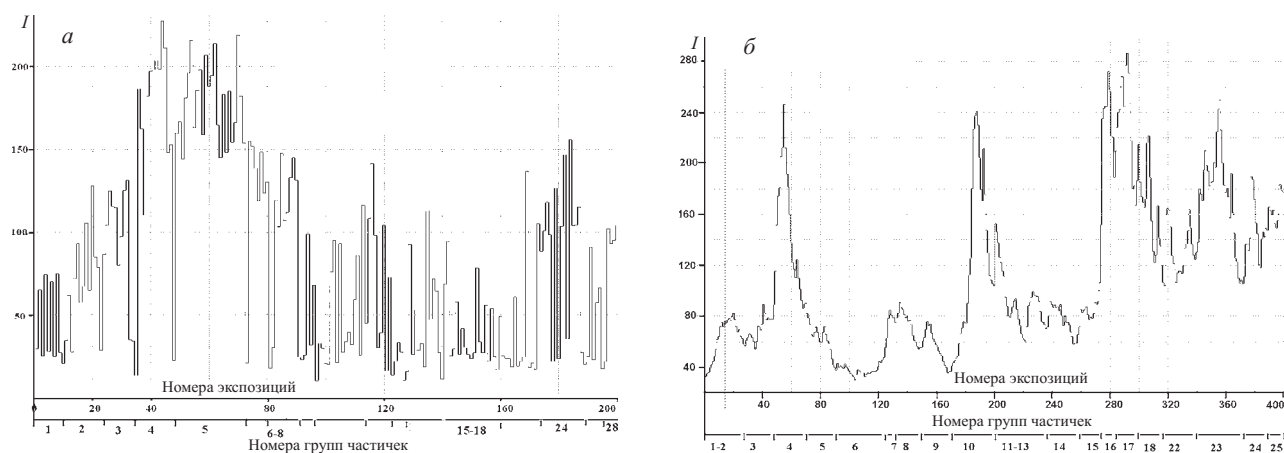


Рис. 4. Зависимости интенсивности линии Au I 267,594 нм от номера экспозиции для образца SZH-4 (а) для пробы месторождения Западного Забайкалья (б)

налов. По нашим расчетам можно выделить 25 групп частичек, отличающихся как по массе, так и по содержанию в них золота. Самая большая концентрация золота в группе № 17: $\bar{C}_{17} = 236$ ppm, затем соответ-

ственно в группе частичек № 16: $\bar{C}_{16} = 198$ ppm; в группах № 18: $\bar{C}_{18} = 182$ ppm, № 19: $\bar{C}_{19} = 172$ ppm. Группы частичек № 4 и № 24 имеют одинаковую среднюю концентрацию золота $\bar{C} = 145$ ppm, но раз-

Таблица 3. Расчет массы групп частичек и содержания в них платины (СОП 1-90)

Номер группы	Количество экспозиций	$C \pm \Delta$, ppm	$m_{\text{группы частичек}}, 10^{-3}$ г	$m_{\text{Pt}}, 10^{-9}$ г
1	5	$1,75 \pm 0,61$	2,5	4,38
2	6	$1,29 \pm 0,85$	3	3,86
3	6	$6,96 \pm 1,79$	3	20,88
4	12	$7,17 \pm 1,58$	6	43,03
5	10	$2,55 \pm 1,05$	5	12,76
6	18	$1,70 \pm 0,65$	9	15,26
7	5	$4,56 \pm 0,81$	2,5	11,40
8	5	$7,64 \pm 1,00$	2,5	19,10
9	8	$10,31 \pm 1,14$	4	41,24
10	3	$12,05 \pm 0,45$	1,5	18,08
11	16	$28,50 \pm 9,34$	8	228,00
12	3	$7,81 \pm 0,37$	1,5	11,71
13	3	$1,27 \pm 0,43$	1,5	1,91
14	1	$5,85 \pm 0,31$	0,5	2,93
15	4	$19,00 \pm 1,84$	2	38,00
16	2	$2,21 \pm 0,04$	1	2,21
17	1	$14,40 \pm 0,31$	0,5	7,20
18	2	$1,10 \pm 0,14$	1	1,10
19	1	$14,00 \pm 0,31$	0,5	7,00
20	4	$9,19 \pm 0,45$	2	18,38
21	5	$5,42 \pm 0,91$	2,5	13,54
22	5	$1,53 \pm 0,39$	2,5	3,83
23	5	$7,32 \pm 1,23$	2,5	18,31
24	4	$1,11 \pm 0,14$	2	2,23
25	1	$4,87 \pm 0,31$	0,5	2,44
26	2	$1,38 \pm 0,31$	1	1,38
27	6	$3,43 \pm 1,51$	3	10,28
28	9	$2,94 \pm 1,47$	4,5	13,25
28	6	$5,59 \pm 2,12$	3	16,77
30	5	$10,44 \pm 2,83$	2,5	26,10
31	11	$19,87 \pm 8,05$	5,5	109,28
32	22	$46,04 \pm 30,85$	11	506,40
33	7	$5,90 \pm 1,25$	3,5	20,66

$$\Sigma m_{\text{частичек}} = 0,1 \text{ г} \quad \Sigma m_{\text{Pt}} = 1244,71 \cdot 10^{-9} \text{ г}$$

Примечание. По результатам АЭСМИ $\bar{C} = 11,8$ ppm. Среднее содержание золота \bar{C} (сцинтилляция) = 12,45 ppm.

Таблица 4. Расчет массы групп частичек пробы и содержания в них золота (образец SZH-4)

Номер группы	$C \pm \Delta$, ppm	Количество экспозиций	$m_{\text{группы частичек}}$, мг	$m_{\text{Au}}, 10^{-9}$ г
1	$0,74 \pm 0,35$	13	6,5	4,79
2	$1,57 \pm 0,46$	19	9,5	14,96
3	$0,47 \pm 0,17$	3	1,5	0,70
4	$3,08 \pm 0,53$	12	6,0	18,49
5	$3,02 \pm 0,38$	24	12,0	36,28
6	$2,34 \pm 0,22$	7	3,5	8,20
7	$2,12 \pm 0,27$	8	4,0	8,47
8	$0,45 \pm 0,06$	7	3,5	15,60
9	$1,42 \pm 0,26$	2	1,0	1,42
10	$0,39 \pm 0,14$	5	2,5	0,97
11	$1,46 \pm 0,17$	2	1,0	1,46
12	$0,79 \pm 0,43$	9	4,5	3,55
13	$1,73 \pm 0,54$	5	2,5	4,32
14	$0,89 \pm 0,54$	5	2,5	2,23
15	$0,53 \pm 0,36$	12	6	3,18
16	$0,94 \pm 0,53$	10	5	4,69
17	$0,56 \pm 0,19$	7	3,5	1,98
18	$0,68 \pm 0,33$	9	4,5	3,08
19	$0,39 \pm 0,04$	4	2	0,77
20	$1,03 \pm 0,02$	1	0,5	0,52
21	$0,37 \pm 0,04$	3	1,5	0,56
22	$2,32 \pm 0,05$	1	0,5	1,16
23	$0,32 \pm 0,03$	3	1,5	0,48
24	$1,64 \pm 0,66$	15	7,5	12,30
25	$0,40 \pm 0,04$	4	2	0,81
26	$1,21 \pm 0,24$	3	1,5	1,82
27	$0,34 \pm 0,04$	2	1	0,34
28	$1,68 \pm 0,08$	4	2	3,36
		$\Sigma N = 200$	$\Sigma m_{\text{частичек}} = 0,10$ г	$\Sigma m_{\text{Au}} = 142,59 \cdot 10^{-9}$ г

Примечание. По результатам АЭСА $\bar{C} = 1,58 \pm 0,09$ ppm; \bar{C} (сцинтилляция) = $m_{\text{Au}}/m_{\text{(частичк)}} = 1,43$ ppm.

Таблица 5. Расчет массы групп частичек и содержания в них золота (проба месторождения Западного Забайкалья)

Номер группы	Количество экспозиций	$C \pm \Delta$, ppm	Относительное стандартное отклонение, %	$m_{\text{группы частичек}}$, мг	$m_{\text{Au}}, 10^{-9}$ г
1	8	$41,54 \pm 6,70$	16	4	166
2	20	$70,96 \pm 7,29$	10	10	710
3	20	$71,53 \pm 9,52$	13	10	715
4	22	$145,90 \pm 46,67$	32	11	1605
5	18	$65,37 \pm 8,36$	13	9	588
6	36	$38,13 \pm 3,92$	10	18	686
7	8	$74,39 \pm 9,34$	13	4	298
8	18	$72,15 \pm 11,99$	17	9	649
9	20	$55,29 \pm 12,80$	23	10	553
10	30	$124,49 \pm 64,58$	52	15	1867
11	11	$114,04 \pm 24,72$	22	5,5	627
12	11	$76,43 \pm 11,93$	16	5,5	420
13	15	$85,06 \pm 10,43$	12	7,5	638
14	20	$77,44 \pm 10,87$	14	10	774
15	13	$80,93 \pm 6,39$	8	6,5	526
16	12	$198,16 \pm 65,54$	33	6	1189
17	15	$236,73 \pm 33,77$	14	7,5	1776
18	6	$182,50 \pm 16,27$	9	3	548
19	8	$171,50 \pm 33,99$	20	4	686
20	6	$132,83 \pm 18,92$	14	3	399
21	9	$134,78 \pm 23,20$	17	4,5	607
22	14	$130,64 \pm 14,74$	11	7	915
23	32	$175,06 \pm 38,15$	22	16	2801
24	17	$145,00 \pm 20,92$	14	8,5	1233
25	11	$166,45 \pm 11,91$	7	5,5	916
		$\Sigma N = 400$		$\Sigma 200$	$\Sigma m_{\text{Au}} = 21890 \cdot 10^{-9}$ г

Примечание. Среднее содержание золота \bar{C} (сцинтилляция) = 109 ppm.

ную массу. Поэтому группа № 4 содержит большую массу золота $m_{Au} = 1,6 \cdot 10^{-6}$ г, чем группа частиц № 24.

Половина групп частиц имеет массу примерно 10 мг, 10 групп частиц — меньше 6 мг. Самая большая по массе группа № 23 представляет явную совокупность нескольких частичек, которые могли быть различимы при меньшем времени экспозиции. То же можно сказать о группах № 16 – № 22. Группа № 6 состоит из нескольких мелких частичек, концентрация золота в которых не превышает 40 ppm.

Таким образом, сцинтилляционный способ регистрации эффективен для изучения распределений частиц в исследуемом объекте, по данным гистограммы можно судить о крупности частиц и концентрации в них БМ. Одновременная регистрация спектра пробы двумя способами предоставляет геохимикам мощный инструмент не только для определения количественного содержания БМ в пробе, но и для получения информации о распределении элементов в пробе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Крестьянинов А. Г., Райхбаум Я. Д., Корецкая А. Д., Маркова Н. М.* / Журнал прикладной спектроскопии. 1969. Т. 10. Вып. 1. С. 17 – 21.
2. *Прокопчук С. И., Райхбаум Я. Д., Студенникова Т. Г.* / Заводская лаборатория. 1978. Т. 44. № 4. С. 423.
3. *Сайченко А. Н., Сайченко Л. А., Энгельшт В. С.* / Заводская лаборатория. 1987. Т. 53. № 2. С. 28.
4. *Прокопчук С. И.* III Региональная конференция “Аналитика Сибири-90”. — Иркутск: Сиб ГЕОХИ, 1990. С. 72 – 73.
5. *Дроков В. Г., Морозов В. Н., Разин Л. В.* / ЖАХ. 1991. Т. 46. Вып. 8. С. 1601 – 1603.
6. *Прокопчук С. И.* Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. — Иркутск: Сиб ГЕОХИ, 1993. — 69 с.
7. *Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О.* / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
8. *Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Левченко Л. М., Митькин В. Н., Путьмаков А. Н.* / Аналитика и контроль. 2004. № 3. С. 236 – 247.
9. *Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Лабусов В. А., Митькин В. Н., Миронов А. Г.* / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 73 – 79.