# ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Ю.А. Карпов. Атомно-эмиссионный анализ в контроле металлургической	
продукции	3
2. О.Д. Вернидуб, Н.Ю. Якимова. Атомно-эмиссионный метод анализа в	
аналитическом контроле материалов черной металлургии: современное	
состояние, задачи и возможные пути их решения	4
3. Т.А. Макарова, Д.Ф. Макаров, Е.В. Юдин. Сертификационный анализ	
никеля катодного: роль МАЭС	11
4. В.А.Лабусов, А.В.Бехтерев, В.И.Попов, А.Н.Путьмаков, Д.О.Селюнин.	
Анализаторы МАЭС. Новые разработки	13
5. В.А. Лабусов, С.А. Кайдалов, О.И. Щербакова. Комплекс приборов с	
анализатором МАЭС для атомно-эмиссионного спектрального анализа как	
информационно-измерительная система	16
6. В.Г.Гаранин. Атомно-эмиссионный комплекс для экспресс-анализа	
глинозема и гидроксида алюминия	21
7. А.Н.Путьмаков. Новые возможности спектральных приборов с МАЭС	23
8. В.Г.Гаранин, О.А.Неклюдов. Современное программное обеспечение для	
проведения АЭС анализа.	26
9. Е.М.Мандрик. Спектроаналитический генератор «Шаровая Молния 250»	29
10. А.Н.Путьмаков. Поверка и юстировка приборного комплекса с МАЭС	31
11. С.Б.Заякина, А.Н.Путьмаков, Г.Н.Аношин. Возможности анализатора	
МАЭС и программы «Атом» для реализации корреляционного анализа	34
12. Н.П.Заксас, Л.Н.Комиссарова, И.Р.Шелпакова, В.А.Герасимов. Использо-	
вание двухструйного дугового плазматрона для анализа высокочистых	
веществ	39
13. Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская. Стандартные образцы состава, их место в	
метрологическом обеспечении атомно-эмиссионных спектральных методов	
анализа	42
14. В.В.Степановских. Стандартные образцы состава материалов черной	
металлургии	43
15. А.Н.Смагунова. Алгоритмы статистического контроля качества работы	
аналитической лаборатории	47

16. В.Н.Самопляс, Н.Н.Гаврилюков, В.В.Мандрыгин. Оценка аналитических	
параметров многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) при	
его использовании в вакуумном квантометре ДФС-51	48
17. С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин. Различие способов вычисления аналитического	
сигнала при фотографической регистрации спектра и с помощью	
твердотельных детекторов	50
18. Г.Р.Кочергина. Использование генератора "Шаровая молния 25" для	
повышения чувствительности определения массовых долей примесей цветных	
металлов в материалах черной металлургии	54
19. В.И.Отмахов. Оптимизация атомно-эмиссионного анализа оксидных	
материалов с применением МАЭС	55
20. Н.Г.Пелевина Совершенствование аналитического контроля цветных	
металлов и их сплавов с помощью анализатора МАЭС	57
21. А.А.Кузнецов, А.Э.Кохановский, Д.А.Пимшин. Применение много-	
канального анализатора МАЭС для контроля физико-механических свойств	
материалов	59
22. Т.М.Черноиванова, В.В.Бессонов. Применение МАЭС в экспертизе следов	
продуктов выстрела	63
23. Д.Г.Василенко. Опыт внедрения анализаторов «МАЭС» в ГУ Воронежский	
региональный центр судебной экспертизы и особенности исследования	
объектов судебной экспертизы на приборах с анализатором МАЭС	67
24. А.И.Дробышев, А.Е.Аладышкина. Применение МАЭС в судебно-	
медицинской экспертизе для спектрального анализа металлизации кожи	69

# Атомно-эмиссионный анализ в контроле металлургической продукции

#### Ю.А. Карпов

# Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва

Металлургическое производство охватывает получение черных, цветных, редких и драгоценных металлов, их сплавов и химических соединений от минерального или вторичного сырья до готовой продукции. Такая широта охвата обусловила требования к аналитическому контролю металлургической продукции на различных технологических переделах — широкий круг определяемых элементов при их содержании от миллиардных долей процента до десятка процентов, экспрессность, простоту выполнения анализа, надежность, наличие или возможность несложного синтеза образцов сравнения. В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяет атомно-эмиссионный анализ, который в настоящее время является основным методом контроля в производстве самых различных металлургических материалов. Такое место атомно-эмиссионный анализ занял не сразу, он прошел путь аппаратурных и методических модернизаций.

Началом пути был качественный анализ. С этой целью использовались простейшие спектральные приборы — стилоскопы, а после Второй мировой войны — количественный анализ и приборы с искровым и дуговым источником возбуждения, с призменными и дифракционными диспергирующими системами, с фотопластинкой, а затем с фотоумножителем — в качестве детектора аналитического сигнала. В 60-х годах прошлого столетия многоканальные атомно-эмиссионные спектрометры (квантометры) становятся основным инструментом аналитического контроля в металлургии. Для обеспечения их работы создаются методики, стандарты, стандартные образцы. Выпускаются новые, более совершенные модели приборов.

Новый этап в развитии атомно-эмиссионного анализа, связанный с применением персональных компьютеров, начинается в 70-х годах XX века, а в начале 80-х годов появляется новый источник возбуждения спектров – индуктивно-связанная плазма, который позволил решить проблему анализа растворов и твердых образцов через стадию растворения. Появление приборов с ИСП позволило резко расширить номенклатуру анализируемых материалов, заменить твердые стандартные образцы растворами, повысить точность и универсальность атомно-эмиссионного анализа. Слабым звеном в дальнейшем развитии метода оставалось детектирование сигнала. Совершенствование метода детектирования в истории спектрального анализа проходило в три этапа: фотопластинка – фотоумножитель – фотодиодная линейка. Последняя, по существу, является электронной фотопластинкой, соединяющей в себе преимущества фотопластинки и фотоумножителя. Следует отметить, что отечественная фирма «Оптоэлектроника» создала одну из лучших в мире фотодиодных детектирующих систем И успешно модернизировала сотни атомно-эмиссионных спектрометров, подарив им вторую жизнь.

Возможности атомно-эмиссионного анализа в металлургии далеко не исчерпаны. Важно, чтобы модернизация этого метода проводилась комплексно, т.к. лимитирующим звеном может быть любой узел прибора или методическое решение.

# Атомно-эмиссионный метод анализа в аналитическом контроле материалов черной металлургии: современное состояние, задачи и возможные пути их решения

Вернидуб О.Д.1, Якимова Н.Ю.2

 $^{1}$ ФГУП ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, ИЦ "Металлтест", Москва  $^{2}$ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Москва

За годы существования ЦНИИчермета им. И.П.Бардина (с 1944 г.) аналитический контроль материалов металлургического производства прошел путь от классического химического анализа до автоматизированных физико-химических и физических методов, причем доля последних неуклонно возрастает. Именно благодаря усилиям аналитиков ЦНИИчермет в практику заводских лабораторий отрасли были внедрены такие методы аналитического контроля, как атомно-абсорбционный (ААС), атомно-эмиссионный (АЭС) и рентгенофлуоресцентный методы анализа. ЦНИИчермет является разработчиком основных стандартов на методы аналитического контроля легированных и высоколегированных сталей.

АЭС метод анализа традиционно играет лидирующую роль в аналитическом контроле материалов черной металлургии, начиная от использования стилоскопов (визуальные методы), затем спектрографические методы и далее - фотоэлектрический (спектрометрический). До настоящего времени спектральные лаборатории небольших предприятий имеют спектрографы и используют спектрографический метод анализа сталей, чугунов, ферросплавов. Безусловно, этот метод в его спектрографическом варианте не может конкурировать с фотоэлектрическим и еще более 40 лет тому назад по техническому заданию ЦНИИчермета были разработаны отечественные вакуумные эмиссионные спектрометры. В лабораториях ЦНИИчермета был испытан первый отечественный спектрометр ДФС-31, на базе которого после устранения выявленных недостатков были изготовлены ДФС-41, а затем ДФС-51 и ДФС-61, нашедшие в последствии применение в лабораториях отрасли.

На протяжении десятков лет оснащение заводов отрасли эмиссионными спектрометрами большинства известных зарубежных фирм-изготовителей (ARL, Hilger Analytic, Joben Ivon и др.) осуществлялось только после того, как они проходили испытания в спектральной лаборатории ЦНИИчермета.

В настоящее время основу аналитического контроля в отрасли составляют спектральные методы, на долю которых приходится от 70 до 90 % всех элементо-определений.

Анализируя современное состояние аналитического контроля в лабораториях отрасли, а также в лабораториях, которые внедрили в практику своей работы Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС), можно выделить несколько общих проблем, которые в той или иной степени имеют место в АЭС контроле ферросплавов, чугунов, сталей.

Самые главные из них - это состояние нормативной документации (НД) и номенклатуры отечественных государтственных стандартных образцов (ГСО). Причем эти проблемы настолько взаимосвязаны, что решить, скажем, первую без наличия достаточной базы ГСО практически невозможно.

Рассматривая методы аналитического контроля ферросплавов (ферросплавы – это сплавы одного или нескольких "ведущих" элементов - кремния, марганца, хрома, вольфрама и др. с железом) можно увидеть, что, начиная с шестидесятых годов прошлого столетия, для анализа этого вида материалов наряду с химическими методами использовался АЭС спектрографический метод. Следует отметить, что анализ ферросплавов АЭС методами значительно более сложен, чем, скажем, сталей или чугунов, что связано со следующими обстоятельствами.

1. В ферросплавах нередко отсутствует элемент, имеющий относительно постоянное

содержание, который мог бы служить внутренним стандартом.

- 2. При анализе ферросплавов необходимо определять высокие содержания элементов, обеспечивая высокую точность.
- 3. В состав ферросплавов входят химически активные элементы, образующие относительно прочные соединения с кислородом и азотом атмосферы в зоне разряда, а также между компонентами сплава, что приводит к влиянию "третьих" компонентов и структуры сплава.
- 4. Наряду с высокими содержаниями основных компонентов необходимо определять и концентрацию сопутствующих элементов и "вредных" примесей (от 0.1 до 0.0001%).
- 5. Неоднородность материала по химическому составу значительно усложняет процедуру пробоотбора и пробоподготовки. Одним из способов пробоподготовки в этом случае могло бы быть сплавление материала с различными флюсами, что приводит к разбавлению пробы флюсом и снижению чувствительности определения. Была исследована возможность подготовки пробы ферромарганца для АЭС метода путем сплавления с низкоуглеродистой сталью. При этом были получены плотные монолитные образцы с хорошей поверхностью после заточки на абразивной бумаге. Путем выбора соотношения навесок ферромарганца и стали были выбраны условия, позволяющие получить образец, анализ которого приближался бы к анализу сталей.

Однако следует отметить, что ни один из вариантов АЭС анализа ферросплавов до настоящего времени так и не был стандартизован, что обусловлено объективными причинами, перечисленными выше.

Монолитные стандартные образцы (CO) ферросплавов отсутствуют, причем, как отечественные, так и зарубежные. По крайней мере, в каталогах BS и MBH мы находим стандартные образцы ферросплавов только в виде порошков.

Спектральные методы контроля химического состава сталей и чугунов, как в спектрографическом варианте, так и в спектрометрическом, стандартизованы:

- ГОСТ 27809-95 Чугун и сталь. Методы спектрографического анализа;
- ГОСТ 18895 97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. (Разработан в ЦНИИчермете);
  - ГОСТ 27611-88 Чугун. Метод фотоэлектрического спектрального анализа.

Оснащение спектрографов системой МАЭС не только дает пользователю несомненные преимущества - прямое фотоэлектрическое преобразование спектра, широкий динамический диапазон, прямой ввод данных в компьютер и автоматическая обработка спектральной информации и т.д., но также переводит нас из сферы действия стандарта 27809-95 к ГОСТам 18895-97 и 27611-88.

Без сомнения, ГОСТы 18895-97 и 27809-95 уже не удовлетворяют современным требованиям и их необходимо либо пересматривать, либо создавать новый стандарт, тем более, что применяемые для анализа спектрометры и спектрографы, оснащенные системой МАЭС, позволяют значительно расширить диапазоны содержаний контролируемых элементов и увеличить перечень последних. В план стандартизации 2005 года был включен пересмотр стандарта ГОСТ 18895-97 ( или его замена на новый ГОСТ Р), однако никакого финансирования для проведения этой работы разработчик стандарта пока не имеет.

Следует сказать, что на многих предприятиях, контролирующих химический состав сталей и чугунов АЭС методом, помимо ГОСТ 18895-97 и ГОСТ 27611-88, используются собственные аттестованные методики анализа (МВИ), обеспечивающие требуемый для данного предприятия диапазон содержания элементов. Существуют и стандарты ASTM, которые могут дополнить возможности отечественных стандартов (Таблица 1).

5

 $<sup>^{1}</sup>$  В.Н.Самопляс, Н.Н. Гаврилюков, Л.И.Орлова, В.В.Мандрыгин Аналитика и контроль, №1, том 8, 2004 г.стр. 42-50

Таблица 1. Диапазоны определяемых содержаний компонентов, приведенные в нормативной документации на АЭС методы анализа сталей и чугунов

	Р .,		Стали			,	Чугуны		
Эле- мент	Возмож- ности спектро- метров	Пожелания пользователей и МВИ предприятий	ΓΟCT 18895-97	ГОСТ 27809-95	ASTM E 415-99a	ASTM E 1086- 94 (2000)	ГОСТ 27611-88	ASTM E1999-99e1 (2004)	ASTM E485-94(1999)e1
C	0.001-4.0	0.001-5.0	0.010-2.0		0.03-1.10	0.005-0.25		1.9-3.8	
S	0.001-0.2	0.0005-0.20	0.002-0.20		0.005-0.055	0.003-0.065	0.005-0.20	0.01-0.08	0.01-0.05
P	0.001-1.5	0.001-0.20	0.002-0.20		0.005-0.085	0.003-0.15	0.02-0.50	0.005-0.4	0.02-0.15
Si	0.001-15	0.001-0.002	0.010-2.5	0.002-5.0	0.01-1.15	0.01-0.90	0.10-5.0	0.15-2.5	0.5-2.0
Mn	0.001-20.0	0.001-20.0	0.050-5.0	0.01-5.0	0.25-2.00	0.01-2.0	0.1-2.0	0.3-1.8	0.2-1.5
Cr	0.001-35	0.002-35	0.010-10.0	0.01-5.0	0.03-2.25	17.0-23.0	0.01-0.5	0.25-2.0	
Ni	0.001-40.0	0.002-35	0.010-10.0	0.01-5.0	0.03-5.0	7.5-13.0	0.01-0.5	0.02-2.0	
Co	0.0001-45.0	0.002-10	0.010-5.0		0.008-0.18				
Cu	0.001-10	0.001-2.0	0.010-2.0	0.01-2.0	0.01-0.5		0.02-0.2	0.15-0.75	
Al	0.001-2.0	0.001-2.0	0.005-2.0	0.002-2.0	0.02-0.075				
As	0.001-0.1	0.002-0.1	0.005- 0.20	0.005-0.2	0.010-0.05		0.01- 0.020		
Mo	0.0005-10	0.0002-5.0	0.010-5.0	0.01-5.0	0.01-0.60	0.01-3.0		0.01-1.2	
W	0.003-25	0.003-10.0	0.020-5.0	0.02-5.0					
V	0.0001-5	0.001-5.0	0.005-5.0	0.01-1.0	0.002-0.30		0.01-0.5	0.008-0.22	
Ti	0.0001-2.5	0.002-2.0	0.005-2.0	0.001-1.0	0.002-0.20		0.01-0.1	0.003-0.12	0.02-0.1
Nb	0.001-2.5	0.002-2.0	0.010-2.0	0.01-1.0	0.008-0.085				
В	0.0001-1.0	0.0001-0.1	0.001-0.10	0.001-0.1	0.0006-0.007				
Zr	0.001-0.2	0.001-0.5	0.005-0.50	0.005-0.2	0.003-0.05				
Sn	0.001-0.3	0.0005-0.10			0.003-0.045			0.004-0.14	
Bi	0.001-0.05	0.001-0.010							
Ca	0.0001-0.01	0.0005-0.005							
Ce	0.001-0.2	0.001-0.07		0.01-0.1					
N	0.0001-0.7	0.001-0.050							
Mg	0.001-0.3	0.002-0.10		0.005-0.1					
Pb	0.001-0.4	0.001 0.050							
Zn	0.001-0.5	0.001-0.040							

ASTM E415-99a Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel
ASTM E1086-94(2000) Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Stainless Steel by the Point-to-Plane Excitation Technique
ASTM E1999-99(2004) Standard Test Method for Analysis of Cast Iron Using Optical Emission Spectrometry

ASTM E485-94(1999)e1Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Blast Furnace Iron by the Point-to-Plane Technique

Как известно, разработка ГОСТов, или внесение в них изменений, должно проводиться в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений". Применение этого стандарта предполагает для оценки точности метода проведение межлабораторного эксперимента, в котором должно участвовать по меньшей мере 7-8 лабораторий. Межлабораторный эксперимент должен проводится на одних и тех же образцах (пробах). Этими образцами в наших условиях могли бы быть одни и те же ГСО, которыми может располагать большинство лабораторий, применяющих этот метод анализа. В таком случае, объединив результаты анализа одних и тех же образцов, полученные на нескольких предприятиях, можно было бы провести оценку точности метода для новых диапазонов.

Но здесь возникает вторая проблема, о которой говорилось выше - проблема обеспеченности СО для контролируемых элементов в требуемых диапазонах содержаний.

Рассмотрим, с помощью каких СО можно обеспечить повышение верхней границы диапазонов определяемых содержаний в сталях (Таблица 2).

Таблица 2. Сопоставление требований ГОСТ 5632-72 на высоколегированные стали, возможностей НД на методы анализа и характеристик, отечественных и зарубежных СО.

		1177		T.C.	2005	T
		НД на методы анализа		Каталоги 2005 г.		
	ГОСТ 5632-72	Диапазоны ог	іределяемых	Верхняя граница содержания		
		содержаний		элементов в комплектах СО сталей		
				высоколе	гированны	x, %
	Требуемое	ГОСТ	ГОСТ 27809-	ОАО "ИСО"	MBH	BS
Эле-	значение	18895-97	95			
мент	верхней границы					
	диапазонов					
	содержаний, %					
Si	3	0.010-2.5	0.002-5.0	PΓ21a (1.95)	1.79	4.16
	(40X9C2)				4.14	
Mn	16.5	0.050-5.0	0.01-5.0	PΓ20a (15.77)	18.3	19.59
	$(10X14A\Gamma15)$			ЛРГ7в (15.1)		
				PΓ22 (13,4)		
				Γ20 (15,8)		
Cr	30	0.010-10.0	0.01-5.0	ЛГ32г (19.7)	32.2	26.72
	(15X28)			PΓ19a (24.5)		
				PΓ22 (13,3)		
Ni	25- 32	0.010-10.0	0.01-5.0	ЛГ10в (22.5)	36.07	34.99
	(06X28HT,			ЛРГ5в (24.1)		
	ХН35БТЮ и др.)			PΓ 19 (17,8)		
				ЛГЗЗв(10,56)		
				ЛРГЗв (21,7)		
Al	1.4	0.005-2.0	0.002-2.0	ЛГ15в (0.83)	1.17	
	(ХН35ВТЮ)			ЛГ1в (0.87)	1.63	

Комплекты зарубежных спектральных эталонов углеродистых и высоколегированных сталей содержат также аттестованные содержания Sb, Sn, Bi, Zn, As, B om 0.0000x до 0.0x%, например:

Sb - om 0.0008  $\partial o$  0.02); Sn - om 0.002  $\partial o$  0.052; Bi - om 0.00004  $\partial o$  0.0009; Zn - om 0.0058  $\partial o$  0.0073; Pb - om 0.00016  $\partial o$ 0.022.

B-содержащие стали - от 1.14 до 0.92 и комплекты с низким содержанием бора от  $0.0003\%^{2,3}$ 

По данным таблицы 2 видно, что повышение верхней границы диапазонов определения содержаний Мп, Сг и Ni в сталях может быть обеспечено отечественными СО. Сложнее ситуация с расширением диапазонов содержания определяемых элементов в

<sup>&</sup>lt;sup>2,3</sup> Brammer standart online catalog-iron solid, 2005: MBH catalogue, 2005

чугунах. Так, для аналитического контроля легированных чугунов (ГОСТ 7769-82) мы не располагаем отечественными СО для высоких содержаний Cr(>30%), Mn (>9), Ni (>20%), Mo (>4), C(>5) и расчитывать приходится только на зарубежные (см. каталог BS и MBH 2005 года). Имеющиеся отечественные СО чугунов могут позволить расширить диапазоны содержания некоторых элементов только до следующих значений: Ni до 4-5%, Cr до 1-2%, Cu до 1-2%, а также ввести в стандарт Al (0.005-0.2%), Mg (0.005-0.10%), Co (0.05-0.5%) и понизить нижнюю границы определения S до 0.002%, As - до 0.002%.

Огорчает также то, что в отличие от зарубежных комплектов СО, в которых аттестованы, как правило, большинство компонентов - и высокие содержания и примеси, в отечественных СО ситуация иная, а именно: так в комплекте СО стали УГ296-326 аттестован только As ( от 0.0037 до 0.070%,); в УГ 64-УГ68 - только N (от 0.006 до 0.021%); в УГ 69-УГ74 аттестованы только S (от 0.0030 до 0.126%) и P ( от 0.0047 до 0.064%); и наоборот, в комплектах ЛГ21-ЛГ268 и ЛГ32г -ЛГ36г ни сера, ни фосфор не аттестованы. и т.д. Безусловно, это создает значительные неудобства потребителю.

Практически отсутствуют спектральные эталоны на низкие содержания элементов- $0.000 \mathrm{X}$  %, (исключение составляют СО *PГ 24 и УГ2е*), нет СО на "цветные" (вредных) примеси.

Таким образом, следует, по-видимому, ориентироваться в основном на зарубежные СО (Таблица 3).

Таблица 3. Диапазоны низких содержаний элементов в стали, аттестованные в рамка МВИ АЭС с использованием зарубежных и отечественных ( **РГ24 и УГ2е и др.**) стандартных образцов (Использованы данные, представленные ОАО "Северсталь")

Эле- мент	Диапазон, %	Стандартный образец ( аттестованное значение,%)
С	От 0,001 до 0.01 вкл.	BS.LC-1R (0.0013); BS.LC-6 (0.0020); BS.LC-3 (0.0054); BS.LC-4 (0.0077); <b>PF 24 (0.0035) YF2e (0.0031)</b>
Si	От 0,002 до 0,010 вкл.	Fe-130 (0,003) BS.50E (0,007) ST01-5 (0.006) <b>PΓ 24 (0.009) УГ2е (0.0097)</b>
Mn	От 0,001 до 0,02 вкл.	BS.50B (0.0016); ST01-5 (0,005); Fe-130 (0,006); BS.50E (0,015); <b>PF 24 (0.001)</b>
S	От 0,0005 до 0,0020 вкл.	BS.LC-6 (0,0008); BS.LC-1R (0.0013)
Cr	От 0,002 до 0,010 вкл.	BS.50B (0,003); ST01-5(0,006); <b>PF 24 (0.0016)</b>
Ni	От 0,002 до 0,010 вкл.	BAS 097-1 (0,0025); Fe-130 (0,0084); <b>PΓ 24 (0.0046)</b>
Cu	От 0,001 до 0,010 вкл.	ST01-5(0,001); Fe-130 (0,002); <b>PF 24 (0,0 10)</b>
Со	От 0,002 до 0,010 вкл.	CO3.20. 1(0,004); BS.50E (0,004); BS.14b (0,009); <b>РГ 24 (0.0007)</b>
Al	От 0,001 до 0,005 вкл.	ST01-5 (0,002); BS.50E (0,003); <b>PF 29 (0 005)</b>
Мо	От 0,002 до 0,010 вкл.	<b>ΓCO PΓ 25 (0,0028)</b> ; BS.CA2a (0,007); BS.15a (0,008); <b>УГ2е (0.009)</b>
W	От 0.003 до 0.020 вкл.	<b>ΓCO PΓ 26 (0.0052); ΓCO PΓ 28 (0.006);</b> BS.12b (0,014)
V	От 0,001 до 0,005 вкл	Fe-130 (0.001); CO 3.20.1 (0.002); <b>УГ0е(0.0046)</b>
Ti	От 0,001 до 0,005 вкл.	BS.11b (0.001); BS.13b (0.004)
Nb	От 0,002 до 0,005 вкл.	BS.11b (0,003)

Эле-	Диапазон, %	Стандартный образец ( аттестованное значение,%)
В	От 0.0001 ло 0.0010 вкл.	ST01-5(0,0001); BS CA5a (0.0007)
Zr	От 0,001 до 0,002 вкл.	ST01-5(0,001); BS. 12b (0.005)
Ca	От 0,0005 до 0,00 5 вкл.	BS.CA3a (0,0010); ST06-5(0,0010); ST10-5(0,0019) ST09-5 (0,0026); BS.CA5a (0,0041)
Pb	От 0,001 до 0,050 вкл.	ST01-5(0,001); 12b (0,004); CO 3.20.6 (0,006) BS.14b (0,021); ST07-5 (0,025); ST06-5 (0,045)
Sn	От 0,001 до 0,10 вкл	ST01-5(0,001); BS.11b (0,003); CO 3.20.3 (0,0065) BS.CA1a (0,007); NIST1262b(0,016); BS.12b (0,024) ST04-5 (0,025); ST02-5 (0,066); <b>YF4e</b> (0.0008)
Zn	От 0,001 до 0,040 вкл	JSS 191-1 (0,002); BS.11b (0,0030); CO 3.20.4 (0,008); CO 3.20.1 (0,023)
N*)	От 0,001доО.050 вкл	BS.54D(0.0009); CKD 183a (0,0036); CKD 185a (0,0051); CKD 187a (0,0122); BS.11b(0,0281)
Sb	От 0,001 до 0,08 вкл.	CKD 182a(0,0012); CKD 184a (0,0022); CKD 188a (0,0061); ST03-5(0,017); ST05-5 (0,065)
Bi	От 0,001 до 0,010 вкл.	JSS 191-1 (0,0022); JSS 194-1 (0,0040); JSS 192-1 (0,0098)
Ce	От 0,001 до 0,07 вкл.	ST01-5(0,003); JSS 190-1 (0,009); JSS 188 191-1( 0,015); JSS 193-1 (0,051)

\*) Как было отмечено выше, мы располагаем отечественным комплектом  $\Gamma$ CO У $\Gamma$  64-У $\Gamma$ 68, в котором аттестован азот в диапазоне от 0.006 до 0.021%.

У разработчиков ГОСТа, к сожалению, нет материальных возможностей для закупки зарубежных СО для рассылки их по лабораториям с целью проведения межлабораторного эксперимента. Остается только расчитывать на то, что лаборатории предприятий располагающие такими образцами и аттестовавшие по ним МВИ, смогут предоставить результаты анализа этих образцов для стандартизации метода.

Более реально, по-видимому, собрать массив результатов анализа отечественных СО, позволяющих расширить диапазон содержаний элементов в действующих НД, однако, это не сможет обеспечить все требования заказчиков к пересматриваемым стандартам.

Таким образом, решить проблему пересмотра существующей НД на методы анализа сталей и чугунов можно только объединив усилия всех заинтереованных в этой работе сторон — разработчиков, пользователей, а также фирм-производителей спектрального оборудования. Из российских компаний принять долевое участие в финансовой поддержке этй работы может «ВМК- Оптоэлектроника».

Следует остановиться и на другой проблеме, связанной с использованием CO- это применение их для установения градуировочных характеристик, что, по-видимому, наиболее близко для анализатора MAЭС и от этого может зависеть внедрение этой системы в аналитический контроль черных металлов.

Последнее время все зарубежные фирмы-производители спектрального оборудования поставляют спектрометры для анализа различных видов металлопродукции вместе с готовыми компьютерными программами анализа, содержащими градуировочные характеристики, установленные на фирмах по зарубежным СО. Поэтому для пользователей этого спектрального оборудования наличие полного комплекта СО для построения графиков не является актуальной задачей и можно говорить только о наличии отдельных СО для проверки правильности градуировочной кривой.

В тех же случаях, когда приходится. создавать аналитическую программу анализа

непосредственно в лаборатории заказчика под его конкретные проблемы, необходимо иметь достаточное количество СО, что не всегда под под силу одному предприятию, даже если речь идет об отечественных СО. Поэтому в решении этой задачи должны участвовать фирмы-производители спектрального оборудования и при инсталляции и модернизации оборудования, производя калибровку прибора, должны располагать необходимыми ресурсами СО отечественного и импортного производства.

Очевидно, что подъем производства в России, внедрение новых металлургических технологий, возрождение аналитических лабораторий на действующих предприятиях, оснащение участков по переработке черных металлов, не имевших ранее АЭ спектрометров, невозможны без отыскания оптимальных путей разрешения выявленных проблем.

Для этого, по нашему мнению, можно предложить следующее:

- -создание информационной базы данных о CO, включая каталоги отечественных и зарубежных CO, которая позволила бы определить требуемую номенклатуру и оптимальное количество CO для решения конткретной задачи пользователей. Инструментом для работы со справочной информацией в лабораториях, использующих MAЭC, может служить уже готовый программный пакет «ATOM»;
- создание «библиотеки» оптимального ассортимента самих СО на базе фирмпроизводителей спектрального оборудования или МТК 145 разработчиков стандартов на методы анализа, чтобы ею могли воспользоваться при необходимости (для построения и коррекции графиков, выборочного внутрилабораторного контроля и пр) все пользователи установленного обрудования. "Библиотека" могла бы быть создана за счет долевого участия как фирм-производителей спектрального оборудования, так и предприятий, заинтересованных в этой работе;
- -создание базы данных результатов анализа одних и тех же CO, которыми могут располагать пользователи АЭС метода, с целью проведения межлабораторного эксперимента для расширения возможностей существующих НД;
- -долевое участие в финансировании работ по разработке НД и отечественных СО как фирм-производителей спектрального оборудования, так и предприятий, заинтересованных в этой работе.

# Сертификационный анализ никеля катодного: роль МАЭС.

### Т.А. Макарова, Д.Ф. Макаров, Е.В. Юдин

Контрольно-аналитическое управление 3Ф ОАО «ГМК «Норильский никель» г.Норильск, ул. Советская, д. 8

Слова «Норильск» и «никель» уже давно стали синонимами. Этому во многом способствовал тот факт, что на предприятиях ОАО «ГМК Норильский никель» на сегодняшний день добывается около 96% всего российского никеля. С самого начала освоения норильского промрайона появилась задача достоверного определения содержания примесей в никеле. Уже в 70-х годах прошлого столетия на смену трудоемким химическим методикам анализа пришел атомно-эмиссионный спектральный метод, который позволил существенно расширить номенклатуру и снизить пределы обнаружения определяемых в никеле элементов.

Потом появилась новая задача - определение примесей так называемых «легколетучих» элементов и снижение пределов обнаружения уже измеряемых в никеле примесей. Таким образом, в Норильске совместно со специалистами института «Гипроникель» был разработан и внедрен химико-атомно-эмиссионный спектральный метод анализа никеля катодного. Этот метод был основан на предварительном растворении никеля в азотной кислоте, переведении его в оксидную форму после термической обработки и фотоэлектрическом измерении на спектрометре МФС-8 характеристического излучения определяемых элементов после возбуждения их атомов в дуге постоянного тока. Внедрение ГОСТ 6012-98 в практику работы аналитической службы «Норильского комбината», в основу которого лег этот метод, сыграло не последнюю роль в положительном решении вопроса получения «Норильским комбинатом» права на продажу никеля на Лондонской товарно-сырьевой бирже.

На наш взгляд, слабым местом спектрального метода всегда оставалась регистрирующая часть спектрометров МФС-8. Основные проблемы, которые возникают при эксплуатации квантометров, связаны с возможными перекрытиями соседних аналитических линий корпусами выходных щелей, отсутствием возможности учета фона вблизи аналитических линий, длительной процедурой профилирования и установки выходных щелей для измерения новых аналитических линий. Помимо этого, управление работой спектрометра и обработка регистрируемых аналитических сигналов осуществлялась посредством морально устаревшего программного обеспечения.

Решение этих проблем явилось в лице фирмы ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и ее многоканального анализатора эмиссионных спектров (далее МАЭС). При этом оставались опасения, что замена регистрирующей части спектрометра МФС-8 на МАЭС, приведет к нежелательному ухудшению пределов обнаружения определяемых элементов за счет высокого уровня величины темнового тока, характерного для всех полупроводниковых детекторов, а также вследствие небольшой площади считывания аналитического сигнала с детекторов. Кроме этого, оставалась опасность потери части аналитических линий, используемых в практике работы в местах стыковки соседних детекторов.

Однако уже после первых тестов все сомнения были рассеяны. Так на примере свинца, всегда трудного элемента для определения его массовой доли в никеле катодном спектральным методом, были подтверждены пределы обнаружения на уровне 0,5 г/т, установленные ранее на спектрометре МФС-8. При этом удалось улучшить метрологические показатели качества результатов определения массовых долей свинца в никеле катодном.

Новое программное обеспечение для управления работой спектрометра и обработки регистрируемых аналитических сигналов поступающих с МАЭС открывает перспективы внедрения лабораторной информационной системы обработки и хранения аналитических данных. Кроме этого существует возможность интеграции программного обеспечения с системой обработки результатов контрольных процедур и ведение карт Шухарта для визуального контроля исполнителем стабильности показателей качества работы спектрометра.

# Анализаторы МАЭС. Новые разработки

### Лабусов В.А., Бехтерев А.В., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О.

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, info@vmk.ru

В 2001 г. анализатор МАЭС был внесен в реестр средств измерений и допущен к применению в России, а несколько позже в Казахстане, как средство измерения интенсивности спектральных линий с последующим вычислением концентрации определяемых элементов. В 2006 году предстоит продление сертификата.

Цель настоящего сообщения — ознакомить специалистов с результатами работы авторов по повышению качества анализаторов МАЭС. Для повышения качества необходимо было решить следующие задачи:

- повысить качество разработок, производства и обслуживания приборов за счет улучшения общей организации работы предприятия – внедрения системы качества;
- получить лицензию на производство и ремонт средств измерений;
- создать метрологическую службу и аккредитовать ее на право поверки анализаторов МАЭС;
- совершенствовать программу «Атом» для более полного решения задач пользователей. Эти вопросы подробно освещены в [1];
- повышать качество самих линейных ТДИ путем внедрения новых схемотехнических и технологических решений, развития аппаратных и программных средств измерения и контроля их характеристик;
- разработать многокристальные сборки ТДИ для оснащения всех известных спектрометров. Улучшать их конструкцию и электронные блоки анализаторов МАЭС для повышения надежности, универсальности и увеличения их функциональных возможностей.

Весной 2003 г. на предприятии «ВМК-Оптоэлектроника» была внедрена и сертифицирована система качества по ГОСТ Р ИСО 9001-2001. К настоящему времени уже успешно проведены две ежегодные аудиторские проверки. Внедрение системы качества улучшило структуру предприятия и процессы по разработке и производству изделий, а также повысило качество работы с заказчиками, поставщиками комплектующих изделий и соисполнителями. В 2003 г. была получена лицензия на изготовление и ремонт средств измерений. В конце 2004 г. метрологическая служба предприятия «ВМК-Оптоэлектроника» была аккредитована на право поверки анализаторов МАЭС для собственных нужд и сторонних организаций. Поверка проводится с помощью специализированного эталона, разработанного ВНИИОФИ (г. Москва) по заказу «ВМК-

Оптоэлектроника».

Анализатор МАЭС, а также входящие в его состав многокристальные сборки подробно описаны в работах [2, 3]. Рассмотрим только результаты работ по совершенствованию основных элементов и узлов анализатора.

Работы по совершенствованию **многоэлементных твердотельных детекторов излучения** (ТДИ), как элементов многокристальных сборок, идут в двух направлениях:

- совершенствование технологии изготовления с целью улучшения их фотоэлектрических параметров. В этом направлении достигнуты серьезные успехи в повышении квантовой эффективности в УФ области спектра и снижении темнового тока;
- разработка новых схемотехнических и топологических решений для создания новых модификаций ТДИ. В настоящее время завершена разработка 6-ти порядковых линеек ТДИ. Предварительные результаты их испытаний дали положительные результаты.

Для успешного ведения этих работ был создан комплекс аппаратных и программных средств по испытаниям ТДИ, которые предусматривают измерения их фотоэлектрических характеристик в период всего «жизненного» цикла. Тестированию подвергаются первичные неразрезанные образцы ТДИ (вышедшие из производства) на кремниевых пластинах, отдельные ТДИ с приваренными полиамидными шлейфами, многокристальные сборки, а также сборки в составе анализаторов МАЭС при их изготовлении и эксплуатации. Одной из самых важных характеристик ТДИ, применяемых в области АЭС-анализа, является значение квантовой эффективности их фотоячеек на различных длинах волн. Квантовая эффективность фотоприемника — отношение числа зарегистрированных фотоэлектронов к числу фотонов, падающих на фотоприемник. Для ее измерения была создана специальная измерительная установка и программное обеспечение, позволяющие проводить измерения квантовой эффективности ТДИ в спектральном диапазоне 180 — 800 нм. Использование выше перечисленных измерительных средств в процессе производства ТДИ обеспечивает постоянное улучшение их характеристик.

Разработаны и производятся **многокристальные сборки** для оснащения всех известных типов спектральных приборов. Многолетний опыт применения многокристальных сборок подтвердил правильность выбранных технических решений, которые в настоящее время получили дальнейшее развитие. Корпус наполнен инертным газом с избыточным давлением и в него введены датчик давления, сигнализирующий о разгерметизации, дополнительный датчик температуры для контроля перегрева корпуса, а также энергонезависимая память для хранения информации о сборке (тип кристаллов, их количество, заводской номер и т.д). Кроме того, разработан одиночный полиамидный шлейф для разъемного соединения каждого из кристаллов с коммутационной платой. Это, наряду

со сборками, имеющими зазоры между фоточувствительными областями кристаллов 0,7 мм, позволило создать сборки без зазоров между линейками детекторов (с «перехлестом») и двухстрочные сборки для решения специальных задач АЭС анализа (например, для одновременной регистрации двух спектров).

Совершенствование блока электронной регистрации анализатора МАЭС шло в ногу с прогрессом микроэлектроники:

- переход на современную элементную базу с поверхностным монтажом;
- уменьшение времени оцифровки точки спектра с 10 до 2,5 мкс;
- внедрение интерфейса FastEthernet с протоколом семейства TCP/IP, давшее увеличение скорости передачи в 10 раз и возможность совместной синхронной работы нескольких анализаторов МАЭС, подключенных через стандартный свич Ethernet к одному компьютеру с одной программой «Атом» и регистрирующих различные участки спектра с разными временами экспозиции (например, установленные на 2-х спектрометрах с одним источником возбуждения спектра);
- аппаратная поддержка работы датчиков давления и температуры многокристальных сборок.

Разработаны ряд дополнительных устройств с интерфейсом FastEthernet и протоколом TCP/IP, которые хорошо интегрируются в систему с анализаторами MAЭС с обеспечением их синхронной работы: генератор «Везувий-2», блок управления стандартными генераторами, драйвер шагового привода.

В заключение следует отметить, что систематическая работа по развитию анализаторов МАЭС позволила охватить ими все известные типы спектральных приборов. Создана возможность построения систем из нескольких анализаторов МАЭС и ряда дополнительных устройств на базе интерфейса FastEthernet. Решены вопросы поверки анализаторов. Существенно улучшены их характеристики, в том числе метрологические, что дает возможность продлить сертификат на анализаторы МАЭС как средство измерения с повышенными требованиями к их характеристикам.

#### Литература.

- 1. Гаранин В.Г. Атом программное обеспечение анализатора МАЭС / В.Г. Гаранин, О.А. Неклюдов, Д.В. Петроченко // Аналитика и контроль. 2005. № 2
- 2. Лабусов В.А. Многоэлементные твердотельные детекторы излучения большого размера для атомно-эмиссионного спектрального анализа / В.А.Лабусов, В.И.Попов, А.В.Бехтерев и др. // Аналитика и контроль. 2005. № 2
- 3. Лабусов В.А. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / В.А.Лабусов, В.И.Попов, А.Н.Путьмаков и др. // Аналитика и контроль. 2005. № 2

# Комплекс приборов с анализатором МАЭС для атомно-эмиссионного спектрального анализа как информационно-измерительная система

# В.А. Лабусов<sup>1</sup>, С.А. Кайдалов<sup>2</sup>, О.И. Щербакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> OOO «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, info@vmk.ru

В настоящее время в России и ближнем зарубежье широко используются комплексы приборов с анализаторами МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника») для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Структурная схема комплекса представлена на рис. 1. В состав комплекса входят:

- **источник возбуждения спектра**, например, дуговой или искровой разряды, возбуждаемые генераторами тока «Везувий» и «Шаровая молния» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника»), УГЭ-4 и др., индуктивно-связанная плазма (ICP), дуговой разряд с вводом пробы методом просыпки, плазма двухструйного дугового плазмотрона и другие;
- спектральный прибор с системой освещения щели, например, ИСП-28, ИСП-30, ДФС-8, ДФС-13, PGS-2, СТЭ-1, ДФС-10М, ДФС-36, ДФС-41, ДФС-51, ДФС-458С, приборы серии МФС, ARL, Spectrolab, Polivac, Atomcomp/ICAP, «Гранд» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника») [3] и другие;
- **анализатор МАЭС** (средство измерения интенсивностей спектральных линий с последующим вычислением концентраций).

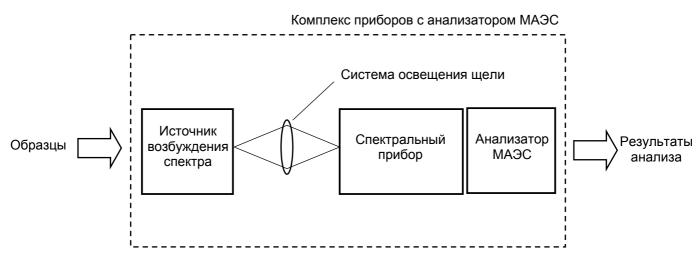


Рис.1 Комплекс приборов с анализатором МАЭС

Несмотря на то, что задачи проведения поверок самих анализаторов МАЭС на сегодня решены, у пользователей возникают вопросы об объективных критериях проверки качества работы комплексов с анализаторами МАЭС и включении таких комплексов в реестр

 $<sup>^{2}</sup>$  ФГУП ВНИИОФИ, г. Москва

Решение этих вопросов затруднено большим разнообразием применяемых в комплексах источников возбуждения спектра и спектральных приборов. Предпосылками к положительному их решению является следующее. Комплекс приборов с анализатором МАЭС можно рассматривать как информационно-измерительную систему, в состав которой входят приборы разных производителей, один из которых является средством измерения (анализатор МАЭС). По существу спектральный прибор с системой освещения щели является пассивной оптической системой, преобразующей излучение источника возбуждения спектра в оптический спектр на входе анализатора МАЭС, который затем в цифровом виде поступает в компьютер. Стабильность фотоэлектрических характеристик связки: спектральный прибор с системой освещения щели и анализатор МАЭС определяется стабильностью характеристик анализатора МАЭС. Были приняты во внимание подходы к созданию методики поверки комплексов с анализаторами МАЭС в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 с определением новых метрологических характеристик комплекса после установки анализатора МАЭС при первичной поверке [1], а также разработанные методики оценки качества многоканальных спектрометров (спектрометров с анализаторами МАЭС) по пределам разрешения и интенсивностям спектральных линий [2, 3].

Мы предлагаем включить в реестр средств измерений комплексы приборов с анализаторами МАЭС как информационно-измерительные системы для измерения концентраций определяемых элементов со следующими метрологическими характеристиками:

- рабочий спектральный диапазон,
- предел спектрального разрешения,
- интенсивность спектральных линий,
- рабочий диапазон определения концентрации элементов,
- показатель повторяемости результатов определения концентрации,
- показатель правильности результатов определения концентрации.

Проверку первых трех параметров (рабочего спектрального диапазона, предела спектрального разрешения, интенсивности спектральных линий) предлагается проводить с использованием контрольного материала. В качестве контрольного материала можно использовать любой доступный материал, в спектре которого присутствует достаточное количество спектральных линий для проведения профилирования. Проверка интенсивностей спектральных линий дополнительно предъявляет требования к стабильности элементного состава этого материала от поверки к поверке. Так, например, для дугового и искрового разряда можно использовать вольфрам. Практически во всех случаях подходят аттестованные стандартные образцы или смеси, используемые на данном комплексе.

Выбранный контрольный материал указывается в паспорте на комплекс и подлежит хранению.

Для проверки рабочего спектрального диапазона (после проведения или проверки профилирования) необходимо установить поочередно маркер в окне «Спектр» на левую и на правую границы спектра контрольного материала. Полученные в правом нижнем углу экрана значения длин волн занести в паспорт комплекса. Для спектральных приборов (типа ДФС-13, ДФС-8, PGS-2 и др.), для которых имеется возможность изменения регистрируемого спектрального диапазона, необходимо проводить проверку границ каждого рабочего спектрального диапазона. Если значения нижней и верхней границ спектра при периодической поверке изменились не более, чем на 5 % относительно значений первичной поверки, можно сказать, что с комплексом все в порядке.

Предел спектрального разрешения характеризуется шириной спектральной линии на полувысоте. Для измерения необходимо выбрать одиночные линии с амплитудой от 1 % шкалы анализатора МАЭС и выше. Измерение ширины спектральных линий проводится не менее, чем в 3-х точках спектра контрольного материала — левый край, правый край и центр. Маркер в окне «Спектр» устанавливается поочередно на правую и на левую границы контура спектральной линии на полувысоте линии контрольного материала. Значения предела спектрального разрешения, полученные как разность длин волн правой и левой границ контура линии, заносятся в паспорт комплекса и записываются в файл «Поверка». Результат положителен, если отношение ширины спектральной линии при периодической поверке к этой величине при первичной поверке не превышает значения 2.

Измерение интенсивности линий проводится не менее, чем в 3-х точках рабочего спектрального диапазона спектра контрольного материала. Лучше для измерения выбирать спектральные линии с амплитудой от 1% шкалы анализатора МАЭС и выше, которые использовались для определения предела спектрального разрешения. При первичной поверке значения интенсивностей заносятся в паспорт комплекса и записываются в файл «Поверка». При периодической поверке вычисляется отношение интенсивностей спектральной линии, измеренных при проведении периодической и первичной поверок. Если отношения интенсивностей выбранных спектральных линий превышают 0,5, результаты поверки комплекса положительны.

Проверку основных метрологических характеристик (рабочий диапазон определения концентрации элементов, показатель повторяемости и показатель правильности результатов определения концентрации) проводят с использованием аттестованных стандартных образцов (ГСО) или смесей и аттестованных методик выполнения измерений (МВИ). При проведении проверок рекомендуется контролировать от трех до пяти элементов, выбор

которых определяется их важностью при анализе материалов. Используемые спектральные линии химических элементов должны, по возможности, равномерно располагаться по рабочему спектральному диапазону.

При проверке рабочего диапазона определения концентрации элементов регистрируют спектры ГСО или смесей. Для каждого контролируемого элемента построить градуировочный график и определить границы рабочего диапазона. При первичной поверке значения границ рабочего диапазона концентраций заносятся в паспорт комплекса. При периодической поверке, нижняя граница рабочего диапазона не должна превышать удвоенного значения, а верхняя граница составлять не менее половины от указанных в паспорте соответствующих значений для всех контролируемых элементов.

Проверку характеристик точности (повторяемости и правильности) осуществляют в соответствии с требованиями МВИ согласно разделу «Контроль точности». Измерения концентраций ГСО проводят не менее чем в двух точках диапазона рабочих концентраций для каждого контролируемого элемента с использованием градуировочных графиков.

**Проверка повторяемости результатов измерения концентрации.** Показатель повторяемости (среднее квадратическое отклонение результатов измерения концентрации) для каждого контролируемого элемента и для каждой выбранной концентрации ГСО вычисляют по формуле (1):

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{y} - y_i)^2}{n-1}},$$
(1)

где  $\overline{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} y_i$  — среднее значение п результатов анализа, а п — число параллельных

определений, заданное в МВИ. Результат положительный, если выполняется неравенство

$$S_r \leq \sigma_{r,H}$$
,

где  $\sigma_{r,\text{H}}$  – нормированное значение показателя повторяемости, заданное в МВИ.

Если в МВИ задан предел повторяемости –  $r_{\rm H}$  , тогда выполняется неравенство

$$y_{max} - y_{min} \le r_{\scriptscriptstyle H}$$
 .

**Проверка показателя правильности результатов определения концентрации.** Показатель правильности (значение систематической погрешности) определения концентраций можно оценить по формуле:

$$\delta_c = \overline{y} - \mu \tag{2}$$

где  $\mu$  — аттестованное по ГОСТ 12 797-77 значение концентрации элемента ГСО. При положительном результате выполняется неравенство

$$\delta_c \leq \delta_{c,H}$$
,

где  $\delta_{c,H}$  —нормированное значение предела правильности, заданное в МВИ.

В заключение следует отметить, что включение в реестр средств измерений комплексов приборов с анализаторами МАЭС как информационно-измерительных систем для измерения концентраций определяемых элементов, их первичная поверка при запуске в эксплуатацию, а затем периодические поверки методом сравнения их результатов с результатами первичной поверки, несомненно, не только повысит уверенность аналитика в работоспособности комплекса, но и приведет к повышению качества анализа. Также важно, что в России и странах ближнего зарубежья находятся в эксплуатации идентичные спектрографы и источники возбуждения спектров. Поэтому качество поверяемого комплекса можно определять сравнением оцениваемых параметров с лучшими параметрами, которыми обладает другой аналогичный комплекс с анализатором МАЭС. Это также может служить объективной оценкой состояния поверяемого комплекса.

#### Литература

- 1. С.А. Кайдалов. О методике поверки атомно-эмиссионных спектральных комплексов с анализатором МАЭС в условиях эксплуатации //Материалы 4 Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 19-21 августа 2003 г., с.54-59,
- 2. В.А. Лабусов, А.В. Михайлов. Исследование характеристик новой дифракционной решетки // Материалы 4 Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 19-21 августа 2003 г., 10-12,
- 3. В.А. Лабусов, А.В. Михайлов, А.Н. Путьмаков, А.В. Бехтерев. Новый многоканальный спектрометр ВМК // Материалы 5 Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 17-19 августа 2004 г., 35-36

# Атомно-эмиссионный комплекс для экспресс-анализа глинозема и гидроксида алюминия

#### В.Г.Гаранин

OOO «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, vs@vmk.ru

Основными определяемыми примесями в пробах глинозема и гидрата алюминия являются кальций, кремний, железо, натрий и калий. На обычных приборах типа МФС-8 или ДФС-8 с рабочим спектральным диапазоном 250-350 нм возможно одновременное определение всех элементов кроме калия, аналитические линии которого находятся в области 750 нм.

Методика анализа с дуговым возбуждением спектров, например по ГОСТ 23201.1-78 включает в себя пробоподготовку, заключающуюся в растирании образцов сравнения и рабочих проб глинозема или гидроксида с ОСЧ графитовым порошком и заполнении кратеров графитовых электродов, что занимает времени больше, чем непосредственно атомно-эмиссионное окончание.

Для ускорения анализа, снижения трудоемкости и расширения его возможностей мы предлагаем использовать спектрометр типа МФС-8 с дифракционной решеткой 900 штр/мм с рабочим спектральным диапазоном в первом порядке 390–830 нм и 200-400 нм во втором порядке и универсальную электродуговую установку для анализа порошковых проб («просыпка»).

При анализе используются часть линий первого порядка и часть – второго (табл.). Для разделения оптического излучения 1-го и 2-го порядков перед анализатором МАЭС установлены два светофильтра:

- УФС-2 для выделения линий второго порядка в диапазоне 250–330 нм;
- НС-13 для работы с линиями калия и натрия в диапазоне 700-850 нм.

Такая схема позволила избежать наложений спектров разных порядков и исключить систематические погрешности определения интенсивностей аналитических линий.

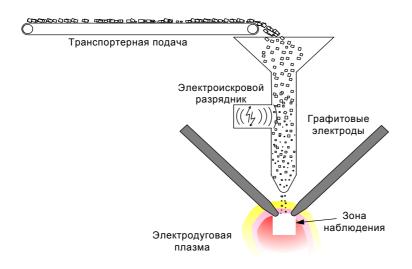
Таблица

		Вдуі	вание проб	б в дугу 20 A		
аналитическая		_		СКО	дисперсия	дисперсия
линия	угол	Cmin	Cmax	градуировки	сходимости	адекватности
Si 288,1579*2	36,60°	0,012	0,16	0,04387	0,000581	0,007837
Fe 302,0491*2	38,18°	0,0025	0,037	0,04313	0,000605	0,006884
Na 818,3256	50,28°	0,19	0,59	0,02843	0,000646	0,001596
Ca 396,8469*2	35,33°	0,026	0,19	0,03839	0,000529	0,006199
K 769,8974	49,65°	0,02	0,09	0,2131	0,001275	0,2535

Возбуждение спектров в дуге 7А,

	пробы п	омещаются	я в кратеры	графитовых эл	ектродов	
Si 288,1579	30,14°	0,012	0,107	0,06824	0,004376	0,006282
Fe 302,0639	37,15°	0,0065	0,0253	0,05912	0,003014	0,00629
Na 330,2368	48,11°	0,23	0,61	0,08824	0,008374	0,003971
Ca 317,9332	47,07°	0,033	0,13	0,03597	0,00027	0,01154
Fe 259,9396	35,79°	0,0065	0,0253	0,04663	0,001793	0,004387
Fe 248,3271	33,48°	0,0065	0,0253	0,04642	0,002239	0,001665

Применение электродуговой установки позволило отказаться от процедуры пробоподготовки и использовать пробы без дополнительного истирания. Существенно экономящий время объемный метод дозирования с помощью мерной ложечки не вносит существенных случайных погрешностей в результаты анализа, а применение линий сравнения заметно компенсирует колебания интенсивностей. При силе тока дуги 20 А расход графитовых электродов составляет 30 мм на 60 измерений, т.е. пары 200 мм графитовых стержней марки ОСЧ хватает на 250–300 спектров.



Регулируемая транспортерная подача обеспечивает равномерное поступление пробы, а электроискровой разрядник разделяет слипшиеся частицы и формирует их поток в плазму дуги

В ходе настройки комплекса мы провели ряд измерений, по результатам которых были определены оптимальные условия прямого анализа проб глинозема и гидрата алюминия, когда степень измельчения и влажность порошка оказывают минимальное воздействие на результаты анализа, не наблюдается значимых систематических погрешностей определения концентраций.

Повторяемость относительных значений интенсивностей спектральных линий зависела от однородности материала проб и варьировалась от 5-10 % для железа до 10-15% для натрия и калия. Уменьшение операций по пробоподготовке также способствовало улучшению повторяемости для кремния и кальция до 8-12%. В ряде случаев для однородных проб (СОП и ГСО) удавалось достичь значений повторяемости 3-5%.

Относительная простота и высокая степень автоматизации установки позволяют повысить скорость и качество АЭС анализов, уменьшить количество операций на стадии пробоподготовки и существенно снизить расход чистых графитовых электродов.

# Новые возможности спектральных приборов с МАЭС

#### А.Н.Путьмаков

OOO "ВМК-Оптоэлектроника", г. Новосибирск putmakov@vmk.ru

Замена системы регистрации спектральных приборов на анализатор МАЭС позволяет продлить жизнь морально устаревших приборов, в короткие сроки получить в распоряжение современный спектрометр, способный решать широкий круг задач аналитиков. При модернизации первых приборов руководители спектральных лабораторий требовали минимального вмешательства в конструкцию спектрометра, чтобы сохранить возможность возврата к прежнему варианту. Как правило, оптическая схема спектрометра оставались без изменений, при этом сохранялся спектральной диапазон и дисперсия. В некоторых приборах при необходимости нами проводилась замена дифракционной решетки или оптических элементов осветительной схемы на аналогичные.

В процессе решения конкретных задач в заводских лабораториях мы видели, что часть задач может решаться более эффективно при внесении изменений в конструкцию оптической схемы прибора. Успешный опыт модернизации нескольких десятков спектральных приборов придал уверенность нашим потенциальным заказчикам в возможностях "Оптоэлектроники" и многие соглашались с нашими предложениями по изменению конструкции. В результате накоплен опыт, который может быть полезен как при создании новых спектрометров, так реконструкции старых. Далее приводятся примеры по улучшению параметров некоторых широко распространенных отечественных спектрографов и квантометров.

#### 1.Спектрограф ДФС-13.

- Механическое увеличение ширины окна кассетного отделения позволяет увеличить регистрируемый спектральный диапазон на 10% при сохранении остальных параметров прибора.
- Разработана цилиндрическая линза, установка которой в выходном окне спектрографа позволяет на порядок величины повысить интенсивность спектра, регистрируемого анализатором МАЭС.
- Разработана и изготовлена новая дифракционная решетка с шагом нарезки 900шт/мм с максимумом отражения в коротковолновой части спектра.

### 2. Спектрограф PGS-2.

- Разработана и изготовлена новая дифракционная решетка с шагом нарезки 900шт/мм для замены стандартной (651шт/мм), которая позволяет улучшить дисперсию спектрографа. Решетка имеет максимум отражения в коротковолновой части спектра.
- Изготовлен вариант цилиндрической линзы, аналогичной ДФС-13 для повышения светосилы прибора. Ее применение особенно эффективно в случае, если PGS-2 входит в состав комплекса LMA-10, когда спектр регистрируется за одну вспышку лазера.

#### 3. Спектрограф ДФС-458С.

Светосильный прибор с неклассическими сферическими дифракционными решетками с компенсированным астигматизмом, имеющими в два раза большую площадь по сравнению с решеткой квантометра МФС-8. Для получения плоского поля спектра в спектрографе была установлена корректирующая линза, которая ограничивала спектральный диапазон и вносила аберрации.

- Разработан и изготовлен новый фотоприемный блок анализатора МАЭС на 10·2580 фотоприемников, установленных по радиусу 520мм. При этом увеличился на 45% регистрируемый спектральный диапазон, который расширился в коротковолновой части до 193нм. Убраны дисперсионные искажения, вносимые ранее корректирующей линзой.

#### 4. МФС-8.

МФС-8 - широко распространенный на территории СНГ квантометр отечественного производства. Замена "родной" системы регистрации с выходными щелями в 50-100мкм на анализатор МАЭС с фотодиодами, установленными с шагом в 12.5мкм, сразу позволяет увеличить спектральное разрешение в несколько раз. Небольшое изменение угла падения и переднего отрезка вместе с установкой анализатора с 12·2580 фотодиодами позволили расширить спектральный диапазон до 190-410нм в варианте решеткой 1800шт/мм.

- Замена стандартной решетки 1800шт/мм на дифракционную решетку с шагом нарезки 900шт/мм позволяет регистрировать спектральный диапазон от 190нм до 820нм одновременно (в первом порядке - 380-820нм и во втором порядке - 190нм-410нм).

Для спектрометров, построенных по оптической схеме Пашена-Рунге, изготовлены короткие цилиндрические линзы для усиления отдельных линий в спектре.

Результаты модернизации 4 приведенных выше типов приборов сведены в таблицу.

В 2004 году изготовлены двухрядные анализаторы МАЭС для ДФС-458 и PGS-2, которые позволяют регистрировать два спектра одновременно с зазором между рядами около 0.4мм. На спектрографе ДФС-458С, оборудованном таким анализатором, проведены

эксперименты по определению максимума аналитического сигнала для линий благородных металлов в спектрах геологических проб.

Параметр  Тип  спектрометра	Спектральный диапазон*	Длина спектра	Обратная линейная дисперсия	λmax
ДФС-13 1200шт/мм 900шт/мм	246.4-295нм 247.3-317нм	48.6нм	0.2нм/мм 0.27нм/мм	300нм 300нм
PGS-2 651шт/мм 900шт/мм	205-400нм 193-333нм	195нм 140нм	0.78нм/мм 0.53нм/мм	300нм 250нм
МФС-8 1800шт/мм 900шт/мм	190-410нм 190-820нм	220нм 630нм	0.56нм/мм 1.06нм/мм	250нм 500нм
ДФС-458С 1800шт/мм 1200шт/мм 900шт/мм	192-370нм 287-553нм 385-741нм	178нм 266нм 356нм	0.54нм/мм 0.82нм/мм 1.06нм/мм	250нм 400нм 460нм

<sup>\*</sup>Для ДФС-13 и PGS-2 указан спектральный диапазон с конкретных приборов, на которых были зарегистрированы спектры для расчета дисперсии в середине диапазона.

На PGS-2 проведены эксперименты по одновременной регистрации спектра у катода и анода при анализе металлических образцов. Получены результаты, которые можно использовать на практике при разработке методик анализа металлов и сплавов.

На предприятиях России и СНГ работает большое количество квантометров ведущих зарубежных фирм, которые также требуют модернизации. В отличие от приборов, разработанных в СССР, где был стандартизован ряд на дифракционные решетки, да и производителей приборов было только два, они отличаются большим разнообразием конструкций и элементов. Нами модернизированы некоторые квантометры фирм BAIRD, SPECTRO, Hilger, Labtam, однако работы по их реконструкции требуют индивидуального подхода и больших затрат. Тем не менее, "Оптоэлектронике" посильно создание нового аналитического прибора из практически любого старого зарубежного квантометра.

# Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа

#### В.Г.Гаранин, О.А.Неклюдов

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск

vs@vmk.ru

Основным инструментом в спектральных лабораториях, использующих анализатор МАЭС, является программный пакет "Атом", работающий в среде Windows-2000/XP.

Особые требования к программному пакету для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа — возможность реализации любой необходимой методики анализа, полный цикл получения и статистической обработки результатов, независимость разных этапов обработки данных, гибкие варианты компактного и расширенного представления результатов, обязательный учет особенностей спектрального анализа, как в части регистрации спектров, так и в их обработке.

Регулярные усовершенствования и доработка различных режимов программы постоянно дают поводы для информирования наших пользователей об этих новшествах.

За прошедший с прошлого симпозиума год мы сделали много доработок и создали несколько новых интересных режимов и алгоритмов обработки данных.

Существенной доработке был подвергнут автоматизированный рутинный анализ текущих проб, т.е. режим «Лаборант». Теперь, в дополнение к переградуировке по концентрациям, появился известный пользователям квантометров режим переградуировки по аналитическим сигналам, позволяющий использовать более простые в подготовке и использовании образцы аналитических сигналов. Также в программу внесен удобный механизм замены контрольных проб непосредственно в ходе анализа, что позволяет более оперативно проводить эту операцию и снижает риск ошибки оператора, так как вся процедура автоматизирована.

Автоматическое сохранение результатов анализа в базу данных и возможность заполнения произвольных полей данных прямо в ходе анализа позволяет расширить объем данных номерами печей, смен, временем и датой отбора проб, текстовой и числовой информацией. Для облегчения работы с сохраненными в базе данных программы результатами создан режим поиска и по названию проб, и по дополнительной информации.

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

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-2» и «Шаровая Молния» управление включением, настройкой и синхронизацией режимов работы;
- искровым аргоновым штативом (например ДФС-51, Polyvac, Atomcomp и т.п.) с раздельным управлением клапаном подачи аргона и временами обжига и экспозиции;
- 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.

Для экспертных учреждений предложены разные режимы визуализации спектров, сопоставления нескольких участков одного/двух спектров на одной/нескольких страницах, разные варианты оформления спектров, добавили возможность подписи участков спектров. Также разработан новый режим «Диаграмма содержаний» для сопоставления результатов обработки нескольких спектров, который будет удобен всем пользователям, занимающимся качественным анализом и визуальным контролем спектров проб. А режим «Сравнительное исследование» базируется на типовых методических рекомендациях и признанных правилах статистической обработки результатов анализа, что позволяет непосредственно в программе «Атом» получать информацию о пробах, без необходимости экспорта данных и применения посторонних программ.

При хранении и предварительной обработке данных мы следуем 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 MAЭС в общую базу данных.

Ряд предприятий, использующих МАЭС в своих лабораториях, успешно используют результаты из внутренней базы данных «Атом» для экспорта в базу данных предприятия. Передача происходит в течение одной-двух минут и после проведения анализа вся необходимая информация становится доступной заинтересованным в ней отделам.

В соответствии с принятым в 2002 году ГОСТ Р ИСО 5725-2002 основным инструментом контроля стабильности измерений становятся контрольные карты (например, карты Шухарта). Операции такого контроля в нормативной документации достаточно четко прописаны, что позволило применить их непосредственно в программе «Атом» и получать результаты контроля сразу в ходе анализа. При автоматическом сохранении результатов рутинных анализов во внутреннюю базу данных программа обеспечивает удобный доступ к информации и позволяет организовать непрерывный контроль с помощью выбранного алгоритма.

В настоящее время в программе реализовано несколько вариантов контрольных карт. Их применение возможно несколькими способами, 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 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.

Поскольку современная компьютерная программа «Атом» является важной составляющей частью анализатора МАЭС, то ее совершенствование безусловно приводит к повышению качества всего спектроаналитического комплекса в целом. Созданное нами программное обеспечение постоянно совершенствуется и дополняется новыми функциями, которые активно применяются в спектральных лабораториях для повышения качества результатов и уровня автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа.

# Спектроаналитический генератор «Шаровая Молния 250»

#### Е.М.Мандрик

OOO «ВМК-Оптоэлектроника» 630090, Новосибирск, а/я 376 info@vmk.ru

Электрический источник возбуждения спектров генератор «Шаровая Молния 250» разработан, для того чтобы, выполнять большинство из существующих программ атомно-эмиссионного анализа.

Полностью автоматизирование компьютерное управление генератором посредством оптоволоконного канала связи аналогичное ШМ 25, 40 позволяет оперативно менять любой параметр тока разряда и комбинировать режимы работы генератора во время экспозиции для получения наиболее оптимальных условий возбуждения спектров разнообразных проб – порошков, благородных металлов, сплавов на медной и алюминиевой основе и т.д., тем самым увеличивая качество и производительность АЭС-анализа.

Генератор построен полностью на твёрдотельной элементной базе без использования воздушных разрядников и тиратронов и включает в себя схему коррекции коэффициента мощности потребляемой от сети, тем самым, удовлетворяя современным международным стандартам по электромагнитной совместимости. Функциональная схема генератора ШМ 250 приведена на Рис.1

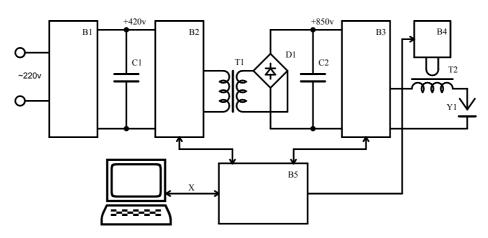


Рис.1 Функциональная схема генератора «ШМ 250»

 $B_1$  — блок сетевых выпрямителей, фильтров, коррекции коэффициента мощности,  $C_1$  — электролитический конденсатор сетевого фильтра,  $B_2$  —импульсное зарядное устройство,  $T_1$  — разделительный трансформатор, обеспечивающий безопасную гальваническую развязку выхода генератора с питающей сетью,  $D_1$  — 25 к $\Gamma$ ц выпрямитель,  $C_2$  — импульсный накопительный конденсатор,  $B_3$  —импульсная схема формирования выходного тока разряда с рабочей частотой 25..100 к $\Gamma$ ц,  $B_4$  —генератор импульсов поджига,  $T_2$  — высоковольтный трансформатор поджига 20 кB,  $Y_1$  —аналитический промежуток,  $B_5$  — плата управления и интерфейса с компьютером, X — оптоволоконный канал связи.

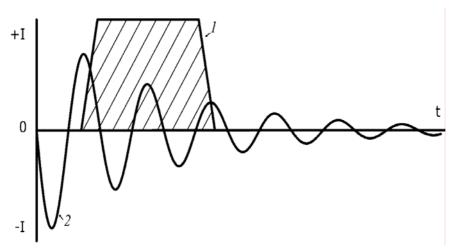
Вследствие высокой скорости нарастания/спада и на порядок большей амплитудой выходного тока ШМ 250, по сравнению с предыдущими версиями ШМ-25, -40 отличается возможностью задания высокой плотности тока в разряде. Максимальная энергия импульса искры составляет 10Дж. Это позволяет в широком диапазоне управлять поступлением материала пробы и температурой плазмы разряда и тем самым одновременно с режимом «дуга» более гибко использовать такие режимы как «низковольтная» и «высоковольтная искра».

Основные характеристики генератора ШМ 250

Таблица

Ochobibic zapaktephetniku tehepatopa i	111VI 230
Диапазон регулировки силы выходного тока, А	±0,5250
Дискретность задания силы тока разряда, А	0,1
Точность стабилизации выходного тока, %	0,1
Максимальное количество режимов за время экспозиции	8
Длительность каждого режима, с	0,001 - 1000
Максимальная средняя выходная мощность, кВт	2,5
Напряжение питания, В	Однофазная сеть 200 - 250
Максимальная энергия импульса искры, Дж	10
Форма импульса выходного тока	Трапецеидальная
Скорость нарастания тока в разряде, А/мкс	50
Скорость спада тока в разряде, А/мкс	40
Частота выходного переменного тока, Гц	0.5 - 500
Частота выходного однополярного, прерывистого тока, Гц	1 -1000
Габариты генератора, мм	440x420x180
Вес генератора, кг	25
Охлаждение генератора	Воздушное
КПД, %	Более 80

Основным отличием ШМ 250 в сравнении с классическими генераторами является правильная трапециидальная форма импульса выходного тока с заданной полярностью, частотой амплитудой и длительностью независимо от частоты питающей сети и сопротивления нагрузки. Для сравнения приводятся типичные формы импульсов тока в режиме «искра» генераторов типа УГЭ-4, ИВС-29 и т.п. Рис.2.



**Рис.2** Форма импульсов тока в режиме искра 1 – ШМ 250, 2 – генератора УГЭ-4.

# Поверка и юстировка приборного комплекса с МАЭС.

## А.Н.Путьмаков

OOO «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, putmakov@vmk.ru

Правильность полученного результата спектрального анализа зависит от большого количества причин и в первую очередь от функционирования спектральной установки. Качественная юстировка прибора и возможность оперативной поверки комплекса придает уверенность в полученных результатах инженеру — аналитику. При работе со спектрометром, оборудованным анализатором МАЭС, операции по юстировке и поверке значительно упрощаются и не занимают много времени, в первую очередь благодаря возможности визуализации текущего спектра излучения на мониторе компьютера. Рассматриваются спектрометры оснащенные анализатором МАЭС и программным пакетом АТОМ. Ниже приводится перечень операций по юстировке и поверке спектрометра, опирающийся на опыте работы по модернизации нескольких десятков спектрографов и квантометров.

1. Паразитные засветки. Достаточно часто приходится наблюдать полумрак в спектральной лаборатории, закрытый темной тканью или замазанный пластилином спектрометр, так как на систему регистрации спектрометра попадает постороннее излучение, попадающее в прибор мимо входной щели. Актуальность устранения паразитных засветок усугубляется высокой чувствительностью фотодиодов (в 100 раз чувствительнее фотопластинок) и широким диапазоном спектральной чувствительности (130 - 1100нм). Чаще всего в спектрографах свет проникает через зазоры кассетного отделения или крепежные отверстия с незакрученными винтами. Иногда засветки запроектированы разработчиками, например, в спектрографе ДФС-458С система позиционирования дифракционных решеток, выполненная на оптопарах (ИК фотодиод - светодиод), создает засветку на анализатор МАЭС на уровне нескольких процентов. Для поиска паразитной засветки достаточно включить циклическое чтение системы регистрации спектрометра с выводом на экран монитора и с помощью обычной настольной лампы найти место проникновения света в прибор по изменению выходного сигнала.

2. Фокусировка спектра в плоскость фотоприемников. От качества спектра в плоскости фотоприемников зависит разрешающая способность всего спектрального комплекса. Операцию юстировки проще всего выполнить, засветив входную щель спектрометра стабильным источником линейчатого спектра, и вывести на экран монитора нужную часть спектра с соответствующим увеличением. В качестве источника спектра удобно использовать лампу с полым катодом, для которой разработан нами и производится малогабаритный стабилизированный источник питания. Двигая, последовательно левый и правый край блока фотоприемников в районе плоскости фокусировки спектра, добиться получения на экране монитора максимально узких спектральных линии на краях регистрируемого спектрального диапазона.

3. Параллельность линий спектра фотодиодам. Если линии спектра не параллельны фотодиодам, то даже при хорошо сфокусированном спектре получим на экране монитора

уширенные линии меньшей амплитуды, то есть энергия излучения линии будет распределена между несколькими фотодиодами. Регулируя наклон щели спектрометра с помощью соответствующего регулировочного винта (при отсутствии механизма наклона входной щели ослабляются винты её крепления и добиваются оптимального наклона щели) следует добиться максимальной интенсивности изображения спектральных линий. При размерах фотодиода 1000\*12.5мкм желательно обеспечить точность установки щели не хуже 0.5°.

4. Остировка пространственного расположения спектра. Точное совпадение пространственного расположения спектра с линейкой фотодиодов по высоте и наклону производится поворотом дифракционной решетки с помощью соответствующих юстировочных винтов. Меняя наклон решетки от вертикали, предварительно уменьшив высоту входной щели до 2мм, нужно попытаться получить изображение спектра во всем регистрируемом спектральном диапазоне. Если не удается получить изображение всего спектра одновременно, то следует вращением дифракционной решетки в плоскости нарезки штрихов добиться параллельности спектра линейке детекторов.

От тщательности юстировки зависит качество зарегистрированного спектра и соответственно, спектральное разрешение и пределы обнаружения спектрометра, поэтому пункты 2-4 на практике приходится повторять. По окончании процедуры юстировки спектрометра необходимо надежно зафиксировать регулируемые элементы. Приведенный перечень операции необходимо производить при замене дифракционной решетки или системы регистрации. В процессе эксплуатации спектрометра мала вероятность его разъюстировки, так как регулировочные винты спектрометра в закрытом приборе не доступны.

5.Более частой процедурой на реально работающем спектрометре является проверка, чистка и *юстировка осветительной системы* входной щели. Эти операции, как правило, описаны в учебниках по спектральным приборам, поэтому остановимся только на некоторых особенностях. Выбранная осветительная система определяет количество света направляемого в спектрометр и практически не влияет на ширину спектральных линий регистрируемых анализатором МАЭС. Часто лаборанты определяют правильность установки электродов по изображению разряда на боковом окне универсального штатива, но это правомерно, если предварительно выставлена осветительная система, а затем выведено изображение электродов в центр окна наблюдения при помощи юстировок поворотной призмы.

Если, при правильно выставленной осветительной системе, низка интенсивность спектральных линий в спектральном диапазоне ниже 250нм, то это может быть следствием загрязнения оптики или низким качеством кварцевых линз. Убедиться, что осветительная система не имеет хроматических аберраций, можно сняв спектры одного и того же источника с осветительной системой и без нее. Соотношение интенсивностей одних и тех же выбранных линий в коротковолновой и длинноволновой части спектра должно сохраниться. Низкая интенсивность линий в коротковолновой части спектра может определяться свойствами полихроматора (максимум отражения дифракционной решетки находится в длинноволновой области спектра; на поверхность решетки попало масло из вакуумной системы прибора). В старых приборах часто низкая интенсивность в ультрафиолетовой части спектра является следствием окисной пленки на поверхности поворотных зеркал.

Правильность раскрытия входной щели спектрометра можно проверить, сняв несколько спектров через 5 делений лимба микровинта, начиная с начала появления спектра на экране монитора при засветке входной щели эталонным источником спектра. Затем построить график зависимости интенсивности зарегистрированных линий от ширины входной щели и при необходимости подрегулировать 0 шкалы лимба.

6.Поверка анализатора МАЭС для квалифицированного инженера не представляет большой сложности и описана в методике поверки. Шумовые параметры каждого фотодиода и стабильность нулевого уровня (дрейф 0) проверяются непосредственно из программы АТОМ при закрытой входной щели спектрометра. Для проверки воспроизводимости регистрируемого спектра используется лампа с полым катодом. Анализатор МАЭС имеет более высокую стабильность параметров, чем источники излучения линейчатого спектра, и на практике мы регистрируем дрейф спектра излучения лампы, поэтому для получения стабильных измерений приходится, кроме стабилизации тока лампы, термостабилизировать корпус лампы, выдерживая её во включенном состоянии не менее получаса.

7. Калибровка шкалы длин волн (профилирование), то есть занесение в компьютер соответствия длин волн регистрируемого спектра для каждого фотоприемника, проводится обычно по зарегистрированному спектру чистого металла с богатым спектром. Для дифракционных приборов эта процедура достаточно проста, так как их дисперсия близка к линейной и достаточно внести в таблицу профилирования для известных линий в спектре их длину волны. База данных спектральных линий в настоящее время содержит длины волн спектральных линий большинства чистых металлов с точностью до 7 значащих цифр и их интенсивности в дуговых, искровых упрощает спектрах, что создание файла профилирования.

8.Проверка системы на помехоустоичивость к электромагнитным помехам, достаточно просто проводится по наблюдению на экране монитора сигнала регистрируемого анализатором МАЭС при закрытой входной щели спектрометра и включенном источнике помех. Источником помех может быть искровой и дуговой генератор с проверяемого прибора или другие мощные потребители электропитания (генераторы от соседних приборов, мощные двигатели с тиристорным управлением, станки, электропечи и другие приборы, находящиеся вблизи спектрометра). Максимальная помеха генерируется, как правило, при включении и выключении приборов.

9. Разработка методики анализа существенно упрощается благодаря возможности записи спектров выгорания и наблюдения в окне гистограмма изменения интенсивности излучения любой выбранной линии в спектре. Процесс создания методики становится наглядной и интересной исследовательской работой, свободной от рутинных работ по проявке фотопластинок и процедуры их фотометрирования.

Благодаря возможностям, предоставляемым анализатором МАЭС, юстировка, поверка, ремонт и доведение спектрального комплекса для достижения наилучших параметров упрощается. Спектральный анализ для аналитика становится более доступным, появляется много возможностей для совершенствования метода и расширения его областей применения.

# Возможности анализатора МАЭС и программы «Атом» для реализации корреляционного анализа

Заякина С.Б.  $^{1,3}$ , Путьмаков А.Н.  $^2$ , Аношин Г.Н.  $^3$ 

Корреляционный метод как средство снижения случайных погрешностей определения в атомно-эмиссионном спектральном анализе разработан Недлером [1]. Условия выбора коррелирующих сигналов при анализе порошковых проб в дуге постоянного тока тщательно изучались в работах [2-3]. Возможности применения корреляционных связей в анализе при использовании для возбуждения аналитических спектров искрового разряда рассматривались в работе [4], и дуги переменного тока [5]. Во всех работах подчеркивалось, что использование корреляционных связей позволяет снизить не только случайные, но и систематические ошибки, обусловленные различием состава и свойств анализируемых образцов. В то же время отмечалось, что применение корреляционного метода нецелесообразно, когда основную погрешность в результаты вносит способ вычисления аналитического сигнала. Во многих работах использовали фотографическую регистрацию. Методы корреляционного анализа в спектральном анализе обобщены в монографии [6].

С появлением многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС и программного комплекта «Атом» появилась возможность автоматизировать весь процесс анализа и применять современные вычислительные и статистические методы для расчета аналитического сигнала и результатов анализа [7].

Мы применили технику корреляционного анализа для учета влияния изменения условий возбуждения в факеле двухструйного аргонового плазматрона на интенсивности аналитической линии определяемых элементов.

В настоящей работе применяется оригинальная автоматизированная установка, подробно описанная нами в работах [7-10]. Дуговой двухструйный плазматрон (ДДП) служил источником возбуждения спектров. Плазменный факел ДДП расположен на оптической оси двух дифракционных спектрографов ДФС-8 ( $\Delta \lambda$ //l= 0.3 нм/мм) и ДФС – 458 ( $\Delta \lambda$ //l = 0.48нм/мм). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> ИНХ им.А.В.Николаева СО РАН 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3, sbz@che.nsk.su, zayak@uiggm.nsc.ru

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> OOO « BMК – Оптоэлектроника», 630090, Новосибирск, пр. ак. Коптюга 1, putmakov@vmk.ru

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> ОИГГМ им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Коптюга, 3, anoshin@uiggm.nsc.ru

матричных элементов. Рассматривались режимы при определении благородных металлов и элементов платиновой группы (БМ и ЭПГ).

Для регистрации спектров в кассетных частях спектрографов располагаются Многоканальные Анализаторы Эмиссионных Спектров типа МАЭС, выпускаемые ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Анализатор МАЭС зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под №21013-01(сертификат RU.C.27.003A.N 9760).

Рассматривались режимы при определении благородных металлов и элементов платиновой группы ( БМ и ЭПГ).

Как было установлено нами [11], по высоте плазменного факела двухструйного плазматрона температура изменяется. При анализе это проявляется в том, что интенсивность спектральной линии одного и того же элемента в разных по высоте участках факела различна. Для уточнения влияния температуры на интенсивность спектральной линии нами проведено сканирование излучения центральной осевой части факела по высоте. Спектры регистрировали с помощью МАЭС через 1мм по высоте факела.

По методу Орнштейна, с использованием группы линий железа, рассчитана «эффективная» (интегральная) температура. Такое приближение мы считали оправданным, т.к. при анализе тоже используется интегральное излучение спектральных линий.

Также изучалось распределение излучения аналитических линий БМ и ЭПГ по высоте факела. Мы использовали стандартный образца СОГ-13-4, который содержал благородные и платиновые металлы в концентрации 1 г/т каждого ( $10^{-4}\%$  масс). Полученные распределения по высоте факела показаны для температуры на рис. 1, а для излучения линии золота на рис.2-1 и палладия на рис.2-2.

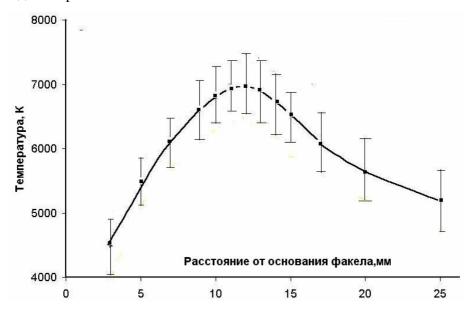


Рис. 1 Распределение температуры по высоте факела плазматрона

По нашим измерениям максимальная температура (см. рис.1). наблюдается на высоте 9-12 мм от основания факела. На этой высоте находится зона слияния плазменных струй. Из рисунков 2 видно, что и максимальные интенсивности линий золота (рис.2-1) и палладия (2-2) также находятся на высоте 9-12 мм от основания факела. Очевидно, что изменение интенсивности линии в большей степени зависит от изменения условий возбуждения, и в первую очередь от температуры плазмы.

Для учета влияния изменения условий возбуждения на интенсивность аналитической линии мы применили технику корреляционного анализа[6]. Корреляционные связи построены и обсуждены для линий золота в работе [12], для платины в [12]. В этой работе проиллюстрируем применение корреляционного анализа на примере линий палладия.

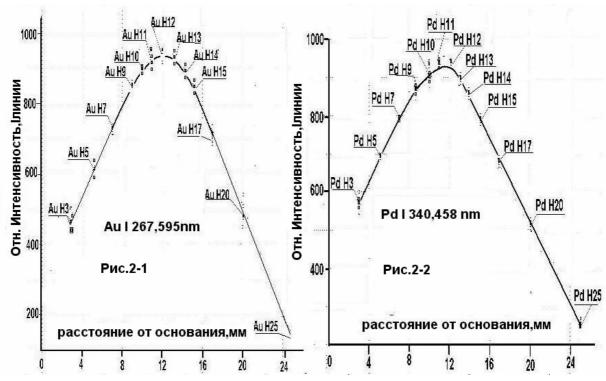


Рис 2 Распределение интенсивности аналитических линий золота(2-1) и палладия (2-2) по высоте факела

В качестве пары, корректирующей вариации условий возбуждения выбрана пара линий термометрического элемента (железа) Z=Fe I 273,42 / Fe I 273,4 нм. В качестве аналитического сигнала Y взяли интенсивность спектральной линии палладия,

 $I_{\text{линии}} = I - I_{\text{фона}}$ . Измерялись интенсивности линий Pd I 324,27 нм и Pd I 340,458 нм.

На разных высотах от основания факела измеряли интенсивности линий палладия Y и отношения интенсивностей в паре линий термометрического элемента Z. Строилась корреляционная зависимость между сигналами Y и Z по методу наименьших квадратов. На рис.3 показаны диаграмма рассеяния точек и линия корреляционной зависимости между аналитическим Y и корректирующим сигналом Z, следящим за изменением температуры в

плазменном факеле. Наблюдается сильная корреляционная связь между аналитическим Y и корректирующим Z сигналами

Максимальная интенсивность аналитического сигнала совпадает с максимумом в распределении температуры. Поэтому в качестве оптимальной аналитической зоны приняли зону на высоте 9-12 мм от основания факела, где при изменении высоты на 2-3 мм параметры плазмы практически постоянны.

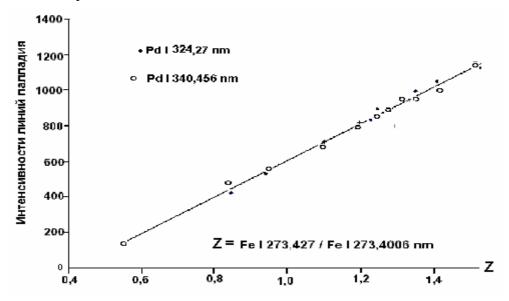


Рис.3. Диаграммы рассеяния точек и линия корреляционной связи между интенсивностью аналитического сигнала и корректирующим сигналом Z.

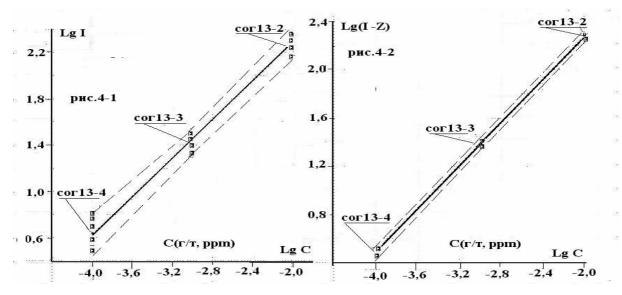


Рис.4 Градуировочные графики для Pd I 324,27 нм.

В работе [3] показано, что, применяя при построении градуировочных графиков аналитический сигнал, учитывающий корректирующее отношение линии термометрической пары, можно учесть влияние не только изменений условий возбуждения, но и влияния, обусловленные различием матриц образцов сравнения и исследуемой пробы. Мы применили этот метод для палладия Pd I 324,27 нм. В нашем случае в качестве аналитического сигнала

приняли величину Lg I = Lg Iл - Lg Z. При построении градуировочных графиков использовали комплект стандартных образцов СОГ 13. На рис. 4 показаны градуировочные графики без корреляции (рис.4-1) и с корреляцией (рис.4-2).

Для сравнения в таблице приведены параметры градуировочных графиков до и после корреляции для Pd I 324,27 нм.

Таблица Влияние корреляции на параметры градуировочных графиков Pd I 324,27нм Lg I =  $a_0 + a_1$ Lg C

	$a_0$	$a_1$	Угол наклона	Дисперсии		СКО	
				сходимости адекватности		градуировки	
Без	4,05	0,83	39,54	0,07	0,79	0,31	
корреляции							
После	4,14	0,92	42,62	0,00126	0,01	0,05	
корреляции							

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что применение корреляционного анализа позволяет выбрать оптимальные условия проведения анализа и уменьшить погрешности результатов анализа за счет учета изменения условий возбуждения и матричных эффектов.

#### Литература

- 1. Недлер В.В.// ДАН СССР,1935. Т. IV(IX). №1-2 (70-71). С. 21.
- 2. Жиглинский А.Г., Калмыков А.А.,Царев В.И.и др.//ЖПС.1978.Т.28,№3,с.381-387
- 3. Катасус Портуондо М.Р., Перальта Родригес Г., Петров А.А. и др.//Вестник ЛГУ, сер.физ. и хим., 1980, №2, с.34-46.
  - 4. Жиглинский А.Г., Калмыков А.А., Царев В.И. и др.//ЖПС.1975.Т.25,№2,с.209-213
  - 5. Жиглинский А.Г., Калмыков А.А., Царев В.И.и др. //ЖПС.1977.Т.27,№1,с.13-16
- 6. Петров А.А., Пушкарева Е.А. Корреляционный спектральный анализ веществ. С.-Петербург: Химия. 1993. 343с.
- 7. Заякина С. Б., Аношин Г.Н, Левченко Л.М., Митькин В.Н., Путьмаков А. Н. // Аналитика и контроль. 2004. № 3. С.236
- 8. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А, Смирнов А.В. // Журнал аналитической химии. 1999. № 8. С. 877-884
- 9. Zayakina S.B., Anoshin G.N. // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. Vol.25. № 1. P. 57.
  - 10. Mitkin V.N., Zayakina S.B., Anoshin G.N. // Spectrochimica Acta. 2003. Part B58. P.311
- 11. 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
- 12. Заякина С.Б., Засыпкин И.М., Аношин Г.Н. // IVМеждународный Симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сборник трудов. Т.2. Иваново. 2005.С.543.
- 13. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. «Применение корреляционного анализа для уменьшения погрешностей определения микропримесей в аргоновом дуговом двухструйном плазматроне» ЖАХ,2005 (в печати).

### Использование двухструйного дугового плазматрона для анализа высокочистых веществ

#### Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р., Герасимов В.А

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, zak@che.nsk.su

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН разработаны комбинированные методики анализа целого ряда высокочистых веществ, основанные на концентрировании примесей на графитовом порошке путем отделения основы пробы разными методами отделения основы — экстракцией, вакуумной дистилляцией, отгонкой в виде летучего соединения и другими. Для количественного определения примесей в концентратах успешно используется высокочувствительная атомно-эмиссионная спектральная методика анализа графитового порошка (ДПТ — АЭС) с возбуждением спектров в дуге постоянного тока. Условия концентрирования выбраны так, чтобы содержание остатков основы в концентрате не превышало одного процента и не оказывало влияния на интенсивности линий аналитов.

Дальнейшее развитие методов концентрирования показало, что нередко полное отделение основы пробы приводит к потере ряда важных примесей. Так, для концентрирования примесей в галлии и индии металлы предварительно хлорируются в расплаве соли NH<sub>4</sub>Cl и отгоняются в виде GaCl<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> или InCl. Установлено, что при полном хлорировании и отгонке основы происходит потеря таких важных примесей, как Sn, Ge, Au, Pb, Sb, имеющих летучие хлориды. Для сохранения этих элементов мы применили неполное хлорирование галлия (индия). Тогда примеси, имеющие более положительный электрохимический потенциал, чем у галлия (индия), не хлорируются до тех пор, пока в расплаве есть остатки основы. Коллектором микропримесей после отгонки основы является остаток металлического галлия (индия) массой 20мг. Галлий и индий имеют низкие потенциалы ионизации и оказывают значительное влияние на интенсивности аналитических линий элементов в дуге постоянного тока. Чтобы использовать для анализа этих концентратов ДПТ – АЭС методику анализа графитового порошка необходимо разбавление концентратов спектроскопическим буфером (графитовый порошок +4% NaCl) в 50-100 раз, что не обеспечивает необходимые пределы обнаружения аналитов. Из-за более слабых матричных влияний использование двухструйного дугового плазмотрона (ДДП) позволяет применять существенно меньшее разбавление и получать на порядок величины более низкие пределы обнаружения примесей.

Установлено, что галлий и индий вплоть до концентрации 25% в графитовом порошке не оказывают влияния на интенсивности аналитических линий элементов при возбуждении спектров в ДДП. На основании этих исследований нами были предложены методики прямого анализа галлия и индия. Для получения порошковой пробы галлий ( $T_{пл}$  29,5 °C) смешивали с буфером под ИК-лампой в соотношении 1:3, а индий предварительно переводили в оксид (растворяли в азотной кислоте и прокаливали при 400°C) и разбавляли буфером в том же соотношении, что и галлий. Эти же методики использовали и для анализа концентратов. Анализ проводили в условиях, выбранных ранее для анализа графитового порошка (зона регистрации – 4-5 мм ниже места слияния струй, расходы плазмообразующего газа (аргон) составляли 4л/мин, транспортирующего – 0,75 л/мин, сила тока 85-90A, навеска пробы – 20 мг, концентрация NaCl в пробе – 15%). Спектры регистрировали анализатором МАЭС (ВМК «Оптоэлектроника»).

Еще одним объектом, для анализа которого целесообразно использование ДДП, стал диоксид теллура. Для концентрирования примесей  $TeO_2$  восстанавливали в токе водорода до элементарного теллура, затем проводили его вакуумную дистилляцию. В выбранных условиях сравнительно быстро восстанавливается ~ 95 % TeO2, после чего процесс Концентратом микропримесей замедляется. после отгонки теллура невосстановленный ТеО<sub>2</sub>. Изучение влияния теллура на интенсивности аналитических линий элементов в графитовом порошке показало, что даже в присутствии 50% ТеО2 величина аналитического сигнала элементов остается неизменной. Отметим, что в дуге постоянного тока заметное влияние наблюдается, начиная с 5% ТеО2 Предлагаемая методика анализа ТеО<sub>2</sub> позволяет применить простую и экспрессную пробоподготовку: растертая до мелкодисперсного состояния проба смешивается с графитовым порошком, содержащим 30% NaCl, в соотношении 1:1.

Предлагаемые ДДП-АЭС методики позволяют определять в галлии, индии, диоксиде теллура более 30 примесей. Прямой анализ обеспечивают пределы обнаружения примесей на уровне  $10^{-6}$  - $10^{-4}$ мас. %, комбинированные методики -  $10^{-7}$  - $10^{-5}$ мас. %. Это более чем на порядок величины ниже, чем в дуге постоянного тока. В качестве примера приводим пределы обнаружения примесей в диоксиде теллура (таблица).

**Таблица** Пределы обнаружения примесей в диоксиде теллура, %мас.

	Методи	ика		Методиі	ка
Аналит	Прямое определение	С конц-ем (К <sub>конц</sub> =20)	Аналит	Прямое определение	С конц-ем (К <sub>конц</sub> =20)
Ag	3·10 <sup>-6</sup>	1.5.10 <sup>-7</sup>	La	4.10 <sup>-5</sup>	2.10 <sup>-6</sup>
Al	5·10-5	3·10 <sup>-6</sup>	Mg	4·10 <sup>-6</sup>	2·10 <sup>-7</sup>
As	8.10-4	-	Mn	3.10 <sup>-6</sup>	2·10 <sup>-7</sup>
Au	5·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-6</sup>	Mo	2·10 <sup>-5</sup>	1:.10 <sup>-6</sup>
Ba	5·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-6</sup>	Ni	2·10 <sup>-5</sup>	1.10-6
Be	3·10 <sup>-6</sup>	2:.10 <sup>-7</sup>	Nb	9.10-5	5·10 <sup>-6</sup>
Bi	2·10 <sup>-5</sup>	1.10-6	Pb	5·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-6</sup>
Ca	1.10-4	5·10 <sup>-6</sup>	Pd	3·10-5	2.10-6
Cd	1.10-5	5·10 <sup>-7</sup>	Pt	5·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-6</sup>
Со	1.10-5	5·10 <sup>-7</sup>	Sn	3·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-6</sup>
Cr	2·10 <sup>-5</sup>	1.10-6	Sc	4.10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-6</sup>
Cu	6.10-6	3.10-7	Sb	8·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-6</sup>
Fe	3.10-5	2·10 <sup>-6</sup>	Та	3.10-4	2·10 <sup>-5</sup>
Ga	8·10 <sup>-6</sup>	4.10-7	Ti	2·10 <sup>-5</sup>	1.10-6
Ge	2·10 <sup>-4</sup>	-	T1	4.10-5	-
Нд	1.10-4	-	V	2·10 <sup>-5</sup>	1.10-6
Hf	5·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-6</sup>	W	2.10-4	1.10-5
In	5·10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-6</sup>	Zn	3·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-6</sup>

## Стандартные образцы состава, их место в метрологическом обеспечении атомно-эмиссионных спектральных методов анализа

#### Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская

ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет-УПИ г.Екатеринбург, lisienko@dpt.ustu.ru

Рассмотрены современные представления о стандартных образцах состава веществ и материалов (СО), их метрологическом назначении, функциях, характеристиках и областях применения. Приведены классификации СО по уровню признания, степени точности, способам аттестации. Обсуждены методические особенности получения монолитных и дисперсных материалов СО и особенности их аттестации.

Обобщен опыт Российской арбитражной лаборатории кафедры ФХМА УГТУ-УПИ по созданию комплектов стандартных образцов состава дисперсных материалов на основе оксидных, карбонатных, металлических матриц и графита, предназначенных для метрологического обеспечения методов атомно-эмиссионного спектрального анализа чистых веществ. Обоснованы объем выпуска, количество образцов в комплекте, диапазон концентраций, покрываемый комплектом. Производство материалов и процедура аттестации основана на процессах контролируемого синтеза и расчетном методе определения концентрации аттестуемых компонентов. Оптимальный способ введения аттестуемых элементов состоит в обработке растворами их соединений специально подготовленной дисперсной основы с последующей термической обработкой в контролируемой атмосфере. Отработаны вопросы выбора соединений, несущих аттестуемые элементы, способов перевода их в раствор, режимов термической обработки композиций, обеспечения качества применяемых реактивов, позволяющих осуществить в ходе синтеза контроль за содержанием примесей. На этой основе разработаны конкретные методики внесения около 50 элементов в различные дисперсные матрицы. Предложены конструкции гомогенизаторов и обоснованы режимы измельчения и усреднения порошков, обеспечивающие высокую эффективность и практически полную стерильность операций. Отработана технология получения некоторых металлических СО методом порошковой металлургии. Изучены вопросы оценки отдельных компонент погрешности аттестованных значений, обусловленных неоднородностью материалов и возникающих в ходе синтеза.

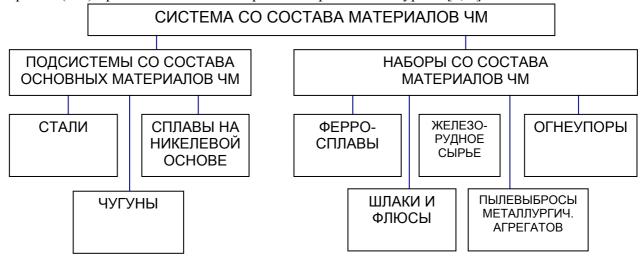
Уделено внимание вопросам оптимального применения разработанных типов ГСО состава, в том числе для аттестации СОП, контроля точности методик анализа, в качестве контролируемых элементов в методе "добавок".

#### Стандартные образцы состава материалов черной металлургии

#### Степановских В.В.

ЗАО «Институт стандартных образцов» (г. Екатеринбург); vvst@r66.ru

Разработанная Институтом стандартных образцов в 80-х годах и реализуемая в настоящее время отраслевая система стандартных образцов (ОССО) включает стандартные образцы (СО) практически всех материалов черной металлургии [1, 2].



Основными структурными элементами ОССО являются *подсистемы СО* основных видов материалов (*чугунов, сталей, сплавов на никелевой основе*), и *наборы СО* сырьевых и вспомогательных материалов, полупродуктов и отходов металлургического производства (железорудное сырье, ферросплавы, огнеупоры, флюсы, металлургические шлаки, пылевыбросы металлургических агрегатов).

Каждая из подсистем, входящих в ОССО, имеет сходную структуру, содержит СО с определенными метрологическими функциями и включает:

- CO «высшей точности»
- ГСО для химического анализа:
- ГСО для спектрального анализа;
- СОП для химического и спектрального анализа

Принятая структура позволяет осуществлять создание, хранение, передачу и обеспечение возможности воспроизведения с необходимой точностью содержания всех основных контролируемых элементов в материалах черной металлургии во всем диапазоне их варьирования.

Таблица 1 ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ *СО* ВЫСШЕЙ ТОЧНОСТИ СТАЛЕЙ

Элемент	Диапазон Концентраций, %	Число типов СО	Элемент	Диапазон Концентраций, %	Число типов СО
Углерод	0,0047 - 0,926	12	Титан	0,0485 - 1,950	5
Кремний	0,0062 - 2,573	11	Молибден	0,038 - 3,28	9
Марганец	0,082 - 8,25	10	Вольфрам	0,0084 - 9,61	8
Хром	0,0063 - 25,99	13	Кобальт	0,220 - 17,58	4
Никель	0,042 - 29,0	14	Ниобий	0,053 - 0,775	5

Элемент	Диапазон	Число	Элемент	Диапазон	Число
	Концентраций, %	типов СО		Концентраций, %	типов СО
Медь	0,0161 - 2,842	8	Азот	0,035 - 0,426	5
Cepa	0,0036 - 0,201	11	Свинец	0,191	1
Фосфор	0,0012 - 0,0862	12	Селен	0,126	1
Мышьяк	0,0111 - 0,128	3	Цирконий	0,104	1
Ванадий	0,021 - 2,35	16	Бор	0,0056	1

Основой каждой подсистемы ОССО являются, так называемые, *СО «высшей точности»* (СОВТ). Каждый отдельно взятый СОВТ предназначен для хранения, воспроизведения и передачи измерительной информации о содержании только одного аттестованного элемента. Состав материала СОВТ учитывает аналитические особенности применяемых МВИ. В табл. 1 приведены диапазоны концентраций аттестованных характеристик в СОВТ сталей.

#### Процедура аттестации СОВТ, как правило, включает следующие этапы:

- Проведение межлабораторного эксперимента (МЛЭ) по установлению содержания аттестуемых компонентов с участием не менее 20 лабораторий;
- выбор или разработка МВИ, обеспечивающей воспроизведение аттестованной характеристики с минимально возможной погрешностью;
- проверка согласованности СОВТ в серии;
- проверка согласованности СОВТ, относящихся к разным сериям;
- проверка согласованности СОВТ с СО зарубежного производства.

По своему назначению СОВТ выполняют роль эталонов, применяемых для воспроизведения и передачи информации о содержании аттестуемого элемента государственным стандартным образцам (ГСО). При этом применяется дифференциальный метод передачи измерительной информации, позволяющий при аттестации минимизировать систематическую составляющую погрешности ГСО и обеспечить хорошую согласованность выпускаемых ГСО.

Применяемая схема аттестации обеспечивает необходимую погрешность аттестации ГСО [3], согласованность между собой ГСО разных выпусков и типов, а также согласованность с СО зарубежного производства. Все аттестованные ГСО проходят испытания в рамках МЛЭ.

Аналогичная схема аттестации рекомендована и применяется в заводских лабораториях для СО предприятий (СОП) [4], где основным методом аттестации также является дифференциальный метод передачи измерительной информации от ГСО, обеспечивающий необходимую прослеживаемость измерений до СОВТ.

В процессе разработки подсистем СО институт отказался от выпуска СО состава конкретной марки материала, *оптимизировав* номенклатуру выпускаемых СО, с учетом аналитических особенностей применяемых МВИ (стандартизованных и аттестованных). Это позволяет аналитическим лабораториям решать большинство метрологических задач с применением ограниченного числа СО.

ГСО сырьевых и вспомогательных материалов, полупродуктов и отходов металлургического производства, а также отдельные элементы в черных металлах (для которых отсутствуют СОВТ) аттестованы путем межлабораторной аттестации. В установлении значения каждой аттестованной характеристики участвуют не менее 10 квалифицированных аналитических лабораторий.

По состоянию на июнь 2005 г. номенклатура ГСО состава материалов черной металлургии включает 384 типа, в том числе 216 ГСО для химического анализа и 168 ГСО для спектрального анализа.

 $\Gamma CO$  для химического анализа (стружка, порошок): сталь -88 типов; ферросплавы -40; чугун -20; сплавы на никелевой основе -15; железорудное сырье, хромовая руда, марганцевая руда -28; шлаки, флюсы -11; огнеупоры -9; пылевыбросы мелаллургических агрегатов -5.

ГСО Стали углеродистой (стружка)

Элемент		С	Si	Mn	Cr	Ni	S	Р	Cu
Содержание, %	Мин.	0,0023	0,0088	0,001	0,0016	0,0047	0,0042	0,0014	0,0093
	Макс.	1,24	0,346	1,19	0,197	0,208	0,193	0,108	0,186
Количество типов ГСО		28	20	19	19	19	28	20	18
Элемент		Мо	Al	АІк.р.	As	N	V	Co	Sn
Содержание, %	Мин.	0,0003	0,0074	0,025	0,0003	0,0037	0,0073	0,0007	0,00028
Содержание, //	Макс.	0,0059	0,319	0,05	0,127	0,0151	0,0073	0,0007	0,00026
Количество типов ГСО		2	6	2	5	10	1	1	1

ГСО стали легированной (стружка)

Элемент		C	Si	Mn	Cr	Ni	S	Р	Cu
Содержание, %	Мин.	0,011	0,058	0,065	0,045	0,049	0,0015	0,0021	0,0145
Содержание, 70	Макс.	1,6	5,04	14,82	28,04	30,84	0,243	0,051	2,85
Количество типон	в ГСО	51	51	50	47	51	52	52	42
Элемент	Элемент		V	Al	W	Co	As	N	Ti
Сопорукацию %	Мин.	0,005	0,0009	0,0106	0,313	0,0069	0,003	0,0063	0,0057
Содержание, %	Макс.	5,02	6,46	5,45	17,62	35,05	0,0061	0,329	2,88
Количество типов	в ГСО	20	28	8	14	9	2	7	12
Элемент		Zn	Pb	Sb	Sn	Mg	В	Nb	Se
Содержание, %	Мин.	0,0006	0,00015	0,00027	0,0004	0,0007	0,002	0,06	0,213
Содержание, л	Макс.	0,0017	0,193	0,0009	0,004	0,0007	3,01	1,03	0,213
Количество типов	в ГСО	4	5	4	3	1	6	8	1

ГСО чугунов (стружка, порошок)

Элемент		С	Si	Mr	ı	Cr	N	li	S	;	Р		Cu
Cononyauua %	Мин.	1,82	0,195	0,276	3 0	),125	0,06	1	0,00	44	0,0115	5 0,	069
Содержание, %	Макс.	4,5	2,9	4,27	1	15,61	4,15		0,09	5	1,23	0,	91
Количество типов ГСО		19	16	16	6	13	1:	3	20	)	16		10
Элемент		Мо	Ti		Со	M	lg	'	V		As	Гр	афит
Cononyauua %	Мин.	0,318	0,028	0,	048	0,041		0,548		0,0	172	1,00	
Содержание, %	Макс.	1,16	0,70	0,	265	0,06	0,064		) <del>+</del> 0	0,0	78	1,94	
Количество типо	Количество типов ГСО		5		4	3	3		1		2		4

ГСО сплавов на никелевой основе (стружка)

Количество типов ГСО 6

50 сплавов на никелевои основе (стружка)											
	С	Si		Mn	Cr	Ni		S	Р	Cu	
Мин.	0,0057	0,093	}	0,01	0,07	57		0,0016	0,0014	0,0082	
Макс.	0,076	1,4		0,84	27,04	76,3		0,0033	0,0034	5,65	
Количество типов ГСО		15		14	14	2		12	13	10	
Элемент		Ti		Al	Fe	В		Pb	Nb	V	
Мин.	0,49	0,085		0,164	0,085	0,004	9	0.004	0,367	0,03	
Макс.	27,04	2,71		4,02	7,63	0,021		0,004	1,83	1,57	
з ГСО	5	5		4	3	1		2	4		
Элемент		W		Со	Се	)	Sb			Mg	
Мин.	3,09		5,5	52	0.00	047		0.00014	0	0.0015	
Макс.	13,47		15	,04	0,0047		0,00014		U,	0,0015	
	Мин. Макс. в ГСО Мин. Макс. в ГСО	С Мин. 0,0057 Макс. 0,076 3 ГСО 15 Мо Мин. 0,49 Макс. 27,04 3 ГСО 5 W Мин. 3,09	С Si Мин. 0,0057 0,093 Макс. 0,076 1,4 в ГСО 15 15 Мин. 0,49 0,085 Макс. 27,04 2,71 в ГСО 5 5 W Мин. 3,09	С Si Мин. 0,0057 0,093 Макс. 0,076 1,4 в ГСО 15 15 Мо Ті Мин. 0,49 0,085 Макс. 27,04 2,71 в ГСО 5 5 W Мин. 3,09 5,5	С         Si         Mn           Мин.         0,0057         0,093         0,01           Макс.         0,076         1,4         0,84           в ГСО         15         15         14           Мин.         0,49         0,085         0,164           Макс.         27,04         2,71         4,02           в ГСО         5         5         4           W         Со           Мин.         3,09         5,52	С         Si         Mn         Cr           Мин.         0,0057         0,093         0,01         0,07           Макс.         0,076         1,4         0,84         27,04           3 ГСО         15         15         14         14           Мин.         0,49         0,085         0,164         0,085           Макс.         27,04         2,71         4,02         7,63           3 ГСО         5         5         4         3           W         Co         Ce           Мин.         3,09         5,52         0.00	С         Si         Mn         Cr         Ni           Мин.         0,0057         0,093         0,01         0,07         57           Макс.         0,076         1,4         0,84         27,04         76,3           В ГСО         15         15         14         14         2           Мин.         0,49         0,085         0,164         0,085         0,004           Макс.         27,04         2,71         4,02         7,63         0,021           В ГСО         5         5         4         3         1           W         Co         Ce           Мин.         3,09         5,52         0,0047	С         Si         Mn         Cr         Ni           Мин.         0,0057         0,093         0,01         0,07         57           Макс.         0,076         1,4         0,84         27,04         76,3           В ГСО         15         15         14         14         2           Мин.         0,49         0,085         0,164         0,085         0,0049           Макс.         27,04         2,71         4,02         7,63         0,021           в ГСО         5         5         4         3         1           W         Co         Ce         Мин.         3,09         5,52         0,0047	С         Si         Mn         Cr         Ni         S           Мин.         0,0057         0,093         0,01         0,07         57         0,0016           Макс.         0,076         1,4         0,84         27,04         76,3         0,0033           в ГСО         15         15         14         14         2         12           Мин.         0,49         0,085         0,164         0,085         0,0049         0,004           Макс.         27,04         2,71         4,02         7,63         0,021         0,004           в ГСО         5         5         4         3         1         2           Мин.         3,09         5,52         0,0047         0,00014	С         Si         Mn         Cr         Ni         S         P           Мин.         0,0057         0,093         0,01         0,07         57         0,0016         0,0014           Макс.         0,076         1,4         0,84         27,04         76,3         0,0033         0,0034           В ГСО         15         15         14         14         2         12         13           Мин.         0,49         0,085         0,164         0,085         0,0049         0,004         0,004         0,004         0,004         0,004         1,83           В ГСО         5         5         4         3         1         2         4           Мин.         3,09         5,52         0,0047         0,00014         0,00014         0,00014	

Ниже приведены диапазоны концентраций аттестованных элементов в ГСО сталей, чугунов и сплавов на никелевой основе.

Номенклатура ГСО ферросплавов, является одной из наиболее представительных и включает 40 типов СО, в том числе: Марганец металлический -2 типа; ферромарганец -2 типа; ферросиликомарганец -1 тип; хром металлический -2 типа; феррохром -12 типов;

ферросиликохром — 1 тип; силикокальций — 2 типа; ферробор — 3 типа; феррованадий — 3 типа; ферровольфрам — 2 типа; феррониобий — 1 тип; ферросилиций — 4 типа; ферросиликоцирконий — 1 тип; ферротитан — 2 типа; феррофосфор — 1 тип; лигатура с P3M - 1 тип.

 $\Gamma CO$  для спектрального анализа): сталь — 138 типов; чугун — 23; сплавы на никелевой основе — 7.  $\Gamma CO$  для спектрального анализа выпускаются в виде цилиндров (сталь, сплавы на никелевой основе), усеченного конуса, либо усеченной пирамиды (чугуны). Номенклатура  $\Gamma CO$  для спектрального анализа включает:

- 22 комплекта СО стали углеродистой и легированной,
- 5 комплектов СО чугунов,
- 1 комплект СО сплавов на никелевой основе.

В числе аттестованных комплектов  $\Gamma CO$  сталей кроме многоэлементных комплектов имеются специализированные комплекты с аттестацией 1-2 элементов:

- мышьяка в диапазоне 0,0037–0,070% (4 ГСО);
- селена 0,011–0,097% (2 ГСО);
- a30Ta 0,006–0,021% (5 ΓCO);
- серы -0.0030 -0.126% и фосфора -0.0047 -0.064%;
- 6000 0.0036 0.025%.

Все ГСО выпускаются партиями с периодичностью 7–8 лет, что позволяет обеспечить стабильное снабжение аналитических лабораторий стандартными образцами. План выпуска ГСО на 2006 г. включает повторный выпуск ГСО 25 ГСО и 9 новых ГСО хромоникелевых сталей для спектрального анализа (комплект ЛГ56 – ЛГ64) с аттестацией 14 элементов : С (0.02-0.5%); Si (0.2-2%); Mn (0.3-2.3%); Cr (10-25%); Ni (4-35%); W (0.02-4%); Mo (0.07-3.5%); Ti (0.06-3%); V (0.02-0.6%); Cu (0.05-3%); Al (0.01-0.4%); Nb (0.04-1.3%); S (0.002-0.03%); P (0.01-0.07%).

Значительная доля  $\Gamma$ CO, выпускаемых институтом, признаны в качестве межгосударственных стандартных образцов (MCO), что позволяет беспрепятственно применять их в лабораториях предприятий стран CHГ.

В рамках международного сотрудничества три комплекта стандартных образцов (ЛГ32в – ЛГ36в, УГ0е – УГ9е, РГ24 – РГ31) признаны в 2004 г. в качестве СО КООМЕТ.

По результатам участия в МЛЭ каждая лаборатория ежегодно получает Свидетельство о качестве результатов КХА, которое учитывают органы по аккредитации при проведении аккредитации аналитических лабораторий.

Институт аккредитован, как координатор по проведению межлабораторных сравнительных испытаний (Свидетельство о признании координатора проведения межлабораторных сравнительных испытаний  $N \ge K01.014$ ).

В 2005 г. в МЛЭ принимают участие аналитические лаборатории России (71), Украины (16), Казахстана (5), Беларуси (1).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Плинер Ю.Л., Свечникова Е.А. Огурцов В.М. Управление качеством химического анализа в металлургии. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
- 2. Плинер Ю.Л., Кузьмин И.М. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции. М.: Металлургия, 1989. 216 с.
- 3. Точность аналитического контроля черных металлов / *Плинер Ю.Л.*, *Кузьмин И.М.*, *Пырина М.П.*, *Степановских В.В.* М.: Металлургия, 1994. 256 с.
- 4. Методические указания. Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий. МУ МО 14-1-4-90. *Изд. Института стандартных образцов ЦНИИЧМ* Свердловск, 1990. 44 с.

## Алгоритмы статистического контроля качества работы аналитической лаборатории

#### А.Н.Смагунова

Иркутский государственный университет

Внутренний контроль качества результатов анализа проводится в два этапа: оперативный (предупредительный) и статистический. Цель первого состоит в предотвращении выдачи заказчику некачественных результатов анализа и включает контроль метрологических характеристик (МХ) повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности. Назначение статистического контроля состоит в оценке качества работы лаборатории по всей совокупности результатов оперативного контроля, полученных за определенный период времени Т, т.е. он основан на статистической обработке данных, приведенных в сводных журналах контроля внутрилабораторной прецизионности и точности результатов анализа. Такая обработка включает два варианта: альтернативный и количественный.

Первый фиксирует число (m) допущенных браков ( $K_k > K$ ) на М проб, проконтролированных за период времени Т. Для принятия решения о качестве работы лаборатории рассчитывают вероятность  $\alpha = (m/M) \cdot 100\%$  попадания результатов в критические области функции распределения случайной величины. При  $\alpha \le 10\%$  нарушений в аналитической процедуре не наблюдается; в противном случае ( $\alpha > 10\%$ ) имеет место увеличение МХ, причину которого устанавливают с использованием количественного варианта.

Количественный вариант обычно выполняют для результатов оперативного контроля точности, так как эта МХ зависит от случайной и систематической составляющих погрешности. Предложены алгоритмы статистического контроля точности для случаев, когда оперативный контроль этой МХ выполняют с использованием следующих методов:

- с помощью одного стандартного образца (СО) или аттестованной смеси (АС);
- с помощью группы СО (или АС);
- с помощью добавки определяемого компонента в реальную пробу сертифицируемого объекта;
- с помощью разбавления материала пробы нейтральной средой с последующим добавлением в разбавленную пробу определяемого компонента;
- с помощью сопоставления результатов анализа реальной пробы, полученных по контролируемой и контрольной методикам.

Дано сопоставление перечисленных методов контроля точности с позиции их способности обнаружить увеличение случайной составляющей погрешности, детерминированной постоянной систематической погрешности (ДПСП) детерминированной случайной систематической погрешности (ДССП). Показано, что возрастание значений МХ внутрилабораторной прецизионности фиксируют все указанные методы, но ДПСП и ДССП некоторые методы обнаружить не могут. В основу алгоритмов количественного варианта контроля положено использование t-критерия для выявления ДПСП и дисперсионного анализа погрешности для выявления ДССП. При этом учитываются результаты альтернативного варианта прецизионности.

## Оценка аналитических параметров многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) при его использовании в вакуумном квантометре ДФС-51

#### Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Мандрыгин В.В.

OAO «Западно-Сибирский Металлургический комбинат», Новокузнецк, rslczl@zsmk.ru

В 2003 году была выполнена модернизация спектрометра ДФС-51 путем замены фотоумножителей (ФЭУ) и вычислительной системы на базе ДВК-3 на МАЭС и ІВМ-совместимый компьютер с программным обеспечением «Атом».

После установки МАЭС в первую очередь была проведена оценка его аналитических возможностей.

На данном спектрометре до модернизации выполнялся анализ стали и чугуна. Поэтому, в первую очередь было интересно перенести имевшиеся программы на МАЭС и сделать прямое сравнение с ФЭУ. Были полностью воспроизведены аналитические программы с использованием выбранных ранее параметров возбуждения спектра, спектральных линий определяемых элементов и линий внутреннего стандарта.

Используя тот же набор стандартных образцов, которые использовались при работе с ФЭУ, были построены градуировочные графики для определения 12 элементов в стали и 8 элементов в чугуне.

Оценку аналитических параметров, которые дает применение МАЭС, проводили в несколько этапов.

На первом этапе рассматривались результаты, полученные без вмешательства аналитика в настройки параметров регистрации спектра или условий анализа. Использовались настройки программного обеспечения, принятые по умолчанию, в том числе автоматический поиск пика спектральных линий, коррекция фона с автоматическим выбором точек учета фона и т.д. При этом, естественно, использовались такие специфические возможности анализатора МАЭС, как стабилизация дрейфа спектра с помощью реперных линий, возможность выбора условий регистрации пика спектральной линии, одновременный учет фона вблизи регистрируемой линии.

Уже на этом этапе для ряда линий отмечается расширение динамического диапазона, снижение уровня фона, улучшение коэффициента корреляции градуировочных зависимостей. При анализе чугуна — это кремний (212,41 нм), фосфор (178,29 нм); при анализе стали — сера (180,73 нм), фосфор (178,29 нм), алюминий (308,22 нм).

При анализе стали для ряда элементов (углерод, кремний, марганец, медь, титан, ванадий, хром, никель, молибден) на этом этапе существенного отличия характеристик по сравнению с ФЭУ получено не было.

На следующем этапе проверялось, насколько можно улучшить метрологические характеристики, используя специфические возможности присущие полупроводниковым детекторам. Большая часть из них связана с возможностью регистрировать участки спектра, содержащие аналитические линии или полный спектр с последующей визуализацией и возможностью применения обширного математического аппарата.

Положение области замера пика аналитической линии и точек замера фона могут быть выбраны оптимальным образом для образцов, содержащих широкий диапазон концентраций определяемых и влияющих элементов.

Имеется возможность выбора линий определяемого элемента и внутреннего стандарта, обеспечивающих оптимальное решение конкретной аналитической задачи. Фактически, для каждой аналитической линии можно взять свою, наиболее подходящую линию сравнения. В программе «Атом» имеется процедура, которая позволяет подобрать наилучшую линию сравнения по рассчитанным метрологическим параметрам. Использование этих возможностей, например, при определении углерода в чугуне, позволяет улучшить корреляцию точек почти на 10%.

Надо отметить, что программа «Атом» сохраняет полный спектр (в нашем случае это диапазон 174,15-337,15 нм) для каждой экспозиции. Это позволяет проводить все перечисленные выше операции по оптимизации условий обработки без регистрации дополнительных спектров.

Первой практической задачей, в которой наиболее полно были использованы возможности МАЭС и программного обеспечения, стал входной контроль меди марки М1.

В Таблице приведены значения СКО, полученные на ГСО с минимальным содержанием определяемого элемента и пределы обнаружения, рассчитанные как 3σ.

Таблица Пределы обнаружения, полученные на ДФС-51 с MAЭС при анализе меди

Элемент	Bi	Fe	Ni	Zn	Sn
Предел обнаружения, %	0,0002	0,0006	0,0001	0,0003	0,0001
Элемент	Sb	As	Pb	S	
Предел обнаружения, %	0,0009	0,0005	0,0007	0,0006	

Был проведен эксперимент по оценке внутрилабораторной прецизионности метода в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Вычисленные значения СКО не превышают значений нормированных ГОСТ 9717.1-82 «Медь. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра». Для серы - ГОСТ 13938.2-78 «Медь. Методы определения серы». Это позволяет использовать модернизированный ДФС-51 с МАЭС для входного контроля медного листа в соответствии с ГОСТ 9717.1-82. Методика определения массовой доли серы прошла экспертизу в ЗАО «ИСО».

Кроме того, проведенная модернизация позволяет использовать спектрометр для анализа материалов с разной основой: Fe, Cu, Al.

За время эксплуатации выявлена проблема, связанная с конденсацией паров вакуумного масла на поверхности МАЭС. Видимо, этот эффект проявляется более сильно, по сравнению с ФЭУ, из-за того что МАЭС во время работы охлаждается термоэлектронным холодильником. В настоящее время изыскиваются пути решения данной проблемы.

Определенные проблемы представляет работа с программой «Атом», построение которой отличается от общепринятого построения ПО для фотоэлектрических спектральных приборов. По нашим замечаниям «ВМК-Оптоэлектроника» уже внесла ряд изменений в ПО. Работа в этом направлении продолжается.

## Различие способов вычисления аналитического сигнала при фотографической регистрации спектра и с помощью твердотельных детекторов

#### Заякина $C.Б^{1,2}$ , Аношин $\Gamma.H.^2$

<sup>1</sup> ИНХ им.А.В.Николаева СО РАН 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3 sbz@che.nsk.su, zayak@uiggm.nsc.ru

Применение при регистрации спектров многоканального анализатора МАЭС перевела рутинный метод спектрального анализа на современный уровень, повысив его экспрессность, точность и информативность. Однако подчас пользователи МАЭС при разработке новых методик используют идеологию спектрального метода, разработанного для фотографической регистрации, не учитывая принципиальных различий способов вычисления аналитического сигнала при фотографической регистрации спектра и с помощью твердотельных детекторов. Рассмотрим эти различия.

1. <u>При фотографической регистрации</u> интенсивность спектральной линии определяется косвенно, через измерение плотности почернения проявленного изображения и последующего пересчета почернений в интенсивности по характеристической кривой данной пластинки.

На микрофотометре измеряется плотность почернения проявленного изображения

 $S = lg \; (I/ \; Io); \; в$  этом случае Io- интенсивность света , прошедшего сквозь пластинку, вне изображения (вуаль), I- интенсивность света, прошедшего сквозь пластинку в месте проявленного изображения.

Величина плотности почернения зависит от общего количества лучистой энергии , упавшей на пластинку H=E t , E - освещенность фотопластинки, t —время экспозиции. Освещенность фотопластинки пропорциональна яркости входной щели спектрографа, которая пропорциональна интенсивности излучения I источника света и зависит от способа освещения щели спектрографа.  $H \sim I t.$ .

Для каждой проявленной фотопластинки существует определенная связь между почернением и количеством света, вызвавшего это почернение. Эта зависимость устанавливается каждый раз графически и называется « характеристической кривой» данной фотопластинки, на параметры этой зависимости влияют такие факторы как качество проявителя и его температура, толщина фотоэмульсии и ее однородность по площади фотопластинки.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> ОИГГМ им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.Коптюга, 3, anoshin@uiggm.nsc.ru

Распространенным способом построения характеристической кривой является регистрация излучения через многоступенчатый ослабитель.

В общем виде «характеристическая кривая» имеет S – образный вид., см. рис.1-а

Нижняя часть кривой, параллельная оси абсцисс, определяет величину So, которая соответствует фотографической вуали. Криволинейная часть AB соответствует области недодержек, где почернение медленно растет с увеличением освещенности. Прямолинейный участок BC – область нормальных почернений, здесь S = f(lg H).

 $S = \gamma$  ( Lg H – Lg H i ),  $S = \gamma$  Lg I tp -  $\gamma$  Lg Hi,  $\Gamma$  де  $\gamma$  -коэффициент контрастности фотопластинки, Hi – инерция пластинки, P- коэффициент Шварцвальда, показывающий, что S зависит от времени экспозиции иначе, .чем от I.

Область кривой выше т. С характеризует передержки, здесь почернения слабо зависят от интенсивности света, точность пересчета низкая.

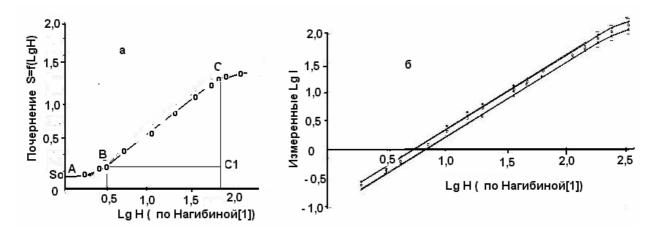


Рис.1. а - Характеристическая кривая фотопластинки, б - Зависимость зарегистрированного МАЭС аналитического сигнала от относительной интенсивности в мультиплетах Fe.

В аналитической практике используется только область нормальных почернений, при этом и почернение фона должно быть выше т.В. При фотометрировании берут разность значений  $\Delta S = S - S \varphi$ . Почернение в центре спектральной линии  $S = \lg (I/io)$ .

 $S\varphi = Lg \ (I\varphi/io)$  — почернение вблизи линии, где отсутствуют спектральные линии. Тогда  $\Delta S = S$  -  $S\varphi = Lg \ (I/I\varphi)$  . Поэтому часто при фотографической регистрации не используют трудоемкий пересчет из почернений в интенсивности, а берут разность почернений, которая равна логарифму отношения интенсивностей.

По построенной характеристической кривой можно определить коэффициент контрастности пластинки  $\gamma = \Delta$  S/ $\Delta$  lg I;  $\gamma = \text{Cc1}$  / Bc1. Для большинства фотопластинок  $\gamma$  постоянно в области длин волн 250 –320 нм, увеличивается для  $\lambda >$ 320 нм, и резко уменьшается для  $\lambda <$  250 нм. В пределах одного сорта пластинок для одной области спектра коэффициент контрастности может меняться в зависимости от рода проявителя,

температуры и продолжительности проявления. Этим и объясняется требование очень тщательного построения характеристической кривой для каждой пластинки и в той области спектра, где проводятся измерения аналитического сигнала.

**Применение МАЭС**. При регистрации с помощью МАЭС напрямую измеряют интенсивность спектральной линии, которая пропорциональна засветке фотодиода. Для сравнения построили «характеристическую кривую» для фотодиодной линейки. Следует отметить, что динамический диапазон МАЭС с учетом шумов примерно равен 30000. Для аналогии с фотопластинкой весь диапазон принят за 100%, поэтому одно деление такой шкалы равно 300 отн. единиц.

Использовали группу линий железа, относительные интенсивности которых внутри мультиплетов хорошо известны и не зависят от параметров плазмы различных источников возбуждения спектров. [1].

Мы построили зависимость регистрируемой интенсивности аналитической линии при различных условиях регистрации. Заметим, что программа «Атом» позволяет регистрировать аналитический сигнал различными способами: амплитудное значение, интегральное значение и др. В каждом случае можно выбрать процедуру учета фона.

В данном случае за аналитический сигнал выбрана величина Lg Ілинии.

$$I_{\text{линии}} = I_{\text{линия} + \text{фон}} - I_{\text{фон}}.$$

Сравнивая рис1-а и рис 1-б, можно заметить, что для МАЭС зависимость зарегистрированного аналитического сигнала от интенсивности линейна во всем диапазоне Lg H [2,2 - 0,2] и угол наклона «характеристической зависимости» одинаков для различных условий регистрации . Для фотопластинок при Lg H < 0,5 и при Lg H > 1,8 характеристическая кривая имеет загибы, в этих областях регистрируемые почернения слабо зависят от интенсивности попадающего света. Этим объясняется жесткое требование при фотографической регистрации, чтобы и фон, и линия лежали в области нормальных почернений, где зависимость почернения от интенсивности падающего света линейная.

При регистрации с помощью МАЭС мы можем работать и области слабых сигналов при условии корректного учета фона. При построении градуировочных графиков строится зависимость логарифма интенсивности аналитической линии от логарифма концентрации этого элемента в стандартном образце. Фон или сплошной спектр обуславливается столкновительно- рекомбинационными процессами в плазме. Так как часто основа стандартного образца и состав анализируемой пробы отличаются, то и фон на спектрограммах образца и пробы будут отличаться. Корректное вычитание фона устраняет эту неопределенность.

При использовании МАЭС градуировочный график должен быть линеен и в области малых концентраций, загиб в области малых концентраций должен насторожить аналитика. Такой загиб в области малых концентраций может быть обусловлен загрязнением стандартных образцов распространенными примесями и другими факторами, в то время как при регистрации с помощью фотопластинок загиб в области малых концентраций обусловлен слабой зависимостью почернений от концентраций в области слабых сигналов, о чем говорит характеристическая кривая ( рис. 1-а). Это также влияет на погрешность в области слабых сигналов, что в свою очередь ведет к расширению доверительного интервала в области малых концентраций.

Таким образом, регистрация спектра с помощью анализатора МАЭС дает следующие преимущества перед фотопластинкой:

- 1. Чувствительность фотодиодов очень высокая и постоянная по времени по сравнению с фотопластинкой в широком диапазоне длин волн. Аналитик теперь имеет возможность работать в области короче 200 нм, где находят чувствительные линии многих элементов, а фон существенно слабее. Фотопластинки в этой области имели слабую чувствительность.
- 2. Динамический диапазон анализатора превышает аналогичный показатель фотопластинки в сотни раз. Это дает возможность работать с линиями разной интенсивности и проводить анализ одновременно по нескольким линиям одного элемента, что существенно повышает надежность результатов. Кроме того возможно определять концентрацию как макрокомпонентов (составляющих основу), так и микропримеси. Это преимущество особенно интересует геологов и геохимиков.
- 3. Применение анализаторов МАЭС позволяет при отработанной методике проводить анализ в режиме реального времени. Исключаются необходимые при применении фотопластики операции проявления и закрепления, которые в свою очередь влияли на контрастность и чувствительность фотопластинки, а, следовательно, и на полученные результаты. При регистрации с помощью МАЭС напрямую измеряют интенсивность спектральной линии, которая пропорциональна засветке фотодиода, нет необходимости строить «характеристическую кривую», чувствительность фотодиодов сохраняется постоянной годами.

#### Литература.

1. И.М. Нагибина, В.К. Прокофьев. Спектральные приборы и техника спектроскопии. Москва,.Ленинград: Машгиз. 1963. 270 с.

## Использование генератора "Шаровая молния 25" для повышения чувствительности определения массовых долей примесей цветных металлов в материалах черной металлургии

#### Кочергина Г.Р.

#### ОАО "Златоустовский металлургический завод"

Анализ микропримесей цветных металлов в различных материалах черной металлургии производится на спектрографе PGS-2. Большинство материалов переводится в оксидную форму или приготавливается в виде порошка с наполнением в кратер угольных электродов. Оснащение спектрографа фотодиодной линейкой МАЭС позволило существенно повысить экспрессность и качество измерений массовых долей цветных металлов в сталях и сплавах и материалах, предназначенных для их производства. До начала 2005 года в качестве источника возбуждения спектра использовался генератор UBI-2.

Применение генератора "Шаровая молния 25" производства «ВМК-Оптоэлектроника» дало возможность гибко управлять режимом возбуждения и подобрать оптимальные режимы определения массовых долей базовых элементов для монолитных образцов стали и микропримесей цветных металлов в чистых материалах (никель, вольфрам металлические). Для анализа массовых долей As, Bi, Cd, Pb, Sn, Sb, Zn в вольфраме металлическом по ГОСТ 14339.5 используется двухступенчатое возбуждение и временная дистилляция.

Использование генератора "Шаровая молния" позволило:

- определять базовые элементы (Mn, Si, Ni, Cr, Cu, V) в монолитных образцах стали в условиях настройки прибора для анализа материалов черной металлургии;
- провести поверку прибора по МИ 2614 ("Методика поверки фотоэлектрических установок для спектрального анализа") по базовым элементам;
- снизить предел обнаружения, повысить точность анализа и улучшить метрологические характеристики при определении массовых долей As, Bi, Cd, Pb, Sn, Sb, Zn в никеле и вольфраме металлическом.

Разработанная МКХА "Никель металлический, сплавы на никелевой основе, железоникелевой основе и прецизионные. Определение массовой доли мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, олова, цинка" в настоящее время проходит экспертизу в ЗАО "Институт стандартных образцов", г.Екатеринбург.

## Оптимизация атомно-эмиссионного анализа оксидных материалов с применением МАЭС

#### В.И.Отмахов

#### Томский государственный университет

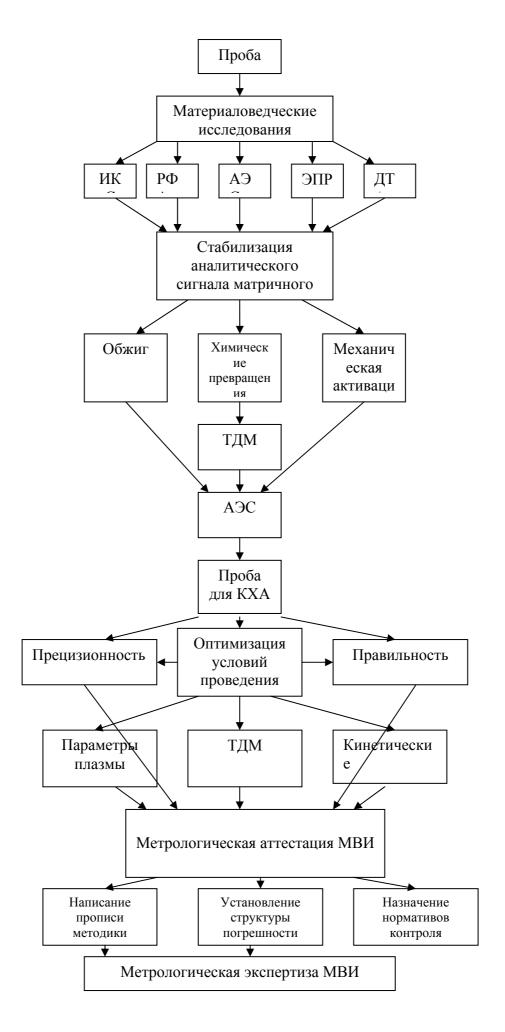
В последнее время большой интерес представляют конструкционные материалы, полученные на основе керамики, применяемые в различных областях техники. Для получения высокопрочной керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> разработаны способы плазмохимического синтеза, позволяющие получать дисперсные и ультрадисперсные порошки высокой частоты, различного состава с равномерным распределением элементов в многокомпонентных системах. Получаемые, таким образом. порошки современным требованиям предъявляемым к исходному сырью. В настоящее время на Сибирском химическом комбинате г.Томска разработана высокоэффективная технология синтеза плазмохимическим порошков, которая позволяет получать модифицированные порошки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> в широком диапазоне концентраций и может обеспечить массовое производство керамических изделий.

Для получения керамики с максимально эффективными эксплуатационными характеристиками особая роль отводится аналитическому контролю на всех технологических стадиях ее получения. Попадание неконтролируемых примесей, либо нарушение химического состава специально вводимых добавок, приводит к браку изделий. Для создания эффективных методик, охватывающих весь спектр возможных примесей и вводимых добавок, рекомендуется использовать метод АЭС с МАЭС.

Оксидные материалы являются сложными для анализа объектами. Во-первых, они обладают полиморфизмом. Высокотемпературные структурно-фазовые переходы, происходящие при нагревании пробы при спектральном анализе (СА), влияют на формирование аналитических сигналов элементов основы и как следствии этого на определение модифицирующих и регламентирующих примесей. Во-вторых, при проведении прямого СА, без вскрытия пробы, не удается полностью устранить матричные влияния элементов основы. Поэтому при разработке методик требуется проведение предварительных исследований по оптимизации проведения анализа. Исследование предлагается проводить по структурно- модельной схеме (см.рисунок).

Первый блок модельной схемы включает в себя проведение материаловедческих исследований, направленных на устранение матричных влияний основных компонентов пробы. Второй блок направлен на обоснование правильности выбора состава буферных смесей, с помощью расчета параметров плазмы, термодинамического моделирования, оценки прецизионности и правильности измерений. При расчете параметров плазмы с помощью МАЭС впервые получена кривая марок интенсивностей по специально подобранным группам линий, с помощью которой проведены точные расчеты температуры и электронной концентрации, дугового разряда. Правильность расчетов и адекватность кривой проверены на модельных смесях по литературным данным. Третий блок исследований предусматривает проведение метрологической аттестации по специально подобранному алгоритму.

Проведенные исследования положены в основу создания методик атомноэмиссионного анализа корундовой и циркониевой керамики.



### Совершенствование аналитического контроля цветных металлов и их сплавов с помощью анализатора МАЭС

#### Пелевина Н.Г.

ДГП "Восточный научно-исследовательский институт цветных металлов", г. Усть-Каменогорск, E-mail: vcm\_onti@ukg.kz

Задача производства цветных металлов может быть успешно решена лишь при эффективном контроле над комплексом технологических процессов, через которые проходит сырье при доведении его до товарного продукта. Поэтому производственные лаборатории, осуществляющие этот контроль, должны быть обеспечены надежными и оперативными методиками анализа.

Свинцово-цинковая подотрасль цветной металлургии Казахстана представлена крупнейшими предприятиями Металлургического комплекса АО «Казцинк» в городах Усть-Каменогорск, Риддер, Зыряновск (Восточный Казахстан), Балхашским цинковым комбинатом, Шымкентским свинцовым заводом. Отраслевым институтом является Дочернее Государственное Предприятие «ВНИИцветмет» (бывший Всесоюзный научно-исследовательский институт цветных металлов), которое занимается разработкой методик анализа продукции предприятий отрасли, их аттестацией и внесением в нормативную документацию (НД).

Большая часть НД на методы испытания продуктов предприятий цветной металлургии включает в себя прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ с фотографической регистрацией спектра [1-5], который не имеет себе равных по разнообразию и надежности одновременно получаемой информации. Однако недостатком его является трудоемкая процедура фотографирования и обработки полученных на фотопластинке спектров.

В условиях рыночной экономики предприятия вынуждены руководствоваться нормами Евростандартов, что влечет за собой изменение требований к методам испытания выпускаемой продукции. В Европейских нормах, как правило, увеличен диапазон концентраций определяемых примесей или введены элементы, которые действующими в Казахстане НД не регламентировались. Так, например, повышение конкурентоспособности свинца возможно при достижении его качества по содержанию в нем примесей никеля, кадмия и цинка на уровне требований Европейских норм EN 12659 "Свинец и свинцовые сплавы".

Для метрологического обеспечения контроля данного качества свинца возникла необходимость в разработке новых методик анализа, т.к. требованиями ГОСТ 3778-98 "Свинец. Технические условия" содержания примесей никеля и кадмия в свинце не нормируются, а содержание цинка составляет 0,001 %, вместо 0,0005 % по EN 12659. Подобная ситуация сложилась и при контроле качества других металлов. Потребность в совершенствовании существующих методик стала очевидной. В связи с этим, в лаборатории

спектрального анализа ДГП "ВНИИцветмет" были проведены экспериментальные исследования на спектральной установке, включающей источник возбуждения спектра УГЭ-4, квантометр МФС-8 с анализатором МАЭС-10 и разработан ряд программ для анализа свинца марочного, цинка, кадмия, сплавов баббитовых, свинцово-сурьмянистых, цинкалюминиевых. Новые методики прошли метрологическую экспертизу и часть из них внесена в нормативную документацию согласно плану Межгосударственной стандартизации. С 2003 года контроль технологии изготовления комплектов образцов проводится с помощью анализатора МАЭС.

Введение норм на примеси, содержание которые ранее не регламентировалось, вызвало потребность и в изготовлении стандартных образцов нового состава. Лаборатория по изготовлению и аттестации стандартных образцов (рангов МСО, ГСО и СОП ) в ДГП "ВНИИцветмет" имеет опыт работы более 40 лет и может предложить перечень стандартные образцы состава руд, концентратов, металлов и сплавов, которые успешно применяются на предприятиях цветной металлургии Казахстана и других стран. В настоящее время Лаборатория может предложить стандартные образцы состава цинка марок ЦВО-ЦЗ, ЦВ-ЦЗ; свинца металлического, свинца марок С3-С0, свинца сурьмянистого (в том числе с селеном), металлического Кд0А-Кд2, марок концентрата свинцового, полиметаллической, концентрата свинцового типов КС1 и ППС, купороса цинкового, сплавов ЦАОЗ-ЦАО4, сплава свинцово-сурьмянистого марок 1/2 ССуМТ и 1/4 ССуМТ для оболочек кабеля, сплава шинка сурьмянистого, концентрата флотационного золотосодержащего, свинцового кека, возгонов свинцово-цинковых и свинцовой пыли электрофильтров. Стандартные образцы поставляются в виде цилиндров, стержней, стружки, порошков.

С 2003 года контроль технологии изготовления комплектов образцов проводится с помощью анализатора МАЭС-10. Использование анализатора МАЭС позволило повысить чувствительность существующих и значительно сократить время на разработку новых методик, а также на изготовление новых стандартных образцов за счет ускорения исследования однородности распределения примесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. ГОСТ 13348-74. Сплавы свинцово-сурьмянистые. Метод спектрального анализа. М.: Издво стандартов, 1984. 7 с.
- 2. ГОСТ 17261-77. Цинк. Спектральный метод анализа. М.: Изд-во стандартов, 2000. 6 с.
- 3. ГОСТ 30082-93. Сплавы цинк-алюминиевые. Спектральный метод анализа. М.: Изд-во стандартов, 1994. 9 с.
- 4. ГОСТ 22397-77. Порошок цинковый. Метод спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 1983. 10 с.
- 5. ГОСТ 8857-77. Свинец. Метод спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 1983. 11с.

### Применение многоканального анализатора МАЭС для контроля физико-механических свойств материалов

А.А. Кузнецов, А. Э. Кохановский \*, Д. А. Пимшин

Омский государственный университет путей сообщения, г. Омск, KuznetsovAA@omgups.ru \* ООО «НТК «Криогенная техника», г. Омск, cryotechntk@omsknet.ru

Развитие средств атомно-эмиссионного анализа в современных условиях позволило создать приборы для получения точных и достоверных анализов компонентного состава различных материалов. В настоящее время проводятся работы по обеспечению точности в диапазоне малых концентраций примесей, повышению стабильности информативных источников спектрального анализа. Известны перспективные направления дальнейшего развития эмиссионных спектральных методов для анализа молекулярных спектров, изотопного и сцинтилляционного анализа [1].

Интересным направлением дальнейшего развития атомно-эмиссионного метода анализа (АЭСА) на наш взгляд является возможность его применения для контроля физикомеханических и структурных свойств материалов с одинаковым химсоставом. Для металлов и их сплавов, используемых в промышленном производстве, на транспорте, определяющим элементом заданных физико-механических свойств является не только количественный элементный состав, но и структурные особенности. Физико-механические свойства для металлов и их сплавов с одинаковым химсоставом, но имеющим различную внутреннюю структуру (размер и взаимное расположение зерен, тип кристаллической решетки и др.), полученную при различных условиях их производства (температура, давление, микропримеси, влияние внешних электромагнитных полей и др.) будут различными [2].

Ранее, влияние структурных различий определяемых материалов рассматривалось в качестве источника дополнительных погрешностей при проведении АЭСА материалов. Так известны погрешности, возникающие при различных условиях производства стандартных образцов и анализируемых материалов [3, 4].

В работе была поставлена цель определения чувствительности спектральных методов анализа для исследования структурных особенностей. Испытания проводились на образцах алюминиевого сплава типа АК5М2.

Для изменения физико-механических свойств, а следовательно структурного состояния материала, образцы подвергались введению модификаторов ультрадисперсного порошка (УДП) при кристаллизации из расплавленного состояния.

Для оценки изменения физико-механических свойств образцов, после воздействия влияющих факторов, были измерены следующие параметры: предел прочности при растяжении —  $\sigma_{\rm B}$ , МПа; предел текучести при растяжении —  $\sigma_{\rm T}$ , МПа; относительное сужение —  $\Psi$ , %; относительное удлинение —  $\delta$ , %; твердость по Бринеллю — НВ. Для эксперимента были отобраны три образца с интегральной оценкой физико-механических свойств «низкие», «средние», «высокие».

Исследования осуществлялись при помощи многоканального анализатора атомноэмиссионных спектров «МАЭС» установленного на спектрографе типа ИСП-30 в лаборатории ООО « НТК « Криогенная техника».

« МАЭС» позволяет регистрировать весь рабочий диапазон спектра. Возбуждение спектра осуществлялось в режиме высоковольтной искры с током 2 А. Регистрация спектра производилась при отсутствии предварительного обжига и уменьшенным временем экспозиции равным 20 с (экспозиция 1000 мс, число накоплений 20)

Для определения чувствительности спектрального анализа к изменению структурных изменений были выбраны спектральные линии основных элементов и примесей, параметры которых представлены в табл. 1.

Таблица 1 Параметры аналитических линий

Материал		Алюминиевые сплавы типа АК5М2						
Определяемый элемент	Си	Si	Mg	Mn	Fe			
Содержание, %	1,5-3,5	4,0-6,5	0,2-0,8	0,2-0,8	0-0,9			
Длина волны, нм	236,989	288,158	280,271	259,372	275,574			
Яркость, отн.	5	260	6000	800	100			
Потенциал возбуждения, эВ	8,48	5,08	4,34	4,77	5,48			

При помощи «МАЭС» и программного пакета ATOM 2.05 были зарегистрированы кривые выгорания, как показано на рис.1. Интенсивность излучения спектральных линий при этом изменялась от нулевого до установившегося значения.

В результате проведенного эксперимента было установлено, что для всех элементов хорошо прослеживается закономерность — чем большее содержание УДП находится в образце (повышение физико-механических свойств), тем меньше угол наклона для

соответствующей кривой выгорания на начальном участке. На рис.2 показаны кривые выгорания для отобранных образцов.



Рис. 1. Программа ATOM 3.0 в режиме отображения гистограммы выгорания

Начальный участок кривой выгорания характеризует процесс поступления вещества в облако разряда, который во многом определяется неоднородностью, структурными особенностями исследуемых проб [2].

Количественная оценка влияния структурных свойств на работу выхода элементов приводится в табл. 2. В таблице в качестве временного интервала принята точка  $t=5\,$  с, в качестве оценочного значения — интеграл мгновенных значений интенсивности спектральных линий.

Таблица 2 Интегральная оценка интенсивности на интервале  $t=5\ {
m c}$ 

Ognoravi	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Si
Образец	265,248	236,989	259,940	285,213	293,305	288,158
исх.	4,697	6,174	9,748	24,226	0,569	15,505
5	3,297	5,602	6,930	20,507	1,995	15,455
43	4,025	4,200	5,532	6,279	0,158	11,278

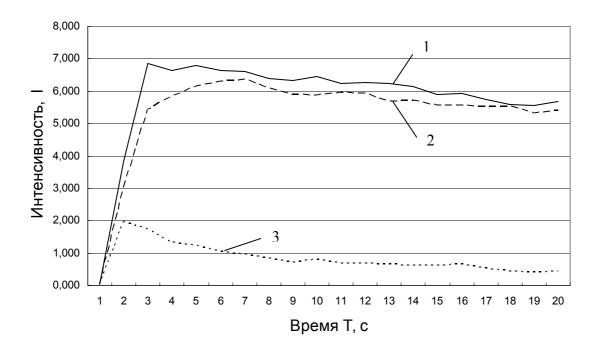


Рис. 2. Кривые выгорания линии Mg (285,213 нм) в образцах с низким – 1, средним – 2 и высоким – 3 содержанием УДП

Выводы: 1) Наибольшая корреляция между структурными свойствами и измеренными параметрами спектральных линий наблюдалась по элементам Cu (236,989 нм), Fe (259,940 нм), Mg (285,213 нм), Si (288,158 нм) при введении УДП на основе сажи, и по тем же элементам для УДП на основе SiO<sub>2</sub>.

2) Многоканальный анализатор спектров « МАЭС » и программный пакет Атом 2.05 обладают возможностями, которые позволили установить корреляцию между структурными свойствами и параметрами спектральных линий.

#### Литература

- 1. Путьмаков А. Н. О расширении возможностей эмиссионного спектрального анализа и существующих ограничениях: Материалы V международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / Новосибирск, Академгородок, 2004, с. 86 89.
- 2. Ибрагимов Х. И., Корольков В. А. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях расплавов и твердых фаз на металлической основе. М.: Металлургия, 1995, 272 с.
- 3. Буравлев Ю. М. Влияние структуры на результаты спектрального анализа сплавов. М.: Металлургиздат, 1963, 152 с.
- 4. Кузнецов А. А. Входной контроль материалов и изделий при производстве и эксплуатации железнодорожной техники: Сборник тр. Международной конф. «Энерго-сберегающие технологии и окружающая среда» / Иркутский гос. ун-т путей сообщения, Иркутск. 2004, с. 138 140.

#### Применение МАЭС в экспертизе следов продуктов выстрела

#### Т.М. Черноиванова, В.В. Бессонов

ГУ «Южный региональный центр судебной экспертизы Минюста РФ» г.Ростов-на-Дону, www.sfcenter.ru; E-mail: urc@jeo.ru

Многоканальный анализатор МАЭС, в комплектации с дифракционным спектрографом PGS-2, широко используется в экспертной практике Южного регионального центра судебной экспертизы (гор. Ростов-на-Дону) с 2003 года, вначале - при его работе с универсальным генератором УГЭ-4, а в последнее время (с июня 2004 года) — со спектроаналитическим генератором «FIREBALL». Все анализы нами проводятся, в основном, в электродуговом режиме возбуждения проб образцов веществ.

Круг последних весьма разнообразен (металлы и сплавы, полимеры и стекло, лакокрасочные материалы и компоненты лекарственных средств, неизвестные вещества неорганической природы и так далее), — то есть при производстве криминалистических экспертных исследований веществ, материалов, изделий по уголовным делам, требующим установления их элементного химического состава, как на качественном, так и на количественном уровнях анализа, для решения задач классификационного, идентификационного, диагностического характера.

Значительная часть всех выполняемых нами экспертных исследований (до 30% от их поступающего общего количества) проводится в ЮРЦСЭ по заданиям судебных и следственных органов ЮФО в целях выявления следов выстрела2 на открытых участках тела и предметах одежды лиц, стрелявших из огнестрельного оружия разных видов, либо хранивших, переносивших это оружие.

Обнаружение и количественное определение сурьмы как основного элемента продуктов выстрела в практике судебно-экспертных учреждений систем МВД и Минюста РФ в настоящее время обычно проводится чувствительным методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Метод эмиссионного спектрального анализа с регистрацией спектров на фотопластинку недостаточно чувствителен и для каждой фотопластинки приходится проводить построение градуировочного графика. Применение многоканального анализатора МАЭС производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» позволило повысить чувствительность определения, а программное обеспечение — значительно сократить время проведения анализа. Нами выполнена экспериментальная научная разработка в плане использования в своей экспертной практике методики количественного определения содержания сурьмы в продуктах выстрела. Для выявления сурьмы — основного элемента продуктов выстрела, марлевыми тампонами, смоченными этанолом, проводятся смывы с объектов — носителей.

Для проведения градуировочных измерений рабочий раствор готовился из ГСО 6079-91 состава раствора ионов Sb(III), имеющего значение их массовой концентрации = 1,00 мг/см3 (фон – 3 моль/дм3 HCl), путем разбавления состава ГСО бидистиллированной водой до концентрации 10,0 мг/дм3.

Посредством пипеточного дозатора рабочий раствор в повторностях в количествах от 5 до 200 мкл наносился на одинакового размера (7x10 cm) фрагменты чистой медицинской марли, которые затем подвергались озолению в фарфоровых тиглях в муфельной печи (2

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Предмет, объекты, методы данного вида криминалистической экспертизы достаточно подробно освещены, в частности, сотрудниками ГУ «Российский федеральный центр судебной экспертизы при МЮ РФ» в общедоступной литературе: см. «Бюллетень Министерства юстиции Российской Федерации», № 4/2003.

часа при  $550^{\circ}$ C). В качестве контрольного взят образец чистой марли. Затем зольные остатки смешивали со спектрально-чистым графитовым порошком (1:1), помещали в углубления

графитовых стержней и анализировали методом ЭСА.

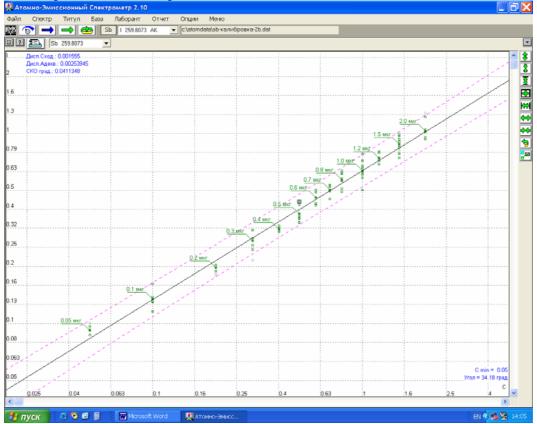


Рис.1 Градуировочный график, построенный по серии стандартных образцов для аналитической линий Sb 259,81 нм

Количественная оценка содержания сурьмы в смывах проводилась по градуировочным графикам в интервале содержания сурьмы от 0,05 мкг до 2,0 мкг (заметим, что анализатор МАЭС надежно «чувствует», как оказалось, даже такую весьма малую концентрацию элемента в пробе, как  $5 \cdot 10^{-8}$  г).

На рисунке 1 в качестве примера приведен градуировочный график, построенный по эталонным образцам для одной из подобранных аналитических линий сурьмы. Данный график построен в логарифмических координатах, так как в этом случае линейная аппроксимация наиболее соответствует физической взаимосвязи концентрации и интенсивности.

Экспериментальным путем были подобраны чувствительные аналитические спектральные линии сурьмы (Sb 259,81 и Sb 287,79 нм), вполне удовлетворяющие многочисленным требованиям выполнения количественного ЭСА в широком диапазоне концентраций данного элемента в анализируемых пробах. Заметим, что первая из приведенных аналитических линий определяемого элемента располагается вблизи интенсивной линии железа Fe 259,84 нм, поэтому мешающее влияние линии последнего элемента программно исключалось: расчеты выполнялись в режиме учета вклада соседней мешающей линии железа. Вторая из названных линия сурьмы проявляется в «чистой» спектральной области; при этом применялся стандартный вариант количественной обработки спектральной линии.

В качестве примеров к сказанному записанные фрагменты спектрограмм ЭСА иллюстрируются на рисунках 2 и 3:

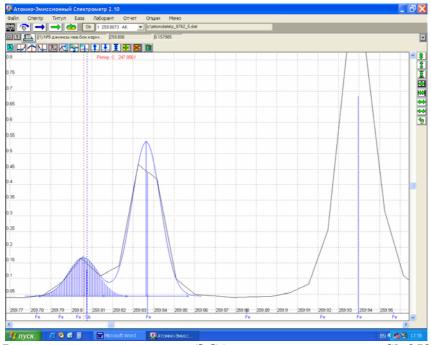


Рис.2. Фрагмент спектрограммы ЭСА, содержащий линию Sb 259,81 нм.

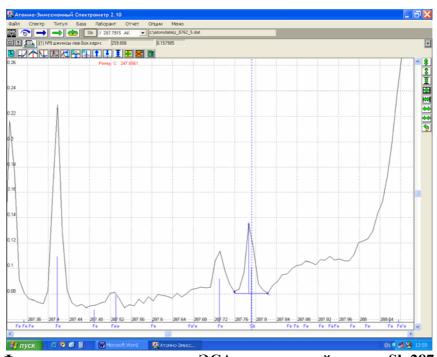


Рис.3. Фрагмент спектрограммы ЭСА, содержащий линию Sb 287,79 нм.

Одновременно нами экспериментально подобраны наиболее стабильные, полностью воспроизводимые технические условия количественного анализа при электродуговом возбуждении проб веществ (условия анализа приводятся ниже по тексту, в приложении), способствующие равномерному и полному сгоранию проб и исключающие их выбросы из электродов в начале процесса горения.

Итак, по получаемым в ходе анализов результатам, с учетом «порогового» значения сурьмы, позволяющего отнести этот металл к продуктам выстрела, а также с учетом характера всего выявляемого исследователем комплекса химических элементов и исходя из обстоятельств конкретного дела, нами в ходе выполнения поступающих экспертных заданий решаются вопросы о наличии либо отсутствии в смывах с объектов-носителей следов продуктов выстрелов, произведенных из оружия.

Приложение ( технические условия анализа ).

Вид анализа — эмиссионный спектральный

Спектрограф высокого разрешения PGS-2, с плоской дифракционной решеткой 651

штр./мм

конденсорная система — трёхлинзовая

промежуточная диафрагма — круглая щелевая диафрагма, высота ступени — 2 мм угол поворота дифракц. решетки —  $5.75^{\circ}$ 

( диапазон регистрации спектра — 212-405 нм )

положение коллиматора — 10,6 угол наклона щели — 5,1° ширина щели спектрографа — 16 мкм

Устройство регистрации спектров многоканальный анализатор

атомно-эмиссионных спектров «МАЭС»

тип детектора линейка фотодиодов с шагом структуры 12,5 мкм

спектроаналитический «FIREBALL -25» Генератор Режим Тип Частота  $N_0N_0$ Генерация Скваж Ток, А Время, ность, % включения ступени тока сек. Дуга Перемен. Непрерывн. 100 Гц 1.0 4.0 2 Перемен. Непрерывн. 100 Гц 16.0 16.0 Дуга

аналитический промежуток 2,5 мм

Электроды — зольные остатки, смешанные в соотношении 1:1 со спектрально -чистым графитовым порошком, помещённые в углубления (глубиной 4,5 мм; диаметром 3,5 мм) 6-мм сп./ч. графитовых стержней

Противоэлектроды— сп./ч. графит. стержни, заточ. на усеч. конус с площадкой ∅ 2,5 мм

**Программное обеспечение** для записи и обработки спектров: программные пакеты «Atom» v.2.10, v.3.0 (OOO «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, 2003г).

# Опыт внедрения анализаторов «МАЭС» в ГУ Воронежский региональный центр судебной экспертизы и особенности исследования объектов судебной экспертизы на приборах с анализатором «МАЭС»

#### Д.Г. Василенко

#### ГУ Воронежский РЦСЭ

До ноября 2003 года в Воронежском центре для проведения исследований с применением атомно-эмиссионного спектрального анализа использовались две установки:

-лазерный микроанализатор «LMA-10», генератор «UBI-2» со штативом «FS-13» со спектрографом «PGS-2»;

-спектрограф ИСП-28 с генератором УГЭ-4.

Регистрация спектров осуществлялась на фотопластинку с дальнейшей оценкой и обработкой на микроденситометре «MD-100». Далее производилась статистическая оценка полученных результатов с помощью разработанного программного обеспечения «Контраст».

Указанная последовательность работы требовала достаточно большой трудоёмкости и занимала большую часть времени в проводимом исследовании.

В ноябре 2003 года на спектрограф «PGS-2» был установлен многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров МАЭС», на который подавался аналитический сигнал как с лазерного микроанализатора «LMA-10», так и с искрового штатива «FS-13».

Первоначально обработка результатов и работа МАЭС осуществлялись под управлением программного комплекса «ATOM-2.1».

Уже на первом этапе работы с анализатором атомно-эмиссионных спектров была отмечена более экспрессная оценка полученных результатов.

В декабре 2004 года в многоканальный анализатор был установлен на спектрограф «ИСП-28». Причём управление МАЭС на спектрографах «PGS-2» и «ИСП-28» осуществлялось с одного компьютера. Подключение МАЭС к спектрографу «ИСП-28» объяснялось потребностью в анализе большого объёма неорганической части наркотических веществ растительного происхождения.

Одновременно с подключением МАЭС к спектрографу «ИСП-28» на управляющий компьютер была установлена следующая версия программного обеспечения «АТОМ-3,0». К положительным сторонам этой версии программы следует отнести более удобный интерфейс, выделение «последних» аналитических линий элементов, возможность эмуляции «фотопластинки», а также получение отчёта в формате «EXCEL», что облегчает дальнейшую статистическую обработку полученных результатов.

Необходимо отметить, что основным направлением работы в повседневной работе, является качественный и полуколичественный анализ элементного состава материала поступающих на исследование объектов.

Основные объекты, поступающие на исследование, это:

- -фрагменты стёкол, как автомобильных, так и тарного и бытового стекла;
- -фрагменты лакокрасочных материалов и покрытий;
- -фрагменты металлических сплавов /детали автотранспортных средств, детали санитарно-технической водоразборной арматуры, фрагменты различных снарядов, дробин, пуль и т.п., различные изделия из металлов и сплавов, в том числе изделия из драгоценных металлов, либо их фальсификация/;

-наркотические вещества растительного происхождения.

Как видно из сказанного, существует достаточно большой разброс поступающих на исследование объектов и практически невозможно обеспечить для данных объектов проведение количественного анализа, так как данное исследование требует наличия стандартных образцов и построение градуировочных графиков. Исключение составляют свинцовые снаряды /дробь, картечь/ и изделия из драгоценных металлов, разнообразие сплавов которых не особенно велико.

Также необходимо отметить, что специфика исследования объектов судебной экспертизы связана с тем, что исследуемые образцы представлены в микроколичествах: осыпь стекла с места ДТП, наслоения лакокрасочного покрытия с одежды пострадавшего, опилки с места происшествия и т.п.

Т.е. количества собранного в процессе предварительного исследования материала бывает недостаточно для проведения исследования в искровом или дуговом режимах, либо исключено их повреждение в процессе исследования, например, при исследовании ювелирных изделий. Указанные ограничения предопределяют проведение исследования с использованием лазерного микроанализатора «LMA-10», причём исследование, в зависимости от объекта, проводят как с лазерным пробоотбором, так и только в искровом режиме.

При этом мы столкнулись с тем, что ранее, при использовании фотопластинки, при наличии малого количества исследуемого вещества, на одно место фотопластинки экспонировалось несколько спектров исследуемого объекта, что повышало вероятность обнаружения микроколичеств примесных элементов. При использовании же анализаторов МАЭС такая возможность отсутствует, т.е. нет возможности накапливать и суммировать аналитический сигнал.

Кроме того, при исследовании микроколичеств вещества можно говорить только об исследовании качественного элементного состава вещества., так как при лазерном пробоотборе существует значительный разброс как по качественному, так и по количественному элементному составу материала, вследствие ликвации.

В связи с этим необходимо отметить очень удобный инструмент, реализованный в программе «АТОМ» - нелинейный алгоритм полуколичественного/качественного анализа проб неизвестного состава, основанный на методе «появления линий».

В заключение хочется отметить, что установка на спектрографы центра многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС с программным комплексом «АТОМ-3,0», позволила резко сократить время проведения исследований, а также значительно повысить качество полученных результатов.

## Применение МАЭС в судебно-медицинской экспертизе для спектрального анализа металлизации кожи

#### **1**Дробышев А.И., <sup>2</sup>Аладышкина А.Е.

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет

Одной из важных задач судебно-медицинской экспертизы является установление металлов, привнесенных на поверхность кожи в результате повреждения. Обычно эта задача решается методом спектрального анализа с фотографической регистрацией спектра дугового разряда. Обладая достаточно высокой степенью надежности и документальностью (фотопластинки со спектрами анализируемых и контрольных проб можно хранить длительное время), этот метод имеет существенный недостаток, связанный с длительностью выполнения анализа. Это, как известно, обусловлено тем, что кроме процесса проявления, фиксирования, промывки и сушки фотопластинки, значительные затраты времени требуются и для получения информации о содержании элементов, присутствующих в пробах, поскольку необходима расшифровка спектров, а затем фотометрирование спектральных микрофотометра линий помощью И статистическая обработка результатов фотометрирования.

Для сокращения времени проведения анализа нами были разработаны методики по сравнительному анализу металлизации кожи с использованием фотодиодной линейки МАЭС, которая была установлена в полихроматоре МФС-8 взамен блока выходных щелей и фотоэлектронных умножителей. Регистрация спектров анализируемых проб, их визуализация на мониторе компьютера и обработка спектральной информации осуществлялась с помощью программы "Атом", которой комплектуется МАЭС.

Применение МАЭС позволяет получать результаты количественного определения содержания элементов сразу после окончания экспозиции спектра анализируемой пробы. Интегральные (по длинам волн) интенсивности спектральных линий определяемых элементов рассчитываются программой "Атом" в "чистом виде", т.е. за вычетом фонового излучения источника возбуждения спектра, что существенно улучшает сходимость и воспроизводимость результатов анализа. Возбуждение спектра проб производилось в униполярной дуге с помощью генератора ИВС-28.

В докладе приводятся методики подготовки объектов к анализу, условия возбуждения и регистрации спектров исследуемых образцов и результаты сравнительного атомно-эмиссионного спектрального анализа металлизации кожи в зоне поражения электротоком, в зоне огнестрельного поражения, а также смывов с кожи кистей рук в случае предположительного попадания на них продуктов выстрела.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Санкт-Петербургское государственное учреждение здравоохранения "Бюро Судебномедицинской экспертизы"