



**Материалы VII международного симпозиума
«Применение анализаторов МАЭС в промышленности»**

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН

Институт автоматики и электрометрии СО РАН

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Новосибирск, Академгородок, 15—18 августа 2006 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Г.Н.Аношин Современные проблемы аналитики в геологии и геохимии	3
2. О.Д.Вернидуб Атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой спектральный метод в аналитическом контроле материалов черной металлургии – 30-летний опыт использования	7
3. А.Н.Смагунова Алгоритмы для определения метрологических характеристик методик количественного химического анализа (КХА) с использованием реальных проб в качестве образцов для оценивания	15
4. В.А.Лабусов, Д.О.Селюнин, О.А.Неклюдов, Д.В.Петроченко Анализаторы МАЭС. Новые разработки	17
5. В.Г.Гаранин Модернизация вакуумных спектрометров	21
6. Е.М.Мандрик Семейство электрических источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния»	24
7. О.А.Неклюдов, В.Г.Гаранин Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа	33
8. В.А.Лабусов, Ю.А.Федоров, А.Н.Путьмаков, М.С.Саушкин, И.А.Зарубин Одновременное определение щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной спектрометрии с использованием спектрометра «Колибри-2»	35
9. В.А.Лабусов, Д.О.Селюнин, И.А.Зарубин, Р.Г.Галлямов Квантовая эффективность линеек фотодиодов анализаторов МАЭС в спектральном диапазоне 180-800 нм	39
10. В.Н.Самопляс, Н.Н.Гаврилюков, В.В.Мандрыгин Исследование возможности применения генератора "Шаровая молния ШМ 250" на квантометре ДФС-51	41
11. С.В.Липко, А.В.Книжник, А.В.Кюн Использование атомно-эмиссионной спектроскопии в алюминиевой промышленности	44
12. А.Г.Борзенко, К.В.Осколок Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС: Применение в учебной и научно-методической работе	48
13. Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская Анализатор МАЭС как средство обучения студентов и специалистов в области атомно-эмиссионного спектрального анализа	50

14. Э.М.Седых, Н.П.Старшинова	Определение широкого круга элементов в геохимических объектах с использованием модернизированного спектрометра ICAP 9000	52
15. И.Е.Васильева, Е.В.Шабанова, А.И.Непомнящих, А.М.Спиридонов	Автоматизация и компьютеризация многоэлементного прямого атомно-эмиссионного анализа геологических образцов по способу просыпки с использованием оборудования ВМК-Оптоэлектроника.....	53
16. Н.П.Заксас, И.Р.Шелпакова, Т.Т.Султангазиева, В.А.Герасимов	Двухструйный дуговой плазмотрон и его аналитическое применение	65
17. М.В.Видюк, В.А.Герасимов, В.А.Лабусов, Е.М.Мандрик, А.Н.Путьмаков, М.С.Саушкин, Д.О.Селюнин.	Спектральный комплекс для прямого атомно-эмиссионного анализа порошковых проб – ДДП-спектрометр	67
18. С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин	Исследование новой автоматизированной установки для прямого атомно-эмиссионного анализа порошковых проб	70
19. С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин	Изучение влияния расхода плазмообразующего газа и угла между плазменными струями на интенсивности аналитических линий определяемых элементов.....	76
20. Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская, А.В.Болотова, А.А.Погодина, О.В. Листарова	Совершенствование атомно-эмиссионной методики определения примесей в оксиде никеля.....	81
21. Л.Н.Дождикова, А.М.Файзуллина, И.Г.Патрушева	Атомно-эмиссионный спектральный анализ магниевых сплавов на квантометре МФС-8 с анализатором МАЭС и источником возбуждения спектров «ВЕЗУВИЙ-2»	83
22. А.В.Путенихина, С.Г.Леухин, Г.Р.Кочергина, Л.В.Алашова	Применение модернизированного спектроаналитического комплекса PGS-2 – МАЭС-10 для определения микропримесей в материалах металлургического производства	85
23. С.Б.Коршунова	Аналитические результаты применения МАЭС для анализа порошковых проб из кратера графитового электрода при возбуждении дугой переменного тока.	86
24. А.Н.Путьмаков	Об ошибках в практике атомно-эмиссионного спектрального анализа.. ..	87

Современные проблемы аналитики в геологии и геохимии.

Аношин Г.Н.

Институт геологии и минералогии СО РАН

Становление аналитической химии как науки неразрывно связано с двумя геологическими науками – минералогией и геохимией. Если минералогия как наука имеет более чем двухтысячелетнюю историю: еще Аристотель (348-322 гг. до н.э.) считал необходимым включить раздел о камнях (минералах, металлах и ископаемых остатках организмов) в свою широко известную “Метеорологию”, то геохимию вслед за великим В.И.Вернадским называют “**наукой XX века**”, хотя ее истоки уходят в более ранние эпохи. Быстрое развитие минералогии в 1790-1810 гг. привело к накоплению полезных знаний о методах химического анализа минералов. В течение этого периода количественный состав большого числа разнообразных минералов, природных солей, минеральных вод был установлен с достаточной степенью точности, а также были открыты многие, ранее неизвестные химические элементы. Вместе с тем, быстро совершенствовались и сами методы исследования. Уже в первые десятилетия XIX в. были систематизированы отдельные разрозненные методы анализа. Появились первые курсы «Аналитической химии», в которых систематически излагались основы качественного и весового количественного анализа. В 30-е годы этого же века в практику химико-аналитических исследований внедрился и объемный анализ. Все это, безусловно, отразилось на исследованиях различных минералов и привело к открытию целого ряда новых химических элементов.

Поскольку геохимия в своей основе имеет дело с химическими элементами (по В.И.Вернадскому: “*Геохимия научно изучает химические элементы, т.е. атомы земной коры и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве-времени, их генетические на нашей планете соотношения*”), то именно открытие химических элементов является поворотным моментом в истории этой науки. В первые десятилетия XIX в. с использованием нового метода – электролиза, полученного с помощью «вольтовой дуги» были выделены в свободном состоянии щелочные и щелочноземельные металлы, с помощью химико-аналитических методов были выделены платиновые металлы. Помимо указанных элементов в эти же годы были открыты еще 15 элементов. Отметим, что наибольшее число химических элементов (49) было открыто именно в XIX веке, в котором имеются два двадцатилетних промежутка времени (1801-1825 гг. и 1875-1900 гг.), когда было открыто максимальное число новых элементов (соответственно 18 и 19). Это прежде всего связано с развитием химико-аналитических методов и аналитиками, виртуозно владевших ими. В первую очередь - это немецкий химик-аналитик М. Клапрот, открывший Ti, Zr и U, шведский химик Й. Берцелиус, который не только открыл Ce, Se и Th, но и определил атомные массы 45 химических элементов, ввел современное обозначение химических элементов и первые формулы химических

соединений. Сюда же можно отнести и английского химика и физика Г. Дэви, который ввел в практику электрохимический метод, очень быстро приведший к выделению нескольких щелочных и щелочноземельных металлов (K, Na, Ba, Ca, амальгаму Sr и Mg). Второй и самый большой пик связан в развитии спектроскопического и радиометрического методов, а также с развитием химии редких земель. Применение новых аналитических методов резко расширяло возможности открытия новых химических элементов. Так, открытие в 1859г. Г.Кирхгофом и Р.Бунзеном спектрального анализа в конечном счете привело к открытию 10 химических элементов (редких Cs, Rb, Tl, In, Ga а также благородных газов He, Ar, Kr, Ne, Xe). С использованием рентгеноспектрального анализа были открыты два последних стабильных элемента периодической системы Hf (1923) и Re (1925). В обосновании этого метода выдающуюся роль сыграл английский физик Г. Мозли, который в 1913г. обнаружил, что длина волны рентгеновского излучения тем меньше, чем больше атомный вес элемента, из которого изготовлен антикатод и который чуть позднее сформулировал закон, носящий его имя, на основании которого стало возможным по рентгеновскому спектру элемента вычислять его порядковый номер в периодической таблице. Таким образом, на всем протяжении развития минералогии и геохимии наблюдалось весьма интенсивное проникновение идей и методов химии и физики в эти науки, что в свою очередь стимулировало развитие отдельных направлений в них, в особенности аналитической химии. Можно констатировать, что открытие в 1859г. спектрального анализа, который, по образному выражению Вернадского, “доказал химическое единство Вселенной”, а также подтвердил “нахождение химических элементов в рассеянии, в равномерном проникновении ими всей земной материи...и всюдность, рассеянность в земном веществе многих химических элементов”, явилось крайне важным событием для развития геохимических исследований в мире. До настоящего времени *спектральный анализ* является одним из ведущих аналитических методов в науках о Земле. Можно надеяться, что последние разработки «ВМК-Оптоэлектроника» имеют значительные перспективы в этой области.

Современные задачи геохимии и других сопредельных наук о Земле во многом сводятся к обнаружению и количественному определению всей гаммы элементов, находящихся в состоянии рассеянии, используя весь арсенал современных высокочувствительных и прецизионных аналитических методов. Более того, эти грандиозные задачи стимулировали создание принципиально новых аналитических методов многоэлементного и изотопного анализа, что, в конечном счете, привело к созданию одного из современных аналитических методов ICP-MS (масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой), позволяющего проводить одновременное определение большого числа элементов, а также ряда изотопов с очень низкими пределами обнаружения (на уровне 1.0-0.01ppb и даже ниже). Примечательно, что данный метод и базовый прибор были созданы в 1983г. геохимиком и физиком (A. Date and A.Gray). И именно из геохимии, а фактически из нового рождающегося направления стоящего на стыке аналитики и геохимии – *аналитической геохимии* началось поистине триумфальное распространение нового аналитического метода во многие направления современной науки и техники. В настоящее

время число подобных приборов в научных и прикладных лабораториях ряда стран исчисляется многими сотнями. К сожалению, это не относится к нашей стране, где число подобных приборов исчисляется все еще единицами. Один из первых работающих приборов находился в лаборатории аналитической геохимии ОИГГМ СО РАН, созданной под руководством автора.

В конце 80-х годов прошлого века известный французский геохимик, специалист в области определения изотопов и изотопной геохимии, в то время – главный редактор широко известного международного журнала “Chemical Geology”, К. Аллегр отмечал, что “современная геологическая лаборатория смотрится подобно химической и сейчас мы можем говорить о химической геологии, подобно тому, как мы, например, говорим о молекулярной геологии.” По нашему мнению, в силу ряда причин более удачен термин “*аналитическая геохимия (или геоаналитика, геоанализ, как это встречается во многих зарубежных публикациях)*”, когда идет о разработке и применении аналитических методов при решении различных задач геологии, геохимии и многих задач сохранения окружающей среды. Работая в этом направлении более четырех десятков лет, автор постепенно пришел к такому определению аналитической геохимии. **“Аналитическая геохимия - раздел геохимии и аналитики, изучающий распространенность и распределение химических элементов и их изотопов в природных и техногенных системах и телах, а также форм их нахождения, на основе комплекса аналитических методов и специально разработанных методик с учетом различных геолого-геохимических и физико-химических факторов”** (Anoshin, 1999,2001; Аношин, 2000). Нам представляется актуальным выделение известным геохимиком, специалистом в области экзогенной геохимии А.И.Перельманом (1979, 1989) трех основных направлений геохимии: геохимию систем, геохимию процессов, геохимию элементов. Именно при изучении *геохимии элементов* в основном создаются, развиваются и совершенствуются методы *аналитической геохимии*.

В докладе обобщается более чем двадцатилетний опыт лаборатории аналитической геохимии ОИГГМ СО РАН, руководимой автором, по разработке методов и созданию методик анализа самых разнообразных геолого-геохимических объектов, в том числе различных компонентов окружающей среды, а также других современных приборов (ICP-MS, LA-ICP-MS, ICP-AES и др.). На конкретных примерах рассматриваются вопросы комплексирования аналитических методов и новые подходы при решении конкретных геолого-геохимических задач. В результате многолетней аналитической практики, полученной при анализе весьма сложных разнообразных геолого-геохимических объектов, большинство из которых имеет самое прямое отношение к различным актуальным экологическим проблемам и широким вопросам сохранения и охраны окружающей среды.

В заключение приведем рисунок, в котором показано одно из последних достижений коллектив лаб. аналитической геохимии ОИГГМ СО РАН.

Размышляя над этим опытом, я пришел к идее о том, что *для большинства химических элементов в силу их физико-химических свойств существуют наиболее оптимальные аналитические методы их определения в тех или иных объектах*. Например, для золота

очень эффективно применение *радиохимического нейтронно-активационного анализа*, а для серебра и платиновых металлов, за исключением **Ir**, при использовании этого метода возникают серьезные проблемы. В то же время для **Ag** эффективно использование экстракционного атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией, для Hg – это, конечно же, *метод атомной абсорбции – холодного пара* и т.д.

Но в то же время не существует универсального аналитического метода, который бы решал все поставленные задачи. Поэтому вполне очевидно, что желательно комплексирование аналитических методов. При анализе геолого-геохимических объектов и компонентов окружающей среды крайне актуальным является наличие хорошо аттестованных стандартов этих объектов.

Перефразируя известное выражение знаменитого канадского геохимика проф. Д.М. Шоу, мы можем констатировать, что «**аналитическая геохимия – это система анализов точных, воспроизводимых и согласующихся**».

Рис. 1



Атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой спектральный метод в аналитическом контроле материалов черной металлургии - 30-летний опыт использования

Вернидуб О.Д.-к.х.н., директор Испытательного центра "Металлтест" , Руководитель Органа по аккредитации ЦНИИчермет им. И.П.Бардина

Первый в СССР многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) был поставлен в конце 70-х годов в Отдел центральных лабораторий (ОЦЛ) ЦНИИчермет им. И.П.Бардина - головной институт в отрасли, который проводил испытания практически всех видов приобретаемого для предприятий спектрального оборудования. Входящие в состав самого ЦНИИчермета подразделения при разработке новых по составу материалов также нуждались в универсальном методе аналитического контроля нестандартных сталей и сплавов.

Уникальные свойства ИСП как источника возбуждения - высокая стабильность разряда, узкие спектральные линии без самопоглощения, большая эффективность возбуждения обеспечивают уникальные основные характеристики АЭС-ИСП метода:

- возможность одновременного определения большого числа элементов (до 70);
- широкий диапазон определяемых содержаний ($n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10$);
- широкий интервал линейности градуировочных функций (4-6 порядков);
- низкие пределы обнаружения (0.1 ppb - 10 ppm);
- хорошие метрологические характеристики - точность (правильность и прецизионность) - на уровне химических методов анализа - (Sr-0.001-0.03);
- незначительные матричные помехи.

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

- анализа материалов из малых навесок (n мг) и малых объемов (V мл);
- градуировки и контроля правильности по стандартным растворам солей, без использования стандартных образцов;
- проведение анализ как водных, так и органических растворов;
- легкой автоматизация процесса анализа.

За прошедшие тридцать лет в ЦНИИчермете по мере изменения направлений деятельности как самого ЦНИИчермета, так и ОЦЛ (ныне преобразованного в Испытательный центр (ИЦ) "Металлтест") были разработаны АЭС-ИСП методики анализа как стандартных материалов металлургического производства, так и различных объектов научно-исследовательских разработок (Табл.1).

За эти годы в практике ОЦЛ использовались приборы различных фирм, но основная работа базировалась на ARL 31000 C (в последствии модернизированный фирмой Labtest) и Polyvac E1000 фирмы Hilger Analytic (Табл 2). В обеих установках используются концентрические распылители типа Менхарда, неразборные кварцевые горелка, перистальтический насос для подачи анализируемого раствора, радиальное наблюдение плазмы.

При разработке методик одновременного многоэлементного анализа основной проблемой является выбор оптимальных компромиссных условий проведения измерений, позволяющих достигнуть как минимальных погрешностей определения (актуально для относительно высоких содержаний), так и наибольшей чувствительности при определении низких концентраций примесных элементов.

Таблица 1

Анализируемые материалы и определяемые элементы

Материал	Определяемые элементы	Диапазон, %
Руды железные, металлизированное сырье, полуфабрикаты	Cr, Ni, Co, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Si	0.01-0.10 0.01-10.0
Шлаки (мартеновские, доменные, конвертерные)	Mn, Ti Al, Ca, Mg, Fe, Si	0.02-5.0 0.10-40.0
Ферросплавы Fe-Ti, Fe-Mo, Fe-Mn, Fe-W и др.	Ведущие элементы примесные элементы	30-70 0.02-5.0
Железные порошки, чугуны, углеродистые стали	Cr, Ni, Co, Mn, Cu, Mo Al, V, W, Ti, Si P	0.005-2.0 0.01-0.5
Стали легированные и высоколегированные, нержавеющие, жаростойкие	Ni, Mn, Ti, Cr, Mo, W, Cu, Al, V и др. Ca, Ba, PЗМ	0.005-30 0.001-0.5
Сплавы порошковые на Ti-основе на Ni-основе	Zr, Ni, Cu Cr, Al, Fe, Co, Mo, Y, Cu	5.0-30.0 0.50-30.0 0.01-1.0
Сплавы аморфные (лигатуры и заготовки) на Fe-основе на Co-основе на Ni-основе	B, Si, Co, Al, Ni, Cr B, Si, Fe, Ni, Cr, Mn B, Si, Cr, Co, W, Al, Nb	0.05-15.0
Сплавы магнитные Co-Sm Fe-PЗМ -B	Co Sm, Pr, Ce, Nd, Pr Co, др. PЗМ, Zr, Cu, B	40-70 1-50 1-5
Сплавы Zn-Al покрытия, электролиты	Zn, Al Si, Fe, Cu	30.0-70.0 0.50-10.0
Сплавы на основе Cu - латуни, бронзы и др.	Cu, Zn Pb, Fe, Sn, Si, Mn,	20.0-70.0 0.01-15.0

Как известно, аналитическая индукционная плазма пространственно не однородна и процесс оптимизации измерений сводится к нахождению той области разряда, где условия определения данного элемента наилучшие.

Таблица 2

Используемые в ЦНИИчермет им. И.П.Бардина спектрометры и их характеристики

Марка (год выпуска)	Спектрометр					Генератор	
	Колич. каналов	Диапазон, нм	Решетка штр/мм	f, м	Обратная линейная дисперсия.	Частота, МГц	Рабочая мощность, кВт
ARL 31000C (1978) + Spectroscan 750 (1985)	30	195-450	1960	1.0	0.54	27.12	1.2
	M	170-817	1800	0.75	0.70		
Polyvac E1000 (1983)	54	170--280 280-460	2200 1657	1.5	0.315 0.350	27.12	1.25
Plasma Spectrovac (1988)	40+M	170-460	1440	1.0	0.33	40.68	1
JY-24 (1990)	M	175-800	2400	0.64	0.60	40.68	1.2

Теории плазмы не позволяют в явном виде связать эти условия определения со значениями регулируемых параметров:

-подаваемая мощность (W);

-высота зоны наблюдения над верхним витком индуктора (H);

-скорости (давление) потоков аргона (распыляющий) и связанная с ними скорость подачи раствора в плазму ($V_{\text{транспорт.}}$).

В связи с этим подбор условий обычно проводится эмпирически.

Каждый спектрометр необходимо оптимизировать индивидуально, поскольку горелки, индукторы, генераторы, распылительные системы, оптические системы и т.д. имеют для каждого типа приборов свои индивидуальные особенности

При оптимизации в качестве отклика обычно используется отношение полезного сигнала к фону, а при условиях многоэлементного анализа ориентируются на наиболее плохо определяемый элемент. Однако не следует забывать, что часто максимальное отношение сигнала к фону достигается в области, где абсолютная величина аналитического сигнала мала (т.е. низка чувствительность определения). Поэтому, если величина аналитического сигнала достаточна стабильна, то выгоднее проводить оптимизацию по его максимальной величине. Обычно оптимизация условий измерения аналитического сигнала позволяет снизить ПрО в 5-10 раз.

По реакции на изменение условий проведения измерений ($V_{\text{транспорт.}}$, H, W) определяемые элементы можно было условно разделить на три группы:

Первая группа объединяет элементы, у которых полезный сигнал аналитической линии ($I-I_{\text{фон}}$) и соотношение $(I-I_{\text{фон}})/I_{\text{фон}}$ мало изменяются при изменении величины $V_{\text{трансп.}}$ и H и не имеют четко выраженного максимума. Это элементы с возбуждением атомных линий (Al, Cu, Si и др.).

Для **второй группы** элементов (ионные линии с энергией возбуждения (13-14.5 эВ - Fe, Ni, Co, Cd и др.) максимальные значения $(I-I_{\text{фон}})$ и $(I-I_{\text{фон}})/I_{\text{фон}}$ достигаются приблизительно при одних и те же условиях.

Для **третьей группы** элементов (ионные линии с энергией возбуждения 8 - 11 эВ - Zr, Ti, Sc, V и др.) условия достижения максимумов различны и соотношение $(I-I_{фон})/I_{фон}$ очень чувствительно к изменению величины Н и достигает своего максимума в области плазмы, где абсолютная чувствительность невелика (Рис.1).

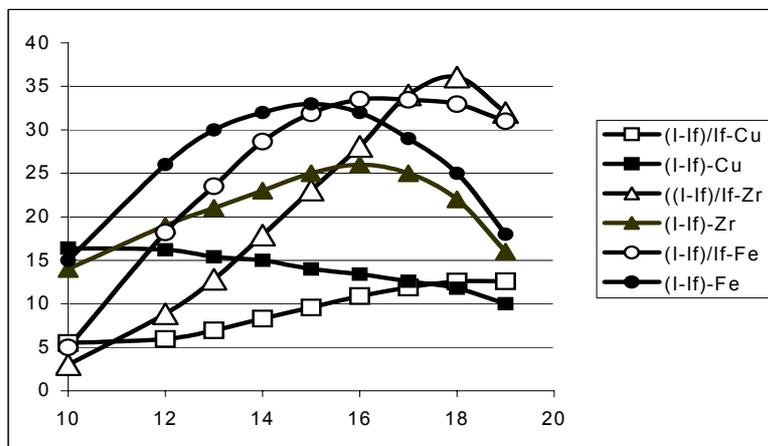


Рис. Зависимость $(I-I_{фон})/I_{фон}$ и $(I-I_{фон})$ от Н (мм) для элементов 1-3 групп

Варьирование мощности в пределах 0.8-1.3 кВт (при охлаждающем потоке 12 л/мин) показало, что и в этом случае условное деление элементов на группы сохраняется. Наиболее чувствительны к изменению мощности элементы **третьей группы**, при этом $(I-I_{фон})/I_{фон}$ проходит через максимум при 1.0-1.1 кВт, в меньшей степени - элементы **второй группы**. Для элементов **первой группы** с увеличением мощности наблюдается плавное уменьшение отношения $(I-I_{фон})/I_{фон}$ (Рис.2).

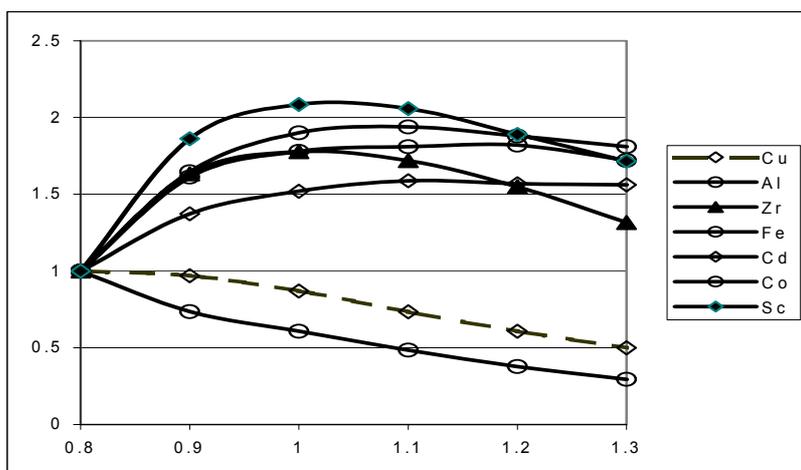


Рис. 2. Изменение соотношения $(I-I_{фон})/I_{фон}$ при увеличении мощности для элементов 1-3 групп

Однако следует иметь в виду, что уменьшение соотношения сигнал-фон зачастую сопровождается увеличением аналитического сигнала. В этом случае целесообразно идти на компромисс и проводить оптимизацию по оптимальному значению аналитического сигнала.

Примеры условий проведения одновременного многоэлементного анализа и определения отдельных элементов

Определяемый элемент	Группа	Мощность, кВт	V _{транспорт.} л/мин	H, мм
Многоэлементный анализ	1-3	1.25	1.0	15
P I(1782.8)	1	1.3	0.75	11
Al I(3961.5)	1	1.0	0.9	11-12
Ba II(4554.0)	2	1.0	1.0	18

Следует помнить, что применяемые для переведения в раствор проб минеральные кислоты уменьшают величину аналитического сигнала в соответствии с рядом:



Эффект в значительной степени связан с изменением эффективности распыления вследствие изменения физических свойств раствора, а также влиянием минеральных кислот на физико-химические процессы, происходящие в источнике. Последним, по-видимому, можно объяснить зависимость величины помехи от природы определяемого элемента. Например, наиболее сильное влияние обнаружено: HCl для W; HNO₃ для Ni

Наиболее слабое : HCl для Cu, HNO₃ и H₂SO₄ для W; H₃PO₄ для Ni и Cu.

Неконтролируемые колебания концентрации кислот в растворе могут привести к погрешностям, существенно превышающим инструментальные.

Применение **внутреннего стандарта** в ряде случаев значительно уменьшает негативное влияние кислотности, причем тем эффективнее, чем менее отличаются между собой величины изменения сигналов определяемых элементов и элемента сравнения при варьировании кислотности.

Не следует исключать и возможность появления ионизационных помех, которые могут возникнуть при использовании при разложении проб (доплавление нерастворимых остатков) в качестве плавней солей лития, калия, натрия.

Колебание состава анализируемого раствора в этом случае может внести существенную погрешность в результаты определения из-за смещения ионизационных равновесий.

Например, при исследовании влияния K на интенсивность излучения ионных и атомных линий было установлено, что характер влияния изменяется в зависимости от зоны плазмы, в которой проводилось определение, и типа линии - ионные или атомные. При этом высота наблюдения, обеспечивающая минимальное влияние добавок легко ионизируемых элементов, зачастую не совпадает с высотой наблюдения, обеспечивающую максимальную чувствительность. Поэтому следует четко формулировать цель оптимизации.

Основным матричным элементом в материалах черной металлургии является железо, присутствие которого во многих случаях повышает интенсивность аналитического сигнала, ухудшая соотношение сигнал-фон. Кроме того, в присутствии матричного элемента может значительно изменяться величина погрешности измерения. В связи с этим оценку пределов обнаружения (PrO) для элементов входящих в состав сталей и сплавов на основе никеля проводили по 2σ-критерию на фоне растворов матрицы (Табл. 4). Установлено, что найденные PrO мало уступают, найденным на фоне раствора HCl.

Таблица 4

Пределы обнаружения, найденные на фоне солей железа и никеля

Элемент (аналитическая линия)	PrO, мкг/мл ($C_{\min} \%$, из расчета $C_{\min} = 10 \cdot \text{PrO}$, навеска пробы 1 г, $V=100$ мл)		
	HCl (1:9)	Fe 10 мг/мл	Ni 10 мг/мл
Cr (2677.2)	0.011	0.020 (0.002%)	0.022 (0.002%)
Mn (2576.1)	0.002	0.002 (0.0002%)	0.002 (0.0002%)
Co (2286.2)	0.007	0.009 (0.001%)	0.010 (0.001%)
V (2908.8)	0.007	0.014 (0.0014%)	0.010 (0.001%)
Cu (3274.0)	0.008	0.020 (0.002%)	0.040 (0.004%)
Ti (3372.8)	0.004	0.006 (0.0006%)	0.010 (0.001%)
Mo (2020.3)	0.006	0.020 (0.002%)	0.020 (0.002%)
La (3988.5)	0.007	0.010 (0.001%)	0.004 (0.0005%)

Однако в практической работе оказалось нецелесообразным анализировать растворы с общей солевой концентрацией выше 5 мг/мл, поскольку при работе в течение нескольких часов происходит блокировка распылителя и инжектора горелки.

Для выбора оптимального разбавления растворов проб была проведена оценка относительного стандартного отклонения (Sr) измерений для различных концентраций определяемых элементов

Поскольку погрешность определения концентраций, близких к PrO, велика, за нижний предел количественного измерения принималась величина, равная 10PrO , которой соответствует $Sr = 0.03-0.05$.

Таблица 5.

Относительное стандартное отклонение (%) для некоторых определяемых элементов в зависимости от их содержания и разбавления пробы

Содержание определяемого элемента, мкг/мл	Разбавление (пробы)	$Sr \cdot 100, \%$
Смин. = 10 PrO	1:100	3-5
100 PrO	1:1000	0.5-1
0.5 (0.05%)	1:1000	0.4-
1 (0.1% или 1%)	1:1000 или 1:1000	0.4-0.5
5 (0.5 или 5%)	1:1000 или 1:1000	0.3
10 (10%)	1:10000	0.3
50 (50%)	1:10000	0.3

При использовании растворов с разбавлением 1:1000 для определения содержаний $\leq 5\%$ полученные точностные характеристики удовлетворяют требованиям отрасли к химическим методам анализа.

Применение внутреннего стандарта (Cd для **3 группы** и Sc -для **2 группы** элементов) позволяет улучшить метрологические характеристики и нивелировать дрейф аналитического сигнала.

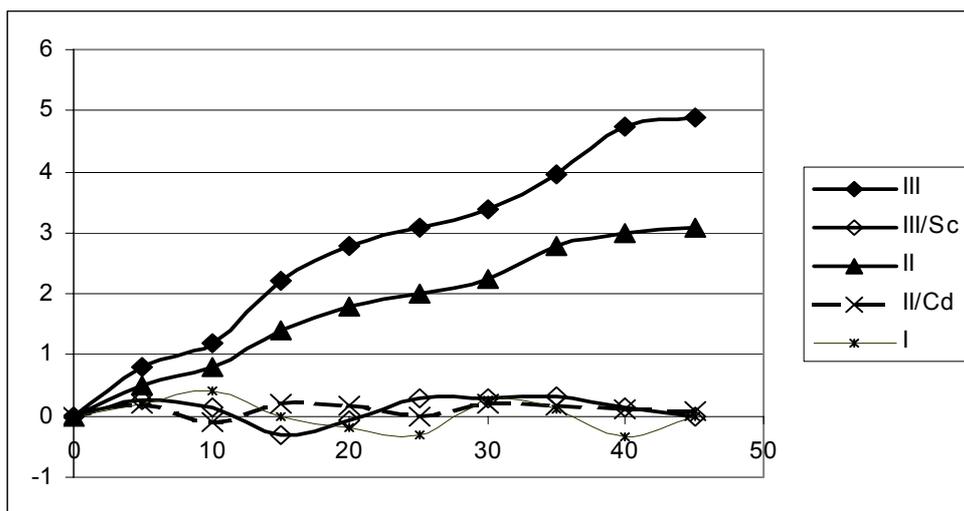


Рис.3 Дрейф аналитического сигнала элементов 1-3 групп во времени в отсутствии и при использовании внутренних стандартов

Основной межэлементной помехой в ИСП является наложение спектральных линий, которыми особенно богаты спектры сталей и ферросплавов. Использование спектрометров с высоким разрешением не позволяет полностью устранить спектральные наложения линий матрицы и других компонентов на наиболее чувствительные в ИСП линии определяемых элементов. Как правило, математического обеспечения спектрометров позволяет ввести поправки (как аддитивные, так и мультипликативные) на спектральные наложение элементов, определяемых в ходе анализа (Табл. 6)

Таблица 6

Примеры поправочных коэффициентов, K, выраженных в содержании определяемого элемента (%), эквивалентного 1%_{масс.} мешающего элемента

Определяемый элемент (аналитическая линия)	Мешающий элемент (линия)	K, % масс.
Al (I 3961.5)	Ce (II 3961.4)	0.006
	Mo (II 3961.5)	0.018
	Zr (II 3961.6)	0.005
Cr (II 2862.6)	Ti (II 2862.3)	0.008
	Fe (I 2862.5)	0.0002
	V (I 2862.4)	0.001
Cu (I 3273.9)	Ti (I 3274.0)	0.0008
	Ce (II 3273.9)	0.0004
Ni (II 2316.0)	Co (II 2316.2)	0.008
	Al (I 2317.5)	0.002
Mo (II 2020.3)	Al (I 2022.8)	0.0005
Si (I 2881.6)	Al (II 2881.6)	0.008
W (II 2029.9)	V (I 2031.4)	0.03

В настоящее время происходят существенные изменения в направленности деятельности ИЦ "Металлтест". Став фактически экспертным аналитическим центром, решающим вопросы идентификации металлопродукции, проводящим арбитражные исследования продукции, изготовленной различными производителями для целей их

сертификации, экспортного контроля и др., ИЦ "Металлтест" испытывает потребность в модернизации оборудования, которая дала бы ему новые возможности.

В 2006 года Polyvac E1000 был оснащен системой **МАЭС + программное обеспечение "Атом"**. Первые опыты использования МАЭС продемонстрировали расширение возможностей спектрометра, а соответственно и применения метода АЭС-ИСП для решения задач, которые раньше ИЦ не мог перед собой поставить.

1. Возможность дополнительного проведения качественного (полуколичественного) анализа растворов и материалов (параллельно с традиционным количественным анализом).

а) В качестве примера можно привести анализ, на первый взгляд, стандартного феррованадия, в котором параллельно с обычно контролируруемыми элементами- V, Si, Al, Cu, Mn, Ni, - были обнаружены заметные (>0.5%) количества Ca и Mg, свидетельствующие о загрязнении экспортируемого ферросплава шлаком, что само по себе не допустимо и могло бы закончиться для поставщика крупными неприятностями.

б) В обычно используемых для калибровки спектрометра стандартных растворах солей, из которых готовятся градуировочные смеси, было обнаружено присутствие посторонних определяемых элементов, что вносило не объяснимые ранее смещения в результатах анализа (например, растворы солей титана были загрязнены кремнием, из-за чего результаты определения кремния в пробах стали были недопустимо занижены).

2. Возможность учета влияния фона.

Не смотря на тщательность выбранных условий анализа полностью исключить влияние фона (в частности железа) при определении низких содержаний элементов нельзя. Ввести же поправку на фон путем измерения его около аналитической линии не позволяла конструкция спектрометра, поэтому, как правило, градуировочные смеси и проба "холостого опыта" готовились на фоне железа. При этом было весьма трудно определить, чем вызвано увеличение аналитического сигнала - влиянием самого железа, или присутствием в нем примесей определяемых элементов, таких элементов как Ni, Cu, Mn. Возможности учета фона около аналитической линии, проведение "качественного анализа" проб "холостого опыта", снимают эти проблемы.

3. Возможность выбора аналитических линий, свободных от наложений линий основы или сопутствующих элементов - это преимущество настолько очевидно при анализе сталей и ферросплавов из-за сложности спектров железа, что не нуждается в комментариях.

4. Возможность многократной обработки сохраненных данных - эта возможность математического обеспечения "Атом" выглядит весьма привлекательной, поскольку зачастую приходится сталкиваться с ситуацией, когда возникает проблема оценки содержания элементов, определение которого не входило в первоначально поставленную задачу, или приходится возвращаться к результатам анализа, когда растворы проб и сами пробы не сохранились.

Даже эти первые опыты наглядно демонстрируют преимущества, которые дает использование МАЭС в сравнении с достаточно совершенными классическими многоканальными системами и убеждают в том, что модернизация Polyvac E1000 не только позволяет более успешно использовать уже накопленный опыт, но и расширяет возможности ИЦ "Металлтест" как аналитического экспертного центра.

Алгоритмы для определения метрологических характеристик методик
количественного химического анализа (КХА)
с использованием реальных проб в качестве образцов для оценивания

А. Н. Смагунова
*Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, rfa@chem.isu.ru*

Предложены алгоритмы для определения оценок случайных и систематических погрешностей результатов анализа при разработке методик выполнения измерений (МВИ) КХА и подготовке их к аттестации. В качестве образцов для оценивания (ОО) при их реализации используются реальные пробы контролируемого объекта. Отличие предлагаемых алгоритмов от алгоритмов, предлагаемых в отечественных нормативных документах (НД), состоит в формировании группы ОО и приемах статистической обработки результатов измерений. Группа ОО формируется таким образом, чтобы она адекватно отражала вариации физико-химических свойств проб контролируемого объекта и их число (М) зависит от реального диапазона изменения этих свойств, но даже при узких диапазонах значение М должно быть не менее 15, чтобы обеспечить надежность определения МХ.

Алгоритм определения МХ прецизионности позволяет с помощью одной выборки результатов измерений определить оценки повторяемости (σ_r) и внутрилабораторной прецизионности ($\sigma_{Rл}$). При некотором изменении плана эксперимента этот алгоритм можно использовать для оценивания повторяемости (σ_r) и воспроизводимости (σ_R).

Алгоритм определения МХ прецизионности испытан при нахождении точечных оценок случайной составляющей погрешности результатов анализа, полученных с помощью МВИ, в основу которых положены различные принципы: рентгенофлуоресцентный (РФА), атомный эмиссионный спектральный (АЭСА), атомно-абсорбционный (ААА), низкотемпературный люминесцентный (НТЛ), титриметрический и другие методы анализа.

Найденные значения повторяемости ($\sigma_r^{отн}$) и внутрилабораторной прецизионности ($\sigma_{Rл}^{отн}$), выраженные в относительных единицах, сопоставляли, используя соотношение $\sigma_{Rл}^{отн} = k\sigma_r^{отн}$. При этом установили закономерности, не согласующиеся с принятыми в литературе, посвященной метрологии аналитической химии, где утверждается, что коэффициент k изменяется от 1,2 до 4 в зависимости от метода анализа. Здесь приведены крайние значения k, так как в разных источниках эти пределы различны.

Нами установлено, что коэффициент k зависит не только от метода анализа и изменяется от 0,5 до 3,8. Значения $k < 1$ наблюдаются для тех МВИ, где на аналитический сигнал

случайным образом влияет какой-нибудь фактор, действие которого не связано временными и субъективными причинами. Например, для МВИ, у которых измерения аналитического сигнала подчиняются распределению Пуассона. В этих условиях с ростом содержания аналита значение k увеличивается и становится больше 1. Существуют и другие факторы, влияющие на величину k , вскрыть природу которых сложно.

Вывод: коэффициент k зависит от многих факторов и изменяется в широких пределах, поэтому считаем, что определять одну МХ прецизионности, опираясь на известное значение другой, недопустимо.

Показано, что при оценивании правильности результатов анализа важно независимо найти оценки детерминированной постоянной систематической погрешности (ДПСП) и детерминированной случайной систематической погрешности (ДССП). Согласно классификации, данной в монографии [1], ДПСП остается постоянной (в пределах случайной погрешности) для результатов анализа всех проб контролируемого объекта, ДССП постоянна для результатов анализа данной пробы, но может изменить свою величину и даже знак для другой пробы.

Преимущество предлагаемого нами алгоритма оценивания правильности МВИ путем сопоставления результатов анализа реальных проб, полученных с использованием исследуемой и контрольной методик, состоит в том, что позволяет независимо найти оценки ДПСП и ДССП. Первая из них определяется с использованием t -критерия, а вторая – с использованием дисперсионного анализа суммарной погрешности, характеризующей расхождение между сравниваемыми результатами анализа проб.

Литература

1. Б.Я.Каплан, Л.Н.Филимонов, И.А.Майоров. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1989. – 200 с.

Накопление фотогенерированного заряда фотоячейки осуществляется в ПЗС-интеграторе. После окончания экспозиции заряд ΔQ переносится на выходную емкость $C_{ПДО}$. Для измерения напряжения на выходной емкости $C_{ПДО}$ используется выходной усилитель Tr и МОП-ключ $K2$. Перед переносом фотогенерированного заряда ΔQ из под электрода интегратора на емкость $C_{ПДО}$ ключ $K1$ замыкается и емкость $C_{ПДО}$ заряжается до напряжения $U_S \approx U_D$. После переноса заряда, реализуемого с помощью управляемых электродов ПЗС-интегратора, напряжение на емкости $C_{ПДО}$ становится равным $U = U_S - \Delta U$, где $\Delta U = \Delta Q / C_{ПДО}$. При замыкании ключа $K2$ ток, протекающий через усилитель Tr (определяется напряжением U на емкости $C_{ПДО}$), с помощью ОУ преобразуется в напряжение. После аналого-цифрового преобразования числовое значение напряжения $U_{вых}$ вводится в компьютер.

Разброс характеристик измерительных каналов анализатора МАЭС определяется различием следующих составляющих фотоячеек анализатора:

1. спектральной чувствительности фотодиодов ФД – $S(\lambda)$,
2. значений емкостей $C_{ПДО}$,
3. характеристик выходных усилителей Tr .

Наибольший вклад в нелинейность и разброс характеристик измерительных каналов вносит третья составляющая. Авторами предложена и реализована методика калибровки выходных усилителей фотоячеек анализаторов МАЭС.

На рис. 2 показаны выходные сигналы фотоячеек анализатора МАЭС, содержащего одну линейку фотодиодов, при различных напряжениях U_D до (рис. 2б) и после (рис. 2а) калибровки. Из рисунка видно резкое снижение разброса выходных сигналов фотоячеек (от 10 % до 0,1 %). Предложенная методика линеаризует и убирает разброс характеристик выходных усилителей до уровня 0,1 % выходного сигнала.

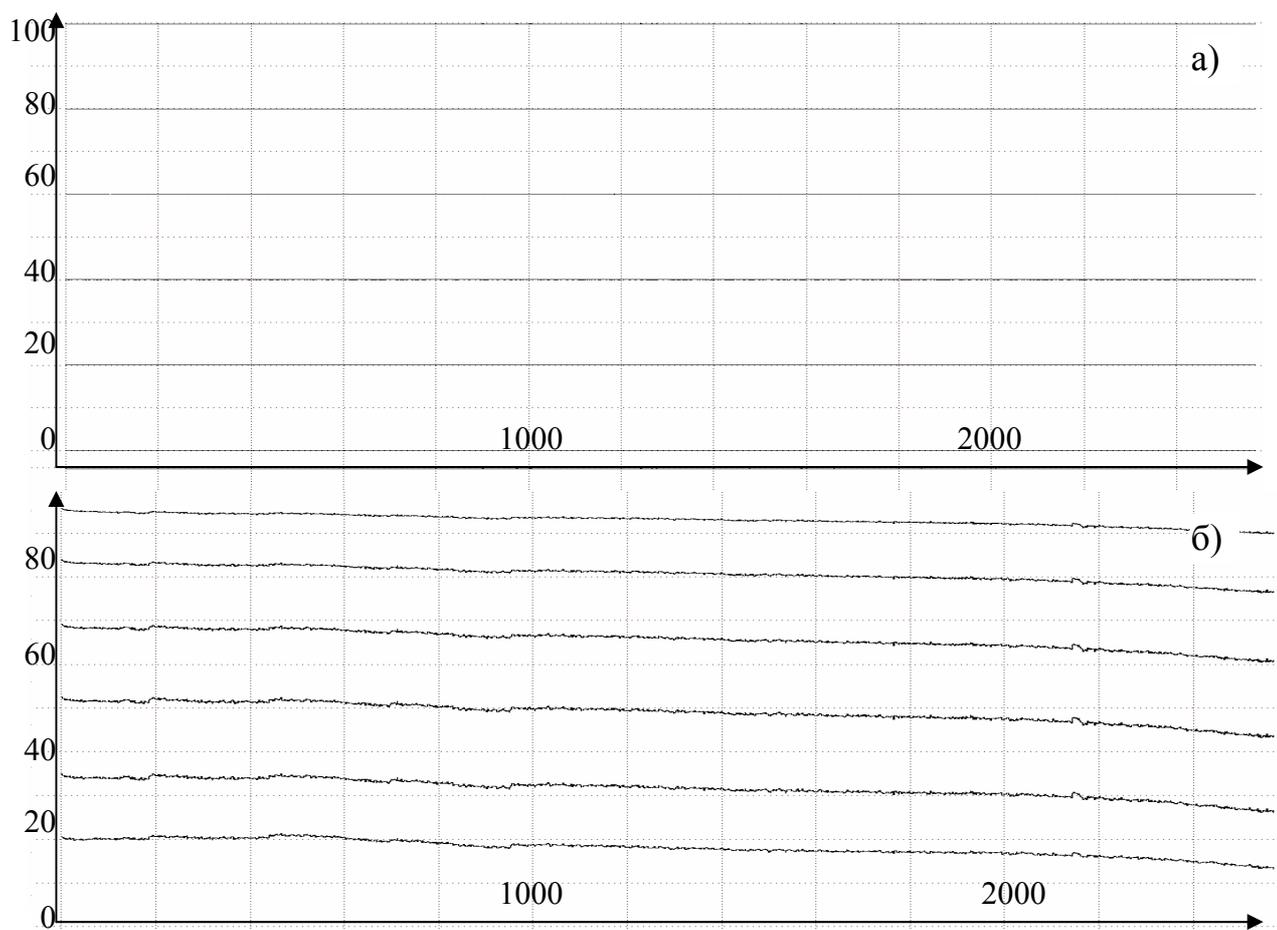


Рис. 2 Выходные сигналы фотоячеек МАЭС: а) после калибровки, б) до калибровки. По оси X – номера фотоячеек (0-2580), по оси Y – величина выходного сигнала в процентах

Система стабилизации температуры многокристалльных сборок линеек на основе микропроцессора TMS320F2812.

Фотоэлектрические характеристики линеек светодиодов достаточно сильно зависят от их температуры. Эта зависимость увеличивает ошибку измерения концентраций элементов таблицы. Наилучшие значения фотоэлектрических характеристик линеек светодиодов получаются при охлаждении и стабилизации их температуры. Для этого в состав многокристалльных сборок введены термоэлектрические холодильники Пельтье. В тепловом контакте с кристаллами линеек находится датчик температуры. Существующая аналоговая система стабилизации температуры многокристалльных сборок долго (около 30 мин) устанавливает требуемую температуру и имеет недостаточную точность стабилизации температуры ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) в диапазоне температуры окружающей среды $15\div 25^\circ\text{C}$. Задание температуры стабилизации осуществляется переменным резистором.

К новой цифровой системе стабилизации температуры многокристалльных сборок линеек светодиодов были предъявлены следующие требования:

- Значение температуры стабилизации устанавливается программно в диапазоне от $+15^\circ\text{C}$ до -10°C ;
- Ошибка стабилизации температуры не превышает $\pm 0.04^\circ\text{C}$;
- Время установления температуры $+5^\circ\text{C}$ после включения питания составляет не более десяти минут.

Система состоит из термоэлектрических холодильников Пельтье, датчика температуры, регулятора, регулируемого источника тока в диапазоне $0\div 2$ А. Измеренное значение текущей температуры поступает на вход регулятора, который выдаёт значение выходного воздействия согласно рассчитанной в программе Mathcad формуле. Источник тока подаёт в термоэлектрические холодильники Пельтье ток пропорциональный значению выходного воздействия. Текущее значение температуры измеряется при помощи цифрового датчика температуры (1LSB соответствует 0.04°C). Значение выходного воздействия задаётся при помощи шестнадцатиразрядного ЦАП (1LSB соответствует 0.00003A).

На рис. 3 показаны графики зависимости температуры многокристалльной сборки линеек светодиодов от времени в течении 60 минут после включения аналоговой (рис. 3а) и цифровой (рис. 3б) систем стабилизации температуры. Из графиков видно существенное снижение времени выхода температуры на заданный уровень при цифровой системе стабилизации по сравнению с аналоговой. Созданная цифровая система стабилизации температуры многокристалльных сборок и по другим параметрам удовлетворяет предъявленным требованиям.

После завершения всесторонних испытаний предложенной методики калибровки выходных усилителей фотоячеек и новой системы стабилизации температуры многокристалльных сборок линеек они будут внедрены в серийных изделиях анализаторов МАЭС. Это, несомненно, приведет к снижению порога обнаружения элементов и погрешности определения их концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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
2. 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

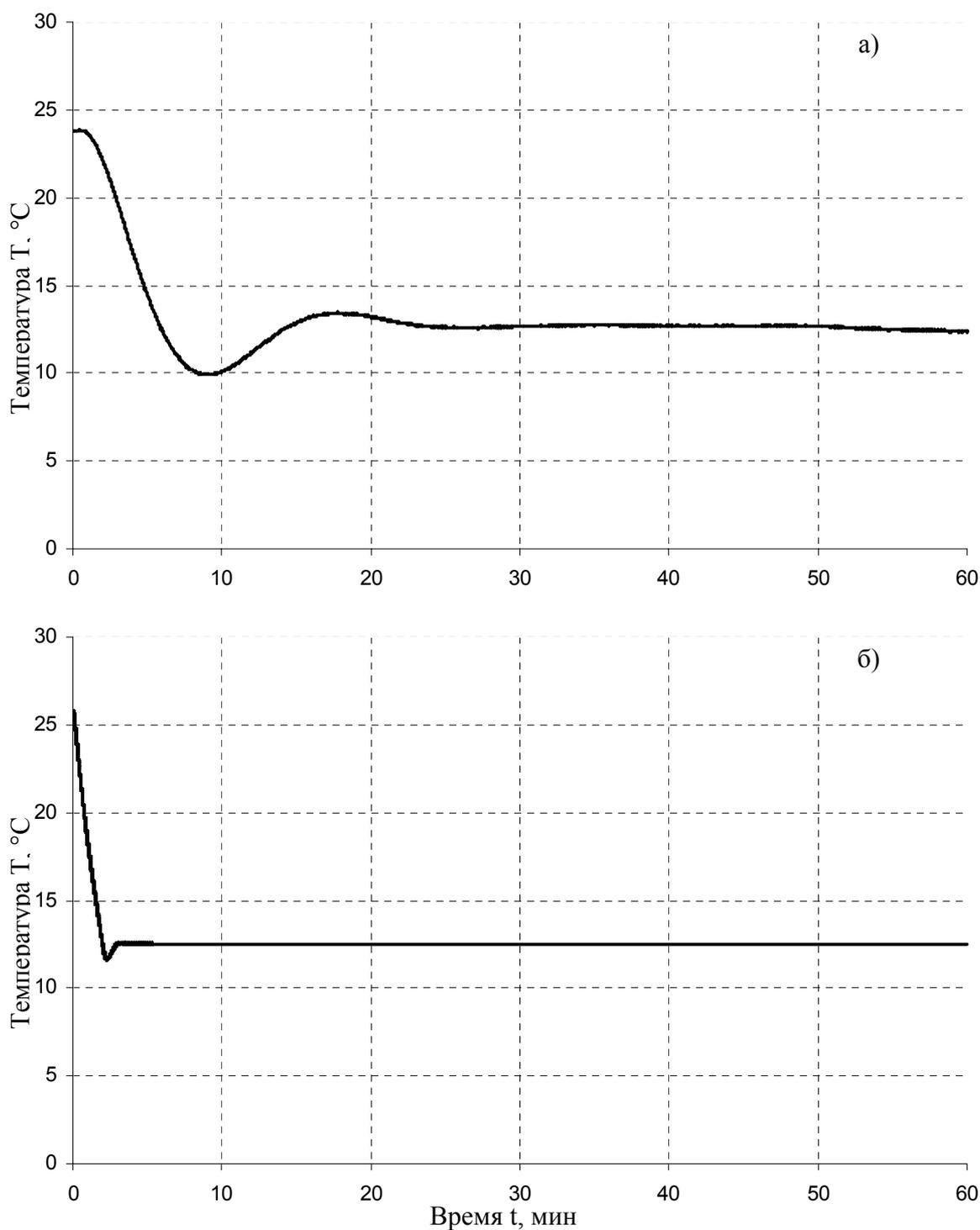


Рис. 3 Графики зависимости температуры многокристальной сборки от времени при выходе на заданную температуру с аналоговой (а) и цифровой (б) системой стабилизации температуры

Модернизация вакуумных спектрометров

В.Г.Гаранин

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

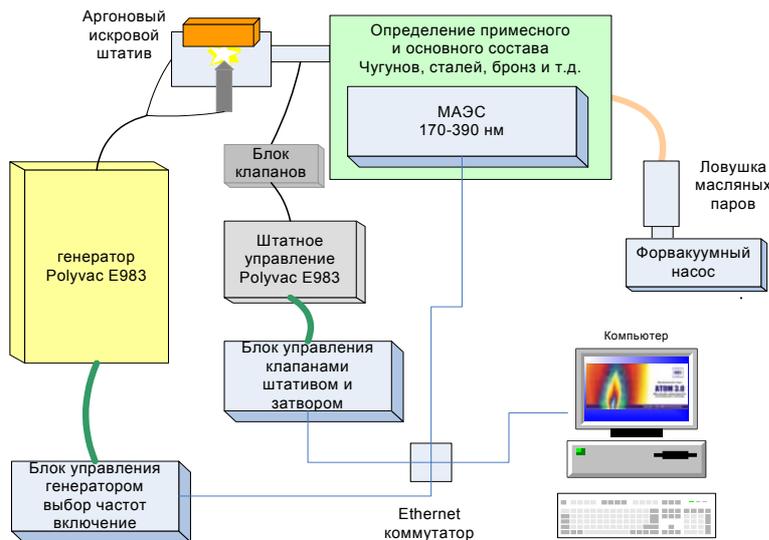
Современные квантометры и спектрометры полностью управляются с помощью микропроцессорной техники и компьютеров. Практически полностью автоматизированы выбор режимов работы генераторов, времена обжига и экспозиций, учет времени поступления элементов в разряд, все расчеты концентраций и переградуировка.

Модернизация таких спектрометров с помощью МАЭС была бы неполной, если бы мы не старались максимально сохранить их функциональность и удобство в эксплуатации.

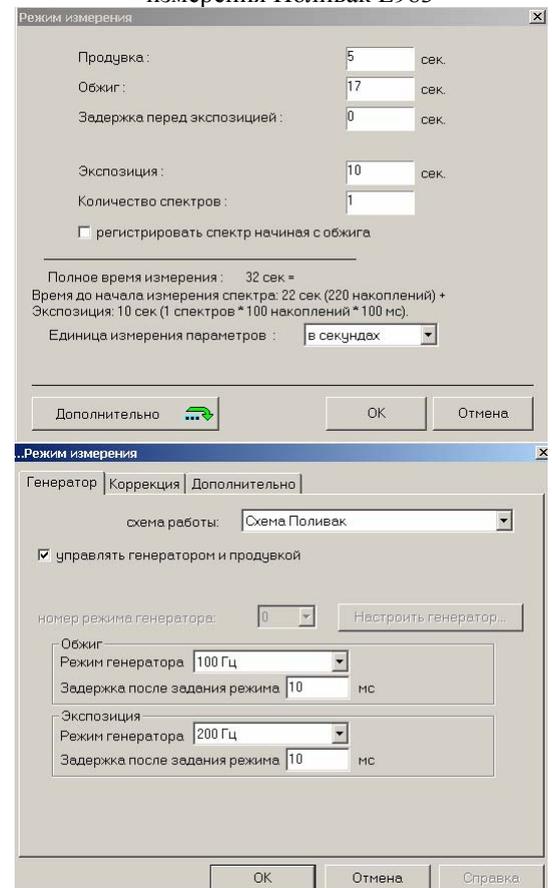
На примере двух модернизированных комплексов показано применение дополнительных схем, позволяющих полностью управлять штатными схемами спектрометров и генераторов.

Вариант 1. Лаборатория литейного цеха ОАО ГАЗ. Спектрометр Поливак Е983 – имеет генератор с независимо изменяемыми частотами обжига и экспозиции (4 варианта 50-100-200-400 Гц); на самом спектрометре установлен искровой штатив с продувкой тремя потоками аргона – «ожидание», «сильная продувка» и «рабочий поток». Рабочая камера закрывается вручную и открывается электромагнитным замком по окончании экспозиции, на время обжига входная щель перекрывается электромагнитным затвором. Таким образом, количество независимо управляемых элементов схемы равно 8 – два для смены частоты, по одному на включение обжига и экспозиции, два на управление клапанами подачи аргона, перекрывание входной щели и открывание дверцы рабочей камеры.

Схема расположения основных блоков комплекса
МАЭС-Поливак



Окна управления настройкой режима
измерения Поливак Е983



Блок МАЭС имеет возможность управлять только тремя реле, чего явно недостаточно для работы. Поэтому для синхронного и помехоустойчивого управления всеми элементами схемы мы применили два дополнительных блока по 4 реле каждый. Схема расположения блоков показана на рисунке 1.

Как и МАЭС, оба дополнительных блока подключены к компьютеру по интерфейсу Ethernet через коммутатор. Управление полностью интегрировано в программу АТОМ и доступно пользователю для освоения.

Таким образом, полностью реализованы все рабочие режимы спектрометра Поливак Е983. Спектрометр применяется для проведения экспресс-анализов чугунов, сталей, бронз и других материалов.

Блочная система управления спектрометром позволяет легко конфигурировать схемы с различным количеством рабочих элементов и быстро настраивать их для работы в условиях производства.

Вариант 2. Лаборатория Кыштымского медеэлектролитного завода. Спектрометр Спектролаб Голд с одной вакуумной и двумя воздушными секциями. Штатное заводское управление основано на передаче команд управляющего компьютера в блоки спектрометра и генератора через оптоволоконные пары, аналогичные применяемым в генераторах Шаровая Молния.

После анализа управляющих команд был создан дополнительный модуль, который полностью заменил устаревший заводской компьютер и позволил без вмешательства в электронные схемы спектрометра управлять газовыми потоками, а также включать штатный генератор в нужных режимах.

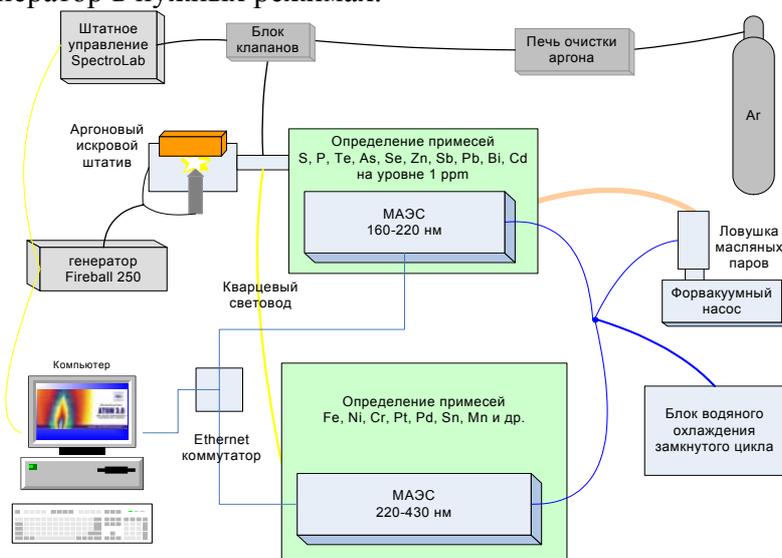


Схема модернизированного спектрометра Спектролаб Голд с двумя МАЭС и генератором «Шаровая Молния 250»

Особенностью данного случая модернизации является использование сразу двух анализаторов МАЭС для получения в компьютере одного спектра, составленного из двух. Вакуумная часть обеспечивает регистрацию спектра в диапазоне 160–220 нм с дисперсией 0,3нм/мм, а воздушная – в диапазоне 220–430 нм с дисперсией 0,5нм/мм.

Для дополнительного теплоотвода с радиатора МАЭС в условиях форвакуума применяется система замкнутого жидкостного теплообмена. Рабочая температура детектора в этих условиях стабилизируется в районе 0-1 градуса, что обеспечивает дополнительно сниженные значения темнового тока и погрешностей регистрации.

Вакуумная часть спектрометра дополнительно защищена от паров масла электроохлаждаемой вакуумной ловушкой, которая предотвращает оптические элементы от загрязнения вакуумным маслом.

Воздушная секция также содержит оптический блок МАЭС с дополнительным жидкостным теплообменником, применение которого позволяет круглосуточно, даже в жаркую погоду удерживать систему регистрации в рабочем режиме в условиях компактного размещения электронных компонентов и затрудненного воздушного теплообмена.

Применение штатного генератора спектрометра позволило решить только часть аналитических задач, поэтому специально был разработан вариант универсального генератора «Шаровая Молния-250» для использования на аргоновом штативе. Его режимы отличаются большей шириной и гибкостью, и решение задач анализа было найдено достаточно быстро.

В режиме обжига и экспозиции генератор ШМ250 обеспечивает однополярные импульсы тока 50 длительностью 500 мкс и частотой 200 Гц.

В таблице 1 приведены основные задачи, решенные при модернизации, а также описано расширение возможностей спектрометра Спектролаб.

Таблица 1

Задача	Решение задачи и дополнительные возможности
Контроль соответствия содержаний примесей марке сплава с помощью ПО АТОМ	Bi, Se, Te < 2ppm, sum(Bi, Se, Te) < 3ppm Sb < 4ppm, As < 5ppm, sum(Sb,As,Cr,Mn,Cd,P) < 15ppm Fe < 10ppm, sum(Fe,Sn,Ni,Si,Zn,Co) < 20ppm Pb < 5 ppm, S < 15ppm, Ag < 20 ppm
Спектральный анализ металлического серебра, золота, платины и др.	Спектрометр готов к проведению анализов других металлов, достаточно сменить аналитический столик, очистить штатив и сменить программу анализа в компьютере
Контроль концентраций благородных металлов в меди катодной и анодной	Одновременное определение основных примесей по марке, а также золота и платиноидов на уровне 1-5 ppm
Минимальное вмешательство в блок электроники спектрометра Экономичное расходование аргона	Для управления газовыми потоками применяется отдельный блок с оптическими переходниками, полностью совместимыми со штатной электроникой. Про долгом простое отключается подача газа в аргоновый штатив, а после долгой паузы в работе выполняется автоматическая дополнительная предварительная продувка.

Таким образом, применение независимых блоков управления и регистрации спектров позволяют оперативно собирать сложные системы для модернизации относительно современных спектрометров, полностью использовать и дополнительно расширять их возможности. Блочная система также позволяет существенно ускорить сервисное обслуживание, так как все компоненты являются типовыми и взаимозаменяемыми.

Семейство электрических источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния»

Е.М.Мандрик
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
info@vmk.ru

В настоящее время для получения атомно-эмиссионных спектров используются электрические источники возбуждения спектров (ИВС), в которых основной принцип ограничения силы тока разряда состоит в использовании балластного сопротивления либо LCR контуров. В электрической схеме таких генераторов регулировка силы тока осуществляется ручным переключением активных и реактивных элементов.

Развитие электрического разряда состоит из двух основных стадий. На первой стадии, которая длится менее 10^{-7} с, происходит пробой межэлектродного пространства высоким напряжением. Оптический спектр плазмы на этой стадии содержит только спектральные линии атмосферных газов, так как за это время анализируемое вещество не успевает поступить в аналитический промежуток. В это время формируется канал разряда. На следующей стадии, когда вещество пробы начинает поступать в межэлектродный промежуток, происходит резкое падение напряжения на электродах.

Принято условно разделять разряды на два типа: «дуговые» и «искровые». Дуговые разряды характеризуются температурой плазмы ниже 8000 К, искровые имеют температуру выше 10000 К. Температура плазмы в первом приближении пропорциональна плотности тока J [1]. Для дугового разряда $J \approx 10 \text{ А/мм}^2$, при падении напряжения 15...200В, для искрового $J \approx 10^3 \text{ А/мм}^2$ с амплитудным падением напряжения на аналитическом промежутке менее 100В. Для искровых разрядов столь высокая плотность тока достигается за счёт их короткой длительности $\tau_{\text{разряда}} < 10^{-4}$ с, при которой сечение канала разряда, зависящее от тепловой скорости молекул, не успевает возрасти до 0.1-0.3мм². Следовательно, задавая длительность и ток разряда, можно контролировать изменение температуры плазмы во времени. Подача вещества пробы в межэлектродный промежуток зависит от полярности тока разряда[2].

«Классические» схемы, реализованные в генераторах типа УГЭ-4, ИВС-29 и т.п. приведены на рис.1,3.

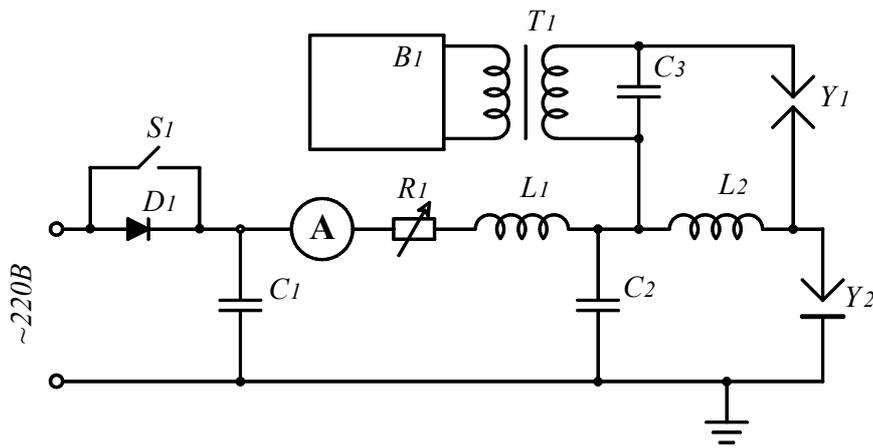


Рис.1 Принципиальная схема генераторов «Дуга постоянного/переменного непрерывного/пульсирующего тока», «Низковольтная искра».

S1 -переключатель постоянный/переменный ток, D1 –выпрямитель, работающий при постоянной полярности тока разряда, A –амперметр, R1-балластный резистор, ограничивающий ток дуги либо ток зарядки конденсатора C2, C1L1 -низкочастотный фильтр, C2 –накопительный конденсатор, B1-генератор импульсов поджига, C3 –высоковольтный конденсатор для поджига, Y1 -воздушный разрядник для поджига, T1 -повышающий высоковольтный трансформатор, C2 - высоковольтный конденсатор 12..18кВ, L2 -высоковольтный дроссель, Y2 -аналитический промежуток .

В дуговых генераторах (Рис.1) типичная потребляемая мощность при силе тока в дуге 10А составляет 3 кВт, при этом непосредственно разрядом расходуется около 300..600 Вт. КПД таких генераторов составляет 10-20 %. Значительная энергия преобразуется в тепло балластным резистором, изменяя температурный режим в лабораторном помещении.

Форма выходного тока в «классических» дуговых схемах переменного тока не является синусоидальной, а представляет собой импульсы сложной формы, зависящие от параметров питающей сети. Заполнение времени экспозиции током составляет менее 50% (Рис.2).

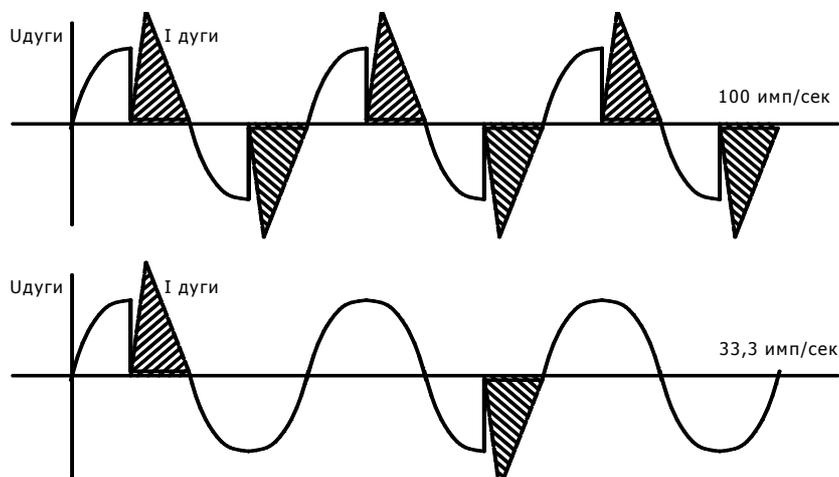


Рис.2 Типичные диаграммы напряжения и тока в режиме «Дуга Переменного Тока».

Вследствие прерывистости горения дуги вещество электродов и пробы поступает в плазму менее интенсивно, чем при 100% заполнении током времени экспозиции [3]. В приборах типа «просыпка» эта проблема стоит наиболее остро, так как приводит к заметной потере информации о составе исследуемого вещества.

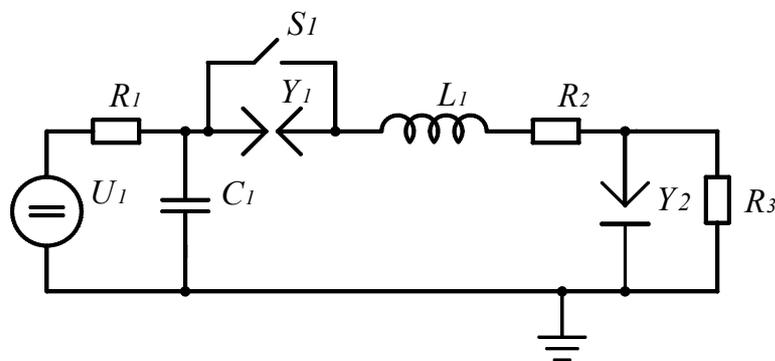


Рис.3 Принципиальная схема генераторов «Высоковольтная искра».

U_1 –регулируемый источник напряжения 8..15кВ, R_1 - резистор ограничивающий ток зарядки конденсатора C_1 , S_1 –ключ, включающий вспомогательный разрядник Y_1 , $C_1L_1R_2$ -образуют колебательный контур, ограничивающий ток разряда, Y_2 -аналитический промежуток,. R_3 - шунтовое сопротивление.

В «классических» искровых схемах ([2,3], Рис.3) присутствуют резисторы, ограничивающие ток зарядки ёмкостей. При протекании через резистор заряда $Q=C_1U_1$ выделяется тепловая энергия [5]

$$E_{\text{менл.}} = \frac{U_1^2}{R_1} \int (e^{-t/R_1C_1})^2 dt = \frac{C_1U_1^2}{2},$$

равная энергии заряда конденсатора C_1 . Поэтому КПД «классических» искровых генераторов не может быть более 50%. При использовании вспомогательного разрядника, существенно улучшающего стабильность импульсов тока разряда [1,2,3] (последовательно включены вспомогательный и аналитический разрядники), суммарные потери энергии составляют уже более 75%.

Форма тока искрового разряда Рис.4 определяется параметрами LCR контура. Ток разряда является затухающей синусоидой с периодом $\tau \approx 2\pi\sqrt{L_1C_1}$, величина максимального тока определяется как $I_{\text{max}} = \frac{U_1}{\sqrt{L_1/C_1 + R_2}}$. Число периодов колебаний

$$n \approx \frac{\sqrt{L_1/C_1}}{R_{\text{разряда}} + R_2}.$$

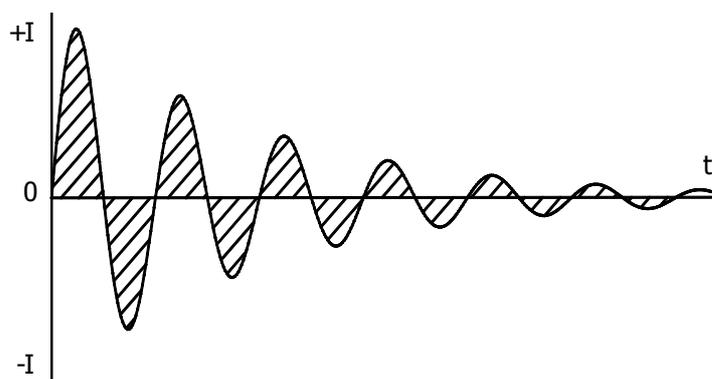


Рис.4 Типичный вид формы разрядного тока «Высоковольтная искра».

Преимуществом «классических» генераторов является методически проработанное применение их в тех или иных режимах для решения аналитических задач в атомно-эмиссионных комплексах.

К типичным недостаткам можно отнести следующие:

1. Для смены режимов работы генератора требуется выключать генератор, чтобы перекоммутировать R, L, C –элементы.

2. При эксплуатации генераторов, построенных по классической дуговой схеме, из-за низкого КПД возникают трудности при работе с токами свыше 10 А. Кроме того, такие ИВС имеют большие массогабаритные показатели и из-за использования воздушных разрядников, энергоёмких индуктивностей и конденсаторов, мощных вентиляторов охлаждения реостатов создают высокий уровень шума при работе.

3. Часто случающиеся в условиях крупного производства изменения напряжения питающей сети приводят к нестабильности рабочей силы тока.

4. Стабильность тока разряда определяется параметрами воздушных разрядников, которые зависят от состояния окружающей атмосферы, а так же имеют ограниченный ресурс работы, требуют периодического обслуживания и ремонта. Для улучшения параметров разряда в генераторе УГЭ-4 используется управляемый водородный тиратрон, который имеет ограниченный срок службы.

5. С помощью RLC контуров невозможно сформировать импульс тока правильной трапецеидальной формы желаемой полярности и необходимое чередование этих импульсов. При этом, форма тока разряда определяет такое качество плазмы, как соотношение «искровых» и «дуговых» линий в спектре, а полярность тока разряда влияет на процесс испарения анализируемого вещества с электродов в аналитический промежуток, при работе с «классическими» схемами пользователь лишён возможности оперативно и в широких пределах управлять физическими процессами, протекающими в разряде.

При создании универсальных генераторов «Шаровая Молния» (ШМ) мы стремились устранить вышеперечисленные недостатки. Современные технологические и схемотехнические решения, применённые в нём, позволили вне зависимости от изменений напряжения питающей сети и состояния атмосферы формировать в разряде импульсы тока заданной амплитуды, полярности, длительности и частоты с достаточно крутыми фронтами (см. Таблицу 1).

Возможность создания генераторов «Шаровая молния» определилась следующими факторами:

1. В последние годы на рынке появились современные мощные биполярные транзисторы с изолированным затвором IGBT (Isolated Gate Bipolar Transistor) с временем коммутации менее 1мкс, силой тока до 300А, напряжением до 3300В, что позволило использовать импульсную полупроводниковую схемотехнику[4] для построения систем поджига, и формирования тока разряда.

2. Низкие потери в коммутирующих IGBT элементах позволили увеличить частоту преобразования энергии сети в ток разряда до 25..100 кГц. Увеличение частоты преобразования создало условия для качественной стабилизации формы тока разряда заданной полярности в широком диапазоне независимо от частоты, напряжения питающей сети и сопротивления нагрузки. А так же привело к снижению массогабаритных показателей и уровня шума.

3. Высокое быстродействие полупроводниковых IGBT ключей, оригинальная конструкция высоковольтных импульсных трансформаторов позволили отказаться от воздушных разрядников, громоздких реактивных элементов (индуктивностей и высоковольтных конденсаторов), тиратронов и балластных резисторов, создать систему высоковольтного поджига и формирования импульсов полностью на твердотельной элементной базе.

Схема генераторов ШМ25,40 приведена на Рис.5. В непрерывном дуговом режиме нам удалось стабилизировать ток разряда до 40А, увеличить КПД до 85%, снизить электромагнитные помехи, уменьшить энергопотребление, габариты и массу генератора.

Схема генератора «Шаровая молния» предусматривает использование устройства активной коррекции коэффициента мощности сети - Power Factor Correction (PFC), снижающим тепловую нагрузку на питающую сеть, что делает прибор отвечающим современным международным стандартам по электромагнитной совместимости [6].

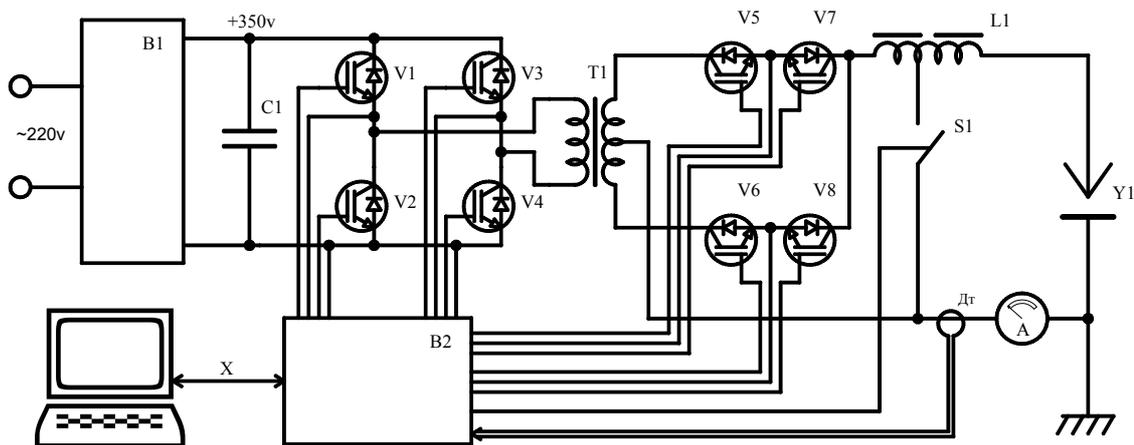


Рис.5 Принципиальная схема генераторов «ШМ25, ШМ40, просыпка»

B1 – блок сетевых выпрямителей, фильтров, коррекции коэффициента мощности, C1 – электролитический накопительный конденсатор, V1,2,3,4 – транзисторы, составляющие широтно-импульсный преобразователь, работающий на частоте 25кГц, T1 –разделительный трансформатор, обеспечивающий гальваническую развязку с питающей сетью, V5,7, V6,8 –транзисторы одновременно составляющие управляемый выпрямитель и конвертор уменьшающий время спада выходного тока, L1 –интегрированный высоковольтный трансформатор поджига и индуктивность сглаживающая высокочастотные пульсации выходного тока, S1 –высоковольтный ключ поджига, Дт – широкополосный, бесконтактный датчик постоянного тока, Y1 –аналитический промежуток, B2 – плата управления и интерфейса с компьютером, X –оптоволоконный канал связи.

Оптоволоконная связь с управляющим компьютером обеспечивает высокую безопасность персонала при работе с генератором (гальваническая развязка по цепям управления свыше 100 кВ).

Возможность заполнения времени экспозиции током в генераторах «Шаровая молния» близка к 100 %, рис.6

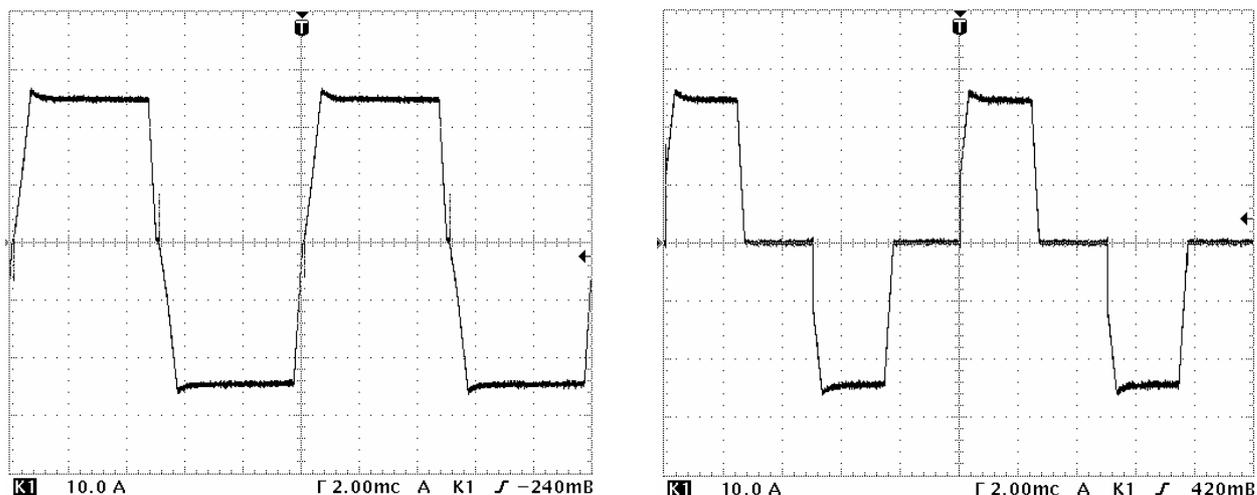


Рис.6 Типичные осциллограммы тока генератора ШМ-25 в режиме дуга непрерывного и прерывистого, переменного тока соответственно.

Для создания высоковольтного искрового разряда необходимо генерировать импульсы с плотностью тока более 100А/мм^2 [1]. Универсальный генератор ШМ-250 (рис.7) предоставляет возможность создавать импульсы трапецеидальной формы амплитудой до 250А, длительностью от 1 мкс контролируемой полярности и частоты с возможностью оперативно управлять их значениями во время экспозиции. Генератор ШМ-250 позволяет достичь в импульсном режиме максимальной энергии импульса 10 Дж (максимальная энергия в импульсе УГЭ-4 – не более 1 Дж), а в непрерывном режиме дугового разряда максимальной средней мощности 2 кВт.

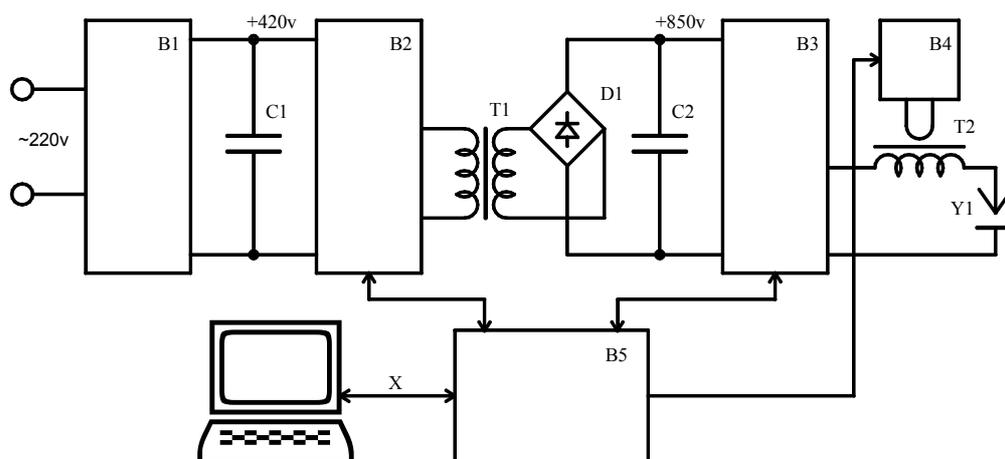


Рис.7 Принципиальная схема генераторов «ШМ-250»

B1 – блок сетевых выпрямителей, фильтров, коррекции коэффициента мощности, C1 – электролитический конденсатор сетевого фильтра, B2 – импульсное зарядное устройство, T1 – разделительный трансформатор, обеспечивающий гальваническую развязку выхода генератора с питающей сетью, D1 – 25кГц выпрямитель, C2 – импульсный накопительный конденсатор, B3 – импульсная схема формирования выходного тока разряда с рабочей частотой 25..100кГц, B4 – генератор импульсов поджига, T2 – высоковольтный трансформатор поджига 20кВ, Y1 – аналитический промежуток, B5 – плата управления и интерфейса с компьютером, X – оптоволоконный канал связи.

Несомненным преимуществом генератора ШМ-250 перед «классическими» является возможность установки полярности, плотности тока и длительности импульсного разряда, а также формирования импульсов заданной формы.

Применение оригинальных схемотехнических разработок для генерирования поджига, последующего формирования и стабилизации тока разряда, а также использование последних мировых технологических достижений в области твердотельных полупроводниковых компонентов позволили нам создать серию малогабаритных генераторов «Шаровая Молния», положительно зарекомендовавших себя в работе.

Таблица 1: Характеристики генераторов «Шаровая Молния»

Технические параметры:	ШМ-25	ШМ-40	ШМ-250	ШМ-«просыпка»	Плазмотрон
Диапазон регулировки силы выходного тока, А	±0,7..25	±0,7..40	±0,5..250	±2..40	5..200
Дискретность задания силы тока разряда, А	0,1	0,1	0,1	0,1	1
Точность стабилизации силы тока, %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Максимальное количество режимов за время экспозиции	8	8	8	8	8
Длительность каждого режима, с	0,1 - 250	0,1 - 250	0,001 - 1000	0,1 - 250	0,1 - 250
Максимальная средняя выходная мощность, кВт	1,5	2	2	2,5	30
Напряжение питания, В	Однофазная сеть 200 - 250				Трёхфазная сеть 300 - 400
Максимальная энергия импульса искры, Дж	0,5	0,5	10	-	-
Форма импульса выходного тока	Трапецеидальная				Постоянный ток
Скорость нарастания тока в разряде, А/мкс	0,05	0,05	40	0,05	-
Скорость спада тока в разряде, А/мкс	0,15	0,15	40	0,15	-
Частота выходного переменного тока, Гц	0,5, 1, 2,5, 5, 12,5, 25, 50, 100, 200, 400, 500				-
Частота выходного однополярного, прерывистого тока, Гц	1, 2, 5, 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1000			-	-
Габариты генератора, мм	440x420 x180	480x450 x170	440x420 x180	510x320 x380	800x600x400
Вес генератора, кг	17	20	21	32	60
Охлаждение генератора	Воздушное				Воздушно-водяное

Компьютерное управление генератором «Шаровая молния» (рис.5) 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 производительность анализа

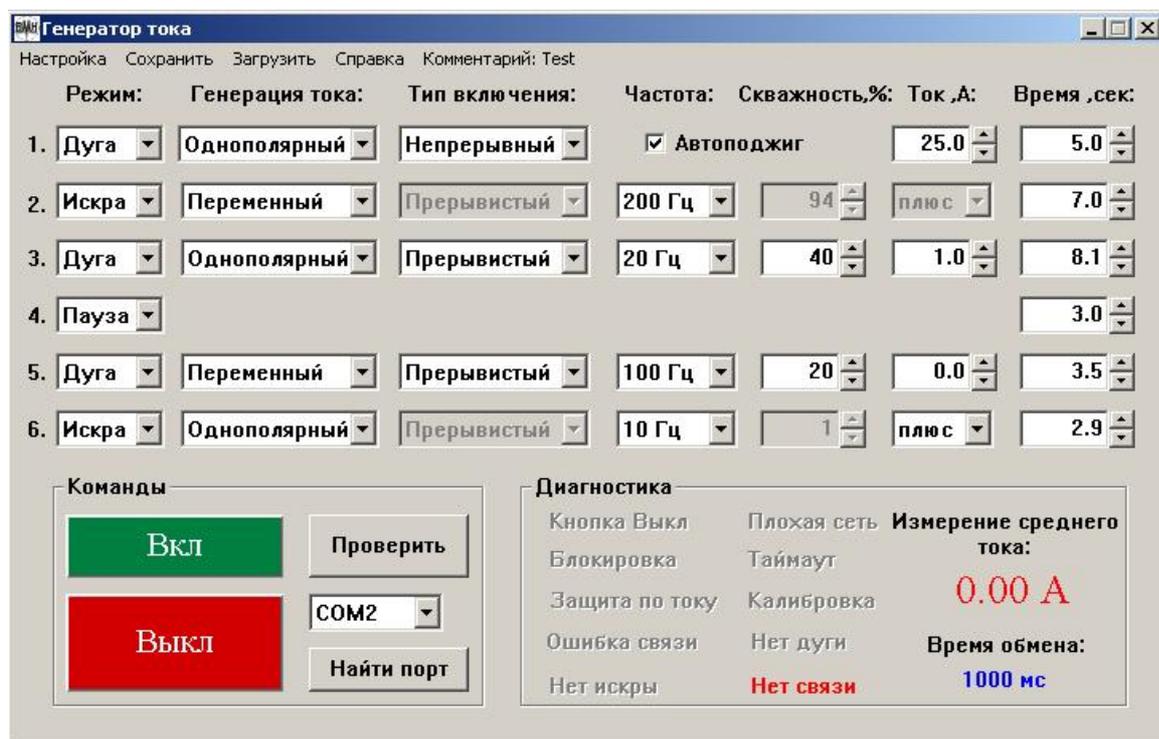


Рис.5 Основное меню программы управления генератором «Шаровая Молния»

Мы надеемся, что новые режимы генерации тока разряда генераторов «Шаровая молния», создадут условия для создания перспективных методик анализа, снижающих пределы обнаружения примесей, расширяющих возможности метода атомно-эмиссионного спектрального анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайдель А.Н. Техника и практика спектроскопии / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. М: Наука. 1972 г.
2. Буравлёв Ю.М. Основы атомно-эмиссионного спектрального анализа металлов и сплавов. /Донецк, ДонНУ,2001г.
3. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа /Издательство С.-Петербургского университета, 2000г.
4. Севернс Р.П. Импульсные преобразователи постоянного напряжения для систем вторичного электропитания / Р. П. Севернс , Г. Блум. М.:Энергоатомиздат. 1988.
5. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники: Электрические цепи. /Учеб. для студентов электротехнических, энергетических и приборостроительных специальностей вузов. Москва, Высш. шк., 1978г.
6. Панфилов Д.И. Типовые схемы корректоров коэффициента мощности / Д.И.Панфилов, В.С.Иванов // Chip News (Новости о микросхемах), 1997 г.,№ 9-10, стр. 38-45

Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа.

О.А.Неклюдов, В.Г.Гаранин
ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

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

Особое требование к программному обеспечению для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа – возможность реализации любой необходимой методики анализа, организация полного цикла получения и статистической обработки результатов, а также различные варианты компактного и расширенного представления результатов.

Широкое распространение современной вычислительной техники приводит к постоянному ужесточению требований к компьютерным программам – удобство в работе, надежность, универсальность, масштабируемость, гибкость в рамках поставленных задач, дружелюбный интерфейс с пользователем, возможность обмена данными и интеграции с другими программами.

При разработке программы «Атом» мы опираемся на рекомендации опытных аналитиков-спектрокопистов и на современные достижения в области информационных технологий, что позволяет создавать продукт, успешно решающий как технические задачи работы с МАЭС и первоначальной настройки спектрометра, так и задачи проведения спектральных анализов как рутинных, так и нестандартных, начиная от регистрации спектров и заканчивая выдачей отчета и передачей результатов в базу данных предприятия.

Разработанная нами внутренняя архитектура программы обеспечивает разнообразие задач решенных в настоящее время, а также создает большой запас прочности по расширению программы в будущем.

Перечислим некоторые из задач, реализованных на данный момент:

- количественный и качественный анализы;
- автоматизация рутинных операций;
- использование различной справочной информации в анализе:
 - база данных по спектральным линиям;
 - база сплавов: определять марку/тип материала пробы в соответствии с заданными критериями;
 - нормативы: использовать данные нормативов методик для контроля сходимости;
 - база образцов сравнения;
- вычисление суммы концентраций заданных групп элементов;
- расширение диапазона определяемых концентраций путем объединения нескольких линий;
- коррекция возможного влияния одних элементов на другие;

- 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 отдельным 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;
- для экспертных учреждений:
 - разные режимы визуализации спектров;
 - сопоставления нескольких участков одного/двух спектров на одной/нескольких страницах;
 - возможность подписи участков спектров;
 - «Диаграмма содержаний» для визуального сопоставления содержаний нескольких проб;
 - «Сравнительное исследование» для определения статистически значимых различий между пробами по выбранным элементам;
- доступность информации об анализах внешним программам, что уже активно используется на ряде предприятий при интеграции результатов в общую базу данных;
- инструмент контроля стабильности измерений – контрольные карты Шухарта, в соответствии с принятым в 2002 году ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

За прошедший год в программу внесено большое количество дополнений и исправлений:

- учет межэлементных влияний как базовая возможность аналитической линии;
- интерполяция фона под пиком полиномом 2-й степени;
- расширенная работа с базой стандартных образцов;
- вкладка «контроль» в настройках спектральной линии;
- регулировка что выводить в таблице и отчете если не удалось вычислить концентрацию;
- новый способ работы со спектрами выгорания;
- возможность назначать команды с клавиатуры;

В заключении хотелось бы отметить главное достоинство нашей программы – ее непрерывное развитие и усовершенствование. Причем основной вектор, направление этого развития задают наши пользователи, их критика, пожелания и предложения. Таким образом, программу «Атом» можно считать продуктом коллективного творчества.

Одновременное определение щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной спектроскопии с использованием спектрометра «Колибри-2»

В.А. Лабусов^{1,2}, Ю.А.Федоров³, А.Н. Путьмаков^{1,2}, М.С. Саушкин^{1,2}, И.А. Зарубин⁴

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, г. Новосибирск, а/я 376, info@vmk.ru

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск

3 – Новосибирский завод химконцентратов

4 – Новосибирский государственный технический университет

В настоящее время для регистрации спектров излучения, поглощения и др. используются малогабаритные спектрометры с одной линейкой многоэлементных детекторов излучения. Эти приборы характеризуются широким спектральным диапазоном и не высоким разрешением. Фирма «ВМК-Оптоэлектроника» с 1992 года производит малогабаритные спектрометры типа «Колибри» на основе линеек фотодиодов. Спектрометры построены по оптической схеме Эберта-Фасти, которая обеспечивает плоскую поверхность фокусировки спектра. Эти приборы нашли применение в научных исследованиях в области биохимии, материаловедения и прикладной оптики. В последние годы они начали успешно применяться в атомно-эмиссионном спектральном анализе щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной спектроскопии. Благодаря широкой области применения спектрометра, удалось выявить ряд его недостатков: фиксированный спектральный диапазон (190-700 нм) и разрешение (0,5 нм), повышенный уровень рассеянного света, а также большая трудоёмкость юстировки прибора.

Цель настоящего сообщения – ознакомить специалистов с результатами работы по созданию нового малогабаритного спектрометра «Колибри-2», в котором устранены указанные недостатки путем оптимизации оптической схемы и изменения конструкции спектрометра, а также с результатами его применения в атомно-эмиссионном спектральном анализе щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной спектроскопии.

Анализ и оптимизация оптических схем Эберта-Фасти с «1» и «-1» рабочими порядками спектра проводились путем компьютерного моделирования в программе Zemax. Оценивались качество фокусировки и доля дошедшей до фотодиодов линейки энергии в зависимости от длины волны. Принимались во внимание возможность выбора рабочего спектрального диапазона и разрешения спектрометра путем вращения решетки и выбора решеток с разным количеством штр/мм. По результатам моделирования в качестве базовой схемы спектрометра «Колибри-2» была выбрана оптическая схема с «-1» рабочим порядком

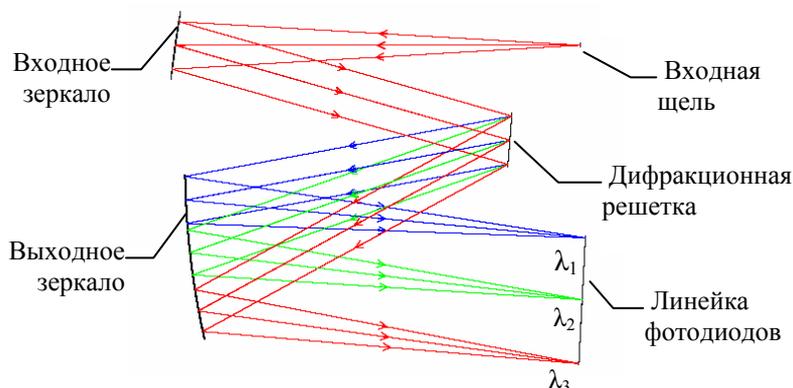


Рис.1 Оптическая схема спектрометра «Колибри-2»

(см. рис. 1). Прошедший входную щель световой пучок поступает на входное вогнутое зеркало с $R=200$ мм. Последнее преобразует его в параллельный пучок света, освещающий плоскую дифракционную решетку. В зависимости от длины волны отраженные световые пучки «-1» порядка дифракции имеют разные углы наклона по отношению к нормали

решетки. Выходное вогнутое зеркало с $R=200\text{мм}$ фокусирует дифрагированный свет на линейке фотодиодов, при этом длина волны начала спектрального диапазона λ_1 фокусируется в начале линейки на поверхности фотодиодов, ближайших к дифракционной решетке, середины диапазона λ_2 – в центре, а конца диапазона – λ_3 в конце линейки. Положения входного и выходного зеркал выбраны с условием получения наилучшей фокусировки спектра, а также для исключения попадания излучения «0» порядка на дифракционную решетку и линейку фотодиодов при любом угле поворота решетки. Качество фокусировки спектра при смене решеток и при их вращении практически не изменяется.

Конструкция спектрометра выполнена следующим образом. Герметичный корпус спектрометра наполнен инертным газом с избыточным давлением для увеличения срока службы. Линейка фотодиодов установлена в спектрометре в бескорпусном исполнении. При этом отсутствует паразитное излучение, возникающее при переотражении от покровного стекла её корпуса, что снижает уровень фона в зарегистрированном спектре. Стабилизация температуры линейки осуществляется двухкаскадным термоэлектрическим модулем Пельтье и цифровым датчиком температуры, находящемся в тепловом контакте с кристаллом линейки. Фоточувствительная область линейки фотодиодов прецизионно устанавливается на поверхность наилучшей фокусировки спектра с помощью специальных винтов. Имеется возможность выбора одной из трех входных щелей шириной 7, 15 и 30 мкм, выполненных методом фотолитографии на поверхности сапфировой подложки напыленной алюминием. Для автоматической калибровки за входной щелью размещен электромеханический затвор, перекрывающий доступ излучения в спектрометр. На входе спектрометра установлена линза для фокусировки анализируемого излучения на входной щели.

Для атомно-эмиссионного спектрального анализа щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной спектрометрии в спектрометр была установлена дифракционная решетка с количеством штрихов 600 штр/мм. При этом спектрометр «Колибри-2» имеет следующие технические характеристики:

– Рабочий спектральный диапазон, нм	390 ÷ 860
– Обратная линейная дисперсия, нм/диод	0,19
– Фокусное расстояние, мм	100
– Относительное отверстие	1:8
– Количество фотодиодов	2580
– Размер фотодиода, мкм ²	12,5×1000
– Минимальное время экспозиции, мс	10
– Максимальное время экспозиции	не ограничено
– Габариты, мм ³	150×200×80
– Вес, кг	1

Проведены испытания спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной спектрометрии. Спектрометр был установлен вместо ранее применяемого в установке спектрометра «Колибри». На рис. 2 показан градуировочный график калия в 1% растворе лития возбужденном в пламени воздушно-ацетиленовой горелки. Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций 0.25 – 2.5 ppm, угол наклона близок к 45°. Нулевой образец сравнения с концентрацией калия 0.1 ppm не ложится на градуировочный график по причине загрязнения литиевой основы (содержание К = 0.02ppm), которая используется для разбавления СО. На рис. 3 приведён график участка спектра с аналитической линией К $\lambda = 766.4911$ нм первого образца сравнения (0.25ppm к раствору). Условия регистрации спектра: экспозиция 50 мс, полное время измерения 1,5 с. Из графика виден большой запас по интенсивности сигнала. ОСКО интенсивности этой аналитической линий по всем образцам сравнения не превышает 0.5%. Пределы обнаружения для Na и K в

1% растворе лития в пламени воздушно-ацетиленовой горелки составляют около 0.001 ppm к раствору. По сравнению с ранее используемым спектрометром первого поколения «Колибри» спектрометр «Колибри-2» имеет в два раза меньшую ширину спектральных линий и в пять раз меньший уровень фона вблизи их.

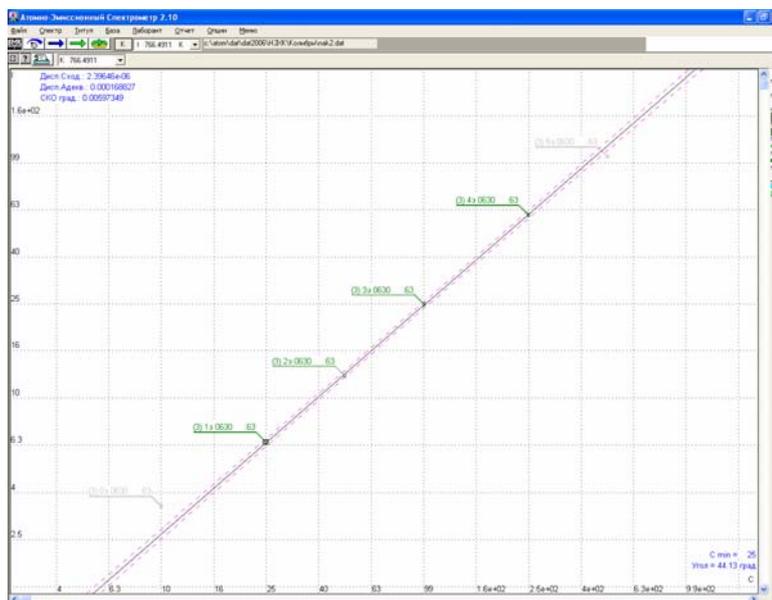


Рис.2 Градуировочный график калий в 1% растворе лития.

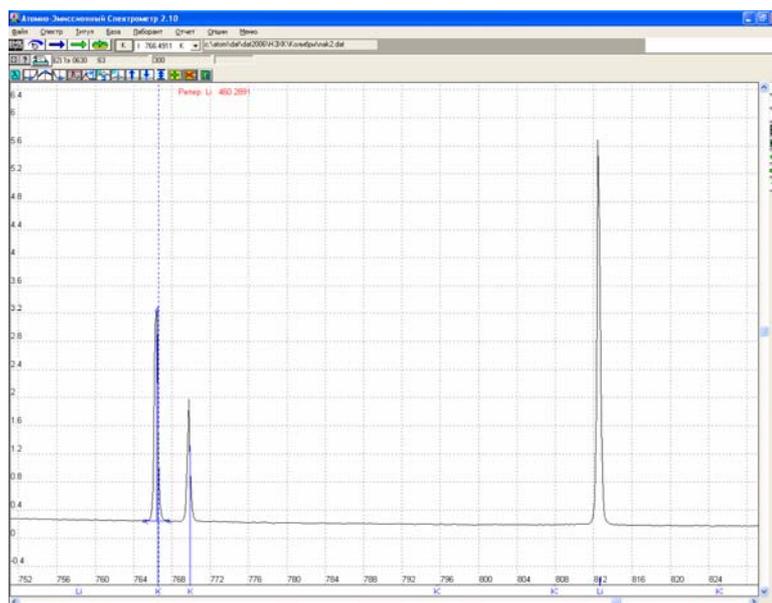


Рис. 3 Участок спектра с аналитической линией К $\lambda = 766.4911$ нм первого образца сравнения (0.25ppm к раствору)

Использование спектрометра «Колибри-2» для снятия дугового спектра при его подключении к стандартному универсальному штативу типа УШТ-4 позволяет регистрировать самые чувствительные линии элементов в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне спектра. На рис.4 представлен вид спектрометра, установленного на штативе УШТ-4. На рис.5 изображен дуговой спектр алюминия технического (СОП 124), зарегистрированный на этом штативе, в котором видны достаточно интенсивные линии Na при его содержании 5,5 ppm.



Рис.4 Внешний вид спектрометра «Колибри-2», установленного на штатив УШТ-4

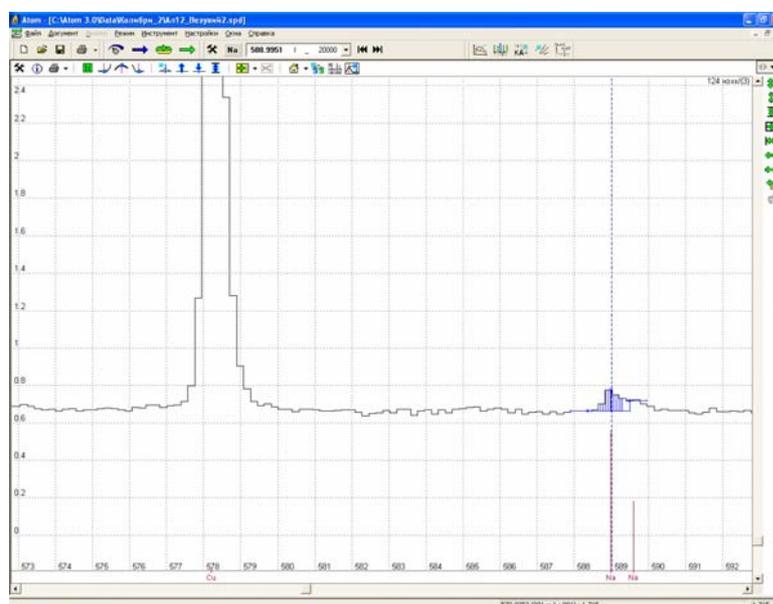


Рис.3 Аналитическая линия натрия $\lambda=588.9951$ в дуговом спектре ОС 124 комплекта ОС алюминия технического. Аттестованное значение 5,5 ppm.

Таким образом, путем оптимизации оптической схемы и изменения конструкции повышена чувствительность спектрометра, уменьшен уровень фона вблизи спектральных линий, а также увеличен срок его службы. Спектрометр «Колибри-2» пригоден для решения задач многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной спектрометрии, а также может использоваться как дополнительный спектрометр для расширения спектрального диапазона квантометров и спектрографов с целью анализа элементов по их самым интенсивным линиям в видимом и ближнем ИК спектрах. Он может также использоваться для анализа фтора, хлора, углерода и др. по молекулярным полосам CaF, CuCl, CN лежащим в рабочем спектральном диапазоне спектрометра «Колибри-2».

Квантовая эффективность линеек фотодиодов анализаторов МАЭС в спектральном диапазоне 180-800 нм

В.А. Лабусов, Д.О. Селюнин,
Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск
И.А. Зарубин,
Новосибирский государственный технический университет
Р.Г. Галлямов,
Новосибирский государственный университет

В атомно-эмиссионном спектральном анализе в настоящее время для измерения интенсивности спектральных линий широко используются анализаторы многоканальные атомно-эмиссионных спектров (анализаторы МАЭС), имеющие в своем составе линейки фотодиодов. Одним из параметров линеек, кардинальным образом влияющим на пределы обнаружения элементов, является квантовая эффективность (КЭ) равная отношению числа зарегистрированных фотоэлектронов к числу падающих на фотоячейку фотонов. Для минимизации влияния разброса КЭ фотодиодов линейки на метрологические характеристики анализаторов МАЭС необходимо знать значения и разброс КЭ во всем рабочем спектральном диапазоне (160-1100 нм).

Для измерения КЭ создана автоматизированная установка, получена расчетная формула и разработана программа управления процессом измерения. Измерение КЭ осуществлялось путем сопоставления сигнала линейки фотодиодов с выходным сигналом калиброванного фотодиода (КФ). КЭ линейки фотодиодов определялась по формуле $\eta = k \times \frac{N}{U_k} \eta_k$, где N – выходной сигнал линейки фотодиодов, U_k – выходной сигнал калиброванного фотодиода, η_k – КЭ калиброванного фотодиода, $k = 0,68$.

Схема установки показана на рис. 1. Осветительная система состояла из двух источников излучения: для области спектра 180-470нм – лампа ДДС-30, а для 400-800нм – галогеновая лампа накаливания. Двойное разложение излучения в спектр в монохроматоре использовалось для снижения интенсивности рассеянного излучения в коротковолновой области. Он наполнялся очищенным азотом для исключения поглощения излучения в области 180-200 нм воздухом. Фотодиод AXUV-100G был прокалиброван Национальным Институтом Стандартизации и Технологии США. Изменение длины волны и перенаправление монохроматического излучения между КФ и линейкой фотодиодов осуществлялось шаговым приводом. Время измерения КЭ одной линейки фотодиодов составляло 12 минут.



Рис.1 Схема измерительной установки

С помощью созданной установки получены экспериментальные значения КЭ для многих линеек фотодиодов типа БЛПП-369 в диапазоне 180–800 нм. Измерялись значения и степень разброса КЭ разных фотоячеек внутри одной линейки и между линейками. Сравнивались между собой линейки из разных партий, изготовленные при разных технологических маршрутах. Для примера на рис.2 показаны графики КЭ линеек фотодиодов с разными покрывающими слоями. Видно, что при использовании в покрытии фотодиодов нитрида кремния КЭ резко уменьшается в коротковолновой области спектра.

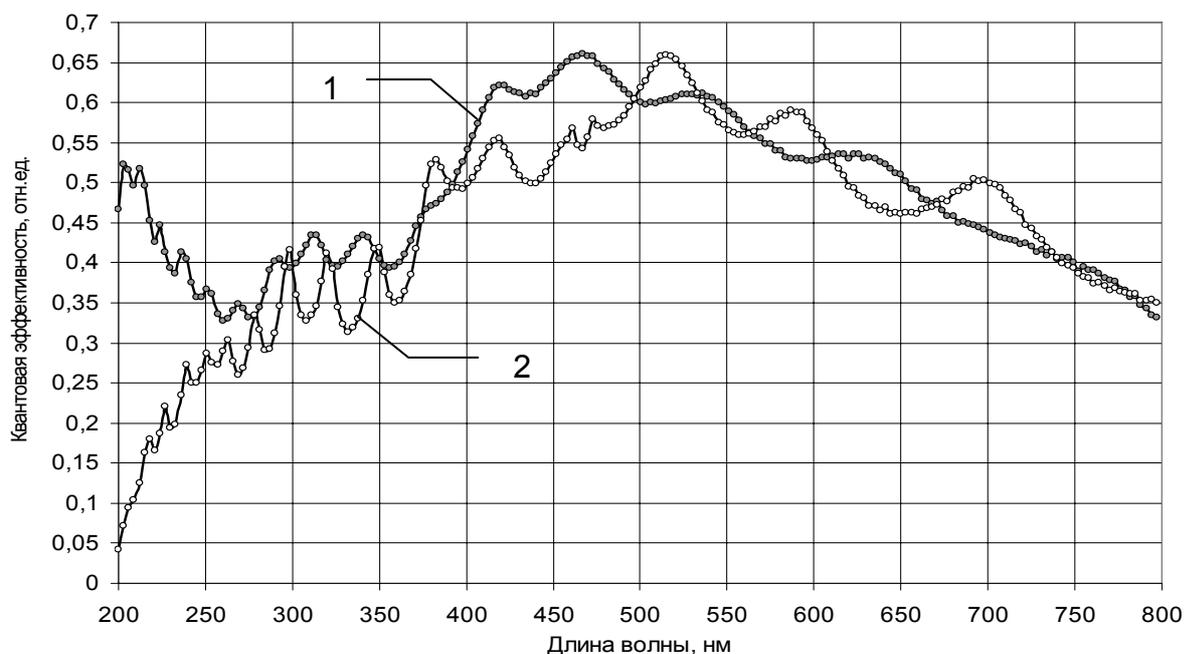


Рис.2 Графики зависимости квантовой эффективности от длины волны излучения для линеек БЛПП-369 с различными покровными пленками 1 – один слой SiO_2 , толщина – 1000 \AA ; 2 – три слоя: SiO_2 , толщина – 1000 \AA ; Si_3N_4 , толщина – 1350 \AA ; SiO_2 , толщина – $0,5 \div 1 \text{ мкм}$

На рис. 3 представлены графики КЭ линеек с разными легирующими элементами (мышьяком и фосфором). Из рисунка видно, что линейки, в которых фотоячейки легированы мышьяком, обладают более высокой КЭ в коротковолновой области спектра.

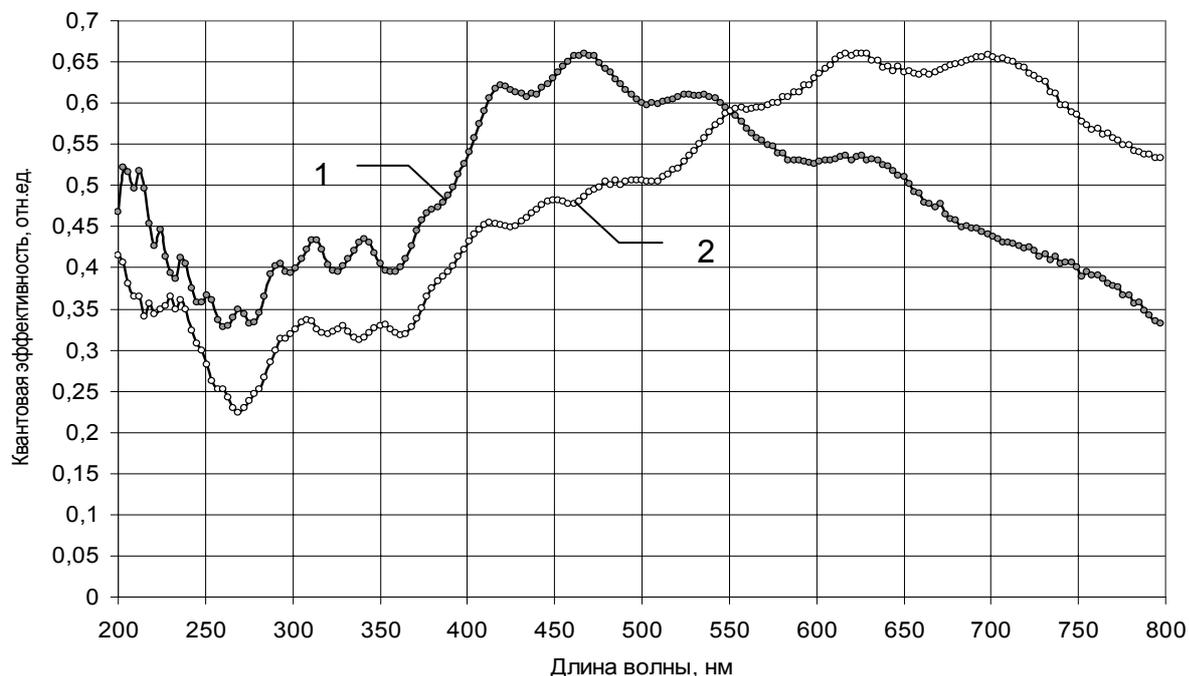


Рис.3 Зависимость квантовой эффективности от длины волны излучения для линеек БЛПП-369 с разными легирующими элементами: 1 – мышьяком; 2 – фосфором

Экспериментально подтверждено, что путем легирования поверхности полупроводника мышьяком и использования защитных пленок из двуоксида кремния КЭ линеек фотодиодов существенно повышается (в сравнении с легированием фосфором и защитной пленкой из нитрида кремния) в области $180\text{-}400 \text{ нм}$ и достигает значений $30\text{-}50 \%$ и более. Разброс значений КЭ фотоячеек одной линейки составляет не более 10% , в то время как для линеек фотодиодов из разных партий он достигает 30% .

Исследование возможности применения генератора "Шаровая молния ШМ 250" на квантометре ДФС-51.

**Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Мандрыгин В.В.
ОАО «ЗСМК», г.Новокузнецк, rslczl@zsmk.ru**

Как уже сообщалось [1], в лаборатории ОАО «ЗСМК» была проведена модернизация квантометра ДФС-51, путем замены системы регистрации спектра на МАЭС, производства «ВМК – Оптоэлектроника». Регистрация полного спектра в диапазоне 172,89 – 329,25 нм (после установки безззорного МАЭС) дает возможность, кроме чугуна и стали, анализировать на данном приборе сплавы на основе меди, алюминия и т.д. При этом мы продолжали использовать генератор ИВС-6, поставленный в комплекте с ДФС-51. ИВС-6 обеспечивает достаточно большой диапазон изменения параметров разрядного контура, что позволяет решать широкий круг аналитических задач. Однако, он не имеет возможности программного выбора режима разряда. Ручное переключение может выполнять только инженер-электроник. Это затрудняет передачу методик анализа, требующих переключения режимов, для круглосуточного использования лаборантами.

Для устранения этой проблемы, было принято решение изучить возможность применения генераторов, разработанных и выпускаемых «ВМК – Оптоэлектроника».

При выборе типа генератора мы исходили из следующих соображений.

1. На тот момент времени на модернизированном ДФС-51 уже выполнялся анализ меди марки М1. Это входной контроль качества медного листа, поступающего на комбинат, и применяемого для изготовления фурм доменных печей. Вопрос о необходимости входного контроля был поставлен в связи с тем, что после смены поставщика медного листа резко сократился срок службы фурм с шести месяцев до одного. Нормы точности, полученные нами, удовлетворяли требованиям ГОСТ 9717.1-82 [2]. Единственное несоответствие требованиям данного стандарта – использование искрового генератора ИВС-6 вместо дугового. Понятно, что поскольку речь идет о входном контроле, то в случае разногласий с поставщиками это может стать камнем преткновения. Поэтому было решено рассмотреть возможность применения комбинированного генератора, обеспечивающего дуговой и искровой режим разряда.

2. Генератор должен был обеспечивать искровой разряд, сравнимый по параметрам с тем, что обеспечивают генераторы других квантометров. В частности, ток в пике до 250А.

Исходя из сформированных требований, мы остановили свой выбор на генераторе «Шаровая молния ШМ-250».

В конце 2005 года «ВМК – Оптоэлектроника» предоставила нам один из первых образцов этого генератора для испытаний, выполнив все работы по его установке и подключению к ДФС-51 для работы в режиме аргонового штатива. Кроме того, совместно с разработчиками генератора были рассчитаны значения параметров искрового разряда, эквивалентные искровому разряду ИВС-6, которые можно было бы использовать в качестве некой «начальной точки» в дальнейшей работе.

В первую очередь проверяли возможность использования дугового разряда для анализа меди. Основная проблема, с которой мы при этом мы столкнулись, это переход дуги разряда с анализируемого образца на детали штатива при использовании мощных режимов. Экспериментально был выбран режим, исключаяющий данное явление. Это частота 25 Гц, скважность 2% и ток 40 А. Эти значения близки к минимальным.

Когда определяемая концентрация примеси попадает в зону переконтроля (на границе марки она равна погрешности определения) необходима дополнительная проверка результата анализа. Для достоверного определения попадания результата в зону переконтроля градуировочный график должен перекрывать зону переконтроля так, чтобы его границы были шире минимум на 2σ . В таблице 1 приведены значения, нормированные

ГОСТ [2, 3], и рассчитанные значения зоны переконтроля и нижней границы градуировочного графика. Погрешность определения серы назначена по результатам метрологической экспертизы методики КХА в ЗАО ИСО [4].

Таблица 1

Элемент	Содержание примесей не более, % *	Погрешность определения, %**	Зона переконтроля, %	Нижняя граница градуировочного графика, обеспечивающая достоверное определение в зоне переконтроля, %
Мышьяк	0,002	0,0005	0,0015-0,0025	0,0010
Висмут	0,001	0,0003	0,0007-0,0013	0,0004
Железо	0,005	0,0011	0,0039-0,0066	0,0020
Никель	0,002	0,0004	0,0016-0,0024	0,0010
Свинец	0,005	0,0012	0,0038-0,0062	0,0020
Сера	0,004	0,0014***	0,0026-0,0054	0,0010
Сурьма	0,002	0,0005	0,0015-0,0025	0,0010
Олово	0,002	0,0004	0,0016-0,0024	0,0010
Цинк	0,004	0,0016	0,0024-0,0056	0,0008

* ГОСТ 859-2001 [3]

** ГОСТ 9717.1-82 [2]

*** НДП 02.07.63 -2005 [4]

Таблица 2

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

Элемент	Нижняя граница градуировочного графика, %		СКО градуировочного графика, %		
	Обеспечивающая достоверное определение в зоне переконтроля, %	Тип генератора		Тип генератора	
		ШМ 250	ИВС-6	ШМ 250	ИВС-6
Мышьяк	0,0010	0,0015	0,00053	0,294	0,029
Висмут	0,0004	0,00076	0,00015	0,365	0,044
Железо	0,0020	0,00033	0,00033	0,040	0,034
Никель	0,0010	0,0016	0,0003	0,108	0,032
Свинец	0,0020	0,00251	0,00105	0,206	0,020
Сера	0,0010	0,0012	0,00077	0,076	0,025
Сурьма	0,0010	0,00058	0,00036	0,179	0,020
Олово	0,0010	0,0002	0,0002	0,085	0,028
Цинк	0,0008	0,00027	0,00055	0,163	0,014

В таблице 2 приведены границы градуировочных графиков, полученные при использовании генератора «Шаровая молния ШМ 250». В качестве нижней границы, приведено минимальное аттестованное значение массовой доли элемента в стандартных образцах, использованных для построения графиков. Имеющиеся стандартные образцы с более низким содержанием элементов были исключены из графика из-за недостаточной чувствительности и низкой воспроизводимости результатов. Как видно из приведенных результатов, при выбранном режиме дугового разряда, генератор ШМ 250 не обеспечивает

выполнения требований ГОСТ по некоторым элементам (мышьяк, висмут, никель, свинец). Для сравнения приведены результаты, полученные с генератором ИВС-6. Параметры разряда в экспозиции, при использовании ИВС-6: частота 150 Гц, индуктивность 180 мкГн, емкость 8 мкФ, сопротивление 2 Ом, время 30 с.

Была исследована возможность увеличения мощности дуги при уменьшении аналитического промежутка с 5 мм до 2 мм. Желаемого результата это не дало. Более того, наблюдалось снижение интенсивностей, что, видимо, связано со смещением максимума интенсивности разряда относительно оптической оси и, соответственно, в фокальной плоскости относительно МАЭС.

Другим путем устранения данной проблемы, по нашему мнению, может быть изготовление столика штатива из диэлектрического материала. Это требует решения ряда конструктивных проблем, поэтому проверить экспериментально данное предположение пока не было возможности.

С использованием искрового разряда была создана методика анализа алюминиевых сплавов, используемых для изготовления гранулированного алюминия. Нормированное содержание примесей в них достаточно высокое, поэтому особых проблем при построении градуировочных графиков не было. Полученные значения внутрилабораторной прецизионности удовлетворяют требованиям нормативных документов.

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

Литература

1. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Мандрыгин В.В. Применение многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) на вакуумном квантометре ДФС-51 для анализа стали, чугуна и меди. Аналитика и контроль. 2005, Т.9, №2, с.157-165
2. ГОСТ 9717.1-82 Медь. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра. С изменениями. М.: ИПК Издательство стандартов. 1997.
3. ГОСТ 859-2001. Медь. Марки. Минск: ИПК Издательство стандартов, 2001.
4. НДП 02.07.63-2005. Методика КХА. Определение массовой доли серы в меди по металлическим образцам спектральным фотоэлектрическим методом. Новокузнецк, 2005.

Использование атомно-эмиссионной спектроскопии в алюминиевой промышленности

Липко С.В., Книжник А.В., Кюн А.В.

ОАО «СибВАМИ» (Сибирский научно - исследовательский, конструкторский и проектный институт алюминиевой и электродной промышленности),
664007, г. Иркутск, ул. Советская, 55, Тел: (3952) 29-15-12 (доб.136), Факс: (3952) 29-16-09,
E-mail: s.lipko@sual.com

На сегодняшний день ужесточаются требования к содержанию примесей в алюминии и отходах алюминиевого производства. В современных условиях заводы вынуждены работать с различными поставщиками углеграфитовых материалов, глинозема и фторсолей, что обуславливает довольно значительные вариации их свойств. В целях обеспечения устойчивого технологического процесса требуется проведение постоянного контроля качества сырья. Имеющиеся методы аналитического контроля содержания микропримесей не всегда достаточно оперативны и требуют значительных трудовых и материальных затрат. Аналитические комплексы зарубежного производства, помимо высокой стоимости, часто являются узко специализированными, т.е. могут применяться для решения ограниченного круга задач.

В ОАО «СибВАМИ» установлена современная приставка к спектрографу – Многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС), позволяющая повысить оперативность и точность атомно-эмиссионного анализа [1]. С ее использованием можно определять содержания многих примесей (Si, Fe, As, Ca, Cr, Cu, Ga, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zn, В и др) в различных объектах в широком диапазоне концентраций (0,001 ÷ 10,0 %). В аналитической лаборатории института накоплен значительный опыт по количественному анализу шламов, шлаков, пыли газоочистки, хвостов пенной флотации, коксов, пеков, анодной массы, электролитов, алюминиевых сплавов, первичного алюминия и глинозема [2, 3]. Анализ трех последних объектов выполняется в соответствии с действующими ГОСТами и входит в область аккредитации лаборатории физико-химического анализа ОАО «СибВАМИ».

Таким образом, метод атомно-эмиссионной спектроскопии позволяет получать оперативную информацию о качестве материалов на различных технологических этапах производства алюминия. Схематично возможные точки отбора проб и проведения анализа показаны на рисунке 1. Непосредственно на заводах анализ этих разнородных объектов

также может выполняться на одной спектральной установке. Несложная пробоподготовка и оперативность выполнения анализа позволит службе качества завода отслеживать производственный процесс и оперативно вносить необходимые коррективы.

Рассмотрим более подробно объекты анализа из технологической цепи производства алюминия:

1. *Спектральный анализ глинозема.* Первой точкой применения атомно-эмиссионного спектрального анализа (см. рис. 1) может стать входной контроль качества глинозема. Такой контроль должен соответствовать ГОСТ 23201-78. Благодаря оперативности и низкой себестоимости анализов, внедрение указанного контроля позволит распределять партии глинозема, различающиеся по содержанию примесей, по различным силосам, и, возможно, использовать их на разных электролизерах. Полученная информация может применяться для поиска корреляций между различными характеристиками глиноземе и содержанием в нем примесей. Кроме этого, оперативное определение содержания примесей в глиноземе всё более актуально в связи его использованием в качестве абсорбера для очистки отходящих газов электролизёра.

2 *Спектральный анализ углеграфитовых материалов.* Учитывая значительный расход анодной массы (~550 кг на тонну алюминия), следует отметить, что содержание примесей в поступающих на завод коксах, пеках и обожженных анодах может влиять на сортность первичного алюминия. За рубежом применяются жесткие спецификации на пек и кокс [4], в то время как у нас в стране содержание микропримесей в этих объектах часто контролируется не в полном объеме. В сертификатах на углеграфитовые материалы, как правило, указывают только общую зольность и содержание кремния, железа и ванадия. Массовые доли других примесей, оказывающих влияние на качество анодов, таких как, например, Ni, Na, B, Ca [5], как правило, не определяется. Это связано с высокой стоимостью проведения анализа, например, методом спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, сложной пробоподготовкой и, иногда, отсутствием в ЦЗЛ необходимых стандартных образцов.

Метод «классической» атомно-эмиссионной спектрометрии лишен этих недостатков и обеспечивает оперативное получение качественных результатов при сравнительно низких затратах. Методики спектрального анализа углеграфитовых материалов позволяет определять содержания примесей в сырье, в анодной массе и в угольной пене электролизеров (участки возможного применения спектрального анализа углеграфитовых материалов отмечены на рисунке 2 цифрой «2»). Кроме того, использование спектрального анализа упрощает периодический и оперативный контроль содержания примесей на различных технологических этапах производства анодной массы.

Все это позволяет точнее прогнозировать качество получаемой анодной массы. Перед внедрением таких методик на производстве необходимо уточнить регламент пробоотбора, поскольку для разных партий поступающего на завод сырья содержание примесей и однородность их распределения могут быть различными.

3. *Спектральный анализ фтористых солей.* Такой анализ имеет смысл проводить не только для первичного, флотационного и регенерационного криолита, но также для различных технологических растворов (участки возможного пробоотбора отмечены на рисунке 1 цифрой «3»). Важным является также оперативное определение содержаний CaF_2 , MgF_2 и LiF в пробах электролита, отобранных непосредственно из электролизных ванн. При решении этой задачи наибольшую сложность вызывало влияние матричного состава проб на результаты [6, 7]. Указанную проблему удалось решить используя буферную смесь, электроды с широким кратером и особый режим возбуждения спектров – дугу переменного тока 20 А с частотой 1000 Гц и скважностью 20%. Исключение влияния матрицы позволило использовать единую методику для анализа различных электролитов.

4. *Спектральный анализ алюминия и сплавов на его основе.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ применяется для контроля состава первичного алюминия (ГОСТ 3221-85) и алюминиевых сплавов (ГОСТ 7727-81) (рисунок 1, «4»). При реализации методик анализа этих объектов в физико-химической лаборатории ОАО «СибВАМИ» было отмечено, что прецизионность результатов превосходит требования действующих нормативов.

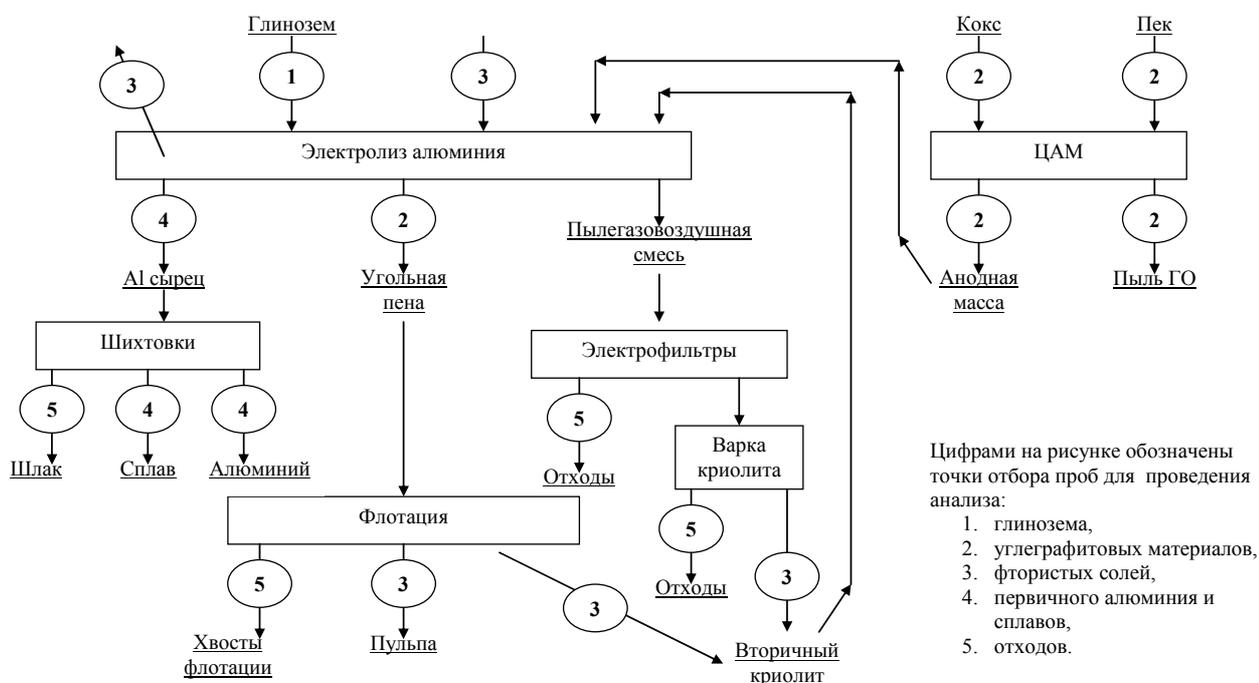


Рисунок 1. Схема контроля производственных продуктов электролиза алюминия

5. *Спектральный анализ отходов производства алюминия.* Отходы алюминиевой промышленности (пыли, шламы, шлаки и др.) различаются по элементному и фазовому составу. Поэтому методика анализа предусматривает значительное разбавление отходов буфером, что снижает влияние матричного состава проб на результаты. Помимо оперативного контроля, методика позволяет проводить исследования качественного состава существующих шламовых полей. По предварительным данным в шламовых полях могут содержаться различные редкоземельные примеси, извлечение которых может оказаться экономически рентабельным.

Внедрение описанного выше комплекса методик спектрального анализа на алюминиевых заводах и оптимизация регламента отбора проб позволит повысить качество оперативного контроля, уменьшить себестоимость анализа, а также даст возможность на ранней стадии выявлять партии сырья и готовой продукции, качество которых не удовлетворяет требованиям нормативных документов.

ОАО «СибВАМИ» приглашает к сотрудничеству все заинтересованные организации.

Список литературы.

1. Гаранин В.Г. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров. Дис. ... канд. хим. наук – 2000 – Новосибирск.
2. Липко С.В., Книжник А.В., Кюн А.В. Применение МАЭС-10 для анализа глинозема. // Тез. докл. рег. науч.-техн. конф. алюминиевой пром-ти, 21-22 сентября 2003 г. – Иркутск, 2003. – С. 80.
3. Книжник А.В., Липко С.В., Кюн А.В. Использование спектрального анализа в алюминиевой промышленности. // Тез. докл. рег. науч.-техн. конф. алюминиевой пром-ти, 21-22 сентября 2003 г. – Иркутск, 2003. – С. 81-82.
4. R&D Carbon LTD. Anodes for Aluminium Industry // 1-st Edition, 1995. Sierre (Switzerland). – 394 p/
5. Халс К.Л. Производство анодов. – Красноярск: Изд-во: ООО «Классик центр», 2004 – 452 с.
6. Разработка и уточнение методов анализа продуктов производства алюминия: Отчет о НИР / Иркутский филиал ВАМИ, рук. Шаевич С.Б. – Иркутск, 1971
7. Разработка, усовершенствование и внедрение методов анализа сырья и продуктов глиноземного и алюминиевого производства. Этап 2. Изыскание новых методов подготовки и анализа электролита алюминиевых ванн, не зависящих от структуры пробы. Тема 5-81-ПА-42: Отчет о НИР / ВАМИ; Рук. Друцкая Л.В. - Л., 1982.

Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС: Применение в учебной и научно-методической работе.

Борзенко А.Г., Осколок К.В.

Кафедра аналитической химии, Химический факультет,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Тел.: +7 (495) 939 4648, факс: +7 (495) 939 2579
E-mail: borzenko@environment.chem.msu.ru

Эффективное решение учебных и научно-методических задач является одним из важных факторов, способствующих успешному применению многоканальных анализаторов эмиссионных спектров «МАЭС» в промышленности. С этой целью в 2004 году на базе Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова организована совместная лаборатория «Кафедра аналитической химии – ВМК-Оптоэлектроника». Одним из основных направлений деятельности этой лаборатории является полная техническая и содержательная реорганизация традиционных практических курсов по оптической атомной спектроскопии для студентов, специализирующихся в области аналитической химии. В докладе рассмотрены вопросы перевода спектральных практикумов с фотографической на фотоэлектрическую регистрацию аналитического сигнала. Показано, что использование аппаратно-программного комплекса (АПК) «МАЭС» в сочетании с универсальным генератором электрического разряда «Шаровая молния» позволяет повысить эффективность учебного процесса в несколько раз.

Другое направление деятельности совместной лаборатории заключается в разработке и проведении курсов повышения квалификации для химиков-аналитиков, занимающихся практическим атомно-эмиссионным анализом в заводских лабораториях и санэпидстанциях. Данные курсы ориентированы, с одной стороны, на совершенствование общей теоретической подготовки слушателей в области аналитической оптической атомной спектроскопии, а с другой – на освоение эффективных приемов решения типовых практических задач с использованием АПК «МАЭС» в сочетании с генератором «Шаровая молния».

Всестороннее тестирование АПК «МАЭС» и совершенствование его возможностей для решения научно-методических задач является еще одним важным направлением деятельности совместной лаборатории. Модернизация эмиссионных спектрографов старого образца с помощью многоканальных анализаторов «МАЭС», собранных на основе

малошумящих полупроводниковых фотодиодных линеек последнего поколения, и универсальных генераторов электрического разряда «Шаровая молния», построенных на современной твердотельной элементной базе, позволяет повысить не только чувствительность определения, но и воспроизводимость результатов измерений. Однако в полной мере проблема воспроизводимости не может быть решена традиционным путем по ряду очевидных причин: неравновесность плазмы в открытой системе, неконтролируемые флуктуации содержания определяемых элементов в газовой фазе и т.д.

В докладе анонсируется работа по созданию системы мониторинга состояния плазмы электрического разряда в процессе анализа на базе АПК «МАЭС» в сочетании с генератором «Шаровая молния». Данная система предназначена для аппаратного наблюдения в режиме реального времени за динамикой поступления определяемых компонентов пробы из конденсированной фазы в газовую, за изменениями температуры образца и плазмы, за освещенностью входной щели спектрометра с последующей программной коррекцией величины аналитического сигнала. Разработка системы мониторинга направлена на упрощение процедуры оптимизации условий измерения атомно-эмиссионных спектров и повышение воспроизводимости результатов многоэлементного количественного анализа реальных объектов.

Анализатор МАЭС как средство обучения студентов и специалистов в области атомно-эмиссионного спектрального анализа

Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская

ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет-УПИ г.Екатеринбург,

lisienko@dpt.ustu.ru

Анализатор МАЭС в качестве активного технического средства обучения студентов, специализирующихся в области аналитического контроля материалов современной энергетики (УГТУ-УПИ, Физико-технический факультет, кафедра физико-химических методов анализа) используют в учебном процессе в двух основных направлениях.

Первое – как источник аналитической информации в обязательном лабораторном практикуме по курсу "Атомно-эмиссионный спектральный анализ". Достоинствами анализатора МАЭС и программного обеспечения "АТОМ" по сравнению с традиционными средствами регистрации спектров в этой сфере являются:

- простота управления программой и наглядность представления функциональных возможностей программного обеспечения;
- обширнейший потенциальный объем аналитической информации;
- легкость управления текущим информационным потоком и возможность его оперативной обработки.

С использованием анализатора МАЭС студенты выполняют две лабораторные работы "Количественный анализ растворов методом "сухого остатка" и "Лазерный микроспектральный анализ на LMA-10". Целью первой работы является знакомство с основными положениями теории атомно-эмиссионного спектрального анализа и их практическая проверка, а именно: выяснение роли и механизма действия спектроскопического буфера, выбор аналитических линий и формирование гомологичных пар. По результатам измерений обучающиеся оценивают пределы обнаружения контролируемых элементов, получают представление о метрологических характеристиках метода. При проведении микроспектрального анализа студенты изучают влияние параметров абляции и источника возбуждения на интенсивность спектральных линий, знакомятся с особенностями воздействия лазерного излучения на материалы, выполняют качественный анализ различных объектов на основе программного обеспечения "АТОМ". Следует отметить, что в ходе практикума студенты осознают несомненные достоинства анализатора МАЭС по сравнению с традиционными способами регистрации.

Второе направление – это применение анализатора МАЭС в учебно-исследовательском практикуме и дипломных работах. Этому предшествует детальное знакомство с принципами работы устройства и его программным обеспечением, что обычно реализуется на примере перевода какой-либо стандартизированной фотографической методики в вариант с использованием анализатора МАЭС. Задача этой части работы – добиться свободного, не требующего постоянного надзора преподавателя, общения с программой "АТОМ". Дальнейшее применение анализатора студентом направлено на высокоэффективное решение с его помощью разнообразных аналитических задач, являющихся составной частью НИР кафедры – разработка или совершенствование методик выполнения измерений конкретных объектов, исследование метрологических характеристик (неоднородности, нестабильности, согласованности, взаимозаменяемости) материалов стандартных образцов состава и т.п.

Как и ранее [1], при кафедре ФХМА функционируют курсы повышения квалификации инженеров-спектропистов (объем 72 ч), целиком ориентированные на подробное изучение особенностей регистрации атомно-эмиссионных спектров анализатором МАЭС, программы АТОМ. В виду сложности изучаемого материала и необходимости индивидуального подхода к каждому слушателю для занятий формируются относительно небольшие группы, оптимально по 5-8 человек. Оформление ведется в форме договора с УГТУ-УПИ по предварительной заявке предприятия. Занятия на курсах проводятся 2-3 раза в год во второй половине сентября, января и июня. По окончании курсов слушателям выдается удостоверение о повышении квалификации установленного государством образца.

1. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кара-Ушанов В.Ю. Опыт работы курсов повышения квалификации в области атомно-эмиссионного спектрального анализа // Аналитика и контроль, №2, Т.9, 2005. С.147-149.

Определение широкого круга элементов в геохимических объектах с использованием модернизированного спектрометра ICAP 9000.

Э.М. Седых, Н.П. Старшинова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского,
119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19

В модернизированном варианте ИСП-спектрометра ICAP 9000 (Thermo Jarrell Ash, USA, выпуска 1984г.) микросборка линеек расположена по кругу Роуанда R=375 и состоит из 12 кристаллов (31000 фотодиодов). Кристаллы расположены в шахматном порядке без зазоров. Спектральный диапазон 340-670 нм. Для снижения пределов обнаружения и шума считывания установлена система охлаждения МАЭС, что означает понижение температуры детектора до -10°C за счет новой конструкции холодильников Пельтье и блока питания МАЭС и отвода тепла водой от радиатора. Для спектрального диапазона 760-785 нм установлен МАЭС с одним кристаллом (2580 фотодиодов).

МАЭС полностью управляется программным пакетом «АТОМ -3», работающим в среде Windows-2000/XP и предоставляет аналитику широкий круг возможностей: визуализацию спектров и измерение интенсивностей спектральных линий, временную развертку спектров, построение градуировочных графиков и расчет концентраций, статистическую обработку результатов анализа, вывод данных в форме отчета. Применение современной компьютерной программы «Атом-3», являющейся важной составной частью анализатора МАЭС, позволило расширять диапазон определяемых концентраций путем объединения результатов измерения нескольких линий одного элемента анализируемой пробы, определять и корректировать возможные влияния одних элементов на другие и, таким образом, улучшать метрологические характеристики метода. Модернизация прибора дала возможность выбирать аналитические линии, свободные от спектральных наложений, а также при высоких концентрациях аналита выбирать в качестве аналитических менее интенсивные линии, свободные от самопоглощения. Разработаны методики анализа таких сложных по структуре и составу объектов как горные породы, донные отложения и метеориты, а также экспериментальных геохимических растворов, речных вод и морских, полученных после сорбционного концентрирования. Растворы горных пород, донных отложений, метеоритов, обычно используемые для определения микроэлементов, имеют высокую (5-6 мг/мл) концентрацию порообразующих элементов. Для изучения влияния основы пробы на результаты анализа проведено исследование наложений каждого из порообразующих элементов Al, Ca, Fe, K, Mg, Na на аналитические линии всех определяемых микроэлементов. Проведение многоэлементного анализа на спектрометре требует компромиссного выбора зоны плазменного факела, так как зона наименьшего влияния основы не совпадает с высотой зоны максимальной чувствительности. Выбраны оптимальные условия разложения анализируемых проб (навеска, смесь кислот и т.д.) и условия определения как макро- так и микроэлементов, входящих в состав образцов (выбор аналитических линий в зависимости от содержаний и спектральных наложений).

Метрологические характеристики разработанных методик оценивали по результатам анализа стандартных образцов горных пород и донных отложений, а также сопоставлением с другими методами (ААС И РФА). Относительное стандартное отклонение при определении макрокомпонентов составляет 0.01-0.03, микроэлементов – 0.01-0.05.

Дальнейшие исследования проводятся в направлении улучшения чувствительности и снижения пределов обнаружения таких микроэлементов как Cd, Co, Ni, Pb и других важных для геохимии и расширения круга определяемых элементов (Au, Pd, Pt, P и др.).

Автоматизация и компьютеризация многоэлементного прямого атомно-эмиссионного анализа геологических образцов по способу просыпки с использованием оборудования ВМК-Оптоэлектроника

И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, А.И. Непомнящих, А.М. Спиридонов
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, vasira@igc.irk.ru

Прямой многоэлементный атомно-эмиссионный анализ (АЭА) твердых геологических образцов и объектов окружающей среды, когда вещество не подвергается какой-либо пробоподготовке, кроме измельчения, обычно осуществляется при введении порошковых проб в дуговой разряд постоянного или переменного тока по способу полного испарения анализируемого вещества из канала графитового электрода или по способу вдувания-просыпки [1-3 и др.]. При использовании фотометода и визуальной обработки спектров метод является полуколичественным (ПКАЭА), так как погрешности результатов вследствие субъективности визуальной расшифровки и интервальной оценки содержания, как правило, превышают 30 % отн.

Тем не менее, с 30-х годов прошлого столетия ПКАЭА широко используется при поисковых геолого-геохимических работах для анализа наиболее сложных по своему многообразию твердых природных и техногенных образцов, так как имеет пределы обнаружения большинства типоморфных элементов на уровне и ниже кларков и обеспечивает высокую информативность данных. При геохимических поисках полиметаллических руд и комплексных золотосодержащих руд, несмотря на непредставительность аналитической навески для анализа золота, одновременно определяются его элементы-спутники, что существенно повышает достоверность аналитических данных. Переведение геохимических исследований на базу более точных методов анализа при сохранении требований к информативности результатов приводит к их существенному удорожанию из-за необходимости применять одновременно несколько аналитических методов или методик к каждому образцу. Поэтому улучшение метрологических характеристик результатов ПКАЭА за счет его автоматизации и компьютеризации является компромиссным способом повышения эффективности геохимических поисков минерального сырья.

Преимущества и ограничения прямого АЭА по способу вдувания-просыпки

Способ введения вещества в горизонтальную дугу переменного тока воздушной струей был предложен А.К. Русановым [4], было разработано большое количество различных полуавтоматических устройств для введения порошков в плазму дугового разряда по способу вдувания-просыпки [2]. Некоторые из них перечислены в таблице 1. Все аппараты в каждом цикле обработки пробы обеспечивают полуавтоматический/автоматический контроль межэлектродного промежутка, поджиг дуги, обжиг электродов, поступление порошка в разряд (без / с использованием дезинтеграции порошка искровым разрядом), гашение дуги.

При проведении ПКАЭА геологических образцов для записи спектров используются призмённые (ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30, ИСП-51) и дифракционные (ДФС-8, ДФС-13, PGS-2, СТЭ-1, ДФС-458) спектрографы с регистрацией спектров на фотопластинки или фотопленку. При переходе на многоканальную фотоэлектрическую регистрацию излучения – твердотельные детекторы, например фотодиодные линейки МАЭС, размещаемые непосредственно на фокальной поверхности спектрографов ДФС-458, СТЭ-1 [15] и спектрометра "Гранд" [16].

В ряду разнообразных источников возбуждения спектра (ИВС) дуговой разряд при анализе твердых образцов остается вне конкуренции. Для дугового разряда количество наложений спектральных линий при использовании даже полихроматоров средней

дисперсии значительно меньше, чем, например, в таком ИВС как индуктивно связанная плазма.

Таблица 1. Наиболее распространенные аппараты для введения проб в дуговой разряд по способу вдувания-просьпки

Название	Разработчик	Способ подачи порошка	Ссылка
АВР-2	А.К. Русанов	Вдувание с диска или транспортерная подача	[4]
УСА-4;5	Ю.А. Копейкин	Электромагнитный вибратор или транспортерная подача	[6, 7, 8]
АИ-3	В.Г. Хитров	Транспортерная подача	[9, 5]
Полюс-2	О.В. Козлов	Транспортерная подача	[10]
Трех-/шестифазная дуга	А.А. Гусельников	Шнекерная подача	[11, 12]
УСА-6	В.Г. Тепляков	Шнекерная подача	[13]
Аппарат Туманова	Т.Г. и А.К. Тумановы	Электромагнитный вибратор	[14]
Аппарат "Поток"	ВМК-Оптоэлектроника	Транспортерная подача	[15]

Исследования физических и химических процессов, происходящих в плазме горизонтальной дуги, горящей в атмосфере воздуха, обобщены в работах А.К. Русанова, В.Г. Хитрова, Я.Д. Райхбаума, А.А. Гусельникова и других авторов [1-5, 11-14 и др.]. Интенсивность спектральных линий в таком ИВС зависит от тока дуги; скорости потока воздуха, формирующего факел дуги; доли испаряемой массы образца, которая зависит от валового и минералогического состава проб; времени пребывания атомов в плазме, коэффициента использования паров и пр. [1, 2]. Тем не менее, сходимость определений по способу вдувания-просьпки лучше, чем для способа полного испарения из канала электрода.

Способ вдувания-просьпки обеспечивает неполное сгорание вещества пробы в плазме дуги (только 50-70 %). Следствием фракционного испарения вещества является значительное влияние основы и минералогического состава на интенсивность линий аналитов. Это приводит к необходимости составления рационального списка определяемых элементов, для которых систематические погрешности определения не превышают нормативов количественного химического анализа (КХА) [11, 17, 18]. Среди ограничений дуговых ИВС можно отметить использование не всегда представительных навесок и достаточно жесткие требования к крупности порошка пробы (< 75 мкм) [1-5 и др.]. Последнее особенно важно при равномерном поступлении вещества в плазму по способу вдувания-просьпки по сравнению с импульсным введением при испарении пробы из канала электрода. Недостатком способа просьпки также является значительный эффект "памяти".

Преимуществами методик АЭА по способу вдувания-просьпки являются высокая производительность за счет автоматизации операций получения спектра; улучшенные по сравнению со способом испарения из канала электрода за счет увеличения навески, фракционного испарения и малого времени экспозиции (снижение интенсивности фона) пределы обнаружения легколетучих элементов и сходимость результатов.

Однако необходимо отметить отсутствие аттестованных методик многоэлементного АЭА геологических образцов разнообразного состава, выполняемых с использованием современного спектрального оборудования, что делает необходимым изучение и выбор условий получения и компьютерной обработки спектров.

Экспериментальная часть

Аттестованная методика многоэлементного прямого ПКАЭА геологических образцов по способу вдувания-просьпки [17], в которой используются для получения спектра аппараты УСА-5, АИ-3 или Полюс-2, для фотографической регистрации – спектрографы ИСП-22÷30, ДФС-8, СТЭ-1 и визуальная интерпретация спектров, была адаптирована к выполнению на спектральной установке, состоящей из оборудования фирмы ВМК-Оптоэлектроника:

- Автоматизированное устройство для введения порошковых проб в дуговой разряд по способу вдувания-просьпки "Поток"[15].

- Встроенный спектроаналитический генератор "Шаровая молния", выполненный на твердотельных элементах [19, 20].
- Фотодиодные линейки МАЭС [16], расположенные на фокальной поверхности светосильного спектрографа ДФС-458 с тремя вогнутыми дифракционными решетками и трехлинзовой системой освещения щели.
- Программное обеспечение АТОМ 3.0 для управления приборами и обработки спектров [21].

Оценкой оптимальности выбора каждого условия или сочетания нескольких условий (параметров) является достижение наилучших пределов обнаружения определяемых элементов при минимальных случайных и систематических погрешностях результатов анализа [22-24].

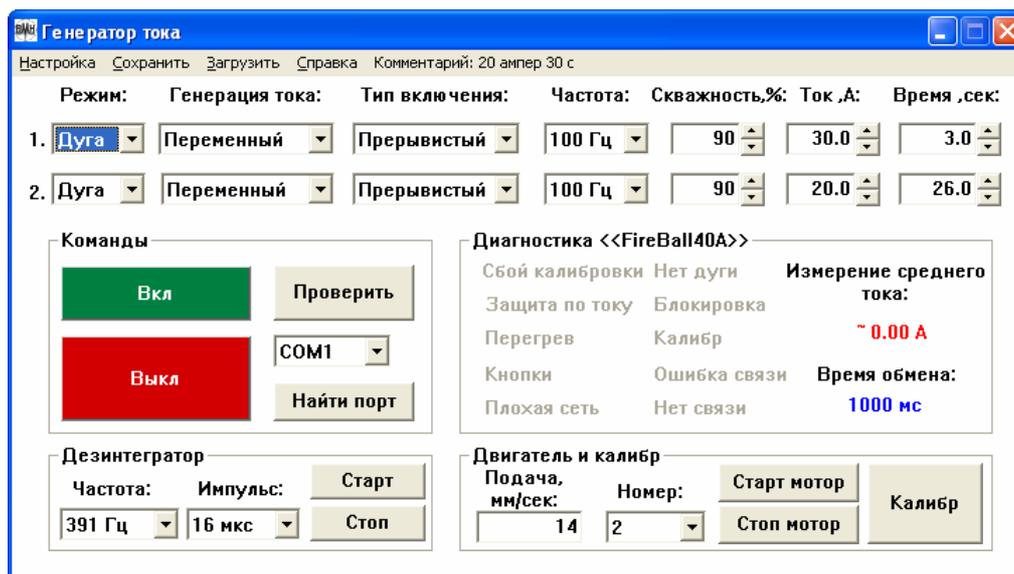


Рис. 1. Используемая в методике комбинация режимов генератора "Шаровая молния"

Обсуждение результатов

Выполнено сравнение аналитических возможностей аттестованной методики многоэлементного прямого АЭА [17], реализованной в условиях двух спектральных установок. Адаптированные для современного оборудования условия получения спектра представлены на рисунке 1. Условия регистрации спектров МАЭС показаны на рис. 2. Предпосылками расширения аналитических возможностей автоматизированной и компьютеризированной методики, реализуемой на оборудовании ВМК-Оптоэлектроники, явились следующие её особенности:

1. Высокие стабильность электрических параметров дугового

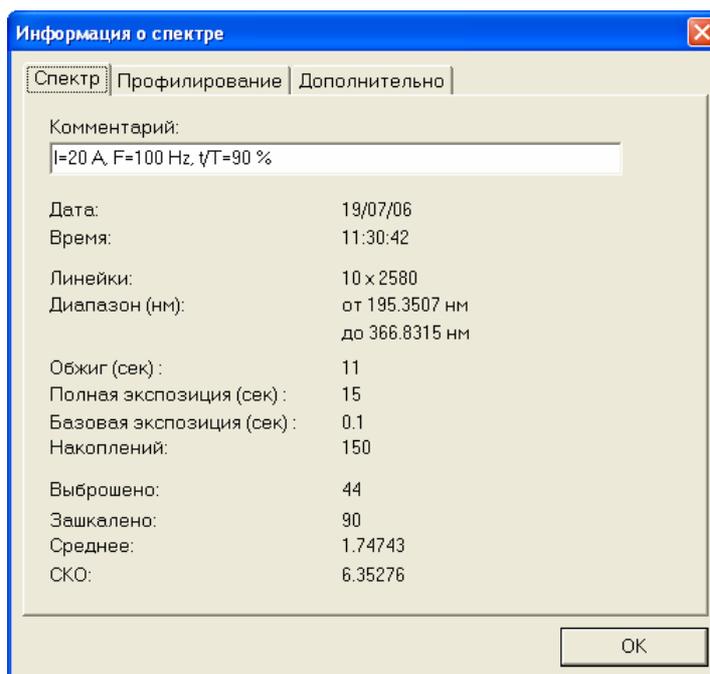


Рис. 2. Условия регистрации спектров

- разряда и точность измерения интенсивности обеспечили высокую сходимость измерений спектральной интенсивности.
2. Контроль скорости отсасывающего потока воздуха позволил стабилизировать условия горения дуги (один из факторов влияния на интенсивность спектральных линий).
 3. Увеличение до 10 числа линеек в сборке и их расположение на фокальной поверхности без "мертвых" зон обеспечили одновременную запись спектра в коротковолновом УФ-диапазоне, начиная с 196 нм, и расширили список используемых аналитических линий для Sb, As, Pt, Cd, Pb, Zn, P, B, Cu, W, Ni.
 4. Способ очистки системы введения порошков в плазму сжатым воздухом и увеличение тока обжига электродов до 30 А в первые 10 с цикла существенно снизили эффект "памяти" о предыдущей пробе. Просыпка со второго транспортера "пустой" породы в случае регистрации высоких содержаний Ag, Pb, Zn, Sn, Mo перед получением спектра следующей пробы дополнительно снижает влияние этого эффекта.
 5. Возможность одновременного введения в разряд вещества пробы и разбавляющей основы или спектрографического буфера при одновременном движении двух транспортеров повышает правильность определений при анализе рудных образцов.

Преимущества использованной в конструкции просыпки кварцевой трубки диаметром ~ 10 мм с "носиком" не очевидны по сравнению с кварцевой трубкой диаметром 3-4 мм. Попеременное использование первого и второго транспортеров проблематично, так как средний сигнал (интенсивности линий) от одной и той же пробы, просыпанной с разных транспортеров, отличается на 10-20 %.

Проведено сравнение спектров, полученных по способу вдувания-просыпки и зарегистрированных на полихроматоре "Гранд" и спектрографе ДФС-458. Полихроматор "Гранд" [16] имеет вогнутую дифракционную решетку 2400 штр/мм и записывает одновременно спектр в двух диапазонах 190-350 нм и 390-450 нм без "мертвых" зон при обратной дисперсии 0,4 нм/мм. Для обоих спектрометров регистрируемая коротковолновая УФ область больше традиционно используемой в многоэлементном анализа [1-5, 17]. Второй участок регистрируемого спектра обычно используется для анализа редкоземельных элементов, при этом обратная дисперсия должна составлять не более 0,2 нм/мм. Используемые в аналитических методиках наиболее чувствительные линии Ba 455,404 нм; Sr 460,733 нм; W 430,21 нм, 429,46 и 400,87 нм; Tl 535,0 нм и молекулярная полоса CaF 529,10 нм, по которой ведется определение F, не попадают в регистрируемый на втором участке диапазон длин волн [1]. Таким образом, необходимость в записи этой области спектра неактуальна при рядовых анализах геологических образцов.

Уменьшение обратной дисперсии с 0,58 нм/мм (ДФС-458) до 0,4 нм/мм ("Гранд") не привело к улучшению разрешающей способности для линий фосфора и железа, линий золота и ниобия, вольфрама, кобальта, линий вольфрама и ниобия и т.д., что объясняется достаточно большим линейным размером фотодиодных ячеек МАЭС (12,5 мкм). Усовершенствованная схема размещения линеек МАЭС на фокальной поверхности ДФС-458 без полевой линзы при отсутствии "мертвых" зон обеспечила фактически одинаковые с полихроматором "Гранд" условия разрешения спектральных линий.

Для оценки аналитических возможностей методики в выбранных условиях были зарегистрированы от трех до 15 спектров 87 природных стандартных образцов горных пород, руд, почв, рыхлых отложений и синтетических аттестованных смесей Бронницкой ГГЭ на основе щелочного гранита. В таблице 2 приведены диапазоны содержаний некоторых аналитов и элементов основы (Fe, Ca, Mg, Mn). Таблица 3 содержит реальные пределы обнаружения некоторых определяемых элементов, вычисленные для одномерных градуировок как для фотометода, так и для методики с современным комплексом спектрального оборудования.

Таблица 2. Аналитические линии и диапазоны содержаний аналитов и макроэлементов в градуировочных образцах

Элемент	Длина волны (нм)	C _{min} , % масс.	C _{max} , % масс.
Ag	328,07	0,000002	0,0072
	338,29		
Au	267,595	0,000045	0,00836
	242,795		
As	234,984	0,0001	8
	286,044		
	278,022		
Sb	206,84	0,00005	1
	217,589		
Bi	306,77	0,00003	0,19
	289,79		
Cu	282,44	0,0004	3,22
	261,8365		
Zn	334,50	0,001	33,44
	213,857		
Pb	283,31	0,00002	3,4
	261,4174		
	217,005		
Fe	268,9829	0,33	39,5
	301,8983		
Mn	280,1076	0,005	5,86
	325,843		
Ca	272,1644	0,0643	27,47
	315,8869		
Mg	277,669	0,033	25,12
	277,827		

Фракционное испарение вещества является причиной больших систематических погрешностей результатов анализа проб разнообразного состава при использовании одномерной градуировки [1, 2, 5, 17, 18]. Рисунок 3 (а-е) демонстрирует, что список определяемых элементов и диапазон их содержаний при использовании просыпки ограничены. Наблюдаемые систематические погрешности можно учесть, только подобрав градуировочные образцы идентичные исследуемым пробам по валовому и минералогическому составу, что практически нереально для массового экспрессного анализа неохарактеризованных проб. Причинами больших систематических погрешностей результатов определения элементов являются спектральные помехи и матричные влияния. Они максимально ярко проявляются в прямом АЭА. Даже для элементов, которые, в большинстве случаев, успевают полностью испариться из поступающей в разряд аналитической навески (Ag, As, Bi, Ge и др.), при точном измерении интенсивности

аналитических линий с использованием МАЭС результаты анализа являются полуколичественными. Для 20 элементов в условиях получения спектра, определенных методикой [17], возможно снижение величин систематических погрешностей до уровня требований к результатам КХА за счет учета влияния мешающих линий и основы при компьютерной обработке спектров. Улучшение точности результатов достигается: 1) при вычислении оптимального варианта аналитического параметра спектральной линии (ОАП), который учитывает особенности состава образцов и спектральной установки [22, 23], и 2) при построении и использовании в анализе многомерной градуировки, учитывающей присутствие других элементов в образце [24].

В программе АТОМ выполняются вычисления различных вариантов аналитического параметра (АП) спектральной линии при разнообразных способах учета фона и суммирования интенсивности по разному количеству пикселей (интеграл, площадь и др.). Правила выбора оптимального АП (ОАП) с использованием кластерной ранжировки даны в [23]. Найденные ОАП линий серебра выделены жирным шрифтом в таблице 4.

В программе АТОМ учет постоянных по интенсивности спектральных помех (молекулярные полосы плазмообразующего газа или загрязнения электродов) выполняется вычитанием контрольного опыта из спектров градуировочных образцов и проб. Учет изменяющегося вклада спектральной помехи в суммарный контур линии определяемого и мешающего элементов осуществляется вычитанием восстановленного контура помехи (опция "гаусс") или АП другой линии мешающего элемента, аналогичной по типу электронного перехода, либо при включении этой линии в градуировочную зависимость (опция "Учет межэлементных влияний").

Таблица 3. Пределы обнаружения для некоторых линий аналитов

Определяемый элемент, степень ионизации, длина волны (нм)	Предел обнаружения, 10 ⁻⁴ % масс.			
	Фотометод, визуальная расшифровка		МАЭС, АТОМ	
	ИСП-28	СТЭ-1	ДФС-458С	
Pb	I 283,31	3	1	3
	I 266,32	15	5	7
Cu	I 282,44	30	10	5
Zn	I 334,50	30	10	20
	I 213,857	–	–	10
Ag	I 328,07	0,03	0,01	0,01
	I 338,29	0,06	0,03	0,03
As	I 234,98	50	30	5
	I 286,04	50	80	3
Sb	206,84	–	–	5
	I 259,806	20	10	10
	I 267,06	20	20	10
Bi	I 306,77	0,3	0,05	0,05
	I 289,79	1,5	0,2	0,07

Учет матричного влияния элементов основы осуществляется путем включения в многомерную градуировку линий макроэлементов. Степень учета влияния одного или одновременно нескольких факторов на предсказательную способность градуировки оценивается при сравнении размахов относительных систематических погрешностей (РОСП), вычисленных по результатам анализа образцов обучающей выборки. Применение этого критерия показано в таблице 4 на примере исследования типов и структур градуировок, используемых при определении серебра в разнообразных по составу горных породах и рудах. Как наилучшая из набора исследованных (ранг РОСП = 1), выбрана градуировка, включающая линии Ag 328,0 нм (1Ag), Fe 286,9 нм, Ca 315,9 нм и Mn 325,8 нм в диапазоне содержаний серебра 0,05-34 г/т.

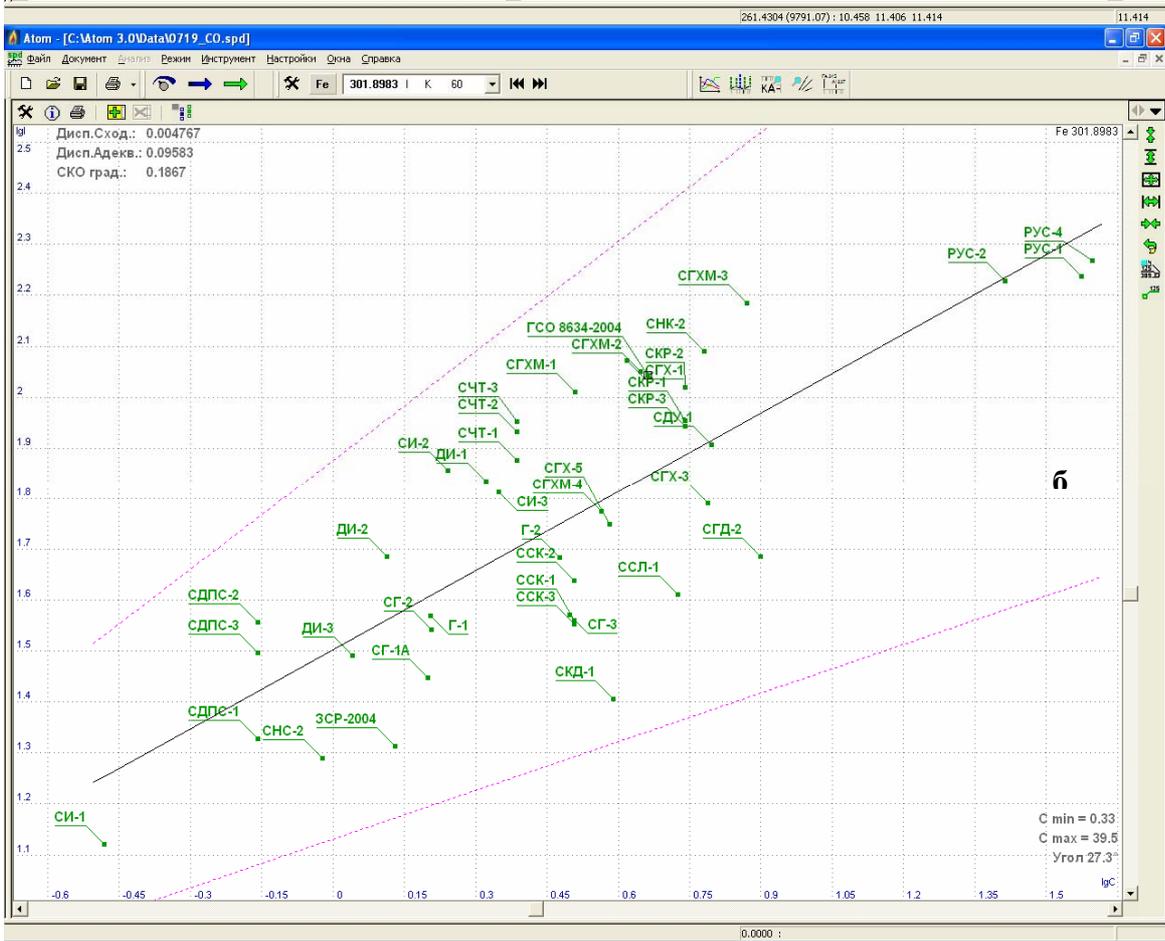


Рис. 3 а,б. Влияние на интенсивность спектральных линий валового и минералогического состава образцов

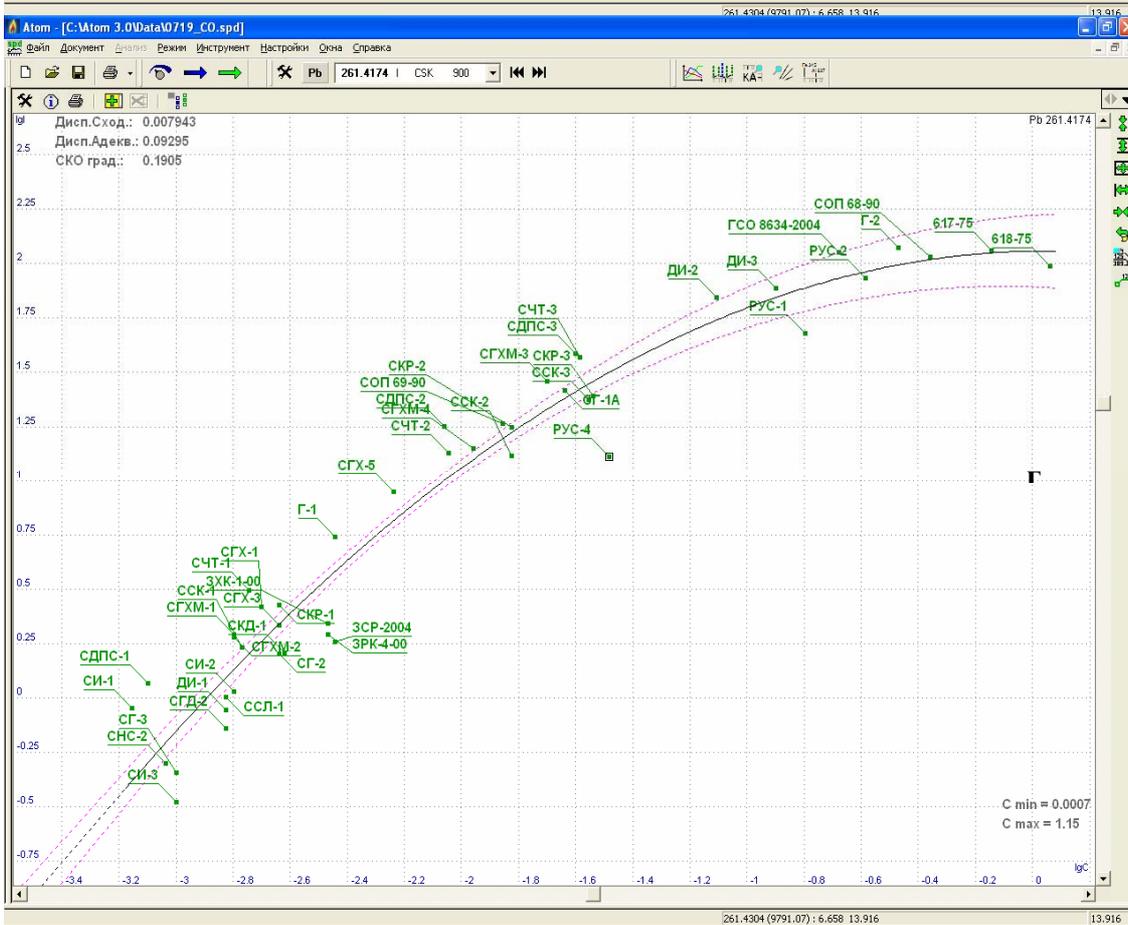
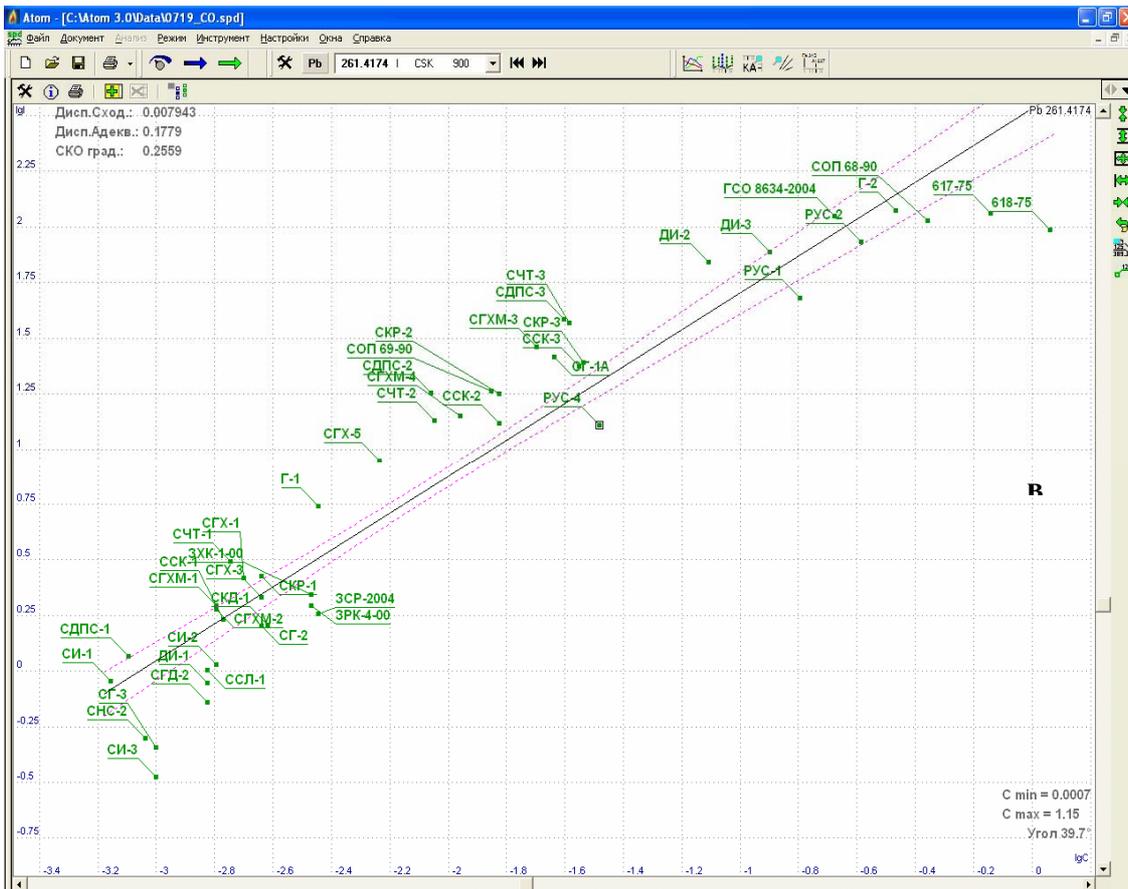


Рис. 3 в, г. Влияние на интенсивность спектральных линий валового и минералогического состава образцов

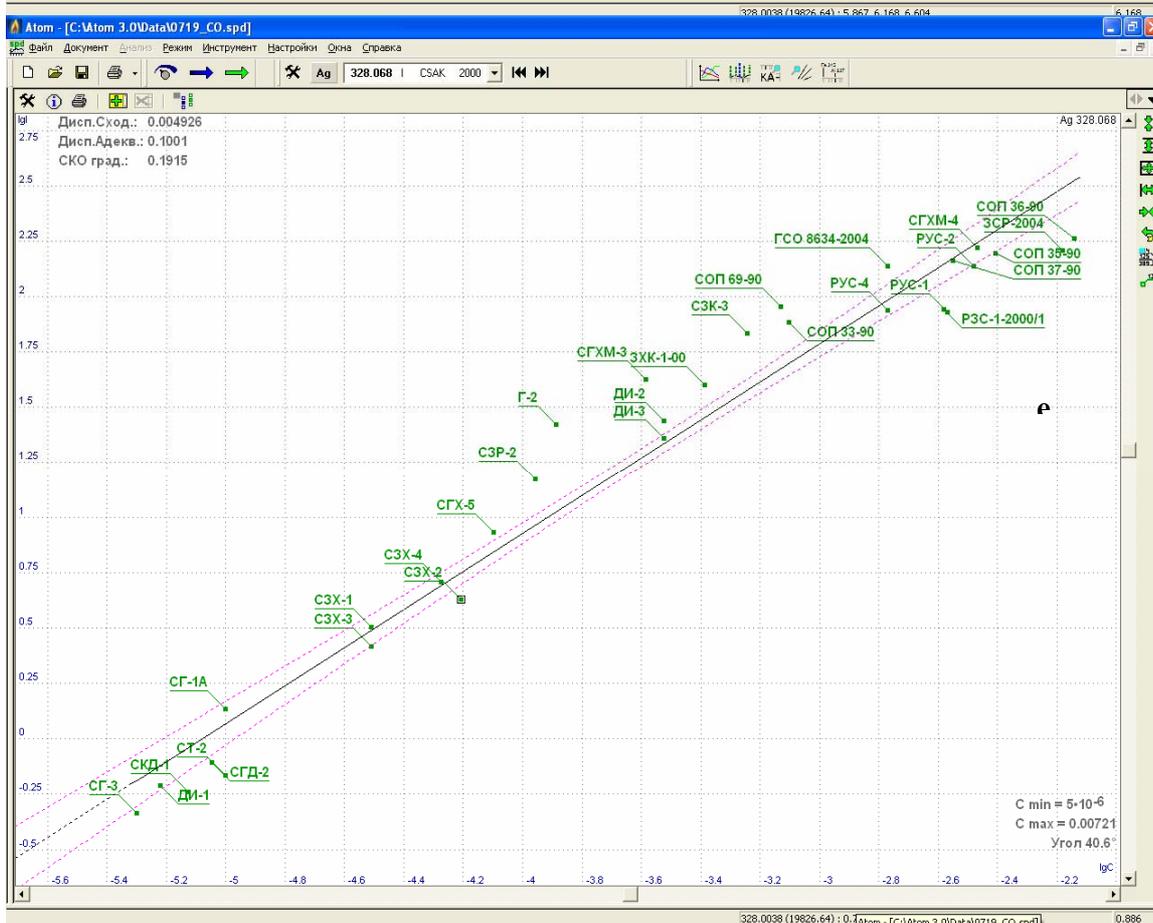
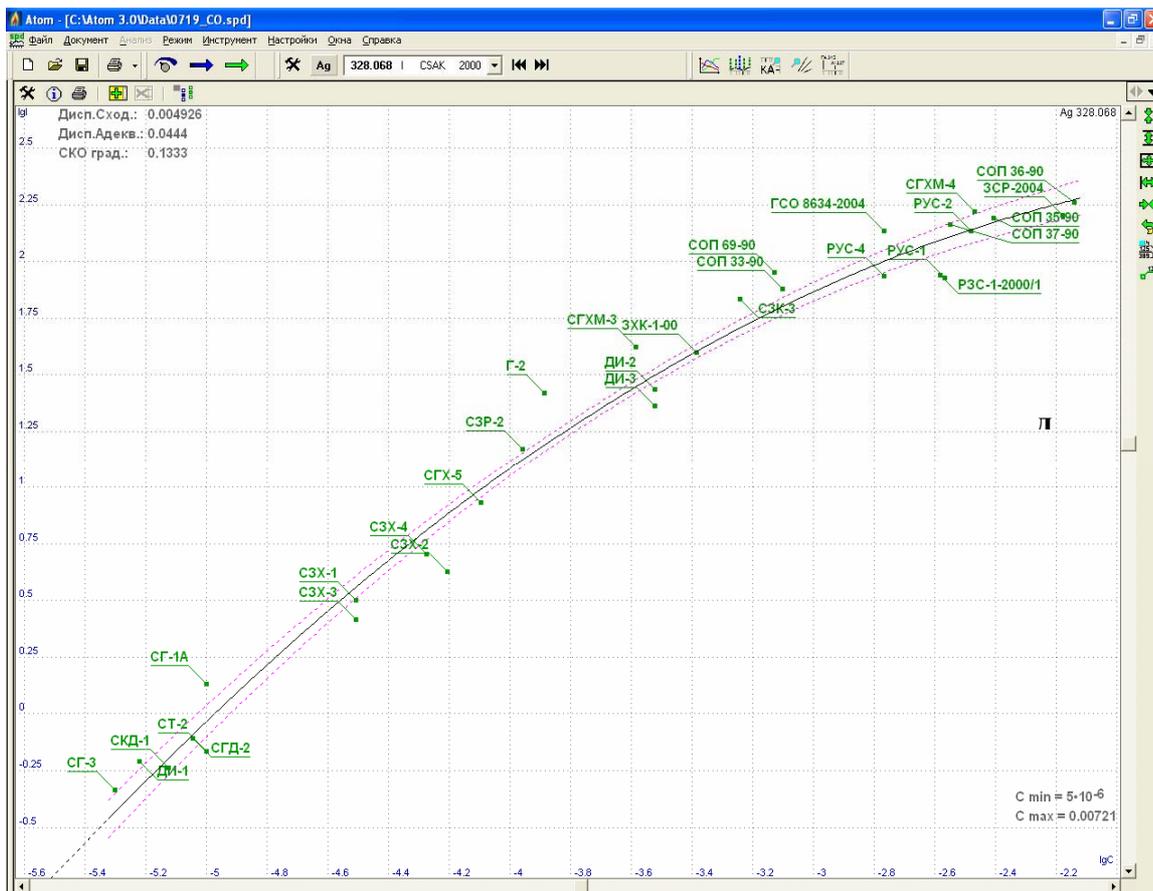


Рис. 3 д, е. Влияние на интенсивность спектральных линий валового и минералогического состава образцов

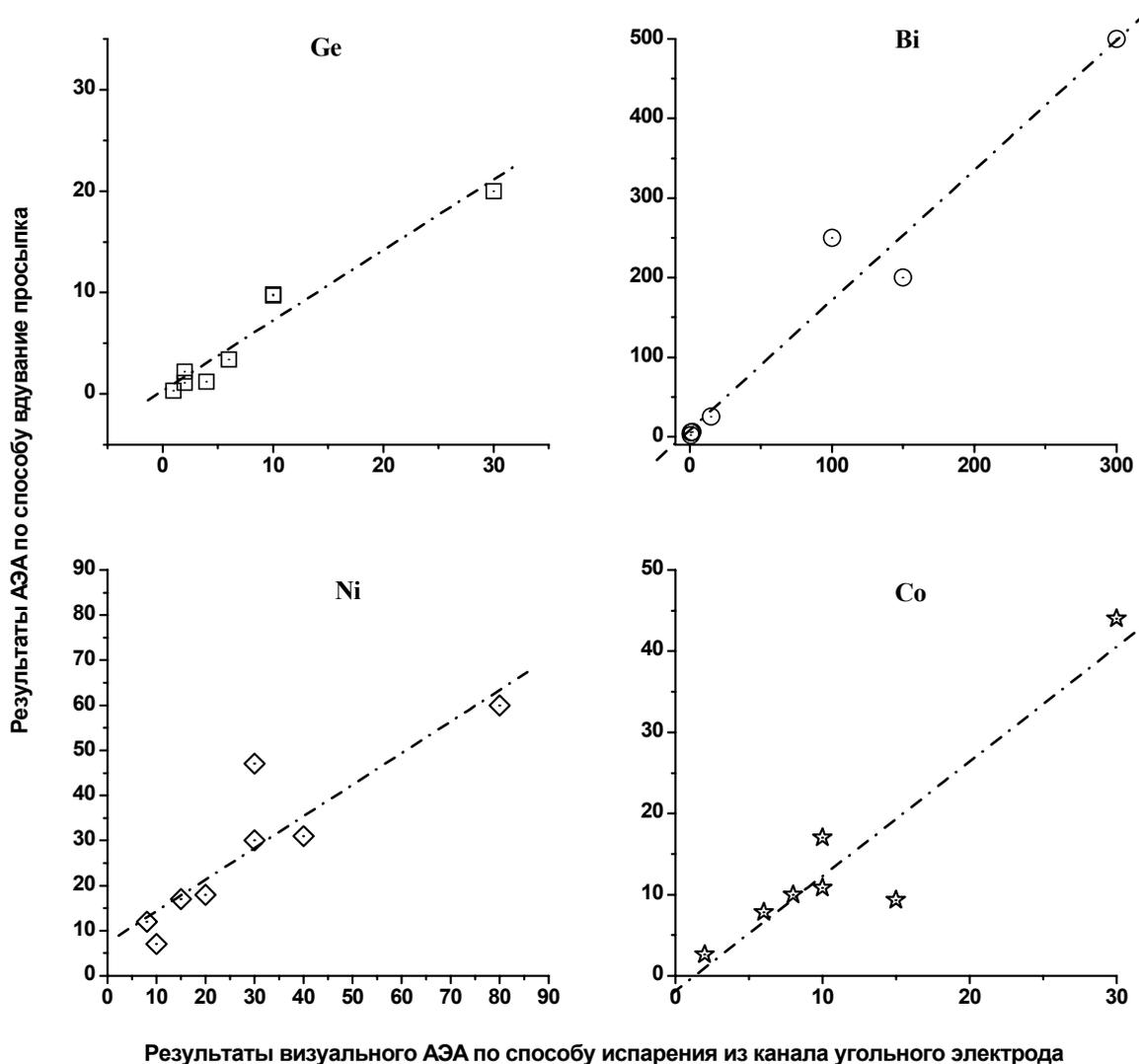


Рис. 4. Сравнение результатов анализов реальных геохимических проб

На рисунке 4 представлено сравнение полученных результатов определения по способу вдувания-просыпки никеля, кобальта, германия и висмута в реальных геологических пробах разнообразного состава и ПКАЭА по способу полного испарения из канала электрода.

Выводы

Современное спектральное оборудование, созданное фирмой ВМК-Оптоэлектроника для атомно-эмиссионного анализа по способу вдувания-просыпки, обеспечивает автоматизацию и компьютеризацию методики прямого многоэлементного полуколичественного АЭА (ПКАЭА) разнообразных твердых природных и техногенных образцов с визуальной расшифровкой спектров. Аналитические возможности автоматизированной методики расширяются за счет увеличения одновременно регистрируемого диапазона длин волн, измерения интенсивностей для любого списка линий и вычисления разнообразных вариантов их аналитических параметров. При этом все основные преимущества и ограничения способа введения порошков в горизонтальную дугу сохраняются, и результаты анализа являются полуколичественными.

Улучшение метрологических характеристик определений до норм КХА требует создания технологии компьютерной обработки спектральной информации для расчета оптимальных вариантов аналитических сигналов спектральных линий элементов, необходимых для выполнения анализа, учета влияния спектральных помех и матричных эффектов. Необходимы дополнительные исследования, чтобы существующие в программном обеспечении АТОМ опции адаптировать для решения конкретных задач прямого многоэлементного АЭА геологических образцов.

Таблица 4. Сравнение структур и типов МНК-градуировок для линий серебра

Градуировка							Угол наклона ГГ (градус)	Дисперсия адекватности	СКО градуировки	ОСП min, %	ОСП max, %	РОСП, %	Ранг РОСП			
Тип	Структура обучающей выборки													Диапазон содержаний, г/т		
	Линия Ag	ОАП	к,о,	Fe	Ca	Mn	C _{min}	C _{max}								
МНК-1	1 Ag	АП1	-	-	-	-	0,02	360	40,3	0,3325	0,3302	-266	89	335	18	
	2 Ag	АП1	-	-	-	-			37,5	0,2772	0,2990	-349	90	439	28	
	1 Ag	АП1	+	-	-	-			44,9	0,5719	0,4421	-301	91	392	24	
	2 Ag	АП1	+	-	-	-			47,7	0,5761	0,4467	-222	88	310	16	
МНК-2	1 Ag	АП1	-	-	-	-	0,02	34		0,3268	0,3228	-289	87	376	21	
	2 Ag	АП1	-	-	-	-				0,2680	0,2896	-316	92	408	27	
	1 Ag	АП1	+	-	-	-				0,5177	0,4164	-304	88	392	24	
	2 Ag	АП1	+	-	-	-				0,5554	0,4325	-255	90	345	19	
МНК-1	1 Ag	АП1	-	-	-	-	0,02	34	43,9	0,2671	0,2973	-309	86	395	24	
	2 Ag	АП1	-	-	-	-			39,4	0,2638	0,2914	-379	89	468	29	
	1 Ag	АП1	+	-	-	-			49,1	0,4486	0,3954	-172	88	260	14	
	2 Ag	АП1	+	-	-	-			51,0	0,4976	0,4168	-188	86	274	15	
МНК-2	1 Ag	АП1	-	-	-	-	0,05	34		0,2574	0,2878	-274	88	362	20	
	2 Ag	АП1	-	-	-	-				0,1821	0,2397	-299	98	397	24	
	1 Ag	АП1	+	-	-	-				0,4673	0,3973	-298	89	387	24	
	2 Ag	АП1	+	-	-	-				0,5161	0,4177	-241	86	327	24	
МНК-1	1 Ag	АП1	-	-	-	-	0,05	34	45,6	0,0551	0,1464	-86	52	138	3,5	
	1 Ag	АП1	+	-	-	-			50,6	0,1639	0,2574	-130	55	185	9,5	
	1 Ag	АП6	-	-	-	-			44,3	0,0808	0,1714	-82	53	135	3,5	
МНК-2	1 Ag	АП1	-	-	-	-	0,05	34		0,0533	0,1425	-81	49	130	3,5	
	1 Ag	АП1	+	-	-	-				0,1083	0,2174	-108	48	156	7	
МНК-1	2 Ag	АП1	-	-	-	-	0,05	34	41,4	0,0639	0,1472	-84	59	143	3,5	
	2 Ag	АП1	+	-	-	-			52,6	0,2902	0,3245	-199	62	216	11	
МНК-2	2 Ag	АП1	-	-	-	-	0,05	34		0,0475	0,1262	-93	66	159	7	
	2 Ag	АП1	+	-	-	-				0,2854	0,3165	-177	57	234	13	
n-мерный МНК	1 Ag	АП1	-	-	+	-	0,05	34				-97	64	161	7	
	1 Ag	АП1	-	+	-	-							-137	86	223	12
	1 Ag	АП1	-	-	-	+							-128	58	186	9,5
	1 Ag	АП1	-	+	+	+							-50	35	85	1

Литература

1. Лонщик С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поиске рудных месторождений. Л.: Недра, 1969. 296 с.
2. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978. 400 с.
3. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / под ред. Г.В. Остроумова. М.: Недра, 1979. 400 с.
4. Русанов А.К., Алексеева В.М. Горизонтальная дуга переменного тока как источник возбуждения спектра руд и минералов // Журн. аналит. химии. 1954. Т. 9. № 4. С. 183-192.
5. Хитров В.Г. Многоэлементный спектральный анализ геологических материалов // Sympos. petrogr. a geochim. geol. process., Smolenice, 1976. Bratislava. 1979. P. 269-285.
6. Копейкин Ю.А. Электромагнитный вибратор с устройством для равномерного вдувания порошковых проб различной сыпучести в плазму дуги // ЭИ. М.: ОНТИ МГ СССР. 1959. Вып. 19. 7 с.
7. Рыспекова З.А., Кальянова О.А., Коряковцев П.Д., Усовершенствование способа возбуждения дугового разряда в спектральном полуколичественном анализе минерального сырья // Сб. статей "Исследования в области химических и физических методов анализа минерального сырья". Алма-Ата: КазИМС, 1985. С. 85-89.
8. Дроянова Н.С., Климченкова Р.М. Роль конструктивных параметров установки УСА-5 при спектральном анализе геологических проб // Сб. статей "Современные методы анализа минерального сырья". Алма-Ата: КазИМС. 1979. С. 63-64.
9. Хитров В.Г., Белоусов Г.Е., Семенов Б.П., Никулин. Полуавтомат АИ-3 (приставка к спектрографу для эмиссионного анализа). М. ИГЕМ АН СССР: 1975, 49 с.
10. Романовец И.А., Козлов О.В. Опыт стандартизации условий съемки спектров при эмиссионном спектральном анализе // ЭИ. Общие и комплексные проблемы технических и прикладных наук в отраслях народного хозяйства. 1988, № 4, Алма-Ата: КазНИИТИ.
11. Гусельников А.А. Особенности спектрального анализа руд, минералов и горных пород методом вдувания порошков в плазму дуги трехфазного тока: Автореферат дисс. канд. техн. наук. М.: ВИМС, 1970. 38 с.
12. Гусельников А.А., Русанов А.К. Спектральный анализ с вдуванием порошков в плазму трехфазной дуги // Журн. приклад. спектроскоп. 1971. Т. 15. № 1. С. 11-18.
13. Тепляков В.Г. Аппарат УСА-6 для анализа способом попеременного фотографирования спектров исследуемой пробы и рабочего стандарта в процессе одной экспозиции // Материалы IV семинара по спектральному анализу "Спектральный анализ в геологии". М.: ВИМС, 1971. С. 230-235.
14. Туманова Т.Г., Туманов А.К. Аналитические возможности системы управления вдувания порошков в источник возбуждения спектров // Сб. статей "Новые методы спектрального анализа". Новосибирск: Наука, 1983. С. 131-133.
15. Попов В.И. Оборудование для атомно-эмиссионного анализа – основное направление деятельности ВМК-Оптоэлектроника // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. 99-103.
16. Лабусов В.А., Михайлов А.В., Путьмаков А.Н. и др. Новый многоканальный спектрометр ВМК // Матер. V междунар. симпоз. "Применение анализаторов МАЭС в промышленности". Новосибирск, 19-21 августа 2004 г. С. 35-36.
17. СТП ПГО-007-83. КС УКАР. Методика массового полуколичественного сокращенного спектрального анализа. / Отв. исп. И.Е Васильева. Иркутск: ПГО "Сосновгеология", 1983.
18. Васильева И.Е. Исследование влияния погрешности, обусловленной неоднородностью дисперсного материала, на точность приближенно-количественных методов спектрального анализа // Новые методы спектрального анализа: Сб. статей. Новосибирск: Наука, 1983. С. 151-154.
19. Мандрик Е.М. Семейство электрических источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров "Шаровая молния" // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 129-134.
20. Мандрик Е.М., Ращенко В.В., Видюк М.В. Генераторы возбуждения для спектрального анализа // Материалы IV международного симпозиума "Применение анализаторов МАЭС в промышленности". Новосибирск, 19-21 августа 2003 г. С. 37.
21. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Смирнов А.В. "АТОМ" – программное обеспечение анализатора МАЭС // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. 116-124.
22. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества // Завод. лаборатория. 2001. Т.67, № 5. С. 60-66.
23. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Непомнящих А.И. Модель аналитического параметра спектральной линии в атомно-эмиссионном анализе // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71. № 1. С. 11-18.
24. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Васильев И.Л., Непомнящих А.И. Модели градуировки и оценка их применимости в многоэлементном атомно-эмиссионном анализе твердых образцов // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71. № 2. С. 9-15.

Двухструйный дуговой плазмотрон и его аналитическое применение

*Заксас Н.П., Шелтакова И.Р., Султангазиева Т.Т., Герасимов В.А.
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН*

Разработанный в середине 70-х годов двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП) нашел применение в отечественной аналитической практике как источник возбуждения эмиссионных спектров. Этот источник обладает высокой мощностью (10-15 кВт) и не имеет аналогов в мире. В литературе описаны трех-, пяти- и шестиструйные дуговые плазмотроны постоянного тока, имеющие существенно меньшую мощность и используемые для анализа растворов. С ними успешно конкурируют плазмотроны с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), обеспечивающие низкие пределы обнаружения элементов при анализе растворов. ИСП спектрометры получили широкое признание в мире, поскольку, благодаря многочисленным исследованиям зарубежных фирм, в них доведены до совершенства не только сам источник возбуждения спектров, но и система подачи проб и регистрации спектров. За более чем три десятилетия существования метода ИСП–АЭС осуществлялись многочисленные попытки ввода порошковых проб в плазму, что, как правило, приводило к нестабильности плазменного факела и его гашению. Для некоторых объектов получены положительные результаты при введении пробы в ИСП в виде суспензий, но при этом процедура пробоподготовки осложняется требованием стабильности и однородности суспензий.

Возможность прямого анализа порошковых проб является важным достоинством ДДП. Первые два десятилетия своего существования ДДП использовался преимущественно для анализа геологических проб. При этом регистрацию спектров проводили в зоне после слияния плазменных струй и использовали большие навески проб (100-300 мг). Пределы обнаружения (ПО) широкого круга элементов составляли

$10^{-7} - 10^{-4}$ мас.%, что ниже ПО, получаемых в дуге постоянного тока.

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН двухструйный дуговой плазмотрон нашел применение для анализа проб разной природы: высокочистых веществ, объектов окружающей среды, биологических проб. В работе использован двухструйный плазмотрон ДГП-50 мощностью 10-15 кВт, конструкция которого разработана в 70-х годах прошлого века в Институте физики АН Киргизии и который в последние десятилетия в единичных экземплярах изготавливается одним из разработчиков - А.П. Тагильцевым. Для регистрации и обработки спектров использовался МАЭС.

На первом этапе была разработана методика прямого анализа графитового порошка (ГП) навеской 20 мг, в которой выбраны оптимальные условия для одновременного определения широкого круга примесей. Пределы обнаружения 40 примесей в графитовом порошке составляют $10^{-6} - 10^{-4}$ мас. %. В качестве аналитической мы использовали область до слияния плазменных струй. Использование этой зоны дало возможность анализировать малые навески проб (10-20 мг), что важно при анализе концентратов микропримесей, малых количеств биологических проб и др.

Было установлено, что в выбранных условиях анализа имеют место слабые матричные влияния. Так было показано, что выбранная нами добавка хлористого натрия к ГП не только усиливает интенсивности аналитических линий, но и подавляет матричные влияния. Это позволило применить универсальный подход к анализу самых разных по своей природе объектов с использованием единых образцов сравнения на основе ГП.

Анализ высокочистых веществ

ДДП применен нами для прямого анализа галлия, диоксида теллура, индия и его оксида. Изучение матричных влияний показало, что присутствие 25 % галлия, 25 % оксида индия и 50 % диоксида теллура в ГП не меняет интенсивности аналитических линий элементов. Это позволило применить простую и экспрессную пробоподготовку – разбавление пробы спектроскопическим буфером (ГП+NaCl). В качестве образцов сравнения

(ОС) использовали ОС на основе ГП. Разработанные методики прямого анализа обеспечивают ПО около 30 примесей на уровне $10^{-6} - 10^{-4}$ мас. %. Концентрирование примесей путем неполной отгонки основы позволило снизить ПО элементов более, чем на порядок величины ($10^{-7} - 10^{-5}$ мас. %).

Анализ экологических объектов

ДДП оказался перспективным источником возбуждения спектров для анализа экологических проб. Разработаны методики прямого анализа почв, донных отложений, гуминовых кислот. Установлено, что при десятикратном разбавлении пробы буфером подавляется влияние как минеральной, так и органической части проб. Метод позволяет определять одновременно 20-30 элементов с ПО $10^{-5} - 10^{-3}$ мас. %. Отметим, что ПО элементов могут быть снижены, если в качестве ОС использовать образцы, имитирующие средний состав проб. Так, в Институте почвоведения СО РАН А.С. Черевко и др. разработана ДДП-АЭС методика анализа почв, обеспечивающая ПО около двух десятков элементов на уровне $10^{-6} - 10^{-4}$ мас. %. Такой подход трудно реализовать для гуминовых кислот, в которых содержание минеральной составляющей варьируется в широких пределах, а органическая часть имеет очень сложный состав.

Анализ биологических проб

Биологические пробы очень разнообразны по своему основному составу и являются сложными органическими и органо-минеральными матрицами. И настоящее время для определения микроэлементного состава биологических проб используются такие современные методы анализа как ИСП-АЭС, ИСП-МС И ААС. Эти методы требуют растворения проб, что не всегда просто, и, кроме того, имеют ряд ограничений. Так, применение ИСП-МС для определения ряда микроэлементов часто затруднено из-за спектральных наложений полиатомных ионов с той же массой, что и у анализируемого элемента.

Нами было проведено исследование возможностей ДДП для анализа биологических проб. Изучено влияние крахмала, основы высушенных органов животных, а также костной ткани на аналитический сигнал элементов в ДДП. На основании этих исследований разработаны методики прямого анализа растений, содержание минеральной составляющей в которых варьируется от долей процента до нескольких десятков процентов, волос, органов животных и костной ткани. ПО микроэлементов при этом составляют $10^{-5} - 10^{-3}$ мас. %, а предварительное обугливание (вместо озоления) снижает ПО на порядок величины и более.

Важным достоинством методики прямого анализа является возможность использования малых навесок проб. Так, для определения основных биогенных микроэлементов в фрагментах органов крыс, являющихся экспериментальными животными во многих биологических и медицинских исследованиях, достаточно 5 мг высушенной и растертой в порошок пробы.

Таким образом, на примере проб самой разной природы показана перспективность использования плазмотрона для анализа порошковых проб, причем метод применим как для анализа больших навесок геологических проб, так и для определения микроэлементного состава биологических микропроб.

Следует отметить, что возможности этого источника возбуждения спектров используются не в полной мере. В настоящее время плазмотрон ДДП-50 морально устарел и нуждается в технической модернизации. Создание современного спектроаналитического комплекса для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб на содержание микроэлементов потребовало разработки новой конструкции головок плазмотрона, блока питания плазмотрона и оптической части спектрометра с системой регистрации спектров.

Спектральный комплекс для прямого атомно-эмиссионного анализа порошковых проб – ДДП-СПЕКТРОМЕТР

М.В. Видюк¹, В.А. Герасимов³, В.А. Лабусов^{1,2}, Е.М. Мандрик¹,
А.Н. Путьмаков^{1,2}, М.С. Саушкин^{1,2}, Д.О. Селюнин^{1,2}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 630090, г. Новосибирск, а/я 376, info@vmk.ru

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск

3 – Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск

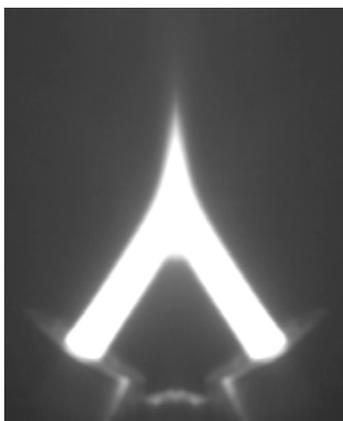


Рис. 1. Внешний вид
плазменного факела ДДП

В практике атомно-эмиссионной спектроскопии значительный интерес представляет анализ твердых и порошковых объектов геолого-почвенного происхождения, образцов промышленной продукции, экологических и медицинских проб. Использование источников возбуждения спектров (ИВС) с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-плазмотроны) для анализа твердых объектов чаще всего требует перевода их в раствор. Пробоподготовка в данном случае существенно увеличивает трудоемкость и длительность аналитического цикла, а также является основным источником погрешностей анализа. При прямом анализе порошковых объектов не требуется предварительная химическая подготовка пробы и, соответственно, исключены загрязнения и потери в исходном составе, снижается время и затраты на проведение анализа. Для прямого анализа порошковых проб широко

применяется дуга постоянного тока с графитовыми электродами, в кратер одного из которых помещается проба. Недостаток этого ИВС – сильные матричные влияния и низкая температура плазмы.

Существенно меньшие матричные влияния и низкие пределы обнаружения элементов достигаются при использовании в качестве ИВС для прямого анализа порошковых проб двухструйного дугового плазмотрона (ДДП). В России имеется опыт использования двухструйного плазмотрона ДГП-50 мощностью 10-15 кВт для анализа различных порошковых объектов, изготавливаемого в единичных экземплярах. Этот плазмотрон представляет собой две расположенные под углом 115-120° плазменные головки, каждая из которых имеет электрод (анод или катод), которые формируют плазменные струи. При определенных расходах плазмообразующего газа (аргон), анодная и катодная плазменные струи образуют вертикальный поток плазмы. Регулирование мощности плазмотрона производится изменением тока дуги. Конструкция и энергетические характеристики ДДП обеспечивают практически независимые от состава объекта условия атомизации и возбуждения пробы при температурах 5000÷6000°K и более. Навески пробы могут варьироваться в пределах 0,001÷1 г, а экспозиция выбирается в интервале 1÷100с. Высокая температура в аналитической зоне ИВС, полнота возбуждения пробы, большие экспозиции обеспечивают богатый спектр и достаточно низкие пределы обнаружения примесей. К достоинствам ИВС на основе ДДП следует отнести исключение потребности в графитовых электродах и всей технологии подготовки пробы с их использованием. Таким образом, затраты материалов и времени на выполнение анализов уменьшается.

Проба в виде порошкового аэрозоля транспортирующим газом (аргон), вводится в зону слияния анодной и катодной дуговых струй плазмотрона. Поэтому фактор возмущающий термодинамику дуги и зависящий от состава пробы, возникает лишь в зоне слияния этих струй. Протяженность этой зоны менее 10% от общей длины плазменного шнура и флуктуации, возникающие при введении пробы, практически не изменяют энергетического режима ИВС. Аналитическая зона для регистрации спектров возбуждения пробы выбирается либо до слияния анодной и катодной струй, либо – в факеле после их слияния. Достигнутая таким образом независимость условий возбуждения пробы от ее

состава обеспечивает уменьшение номенклатуры и общего расхода эталонных (стандартных) образцов для калибровки прибора, что снижает общие затраты на анализ.

Существующий в аналитических лабораториях плазматрон ДГП-50 достаточно сложен в изготовлении и эксплуатации, что определило его ограниченное использование. Плазменные головки – слабое место в конструкции плазматрона. В состав каждой головки входит сопло, три диафрагмы и силовой электрод, конструкция которых затрудняет соосную установку их отверстий. Несоосность этих отверстий в головке после сборки приводит к некорректной работе плазматрона. Со временем диафрагмы подгорают и головки выходят из строя. Ещё одним недостатком ДГП-50 является значительное расстояние между образующими каналов сопел головок, составляющее ~ 15 мм. Уменьшив это расстояние можно повысить температуру плазмы в зоне слияния (при одинаковом токе плазматрона) и увеличить эффективность использования пробы. Плазматрон ДГП-50 оснащен устаревшими системами питания и газорегулирования, имеющих не достаточную точность стабилизации электрического тока и потока газа соответственно.

В ООО «ВМК-Оптоэлектроника» на протяжении ряда лет ведутся инициативные опытно-конструкторские работы по созданию спектрального комплекса на основе ДДП (ДДП–спектрометр) с эксплуатационными и технологическими характеристиками современного уровня. Поставлена задача повысить эффективность использования пробы, стабилизировать положение аналитической зоны ИВС, улучшить эффективность охлаждения и увеличить срок службы, снизить затраты на эксплуатацию и изготовление прибора. В рамках этой работы были разработаны многоканальный спектрометр «Гранд» [1] и блок питания ДДП [2].

Цель настоящего сообщения – ознакомить специалистов с результатами работы по созданию нового ДДП–спектрометра, в котором устранены ряд присущих ДГП-50 недостатков путем разработки новой конструкции головок плазматрона для увеличения надежности и срока службы плазматрона, упрощения его изготовления и эксплуатации, улучшения его аналитических характеристик, а также разработки юстировочного столика головок, систем газорегулирования и пробоподачи.

Для достижения этой цели в новом ДДП сопло, диафрагма, силовой электрод и корпус головки имеют осесимметричную конструкцию, что исключает их не соосную сборку. Подверженные эрозии детали, требующие периодической замены – сопло, диафрагма и силовой электрод, максимально упрощены в изготовлении. Подводящие каналы охлаждающей жидкости имеют существенно большие проходные отверстия, чем в ДГП-50, улучшающие охлаждение головок, что должно привести к увеличению срока службы плазматрона. Головки имеют специальную конструкцию для подачи плазмообразующего газа, которая увеличивает стабилизацию положения аналитического участка плазмы. Конструкция головок позволяет получить расстояние между образующими каналов сопел головок в ДДП ~ 9 мм, что должно положительно сказаться на его аналитических характеристиках. Внешний вид плазменного факела ДДП показан на рис. 1.

Состав комплекса «ДДП-спектрометр» (рис. 2):

1. Многоканальный спектрометр «Гранд».
2. Анализатор МАЭС.
3. Источник возбуждения спектров в комплекте:
 - катодная и анодная головки ДДП;
 - юстировочный узел головок ДДП;
 - блок питания и запуска ДДП;
 - газорегулирующий блок;
 - система охлаждения;
 - система подачи пробы.
4. Программное и методическое обеспечение.

Основные технические характеристики комплекса:

Спектрометр «Гранд»	схема Пашена-Рунге
Вогнутая дифракционная решетка	2400 штр/мм, 50x50 мм
Рабочий спектральный диапазон	190÷450 нм
Обратная лин. дисперсия	0,4 нм/мм
Разрешающая способность с МАЭС	0,012 нм
Габариты	1200x800x250 мм
Вес	70 кг
Ток ДДП	50÷80 А
Напряжение дуги	90÷100 В
Рабочий газ ДДП	Аргон
Общий расход газа	~5÷6 л/мин
Питание	380/220 В, 3 фазы
Потребляемая мощность	до 10 кВт

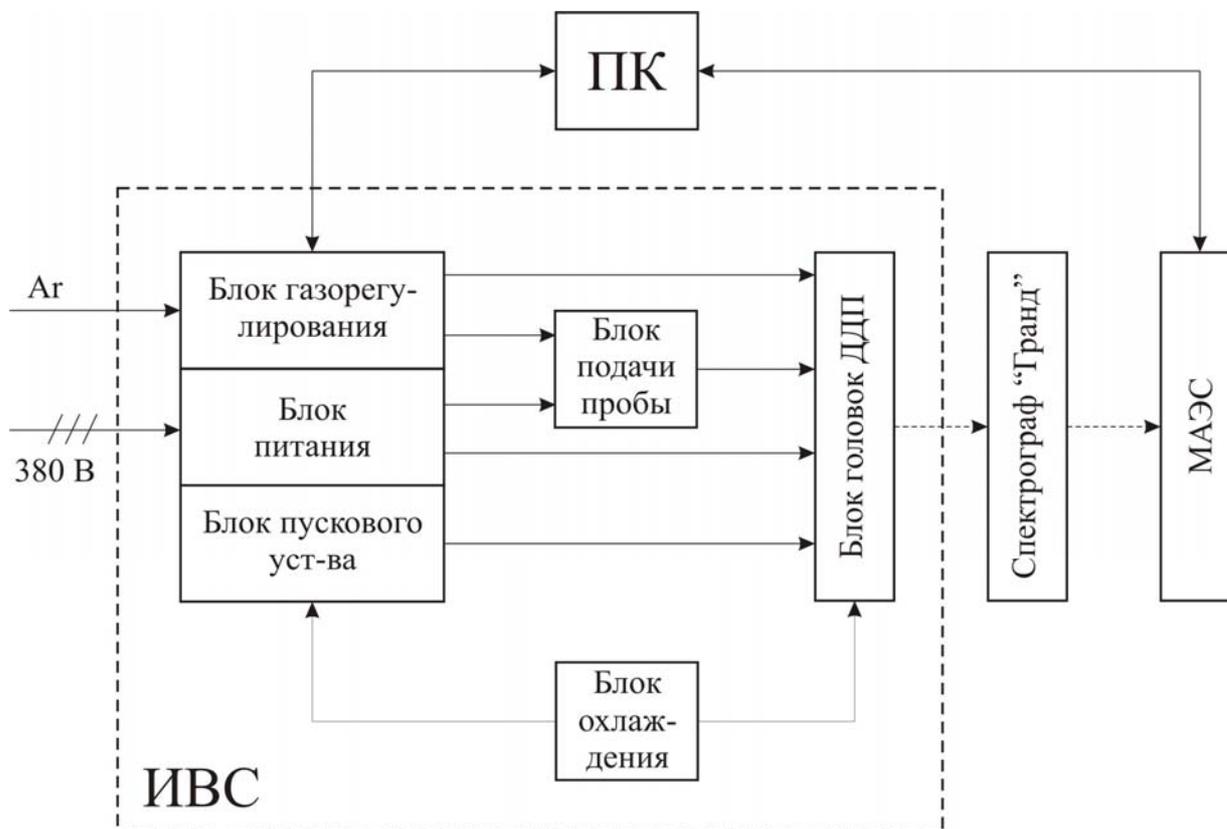


Рис. 2. Блок схема спектрального комплекса «ДДП-спектрометр»

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В. Новый многоканальный спектрометр для атомно-эмиссионного спектрального анализа в диапазоне длин волн 190-450 нм // *Аналитика и контроль*, 2005, № 2, с. 135-140
2. Мандрик Е.М. Семейство электрических источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» // *Аналитика и контроль*, 2005, № 2, с. 129-134

Исследование новой автоматизированной установки для прямого атомно-эмиссионного анализа порошковых проб

С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин

Институт геологии и минералогии СО РАН

Россия 630090 Новосибирск, пр. ак. В.А. Коптюга 3, zayak@uiggm.nsc.ru

Современные плазменные источники возбуждения спектров для атомно-эмиссионного спектрального анализа имеют высокие аналитические характеристики. Особое значение в настоящее время приобретают методики и установки, позволяющие проводить многоэлементный анализ непосредственно из твердых фаз.

Новая автоматизированная установка для атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб изготовлена малым предприятием «Медтех» для Института Геологии и минералогии СО РАН. Разработка и изготовление прибора профинансированы Грантом Фонда Содействия развитию малых форм предприятия в научно-технической сфере.

Нами проведено комплексное исследование параметров плазмы нового плазматрона ВМК и влияние их на аналитические возможности установки. В данном сообщении приведены результаты измерения температуры при разных расходах плазмообразующего газа и сравнение распределений температур в применяемых плазматронах ВМК и ДДП-50.

Изучены распределения эффективной температуры по высоте факела плазматрона в зависимости от тока, расхода плазмообразующего газа и угла между электродными головками. Исследования проводились с целью выбора оптимальных условий определения благородных металлов в геологических объектах. Температуру во всех случаях измеряли по относительной интенсивности группы линий железа (метод Орнштейна). Методика измерения ранее применялась нами для изучения поля температур плазматрона ДДП-50 и подробно описана в работах [1-5].

Исследовали условия, при которых проводится анализ геологических проб при определении благородных металлов. Ток 80 А. Расход плазмообразующего газа менялся от 5 л/мин до 4 л/мин. Расход газа, транспортирующего пробу, оставался одинаковым и равен 0,8 л/мин. Измерения проводили на модернизированном спектрографе ДФС458-С, применяли однострочный МАЭС, кристаллы которого расположены по кругу Роуланда.

Для получения распределения температуры по высоте факела столик с электродными головками перемещали в вертикальном направлении с шагом 1мм. Во всех измерениях за нулевой отсчет принято положение юстировочного столика с электродными головками, при котором спектр отсутствовал или был слабым (на уровне темного тока), а при следующем

перемещении на 1мм спектр надежно регистрировался. При данных измерениях угол между электродными головками был максимальным - 80°.

При каждом положении столика регистрировали 7-10 параллельных спектров стандартного образца СОГ-13-4 (СОП РАЛ 01-94, выпускается Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета). Стандартный образец СОГ 13-4 содержит Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru в концентрации 1.01×10^{-4} масс.%, дополнительно введен Fe в той же концентрации.

В каждом спектре определялось отношение интенсивностей в термометрических парах линий Fe. При расчетах температуры учитывалось среднее значение отношения интенсивностей для данной пары линий Fe.

В таблице приведены результаты расчета распределения температуры по факелу нового плазмотрона ВМК при расходе плазмообразующего газа 5 л/мин. Расчеты проведены по 10 парам линий железа:

T1- среднее значение температуры, рассчитанное по 4 парам:

Fe I 297.324 нм / Fe I 290.752 нм; Fe I 297.324 нм / Fe I 291.8025 нм;

Fe I 297.324 нм / Fe I 254.3909 нм; Fe I 297.324 нм / Fe I 301.148 нм.

T2- среднее, по 3 парам:

Fe I 296.6898 нм / Fe I 290.752 нм; Fe I 296.6898 нм / Fe I 291,8025 нм;

Fe I 296.6898 нм / Fe I 254.3909 нм.

T3- среднее, по 3 парам:

Fe I 293.69 нм / Fe I 270.85нм, Fe I 293.69 нм / Fe I 290.752нм,

Fe I 293.69 нм / Fe I 254.3909нм.

T - среднее по всем измерениям. Среднее значение приведено с симметричными границами доверительного интервала Δ для уровня значимости $p=0,05$ $\Delta = t_{v,p}s/\sqrt{n}$, где $t_{v,p}$ – коэффициент Стьюдента, v -число степеней свободы, n -число измерений, стандартное отклонение $s = \{\sum(T_{\text{сред.}}-T_i)^2/n-1\}^{-0.5}$. В данном случае $v=3$, $n=30$.

Таблица

Результаты расчета распределения температуры в (расход 5 л/мин)

H-высота от основания факела, мм.

H	T1, К	T2, К	T3, К	Tсред ±Δ, К	s _r , %
21	4140	4390	4700	4400±200	5
20	4275	4515	4980	4600±300	6
19	4390	4600	5240	4700±400	7
18	4570	4850	5490	5000±400	8

Н	T1, К	T2, К	T3, К	Tсред ±Δ, К	s _r , %
17	4820	5070	5760	5200±400	8
16	5120	5450	6150	5600±400	8
15	5490	5590	6430	5800±400	7
14	6000	5950	6800	6200±400	6
13	634	6230	7060	6500±400	6
12	6790	6710	7270	6900±250	3
11	7160	7120	7570	7300±200	3
10	7580	7590	7760	7600±80	1
9	7730	7900	7960	7900±100	1
8	7880	7920	7960	7900±30	0,4
7	7890	7860	7800	7850±40	0,5
6	7830	7670	6900	7500±400	5
5	6330	7010	6160	6500±370	6
4	5620	5770	5210	5530±230	4
3	4740	5035	4700	4800±150	3
2	4555	4780	4410	4600±150	3

Нами проведено сравнение распределений температуры по высоте факела плазмотронов ДДП-50 и ВМК. Распределение температуры по высоте факела плазмотрона ДДП-50 докладывалось на предыдущем Симпозиуме [4] и опубликовано в работах [1-5].

Сравнивая распределения температуры возбуждения по высоте факелов ДГП-50[1,4,5] и ЭДП-355 (рис. 2) при одинаковых расходах плазмообразующего газа (5л/мин), можно отметить следующее:

1. Распределение температуры по высоте факела ДГП-50 имеет более пологий вид. Максимальное значение температуры $T_{\max}=7000^0-6900^0\text{К}$ достигается на расстоянии 9-12 мм от основания факела, причем имеется достаточно широкое плато, на котором температура практически не меняется в пределах ошибки измерений. Это зона слияния плазменных струй. Она принята нами в качестве аналитической зоны, так как именно в этой зоне наблюдаются максимумы в распределении аналитических линий благородных и платиновых металлов.

2. Следует отметить большой градиент в распределении температуры по высоте факела плазмотрона ВМК, особенно в области от основания факела до зоны слияния. Максимальная температура выше, чем достигается в плазмотроне ДГП-50, $T_{\max} = 7900\pm 100$

К. Зона высоких температур существенно уже, чем в плазмотроне ДДП-50, и находится ближе к основанию факела.

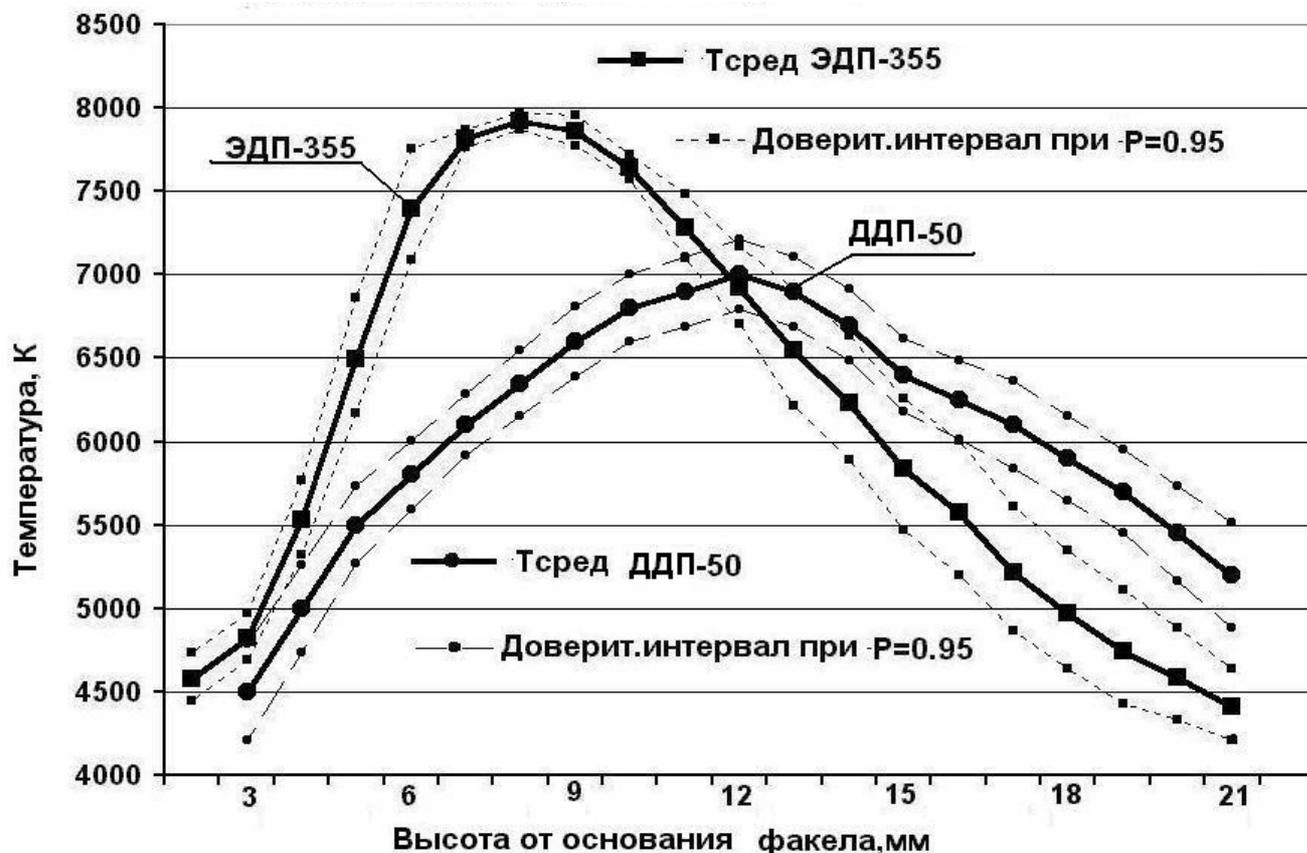


Рис. 2. Сравнение распределений температуры возбуждения по высоте факелов в плазмотронах ДДП-50 [1,4,5] и ВМК.

Нами изучено влияние изменения расхода плазмообразующего газа в плазмотроне ВМК на распределение температуры и интенсивностей аналитических линий. Расход газа транспортирующего пробу оставался постоянным и равным 0.8 л/мин. Расход плазмообразующего газа уменьшили до 4 л/мин. При дальнейшем уменьшении расхода газа разряд горел нестабильно, и применение его для аналитических целей невозможно. Температуру измеряли по 10 парам линий железа, приведенным выше.

Из рис.3 видно, что при уменьшении расхода температура повышается от основания факела до зоны слияния примерно на 800° - 1000° по сравнению с расходом 5 л/мин. Зона высоких температур при расходе 4л/мин несколько смещается к основанию факела. В периферийных зонах факела ($H > 15$ мм) наблюдается несколько большая нестабильность по сравнению с расходом 5 л/мин.

Изменение расхода плазмообразующего газа существенно сказывается на интенсивностях спектральных линий, что обсуждается в отдельном сообщении.

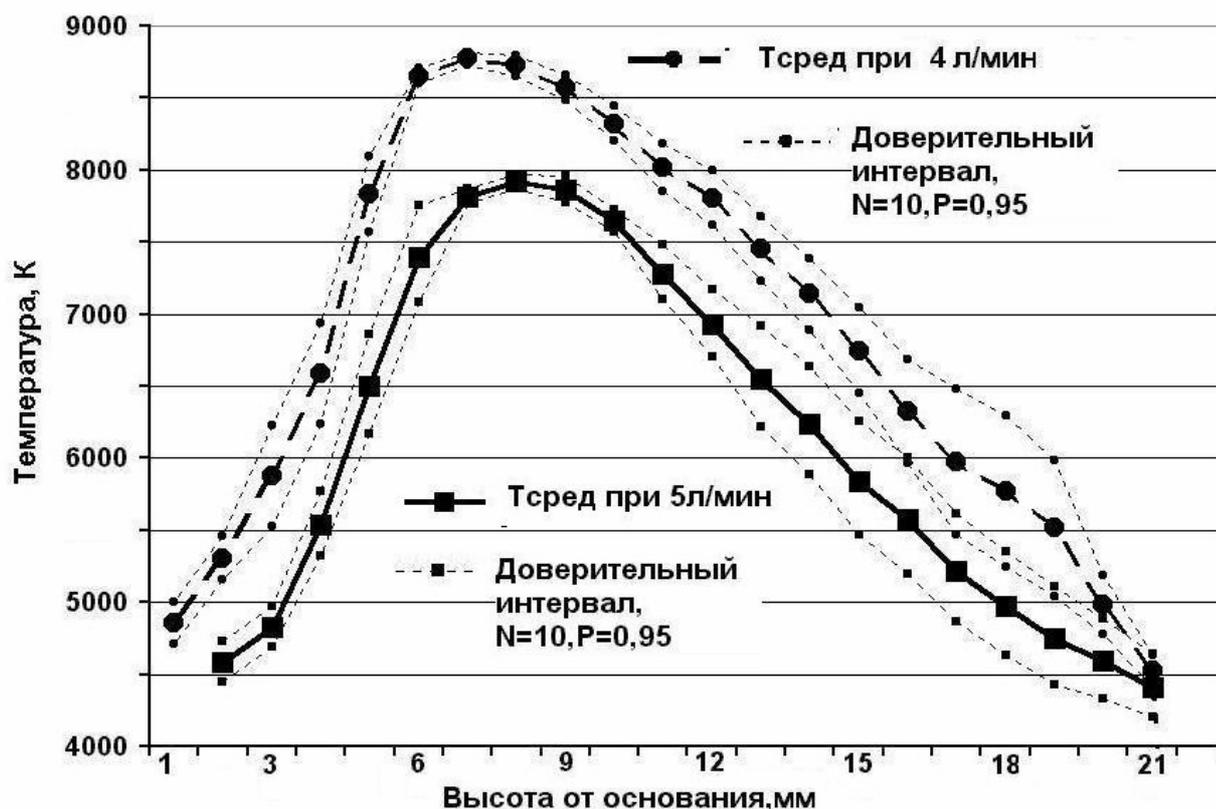


Рис.3 Сравнение распределений температур по высоте факела плазматрона при расходах плазмообразующего газа 4л/мин и 5л/мин (пунктирными линиями показаны доверительные интервалы).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что плазматрон представляется перспективным источником для эмиссионного спектрального анализа. Максимальная температура выше, чем достигается в плазматроне ДДП-50. Однако существенным недостатком является большой градиент температур в зоне от основания факела до слияния потоков, а также узкая зона высоких температур по сравнению с ДДП-50.

Показано, что уменьшение расхода плазмообразующего газа приводит к увеличению температуры по всей зоне факела, и как следствие этого к усилению аналитических линий благородных и платиновых металлов в 1.5–2 раза.

При дальнейшем снижении расхода плазмообразующего газа горение разряда нестабильно, что для аналитических целей нежелательно.

Литература

1. Zayakina S.B., Anoshin G.N. Account for the spatial parameter distribution in two-jet plasmatorch plasma while analytic procedures are developed. // XII International

Conference on the Methods of Aerophysical Research .Proceedings. Part III. Novosibirsk : Publishing House "Nonparel", 2004. P. 193-197.

2. С.Б. Заякина, И.М. Засыпкин, Г.Н. Аношин. Параметры плазмы двухструйного дугового плазматрона, применяемого для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твердых геохимических образцов// Материалы IV Международного Симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. ИВАНОВО .2005. Т.2 с. 543-547
3. С.Б. Заякина Информация о последних результатах в области физики НТП и ее применениях //Научный совет РАН по физике низкотемпературной плазмы, 2005, с.4-7
4. Заякина С.Б., Путьмаков А.Н., Аношин Г.Н. Возможности анализатора МАЭС и программы « Атом» для реализации корреляционного анализа.// Материалы VI международного Симпозиума « Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2005, с.14-24.
5. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Учет влияния условий возбуждения в аргоновом дуговом двухструйном плазматроне при определении микропримесей //ЖАХ, 2006, № 8

Изучение влияния расхода плазмообразующего газа и
угла между плазменными струями
на интенсивности аналитических линий определяемых элементов

С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин

Институт геологии и минералогии СО РАН

Россия 630090 Новосибирск, пр. ак. В.А. Коптюга 3, zayak@uiggm.nsc.ru

В предыдущем сообщении приведены результаты измерения распределений температуры по факелу плазмотрона ВМК при разных расходах плазмообразующего газа. Показано, что уменьшение расхода плазмообразующего газа приводит к увеличению температуры по всей зоне факела, что существенно сказывается на интенсивностях спектральных линий. На рис.1 показано влияние изменения расхода плазмообразующего газа на интенсивности аналитических линий благородных металлов.

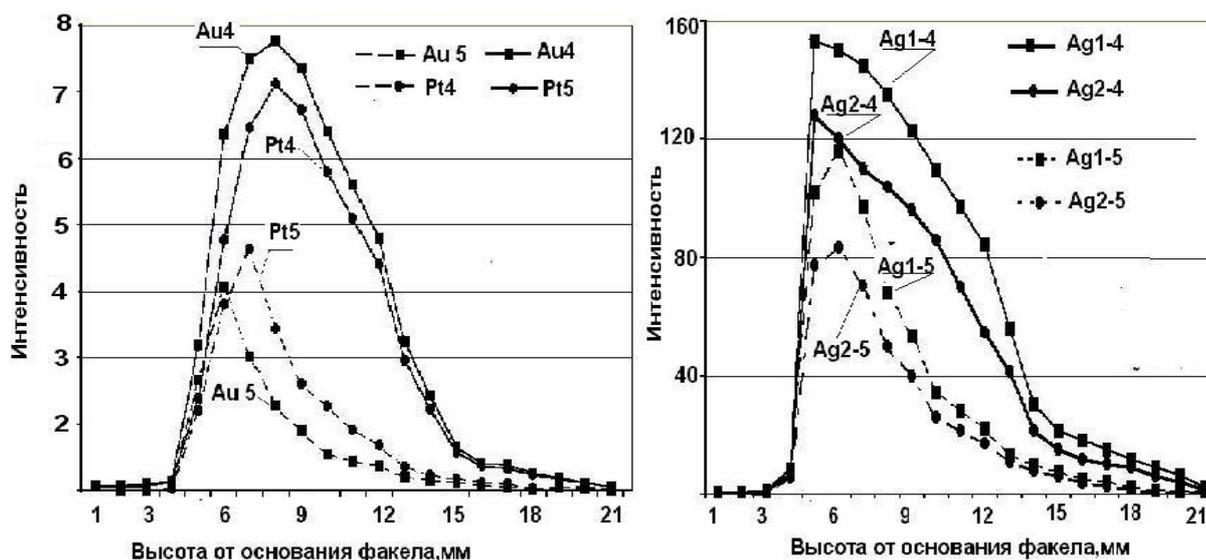


Рис.1 Сравнение распределений интенсивностей аналитических линий золота Au I 267.595нм, платины Pt I 265.945; серебра Ag I 328.068 нм и Ag I 338.289 нм при различных расходах газа:

при 4 л/мин - Au4, Pt4; Ag I 328.068- Ag1-4; Ag I 338.289 нм – Ag2-4

при 5 л/мин- Au5 , Pt5; Ag I 328.068- Ag1-5; Ag I 338.289 нм – Ag2-5

Наши исследования показали, что при уменьшении расхода плазмообразующего газа до 4 л/мин ведет к усилению аналитических линий в 1,5 – 2 раза, при этом повышается стабильность плазмы, что сказывается на повышении воспроизводимости измерений.

При выборе оптимальных условий проведения анализа нами исследовано влияние угла между электродными головками на распределения температуры и интенсивностей аналитических линий благородных металлов.

Юстировочный механизм головок обеспечивает синхронное изменение угла для обеих головок плазмотрона ВМК относительно вертикальной оси. Возможно изменение угла между электродными головками в пределах от 50° до 80° . Изменение угла между электродными головками ведет к изменению угла между плазменными струями в тех же пределах.

Исследования проведены при силе тока 80 А, расходах газа-аргона: плазмообразующего – 5 л/мин, транспортирующего пробу 0,8 л/мин. Применялась трехлинзовая система освещения щели спектрографа. При каждом угле между головками измерялось распределение интенсивностей спектральных линий по высоте факела. Для этого при фиксированном угле между электродными головками перемещали юстировочный столик с шагом 1мм вдоль вертикальной оси факела. Во всех измерениях за нулевой отсчет принято положение юстировочного столика с электродными головками, при котором спектр отсутствовал или был слабым (на уровне темнового тока), а при следующем перемещении на 1мм спектр надежно регистрировался. При фиксированном угле между электродными головками в каждом положении столика регистрировали 7-10 параллельных спектров стандартного образца СОГ-13-4 (СОП РАЛ 01-94, выпускается Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета.). Стандартный образец СОГ 13-4 содержит Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru в концентрации 1.01×10^{-4} мас%, дополнительно введен Fe в той же концентрации.

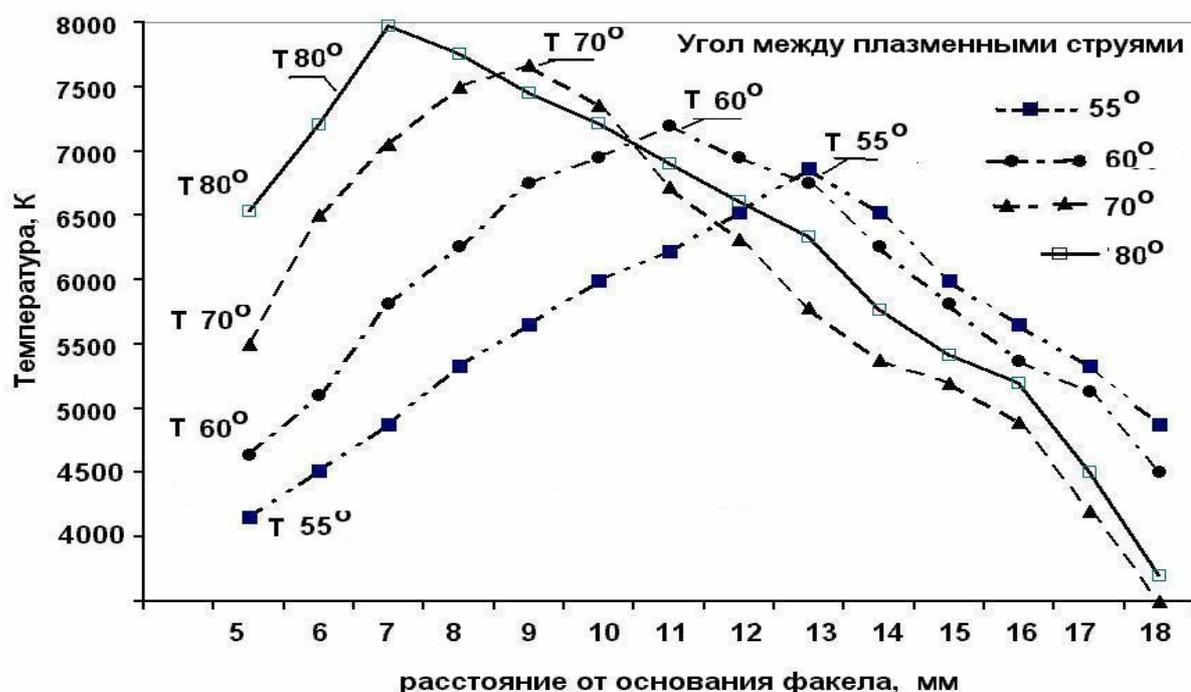


Рис. 2. Распределения температуры по высоте плазменного факела при разных углах между электродными головками (между плазменными струями).

При фиксированном угле между электродными головками (плазменными струями) рассчитывалось распределение температуры по высоте плазменного факела (применялся метод Орнштейна для группы линий железа [1,2]).

Изменение температуры при изменении угла между плазменными струями влияет на распределение интенсивностей спектральных линий. Из рис.3 видно, что максимальная интенсивность линий серебра наблюдается при угле между струями 80° , т.е. при максимальном угле между электродными головками. При таком угле наблюдается усиление интенсивностей аналитических линий для большинства благородных металлов. Исключение составляет золото, для которого максимальная интенсивность наблюдается при угле 70° . Проведенные исследования позволили выбрать оптимальный угол между электродными головками в 80° .

Для аналитических целей важно знать распределение не только интенсивности аналитической линии, но и относительной интенсивности $I_{\text{линии}}/I_{\text{фон}}$. Нами исследованы распределения относительной интенсивности аналитических линий благородных и платиновых металлов при разных углах между электродными головками. При угле 80° максимумы в распределениях интенсивности линии и относительной интенсивности $I_{\text{линии}}/I_{\text{фон}}$ находятся на одной высоте от основания факела. При меньших углах между плазменными струями максимумы в распределениях интенсивности линии и относительной интенсивности $I_{\text{линии}} / I_{\text{фон}}$ пространственно разделены, причем максимум в распределении относительной интенсивности находится ближе к основанию факела.

Для всех аналитических линий благородных металлов наблюдается ослабление интенсивностей и относительной интенсивности $I_{\text{линии}} / I_{\text{фон}}$ при углах между плазменными струями меньше 70° .

Экспериментальная установка на базе плазмотрона ДДП-50 [2-5] показала широкие возможности современного спектрального атомно-эмиссионного анализа и перспективность его применения для геохимических и экологических исследований.

Новая автоматизированная установка на базе плазмотрона ЭДП-355 ориентировочно дает пределы обнаружения в 1,5-2 раза ниже, чем предыдущий вариант базе плазмотрона ДДП-50. Выполненный большой объем различных анализов (порядка 800 элементо-определений) позволяет говорить о высокой информативности метода и возможности анализировать пробы различного состава [7].

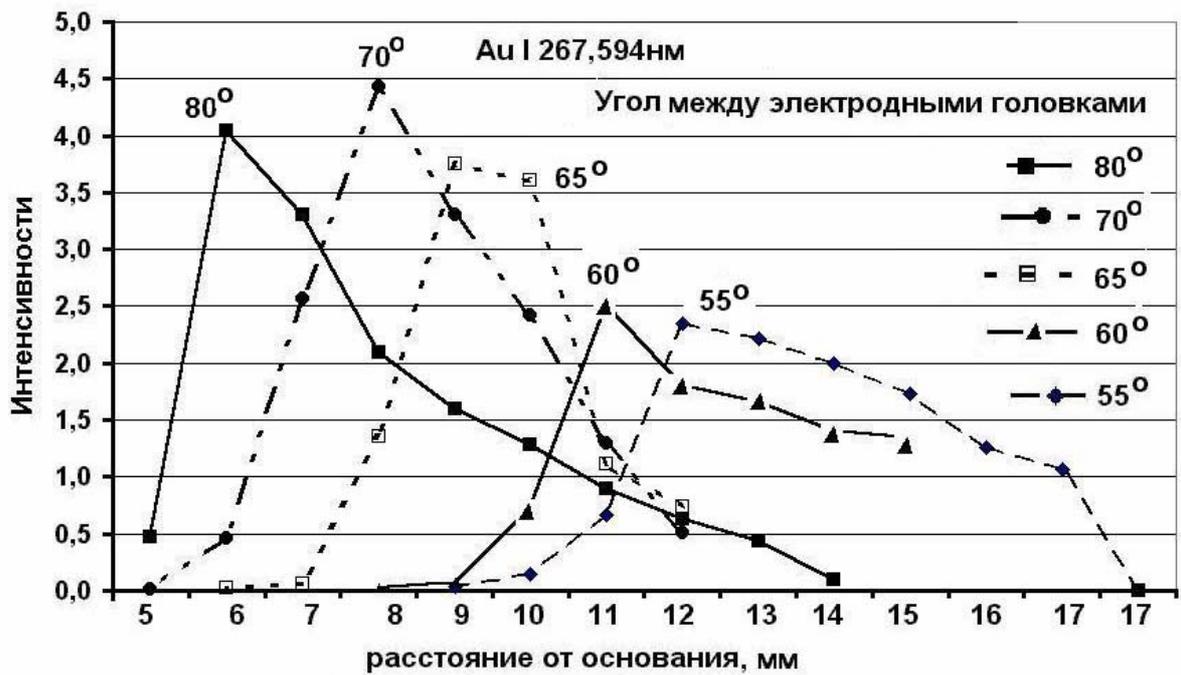
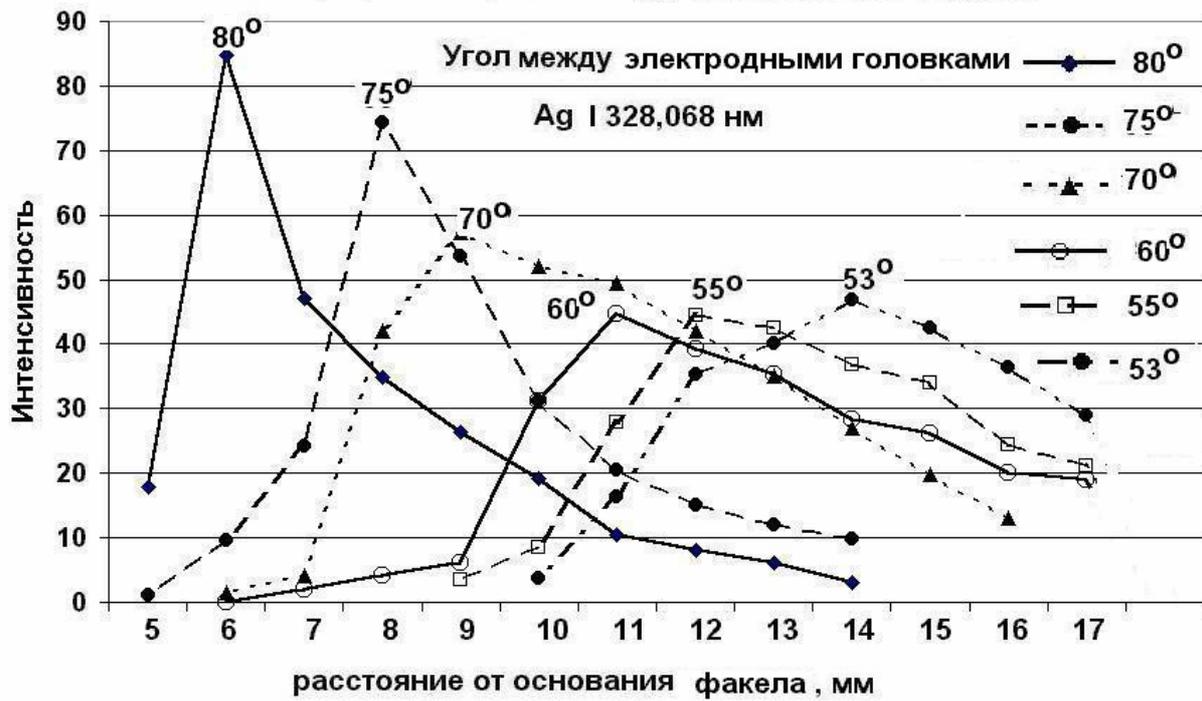


Рис.3 Сравнение распределений интенсивностей линии Ag I 328,068нм и Au 267,954нм при разных углах между электродными головками (между плазменными струями).

Литература

1. Заякина С.Б. Определение параметров плазмы источников, применяемых в атомно-эмиссионном спектральном анализе. // Аналитика и контроль, 2005 № 4 с.125-140
2. Заякина С.Б., Путьмаков А.Н., Аношин Г.Н.. Возможности анализатора МАЭС и программы «Атом» для реализации корреляционного анализа.// Материалы VI международного Симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2005, с.14-24.
3. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А, Смирнов А.В. Автоматизированная установка для атомно-эмиссионного определения золота, серебра и платиновых металлов // Журнал аналитической химии. 1999. № 8. С. 877-884
4. Zayakina S.B., Anoshin G.N. Determination of Gold, Silver , and Platinum – Group Elements in Geochemical Reference Materials by Direct Atomic Emission Analyser Recording Device. // Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. Vol.25. № 1. P. 57 - 66.
5. Mitkin V.N., Zayakina S.B., Anoshin G.N. New technique for the determination of trace noble metal content in geological and process materials. // Spectrochimica Acta. 2003. Part B58. P. 311 – 328
6. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. Модернизация дифракционного спектрографа ДФС –458: расширение возможностей атомно-эмиссионного спектрального анализа. // Аналитика и контроль, 2005, № 2, С.212-219
7. Заякина С.Б., Митькин В.Н., Левченко Л.М., Мирошник Н.П., Пасечник В.Л. Определение примесей в новых углерод-фторуглеродных нанокompозитных и литий-содержащих материалах с использованием новой установки для атомно-эмиссионного анализа // Труды Второго Международного сибирского семинара INTERSIBFLUORINE-2006. Томск 2006. С.104-108

Совершенствование атомно-эмиссионной методики определения примесей в оксиде никеля

Д.Г. Лисиенко, М.А.Домбровская, А.В.Болотова, А.А.Погодина, О.В. Листарова

ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет-УПИ

г.Екатеринбург, lisienko@dpt.ustu.ru

Атомный эмиссионный спектральный метод с дуговым возбуждением спектров, основанный на переводе анализируемого объекта в оксид, является основным при определении содержания примесей в металлическом никеле, его сплавах и соединениях. Для градуировки аппаратуры Лабораторией СО Российской арбитражной лаборатории УГТУ-УПИ был приготовлен государственные стандартные образцы состава оксида никеля (ГСО 8799-2006) с аттестованным содержанием 14 элементов: Al, As, Cd, Co, Cu, Bi, Fe, Mg, Mn, Pb, Sb, Si, Sn, Zn в диапазоне массовых долей элементов от $2 \cdot 10^{-1}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ % (комплект СООН-14 из пяти образцов).

Синтез комплекта выполнен по многократно опробованной технологии, заключающейся во введении растворов аттестуемых элементов в матричный материал с последующей термообработкой, измельчением и гомогенизацией композиций. Реализация такой схемы предполагала наличие матрицы – оксида никеля особой чистоты и установление в ней содержания контролируемых компонентов. Промышленно выпускаемый оксид не отвечает предъявляемым по чистоте требованиям в силу особенностей способа его производства. В результате исследований создана технология получения достаточно легко измельчаемого дисперсного оксида никеля путем прокалки на воздухе порошкового карбонильного никеля при 800°C , гарантирующая минимальный уровень загрязнения конечного продукта.

Для установления состава основы, использованной при синтезе комплекта, в качестве базового варианта была применена методика спектрального анализа, регламентированная ГОСТ 4465 и предполагающая смешение анализируемого оксида с графитовым порошком. В этом случае достаточно просто реализовать метод добавок с использованием государственных стандартных образцов состава графита. Регистрацию спектров осуществляли на дифракционном спектрографе PGS-2 при дуговом возбуждении, обеспечиваемом генератором UBI-2. Детектором излучения служил многоканальный анализатор МАЭС («ВМК-Оптоэлектроника»).

В ходе исследований изучено влияние на интенсивность спектральных линий графитового порошка – носителя примесных элементов при градуировке методом добавок, силы и рода тока разряда, спектроскопического буфера, проведен выбор межэлектродного промежутка и времени экспонирования спектра. Для анализа основы подобрано соотношение с графитом, равное 2:1 при котором удалось определить содержание всех примесных элементов, кроме мышьяка, при возбуждении спектра в дуговом разряде постоянного тока силой 9 А. Достигнутые пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний оказались примерно в 2 раза ниже, чем в методике ГОСТ 4465.

При определении содержания мышьяка прямым анализом оксида никеля не удалось достичь требуемых пределов обнаружения, по-видимому, из-за образования термоустойчивых соединений этого элемента. По результатам изучения временных разверток спектров подобрана буферная смесь, состоящая из оксидов кремния и меди (II) в соотношении 1:2, которая обеспечивает благоприятные условия испарения и возбуждения мышьяка. Буфер смешивают с анализируемым оксидом в соотношении 1:3. Определение мышьяка выполнено методом добавок при использовании в качестве последних образцов синтезированного комплекта. Благодаря высокой чувствительности твердотельных фотоприемников, особенно в коротковолновой области спектра, появилась возможность уменьшить навеску анализируемого материала без повышения пределов обнаружения элементов. Выбраны размеры электрода, в который помещают пробу; масса анализируемого материала, условия заполнения электрода и расположение пробы в электроде; параметры источника возбуждения. Рекомендованные условия не препятствуют установлению содержания других элементов. Оценены метрологические характеристики методик, которые в целом соответствуют параметрам, обычно достигаемым при дуговом возбуждении спектров.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ магниевых сплавов на квантометре
МФС-8 с анализатором МАЭС
и источником возбуждения спектров «ВЕЗУВИЙ-2»

Л.Н. Дождикова, А.М. Файзуллина, И.Г. Патрушева
ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод»
623405, Свердловская область, г. Каменск-Уральский, ул. Заводская, 5

На ОАО «КУМЗ» производство полуфабрикатов из магниевых деформированных сплавов предусматривает полный цикл, включающий приготовление сплава, отливку слитков для изготовления из них разнообразной продукции. Поэтому контроль технологического процесса предусматривает определение химического состава проб с достаточно высокой точностью.

В настоящее время анализ всей номенклатуры марок сплавов на магниевой основе проводится на квантометре ДФС-36. Для серийной работы в приборе установлены аналитические линии, имеющие хорошую концентрационную чувствительность. Как показал многолетний опыт работы, анализ некоторых микропримесей в магниевых сплавах на квантометре ДФС-36 с источником возбуждения – генератором УГЭ-4 проблематичен. А именно: железа $\leq 0,005\%$, никеля $\leq 0,004\%$, бериллия $\leq 0,002\%$ – из-за недостаточной чувствительности определяемых аналитических линий указанных элементов.

Кроме того, для анализа алюминия, как примеси, в магниевых сплавах установлена линия с длиной волны 308,215нм, которая не позволяет с необходимой точностью ($Al \leq 0,05\%$) анализировать данный элемент, а установить какую-либо другую линию было невозможно технически.

Имеющийся в заводской лаборатории квантометр МФС-8 также не позволял решать расширяющиеся требования по анализу сплавов на магниевой и алюминиевой основе. В феврале 2006г компанией «ВМК-Оптоэлектроника» была проведена замена системы регистрации МФС-8 на анализатор МАЭС. Генератор УГЭ-4 был заменен малогабаритным генератором с компьютерным управлением «Везувий-2». Вместо 20 аналитических линий (такое количество выходных щелей и фотоэлектронных умножителей было установлено на МФС-8), была установлена система регистрации с 30720 фотодиодов с регистрацией спектрального диапазона 205-426нм. Теперь выбор аналитических линий в этом диапазоне спектра практически не ограничен.

Анализатор МАЭС оснащен современной компьютерной программой «АТОМ-3» и применяется для анализа химического состава элементов магниевых сплавов марок МА2, МА14, AZ80А и др.

Применение МАЭС с источником возбуждения – среднечастотным генератором – «Везувий-2» позволило:

- расширить анализируемый диапазон измерений микропримесей;
- автоматически корректировать возможное смещение спектров в процессе анализа, тем самым, повышая точность анализа;
- находить и обрабатывать все спектральные линии с оценкой концентраций элементов;
- определять спектральные наложения, идентифицировать мешающие элементы и учитывать их при расчете массовой доли элемента;
- осуществлять последующую обработку с неоднократным добавлением новых линий с изменением параметров обработки и хранить спектральную информацию в архиве базы данных.

Для отработки методики анализа магниевых сплавов выбрали режим дуги переменного тока с параметрами:

- ток 12,0 А;
- длительность импульса 1,0 мс;
- длительность паузы 5,0 мс;
- аналитический промежуток 1,5 мм;
- обжиг 3сек;
- экспозиция 10сек.

Для проведения анализа сплавов Ма-14, Ма-2, AZ80А (отливаемых в период отработки методики) были записаны отдельные программы. В каждой программе выбрали аналитические линии в соответствии с химическим составом сплава. Так сплав Ма-14 легирован цинком и цирконием, алюминий и марганец - как примесь ($\leq 0,05\%$). Сплав Ма-2 легирован алюминием, цинком, марганцем.

Поэтому для анализа алюминия в сплаве Ма-14 выбраны более чувствительные аналитические линии с длинами волн 394.400 нм; 396.152нм, для анализа алюминия в сплаве Ма-2 менее чувствительные, свободные от самопоглощения линии с длинами волн 256.798 нм; 257,509 нм; 265,247 нм.

В каждой программе проведена съемка стандартных образцов, соответствующих марке сплава:

- для анализа сплава Ма-14 СО комплекта №10;
- для анализа сплава Ма-2 и AZ80А СО комплекта №15; для анализа алюминия в сплаве AZ80А (7,8 – 9,2%) - рабочие пробы с известным химическим составом.

Результаты химического состава, полученные на МАЭС, были подтверждены сравнительными методами химического анализа. Разница между результатами не превышает допускаемую величину в соответствии с МИ 2335-2003 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Применение модернизированного спектроаналитического комплекса PGS-2 – МАЭС-10 для определения микропримесей в материалах металлургического производства

Путенихина А.В., Леухин С.Г., Кочергина Г.Р., Алашова Л.В.
ОАО "Златоустовский металлургический комбинат"

Оснащение спектрографа PGS-2 фотодиодной линейкой МАЭС-10, ПВЭМ с программным обеспечением "Атом" и генератором "Шаровая молния" позволило существенно повысить экспрессность и качество измерений массовых долей цветных металлов в сталях и сплавах на никелевой и железо-никелевой основах и материалах, предназначенных для их производства.

Были подобраны оптимальные условия анализа микропримесей в различных материалах. Методики анализа свинца в ферротитане и содержание микропримесей (As, Pb, Sn, Sb, Bi, Cd) в сталях и сплавах на никелевой и железо-никелевой основах прошли метрологическую экспертизу и аттестованы.

Однако не все проблемы, связанные с влиянием мешающих элементов, удалось решить. В феврале 2006 года для увеличения разрешающей способности спектрометра фирменная решетка (651 шт/мм) заменена на изготовленную "ВМК-Оптоэлектроника" плоскую дифракционную решетку (900 шт/мм) с рабочей областью спектра 202 – 340 нм, угол блеска - 3⁰.

Применение данной решетки позволило устранить наложение линий и улучшить метрологические характеристики методик определения массовой доли:

–мышьяка в никеле металлическом и сталях на никелевой основе типа ХН55ВМТКЮ (аналитическая линия As – 228,81 нм, мешающие – Co 228.78 нм, Ni – 228.84 нм);

–сурьмы и цинка в алюминии первичном (Sb – 259,80 нм, мешающая – Fe – 259,83 нм, Zn – 330,255 нм, мешающая – Co – 330,27 нм);

–сурьмы в легированной стали типа Х18Н10Т (Sb – 231,14 нм, мешающая – Ni-231,16 нм).

Аналитические результаты применения МАЭС для анализа порошковых проб из кратера графитового электрода при возбуждении дугой переменного тока.

С.Б.Коршунова
УГМК, ОАО «Святогор» г. Красноуральск, ул Кирова,2

На ОАО Святогор» (медеплавильном комбинате) до настоящего времени анализ черновой меди на содержание массовой доли примесей проводился на квантометре МФС-8. В связи с износом системы, проведена модернизация. Вместо фотоумножителей на квантометр МФС-8, который находится в эксплуатации химической лаборатории с 1991 года, установлен МАЭС. Определение примесного состава черновой меди проводится посредством перевода пробы в порошкообразное состояние и атомизации её из кратера графитового электрода дугой переменного тока. Основные методические задачи, решаемые при анализе таким способом:

- Однородность пробы, чистота подготовки пробы
- Аккуратность выполнения лабораторных процедур по химической подготовке пробы
- Однородность разбавления
- Точность заточки электрода
- Стабильность и однотипность набивки пробы в кратер
- Точность центровки электродов в штативе

Отмечены особенности анализа порошковых проб из кратера электрода, проведена сравнительная оценка результатов и метрологических характеристик полученных до модернизации и после.

Используя МАЭС, получена возможность обзора всего спектра, совмещения изображений нескольких спектров для визуального сравнения. Это облегчило решение ряда методических задач в получении результатов анализа достаточной точности.

Об ошибках в практике атомно-эмиссионного спектрального анализа.

А.Н.Путьмаков
ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск
putmakov@vmk.ru

Применение многоэлементных полупроводниковых приемников излучения и использование современной компьютерной техники в практике атомно-эмиссионного анализа расширило возможности метода и многократно повысило скорости получения результата. Объем информации идущий со спектрального прибора увеличился в сотни раз, расширились возможности программного обеспечения по обработке спектров, повысились точности элементоопределений. Приборы стали прецизионными. В тоже время возросли и требования к качеству эмиссионного анализа. В новых спектральных приборах последовательность операций при атомно-эмиссионном спектральном анализе практически не изменилась, и сохранились многие источники ошибок. Десятилетие назад лимитирующим звеном в АЭСА была система регистрации спектрального излучения и стабильность источника спектра. Системы регистрации на основе МАЭС сохраняют свои параметры с изменением окружающей среды и с течением времени не хуже 0.5%, то есть значительно уменьшился её вклад в погрешность анализа. Однако, на практике, часто точность (правильность и прецизионность) результатов анализа после замены системы регистрации на МАЭС остаются на прежнем уровне. Назрела необходимость более детального рассмотрения источников получения нестабильных результатов и грубых ошибок, с которыми приходится сталкиваться при работе в аналитических лабораториях предприятий.

Процесс получения результата при АЭСА имеет несколько этапов:

- пробоотбор,
- пробоподготовка,
- атомизация пробы и получение излучения,
- освещение входной щели полихроматора с помощью осветительной системы,
- разложение излучения в спектр полихроматором,
- регистрация спектра анализатором МАЭС и передача информации в компьютер,
- обработка полученной информации программой АТОМ и выдача результата.

Каждое звено вносит свой вклад в ошибку измерения, и суммарную ошибку можно представить в виде уравнения:

$$\sum \text{☹} = \text{☹}_{\text{п.отбор}} + \text{☹}_{\text{п.подг.}} + \text{☹}_{\text{ист.изл.}} + \text{☹}_{\text{осв.система}} + \text{☹}_{\text{оптика}} + \text{☹}_{\text{МАЭС}} + \text{☹}_{\text{обработка}}$$

Одна грубая ошибка на любом из этапов анализа может привести неприемлемому результату анализа. В данной работе рассмотрим только часть ошибок, с которыми чаще всего приходится сталкиваться на практике и попытаемся дать рекомендации по их исключению.

1. Ошибки пробоотбора.

Данный вид ошибок обычно скрыт от аналитической лаборатории, так как пробоотбор проводят в литейном цехе или на складе. Однако, если проба **не соответствует** по составу общей массе анализируемого материала или сильно **неоднородна**, то, правильно выполнив всю остальную процедуру анализа, можно получить неверный результат. Для исключения данного вида ошибок следует проводить проверку пробы на однородность и иметь соответствующие инструкции для лаборантов или рабочих, занимающихся пробоотбором.

2. Ошибки пробоподготовки.

При анализе порошковых проб часто разбавляют пробу буферами и носителями, в которых могут оказаться неучтенные примеси. Для исключения ошибок этого вида следует проводить анализ добавляемой смеси на микропримеси одновременно с анализом проб и, в случае необходимости, корректировать результаты анализа.

Иногда искажается результат анализа из-за уменьшения величины навески в результате **выброса** части пробы из кратера угольного электрода. Часто устранить выброс удастся прокаливанием пробы, уменьшением тока дуги в течение первых 5-10 секунд дугового разряда или добавлением соответствующей буферной смеси стабилизирующей разряд.

Широко распространенной ошибкой является использование **грязных подставных электродов**. Достаточно эффективным является предварительный обжиг электродов током 10-15А в течение 5-10 секунд перед анализом с регистрацией спектра и определением концентраций примесей (чаще всего загрязняющими примесями являются Fe, Mg, Si, Ti, В).

Для металлических проб необходимо иметь качественную обработку анализируемой поверхности.

3. Ошибки связанные с возбуждением пробы.

Низкая стабильность дугового разряда в генераторах, в которых для стабилизации разряда используется балластный резистор. Хорошие результаты получаются при установке дополнительного стабилизатора напряжения в цепь питания дугового/искрового генератора или замена на современный генератор с электронной стабилизацией. О влияние состава пробы на интенсивность спектра в писали литературе многие авторы, однако, до настоящего времени нет достаточно хорошего способа его учета. Применение анализатора МАЭС и стабильных генераторов дуги и искры, совместно с современными возможностями по обработке спектров создают предпосылки для более детального изучения зависимостей межэлементных влияний и нахождения способов их учета.

4. Ошибки в осветительной системе.

Следствием не качественной работы осветительной системы, как правило, является уменьшение количества света передаваемого на полихроматор или уменьшение интенсивности в коротковолновой части спектра. Основными причинами являются разъюстировка осветительной системы, загрязнение оптических деталей или не качественный материал линз и защитных стекол.

При анализе металлов частой ошибкой является неправильная установка пробы, когда часть излучения экранируется самой пробой /рис.1/.

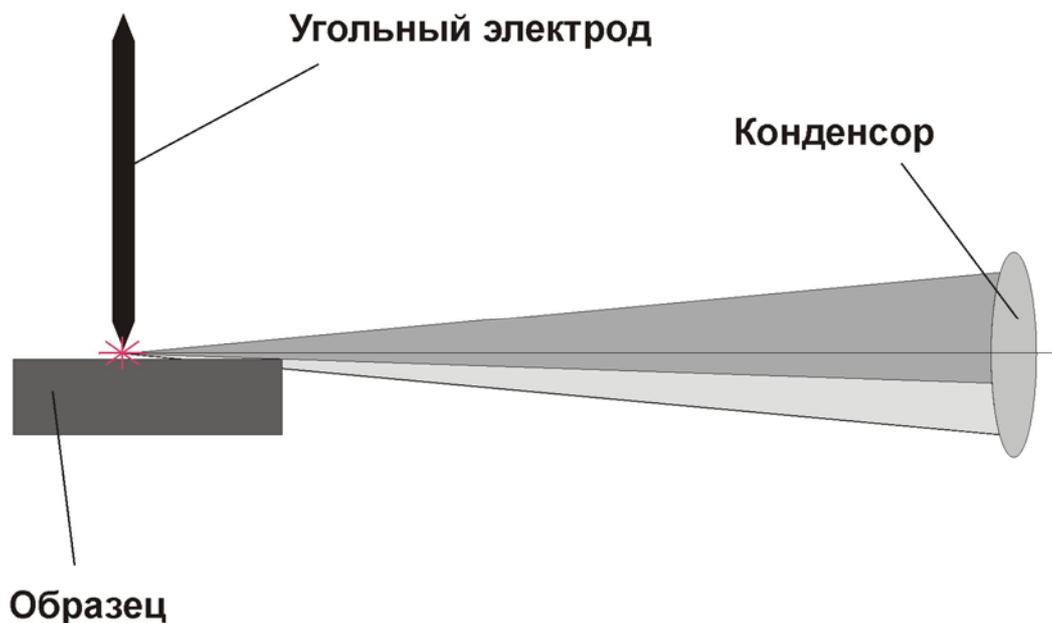


Рис.1

5. Ошибки, связанные с работой полихроматора.

Главной неисправностью квантометров с ФЭУ является температурный сдвиг спектра относительно выходных щелей спектрометра и одной из основных процедур на них является «выводка щелей» и переградуировка градуировочного графика. На квантометрах с анализатором МАЭС регистрируется весь участок спектра и программа определяет положение максимума аналитической линии и ее краев. Соответственно, нет причины неверного определения интенсивности линии, и можно и нужно работать в режиме постоянного графика!

Надо отметить, что вместе с установкой анализатора МАЭС удается отъюстировать полихроматор значительно лучше, чем на заводе-производителе спектрометра, так как есть возможность визуализации процесса юстировки на экране компьютера. Соответственно, уменьшить ошибки связанные с плохой юстировкой полихроматора, когда спектральные линии сильно уширены и трудно исключить влияние мешающих линий. О юстировке спектрометров, поиске паразитных засветок и замене дифракционных решёток было сообщение на прошлом симпозиуме.

Наиболее часто встречающейся неисправностью полихроматора является **загрязнение входной щели** и **изменение ширины** или ее сдвиг в результате несанкционированного доступа.

6. Ошибки системы регистрации.

Аналого-цифровой преобразователь анализатора МАЭС обеспечивает динамический диапазон преобразования аналогового сигнала в цифровой - 65000 на единичное измерение за 2.5 микросекунды, что во многом определяет точность измерения интенсивности аналитических линий. Цифровой сигнал, передаваемый в компьютер, не чувствителен к

электромагнитным помехам, а современные компьютеры могут обеспечить любую точность вычислений. Все это и уникальные параметры линеек фотодиодов, термостатированных элементами Пельтье, значительно уменьшили вклад системы регистрации в погрешность анализа.

Чаще всего источником грубых промахов является неправильное **задание параметров съёмки** (установка неоптимального времени экспозиции и обжига, сохранение спектров без вычитания темнового сигнала, съёмка с закрытой входной щелью прибора и т.д.)

Возможно искажение аналитического сигнала из-за **электромагнитной помехи** от источника возбуждения или от какой-то мощной силовой установки находящейся поблизости. О поиске неисправностей данного вида сообщалось на прошлом симпозиуме.

7. Ошибки обработки спектров.

В программе АТОМ предусмотрено много возможностей по повышению точности результата анализа, однако, неправильная установка некоторых параметров расчета может приводить к значительным ошибкам. Если шкала длин волн (текущее профилирование) не совпадает со снятым спектром, то все дальнейшие расчеты не имеют смысла! Тем не менее, повторную съёмку анализируемого материала можно не производить, достаточно провести корректировку профилирования по одному из спектров, и применить его ко всем спектрам в таблице анализа. Не забывайте сохранять спектры после съёмки! Как ни странно, чаще всего приходится сталкиваться с неправильным использованием реперных линий, применение которых позволяет компенсировать температурный сдвиг полихроматора. О выборе реперных линий и особенностях их использования написано в руководстве пользователя ПО АТОМ. Как правило, квантометры с оптической схемой Пашена-Рунге имеют температурный сдвиг спектра не превышающий 2-х диодов (25 микрометров) во всем рабочем диапазоне температур, и сохраняют работоспособность без коррекции профилирования. Спектрографы, выполненные по автоколлимационной схеме (ДФС-13, ДФС-8, PGS-2 и др.), имеют большие температурные сдвиги (до 40 диодов), что требует обязательной привязки спектра с помощью реперной линии. В этих приборах достаточно правильно выбрать и применить одну реперную линию, так как температурный сдвиг спектра имеет линейную зависимость. Значительный сдвиг профилирования в результате неправильных действий оператора самый распространенный вид грубых ошибок на практике.

О назначении каждой кнопки в окнах раздела «Настройки анализа» есть информация в руководстве пользователя ПО АТОМ, но многие его не читают, что является следствием получения результатов далеких от правильности.

Для получения предельных точностей результатов АЭСА, на мой взгляд, инженеру-аналитику необходимо:

1. Освоение всех возможностей спектрального прибора и соответствующего программного обеспечения.
2. Знание необходимых методик, со способностью их проверки и, в случае необходимости, их совершенствования, так как многие из них за давностью лет не соответствуют современному уровню АЭСА.
3. И главное, иметь желание к достижению предельных возможностей метода АЭСА.