



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

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Институт автоматизации и электрометрии СО РАН

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

Новосибирск, Академгородок, 14 – 17 августа 2007 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. В.А. Лабусов Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд».....	3
2. И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова Роль атомно-эмиссионного анализа в геохимических исследованиях.....	20
3. А.А. Пупышев Журнал «АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ».....	21
4. А. Н. Смагунова, Л.П. Шаулина Сопоставление метрологических характеристик «погрешность» и «неопределённость» при представлении результатов химического анализа.....	23
5. В.Г.Гаранин, О.А.Неклюдов Новое в программном обеспечении «Атом».....	25
6. Е.М. Мандрик, В.Г. Гаранин Программируемый генератор для возбуждения излучения «Шаровая молния»	26
7. А.Н.Путьмаков Требования к осветительной схеме спектрометров с анализатором МАЭС	27
8. С. Б. Заякина, Г.Н. Аношин, В.А. Лабусов, А.Ф. Веряскин Изучение распределения благородных металлов в частицах дисперсной пробы.....	30
9. И.И. Степанов, Е.В. Федотова, Ю.В. Карманова Опыт использования установки «Поток» при проведении рутинных анализов.....	36
10. Т. А. Бабкина, П. Ю. Лыткин Возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением комплекса «ГРАНД» и введением проб в разряд способом «вдувание-просыпка»	40
11. Н.Г. Пелевина, А.В. Михайленко, А.В. Путинцев Приближенно-количественный эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА) геологических объектов с помощью анализатора МАЭС	48
12. Г.А. Шевелев, Л.И. Василенко Определение содержания примесей в индии методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием анализатора МАЭС и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS).....	49
13. М.А. Балясникова Применение МАЭС в атомно-эмиссионном спектральном анализе особо чистого безгидроксильного радиационностойкого кварцевого стекла КС-4В и продуктов, использующихся при его изготовлении на ФГУП "Миасский машиностроительный завод"	54
14. В.Н. Самопляс, Н.Н. Гаврилюков, В.В. Мандрыгин Анализ высоколегированных сплавов на ДФС-51 с МАЭС.....	60
15. Т.В. Кузнецова, Ю.А.Федоров Разработка новых методик прямого АЭСА на модернизированном квантометре МФС-6 с генератором «Везувий-2»	62
16. Э.М. Седых, Н.П. Старшинова Расширение круга анализируемых объектов АЭС-ИСП методом с использованием МАЭС	67
17. Е.Э. Колосова, О.М. Черкас Внедрение оборудования фирмы «ВМК-Оптоэлектроника» в ЦЛКП филиала «ПГЗ-СУАЛ»	68
18. С.В. Мазгалин, Т.В. Романовская, М.В. Тришкина Организация внутрилабораторного контроля качества результатов испытаний с применением шифрованных проб в центральной лаборатории ОАО «Уралэлектромедь»	74
19. К.В. Осколок, С.Г. Дмитриенко Прямое атомно-эмиссионное определение тяжелых металлов на пенополиуретановых сорбентах с использованием МАЭС	77

Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд»

В.А. Лабусов^{1,2}

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

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

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) благодаря своей оперативности, многоэлементности и низким пределам обнаружения элементов таблицы Менделеева широко используется для контроля элементного состава сырья и готовой продукции во многих областях народного хозяйства. Это делает актуальными работы по улучшению приборного и методического обеспечения этого метода.

За период времени с 1992 года предприятием «ВМК-Оптоэлектроника» в сотрудничестве с НИИ «Восток» и Институтом автоматики и электрометрии СО РАН создан ряд приборов, предназначенных для применения в составе комплексов для АЭСА: многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров МАЭС с программой «Атом», генераторы «Везувий» и «Шаровая молния», электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток», универсальный штатив «Глобула», многоканальный спектрометр «Колибри-2» и другие. Эти приборы успешно используются в аналитических лабораториях России и за рубежом в составе существующих комплексов для АЭСА взамен устаревшего оборудования. В настоящее время это около 300 комплексов для АЭСА, которые построены на основе существующих в аналитических лабораториях комплексов путём замены устаревших систем регистрации (фотопластинок и ФЭУ) на анализаторы МАЭС. Во многих из них заменены также устаревшие генераторы на генераторы «Везувий» и «Шаровая молния». Комплексы для АЭСА с анализаторами МАЭС в 2006 году внесены в Госреестр средств измерений как средство измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (порошки, металлы, растворы) в соответствии с нормативной документацией на методики выполнения измерений [1].

Освоение в 2006 году производства многоканальных спектрометров «Гранд» дало возможность предприятию «ВМК-Оптоэлектроника» создавать на базе этого спектрометра комплексы для АЭСА, целиком состоящие из приборов предприятия.

Цель доклада – дать краткий обзор приборов, производимых предприятием и предназначенных для использования в составе комплексов для АЭСА, ознакомить читателя с возможными конфигурациями комплексов, сформированных из приборов предприятия на основе многоканальных спектрометров «Гранд», и проиллюстрировать эффективность их применений.

На рис.1 показана обобщённая схема современного комплекса для АЭСА, состоящего из источника возбуждения спектра (ИВС), оптической системы для освещения входной щели, спектрального прибора, системы регистрации спектров и компьютера с программным обеспечением для проведения АЭСА. Рассмотрим особенности и характеристики основных приборов комплекса в хронологическом порядке. Приборы создавались, исходя из текущей потребности пользователей и по мере углубления понимания проблем приборостроения для АЭСА коллективом разработчиков.

Система регистрации атомно-эмиссионных спектров

Предприятие начало свою работу в области АЭСА в 1992 году с создания системы регистрации спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов. Она предназначалась для замены устаревших систем регистрации (фотопластинок и ФЭУ) в существующих спектральных комплексах. Основные типы многоэлементных твердотельных детекторов, их характеристики и применение в АЭСА рассмотрены в [2]. Атомно-эмиссионные спектры, получаемые с помощью большинства существующих и создаваемых спектральных приборов, предназначенных для АЭСА, обладают большой протяженностью (от 15 до 50 см и более), наблюдаются в области длин волн 160–900 нм и имеют большое количество спектральных линий шириной 20–30 мкм, высотой от 1 до 30 мм и диапазоном изменения интенсивности $10^4 - 10^6$. Ввиду этого к фотоэлектрическим и геометрическим характеристикам современных систем регистрации спектров на основе линейных многоэлементных твердотельных детекторов излучения предъявляются довольно жёсткие требования. Такие системы должны обеспечить получение результатов АЭСА с метрологическими показателями по меньшей мере не хуже, чем с традиционными системами регистрации на основе фотопластинок и ФЭУ.

В настоящее время в мире не существует технологии изготовления монолитных многоэлементных твердотельных детекторов длиной в несколько десятков сантиметров с характеристиками, необходимыми для решения задач АЭСА, тем более изогнутых детекторов с радиусом кривизны от 0,25 до 1 м. Оказалось, что оптимальным является создание сборок из многих линейных детекторов длиной 20-40 мм, которые, в свою очередь, изготавливаются с использованием технологий микроэлектроники.

Самой простой и надёжной в эксплуатации является конструкция сборок из линейных детекторов в безкорпусном (иначе, в кристальном) исполнении. Для создания многокристальных сборок был необходим базовый линейный многоэлементный детектор с требуемыми фотоэлектрическими, геометрическими и конструктивными характеристиками. Такой детектор был разработан в 1995 году. Позднее он претерпел ряд изменений по

топологии и технологии изготовления с целью снижения темнового тока и повышения квантовой эффективности в УФ области спектра. Этим детектором стала линейка типа БЛПП-369, содержащая 2580 фотодиодов с шагом размещения 12,5 мкм, высотой 1 мм, динамическим диапазоном 10^4 и спектральной чувствительностью в области 160 ÷ 1100 нм [3]. Квантовая эффективность фотодиодов в УФ области спектра составляет 30 – 50 %.

На основе линеек фотодиодов БЛПП-369 были разработаны методы построения термостабилизированных многокристалльных сборок (плоских, многострочных, расположенных по кругу Роуланда), в том числе сборок без «мертвых» зон, позволившие создать ряд линейных детекторов оптического излучения большого размера для оснащения спектральных приборов, применяемых в атомно-эмиссионном спектральном анализе [4, 5]. В отличие от известных решений безкорпусные кристаллы линеек с односторонними полиамидными шлейфами размещены на едином термостабилизированном основании. Корпус сборки наполнен инертным газом с избыточным давлением. Многокристалльные сборки характеризуются высокой стабильностью фотоэлектрических и геометрических параметров. Радиус поверхности установки кристаллов в сборках изменяется от вогнутого +375 мм до выпуклого -872 мм, а количество кристаллов – от 1 до 24. Количество фотоячеек достигает 62000 и более, а длина фоточувствительной зоны – 40 см и более. Основные типы многокристалльных сборок представлены на рис. 2 а, б, в. Сборки типа «а» используются в спектрографах с плоскими фокальными поверхностями и одномерной дисперсией, типа «б» – в квантометрах с вогнутыми фокальными поверхностями и одномерной дисперсией, а типа «в» – в спектрографах со скрещенной дисперсией.

Многокристалльные сборки линеек фотодиодов легли в основу созданной *системы регистрации атомно-эмиссионных спектров* – многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) [6]. Структурная схема анализатора МАЭС в составе физической установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа приведена на рис.3. Собственно анализатор МАЭС выделен пунктирной линией и включает в себя многокристалльную сборку, блок электронной регистрации, блок питания и компьютер с программой «Атом». В 2001 году анализаторы МАЭС были включены в реестр средств измерений РФ и Казахстана, как средство измерения интенсивности спектральных линий в диапазоне 0,01–100 единиц условной шкалы (%) с относительной погрешностью не более 3 % (при интенсивностях спектральных линий больше 1 %) и абсолютной погрешностью не более 0,03 % (при интенсивностях спектральных линий менее 1 %). Дополнительно анализаторы МАЭС характеризуются СКО выходного сигнала (не более 0,1 %), дрейфом выходного сигнала в течение 1 часа (не более 1 %) и рабочим спектральным диапазоном (160–1100 нм). В настоящее время около 300 анализаторов МАЭС используется в составе

спектрографов и квантометров вместо фотопластинок и ФЭУ. Это позволило пользователям автоматизировать и упростить процесс выполнения анализа, расширить круг анализируемых материалов, а также снизить пределы обнаружения аналитов, например, при контроле продукции цветной металлургии [7].

Программное обеспечение для проведения АЭСА

Параллельно с развитием анализатора МАЭС велась разработка программного обеспечения для проведения АЭСА, названного программой «Атом» [8, 9]. Существенное влияние на становление программы оказано химиками – аналитиками (Шелпаковой И.Р., Федоровым Ю.А., Гараниным В.Г.) и ведущими разработчиками анализатора МАЭС, а на её дальнейшее развитие – многими пользователями. Первая версия программы (Атом 2.01) начала поставляться в составе анализатора МАЭС в 1995 году. Эта и последующие версии до Атом 2.04 разработаны Смирновым А.В. Программа Атом 2.10 в настоящее время применяется во многих комплексах приборов для АЭСА с анализаторами МАЭС. Более совершенные версии программы с использованием новых средств программирования от Атом 3.0 и далее, начиная с 2003 года разрабатываются Неклюдовым О.А. и Гараниным В.Г. Продуманный интерфейс пользователя, реализация практически всех известных алгоритмов обработки спектральных данных, а также возможность решения большинства задач количественного, полуколичественного и качественного АЭСА с использованием справочной информации (баз данных по спектральным линиям, сплавам, нормативам и образцам сравнения) обеспечили анализатору МАЭС широкий спрос и разнообразное применение.

Программа «Атом» обеспечивает:

- управление всеми составляющими комплекса для АЭСА;
- ввод и обработку спектральных данных, качественный и количественный анализ;
- визуализацию спектров, градуировочных графиков, таблиц с результатами вычислений;
- базы данных спектральных линий элементов таблицы Менделеева, состава сплавов и результатов анализа;
- возможность передачи данных в стандартные программы типа Excel;
- средства для проведения поверки и контроля аналитической деятельности (например, карты Шухарта).

Источник возбуждения спектра

В процессе внедрения анализаторов МАЭС в существующие комплексы для АЭСА путём замены фотопластинок и ФЭУ у специалистов предприятия часто возникали

трудности с получением результатов определения элементов с необходимыми метрологическими характеристиками, указанными в методиках выполнения измерений. В основном они были связаны с неисправностью или низкой стабильностью работы применяемых генераторов дугового и искрового разрядов. Эти генераторы были разработаны более 30 лет назад, их элементная база и схемотехнические решения устарели. Большие габариты и вес, создаваемые ими уровень шума и нагрев помещения не устраивали пользователей. Современная база электронных компонентов позволяет преобразовать напряжение сети 220В, 50Гц в напряжение с частотой 20-100 КГц и использовать активные регуляторы тока, что дает возможность создавать компактные приборы, имеющие высокую стабильность в дуговом и искровом разрядах. Такие генераторы называют среднечастотными или преобразовательного типа.

Первым из них стал дуговой генератор «Везувий», созданный в 1997 году. Положительный опыт использования десятков генераторов «Везувий» на предприятиях атомной промышленности и цветной металлургии наряду с достоинствами (малые габариты и вес, бесшумность, высокая стабильность работы и КПД) выявил ряд недостатков: отсутствие компьютерного управления (возможности программного выбора режимов работы и их параметров), отсутствие ряда необходимых пользователям режимов (дуга переменного тока 50 Гц и искровой разряд). Указанные недостатки были устранены в созданном в 2005 году генераторе «Везувий-2» [10]. Внешний вид генератора Везувий-2» показан на рис. 4. Генератор обеспечивает дуговой, искровой и комбинированный «искра + прерывистая дуга» разряды. Во всех дуговых режимах Везувий-2 обеспечивает стабилизированный ток дуги заданной полярности в диапазоне 1-25 А. Дискретность задания тока 0.1 А. Связь генератора с компьютером осуществляется посредством широко распространённого интерфейса Ethernet-100 и семейства протоколов TCP/IP. Это позволяет подключить к одной сетевой карте компьютера генератор и анализатор МАЭС и осуществить их запуск одной командой, что обеспечивает возможность синхронизации процессов возбуждения спектра и его регистрации. Возможна работа генератора в автономном режиме (без компьютера). Установка режима (одного из 12 предварительно записанных в память генератора) осуществляется с помощью кнопок и жидкокристаллического дисплея, расположенных на передней панели генератора.

В 2001 году был создан первый генератор из серии «Шаровая молния» с компьютерным управлением через интерфейс RS232 и оптоволоконный кабель [11, 12]. Ранние модификации генераторов успешно применяются на предприятиях, но не в полной мере подходят для анализа сплавов чёрных металлов. Необходимый для этого режим был создан в последней модификации генератора ШМ-250, внешний вид которого показан на

рис.5. Он позволяет формировать короткие импульсы тока с фронтом нарастания 50 А/мкс и амплитудой до 300 А. Соотношения интенсивностей спектральных линий разной энергии возбуждения и степени ионизации в атомно-эмиссионных спектрах, полученных в таком режиме, и в искровом режиме генератора УГЭ-4, сопоставимы, что свидетельствует об идентичности этого режима искровому.

Более 140 генераторов типов «Везувий» и «Шаровая молния» применяются на предприятиях России и за рубежом со штативами, входящими в состав существующих комплексов для АЭСА, например, УШТ-4.

Габаритные размеры современных генераторов сравнимы с размерами штативов, что позволяет конструктивно объединить их в единый прибор. В виде такого прибора разработана электродуговая установка для поточного анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток». Внешний вид установки, используемой со спектрографом СТЭ-1 в ОАО "Красноярскгеология", показан на рис.6. В нём генератор «Шаровая молния» конструктивно объединён со штативом, обеспечивающим подачу пробы в разрядный промежуток с помощью «транспортёрной ленты». Прибор «Поток» от существующих установок такого типа отличается тем, что переменный ток формируется прямоугольными импульсами разной полярности. При этом обеспечивается максимальное заполнение током до 40А всей экспозиции и тем самым создаются условия для полного испарения пробы. Восемь таких установок уже применяются для анализа геологических объектов и получили положительные отзывы пользователей [13].

Существуют методики, в которых время возбуждения образца в дуговом штативе составляет до 3-х минут. Поэтому необходимо корректировать межэлектродный зазор в процессе регистрации спектра. В существующих штативах эта коррекция производилась вручную, что вносило значительные погрешности в результаты анализа. Для автоматического поддержания межэлектродного промежутка в процессе испарения образца и начальной установки электродов относительно оптической оси разработан универсальный штатив «Глобула» (рис. 7). Первые образцы этого штатива недавно были поставлены пользователям.

Созданные ИВС предназначены для решения задач прямого (без растворения проб) возбуждения излучения. Это связано с тем, что доля объектов исследования, находящаяся в твёрдом и порошкообразном агрегатном состоянии существенно выше, чем в жидком, поэтому с целью минимизации затрат на пробоподготовку их анализ целесообразно проводить без перевода в раствор.

Спектральный прибор

Для решения задач одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии в 2006 году был создан многоканальный спектрометр «Колибри-2» [14], являющийся улучшенной версией спектрометра «Колибри», производимого ранее для решения задач спектрофотометрии (рис. 8). Спектрометр создан по схеме Эберта-Фасти на основе плоской дифракционной решетки и анализатора МАЭС с одной линейкой фотодиодов. Его оптическая схема оптимизирована для получения высокого качества спектра в любой из областей, лежащих в спектральном интервале 190-1100 нм. Выбор области осуществляется путём смены и поворота дифракционных решёток с различным количеством штр/мм.

Герметичный корпус спектрометра наполнен инертным газом с избыточным давлением. Линейка фотодиодов используется в безкорпусном исполнении. Стабилизация температуры линейки осуществляется двухкаскадным термоэлектрическим модулем Пельтье. Имеется возможность выбора одной из трех входных щелей шириной 7, 15 и 30 мкм. Для автоматической калибровки за входной щелью размещен электромеханический затвор, перекрывающий доступ излучения в спектрометр. Излучение вводится в спектрометр с помощью кварцевого конденсора или оптоволокна. Спектрометр «Колибри-2» для определения щелочных и щелочно-земельных элементов имеет следующие технические характеристики: рабочий спектральный диапазон – 390-860 нм; обратная линейная дисперсия – 0,19 нм/диод; Спектральное разрешение – 0,5 нм; фокусное расстояние – 100 мм; относительное отверстие – 1:6; количество фотодиодов – 2580; размер фотодиода – $12,5 \times 1000$ мкм²; минимальное время экспозиции – 10 мс; максимальное время экспозиции – не ограничено; габариты – 150×200×80 мм³; вес – 3 кг.

Спектрометр «Колибри-2» может использоваться как дополнительный прибор для расширения спектрального диапазона квантометров и спектрографов с целью определения элементов по их наиболее интенсивным линиям в видимом и ближнем ИК спектрах. Два многоканальных спектрометра «Колибри-2» используются в аналитических лабораториях предприятий.

Накопленный опыт замены ФЭУ и фотопластинок в существующих спектральных приборах на анализаторы МАЭС показал, что возможности созданных многоканальных спектрометров достаточно часто ограничены их оптической системой и конструкцией. Проведенный нами анализ оптических схем спектрометров свидетельствует о том, что по совокупности предъявляемых требований (спектральный диапазон, разрешение и светосила) для создания многоканального спектрометра на основе многокристальныхборок из линеек

фотодиодов в наиболее полной мере подходит оптическая схема Пашена – Рунге на основе вогнутой дифракционной решетки. Для получения высокой светосилы астигматизм, присущий таким решёткам, должен быть скомпенсирован за счёт искривления формы штриха. По схеме Пашена – Рунге построены спектральные приборы серии МФС, ДФС-10М, -36, -41, -51, -458, а также зарубежные приборы SpectroLab, Polyvac, Atomcomp/ICAP и другие. Из всех перечисленных приборов астигматизм скомпенсирован только в вогнутой дифракционной решетке (1800 штр/мм) спектрографа ДФС-458. Из этого спектрографа получается хороший светосильный многоканальный спектрометр путём установки сборки из 10 кристаллов линеек фотодиодов, размещенных по радиусу 520 мм, вместо полевой линзы и всего кассетного отделения [15]. При этом рабочий спектральный диапазон расширяется до 190-368 нм. Дальнейшее его расширение ограничено конструкцией спектрографа. Угол блеска применяемой дифракционной решётки несколько смещён в длинноволновую область спектра. Он выбирался производителем, исходя из рабочего диапазона спектрографа, начинавшегося с 230 нм.

Была поставлена задача создания новой нарезной вогнутой дифракционной решётки с компенсацией астигматизма с параметрами: спектральный диапазон 190-450 нм, 2400 штр/мм, угол блеска 210 нм, площадь заштрихованной части не менее 50×50 мм². В 2004 году такая дифракционная решётка была создана [16]. В сравнении с решёткой ДФС-458 она имеет лучшую обратную линейную дисперсию и светосилу. На основе этой решётки в 2006 году был создан и освоен в производстве многоканальный спектрометр «Гранд», внешний вид которого показан на рис. 9. Регистрация спектра в спектрометре осуществляется двумя анализаторами МАЭС (соответственно с 12 и 5 линейками фотодиодов). Кристаллы линеек расположены по радиусу 500 мм. В состав прибора входит специальный стол, оптический рельс и набор конденсоров. Спектрометр производится в соответствии с разработанными техническими условиями (ТУ), на основании которых проходят его приёмо-сдаточные испытания. В настоящее время семь многоканальных спектрометров «Гранд» работает на предприятиях России и Казахстана.

Характеристики спектрометра «Гранд»:

Количество измерительных каналов	44000
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 ÷ 350 и 390 ÷ 450
Спектральное разрешение, нм	0,012
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4
Сдвиг спектральных линий без коррекции профилирования по реперным спектральным линиям, нм/°С	0,002
Дифракционная решетка (вогнутая, нарезная):	
– число штрихов на 1мм	2400
– радиус кривизны, мм	1000
– рабочий порядок спектра	Первый
– направление угла блеска, нм	220
– размер заштрихованной области, мм	60 × 50
Габаритные размеры (Д×Ш×В), мм:	
– полихроматора с анализаторами МАЭС	1130×810×190
– стола с рельсом	730×620×910
Масса, кг:	
– полихроматора с анализаторами МАЭС	48
– стола с рельсом	32

Комплексы приборов для АЭСА на основе многоканальных спектрометров «Гранд»

Многоканальный спектрометр «Гранд» включает в свой состав все приборы комплекса для АЭСА, указанные на рис. 1, кроме источника возбуждения излучения. Поэтому построение комплексов АЭСА с анализаторами МАЭС на основе этих спектрометров осуществляется путём их комплектации источниками возбуждения. В настоящее время такие комплексы поставляются со следующими источниками:

- электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток». Внешний вид комплекса с такой установкой, работающего в Красноярском научно-исследовательском институте геологии и минерального сырья, показан на рис.10;
- генераторы «Везувий-2» или «Шаровая молния» с универсальным штативом УШТ-4. Внешний вид комплекса с генератором «Везувий-2» и универсальным штативом УШТ-4, работающего в Институте ядерной физики СО РАН, показан на рис. 11;
- генераторы «Везувий-2» или «Шаровая молния» с универсальным штативом «Глобула». Внешний вид комплекса с генератором «Шаровая молния» и универсальным штативом «Глобула», работающего в ОАО " Усолё-Сибирский Силикон", показан на рис. 12.

Благодаря высокой светосиле и хорошей обратной линейной дисперсии (0,4 нм/мм) спектрометров «Гранд», комплексы, построенные на их основе, обладают существенными преимуществами, в сравнении с существующими комплексами АЭСА с анализаторами МАЭС, работающими в том же спектральном диапазоне. Приёмо-сдаточные испытания спектрометров «Гранд» в соответствии с ТУ, а также испытания созданных на их основе

комплексов проводится на территории предприятия, что, несомненно, ведёт к повышению качества комплексов в целом. В настоящее время первые восемь комплексов АЭСА на основе многоканальных спектрометров «Гранд» используются в аналитических лабораториях предприятий: с установкой «Поток» (3 комплекса), с универсальными штативами УШТ-4 (3 комплекса, из них два с генератором «Везувий-2» и один с «Шаровая молния») и «Глобула» (1 комплекс с генератором «Шаровая молния»).

Один из первых многоканальных спектрометров «Гранд» с электродуговой установкой для поточного анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» применяется в ЗАО «Полюс», г. Красноярск. Согласно [17] здесь создана методика АЭСА геологических проб на 20 элементов (серебро, мышьяк, бор, барий, бериллий, висмут, никель, медь, кобальт, ванадий, хром, вольфрам, молибден, свинец, сурьма, марганец, ниобий, олово, титан, цинк) в диапазоне содержаний 0,0001–1,0 %, в том числе серебра в диапазоне 0,02–50 г/т. Производительность анализа составляет 300–400 порошковых проб за смену. Отмечено существенное снижение времени анализа при улучшении его метрологических характеристик.

В заключение отметим, что предприятием «ВМК-Оптоэлектроника» разработаны и освоены в производстве все составляющие приборного комплекса для атомно-эмиссионного спектрального анализа: источники возбуждения спектров (генераторы «Везувий-2» и «Шаровая молния», электродуговая установка для поточного анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток», универсальный штатив «Глобула»), спектральные приборы (многоканальные спектрометры «Гранд» и «Колибри-2»), системы регистрации спектров (анализаторы МАЭС) и их программное обеспечение (программа «Атом»). Эти приборы успешно используются в аналитических лабораториях России и за рубежом в составе существующих комплексов для АЭСА взамен устаревшего оборудования. В настоящее время это около 300 комплексов с анализаторами МАЭС, которые построены на основе существующих в аналитических лабораториях комплексов путём замены устаревших систем регистрации (фотопластинок и ФЭУ) на анализаторы МАЭС. Во многих из них заменены также устаревшие генераторы на генераторы «Везувий» и «Шаровая молния». Освоение в 2006 году производства многоканальных спектрометров «Гранд» дало возможность формирования на базе этого спектрометра комплексов, целиком состоящих из приборов предприятия. Семь таких комплексов уже успешно применяются в аналитических лабораториях на предприятиях России и Казахстана. Это даёт возможность внедрения комплексов с анализаторами МАЭС в аналитические лаборатории, не имевшие ранее атомно-эмиссионных спектрометров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В.А., Кайдалов С.А., Щербакова О.И., Кошеров В.В. Метрологическое обеспечение комплексов приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализаторами МАЭС / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2007, т. 73, спецвыпуск, с. 39-43
2. Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Лабусов В.А. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в атомно-эмиссионном спектральном анализе / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 1999, т. 65, № 10, с. 3-16
3. Лабусов В.А., Бехтерев А.В. Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2007, т. 73, спецвыпуск, с. 6-11
4. Лабусов В.А., Попов В.И., Бехтерев А.В., Путьмаков А.Н., Пак А.С. Многоэлементные твердотельные детекторы излучения большого размера для атомно-эмиссионного спектрального анализа / *Аналитика и контроль*, 2005, том 9, № 2, с. 104-109
5. Лабусов В.А. Многокристальные сборки многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2007, т. 73, спецвыпуск, с. 12-16
6. Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / *Аналитика и контроль*, 2005, том 9, № 2, с. 110-115
7. Пелевина Н.Г., Василенко Л.И. Совершенствование аналитического контроля продукции предприятий цветной металлургии с помощью многоканальных анализаторов МАЭС / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2007, т. 73, спецвыпуск, с. 55-57
8. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Смирнов А.В. «Атом» – программное обеспечение анализатора МАЭС / *Аналитика и контроль*, 2005, т. 9, № 2, с. 116-124
9. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа – пакет «Атом» / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2007, т. 73, спецвыпуск, с. 17-24
10. Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Пищенко С.М., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О. Универсальный источник возбуждения спектров для атомно-эмиссионного спектрального анализа «Везувий-2» / *Аналитика и контроль*, 2005, том 9, № 2, с. 125-128
11. Мандрик Е.М. Семейство электрических источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / *Аналитика и контроль*, 2005, том 9, № 2, с. 129-134
12. Мандрик Е.М., Гаранин В.Г. Программируемый генератор для возбуждения спектров излучения «Шаровая Молния» / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2007, т. 73, спецвыпуск, с. 28-33
13. Степанов И.И., Федотова Е.В., Карманова Ю.В. Опыт использования установки «Поток» при проведении рутинных измерений / *Материалы VIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»* (Новосибирск, 13-16 августа 2007), настоящий сборник
14. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Селюнин Д.О. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2007, т. 73, спецвыпуск, с. 34-38
15. Заякина С.Б., Путьмаков А.Н., Аношин Г.Н. Модернизация дифракционного спектрографа ДФС-458: Расширение возможностей атомно-эмиссионного спектрального анализа / *Аналитика и контроль*, 2005, том 9, № 2, с. 212-219
16. 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, том 9, № 2, с. 135-140

17. Бабкина Т.А., Лыткин П.Ю. Возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением комплекса «Гранд» и введением проб в разряд способом «вдувание-просыпка» / *Материалы VIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»* (Новосибирск, 13-16 августа 2007), настоящий сборник

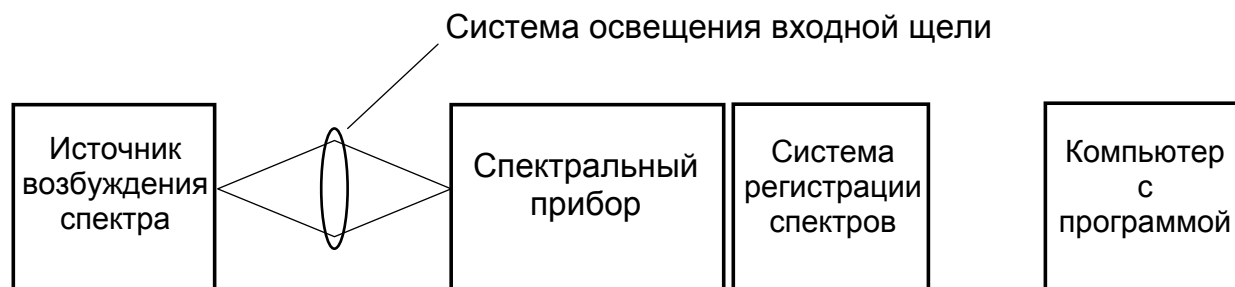


Рис. 1 Схема приборного комплекса для АЭСА

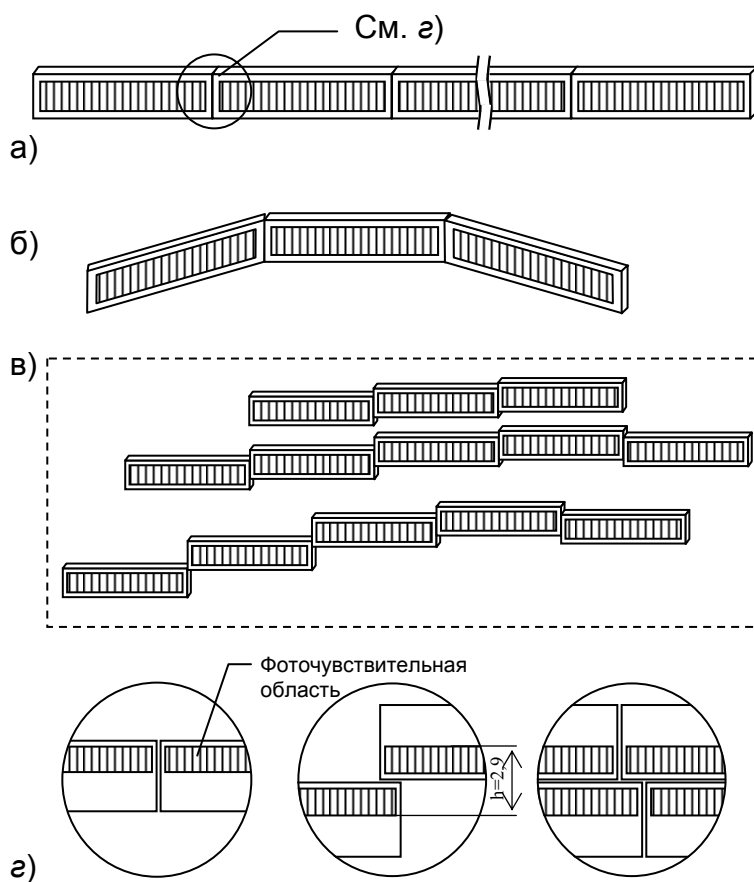


Рис. 2 Основные типы многокристальных сборок; а — плоские, б — вогнутые, в — многострочные, г — варианты стыковки кристаллов (с зазором, без зазоров, в две строки)

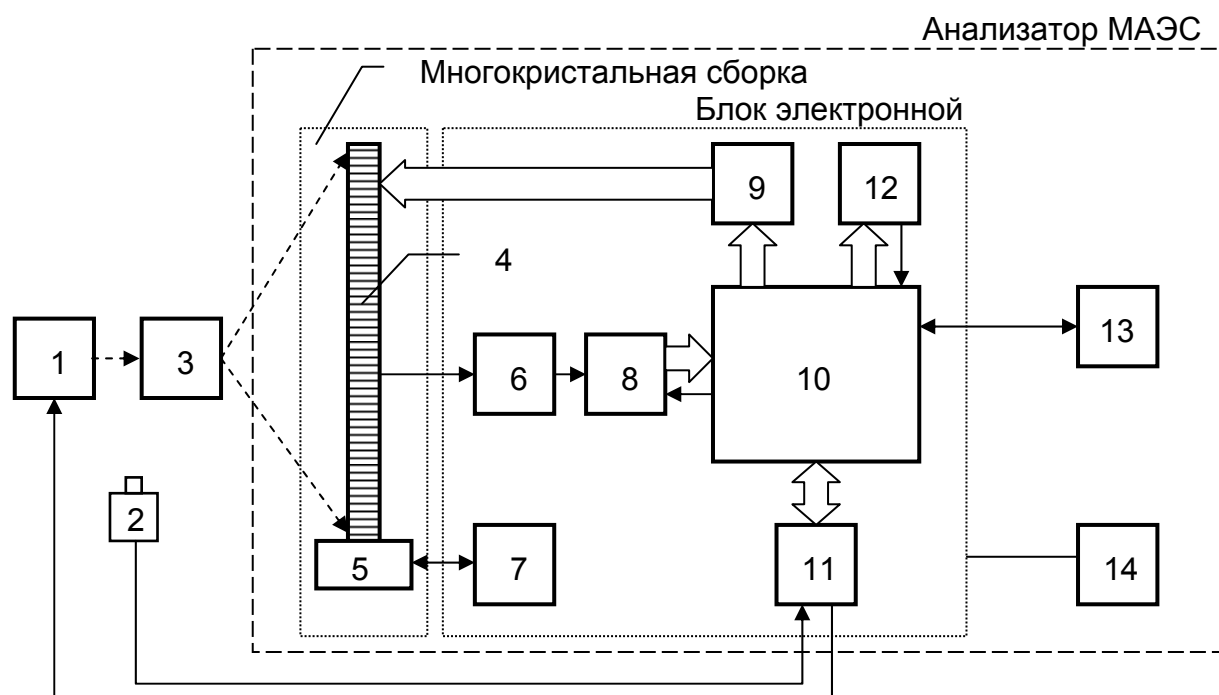


Рис. 3 Структурная схема анализатора МАЭС: 1– источник возбуждения спектра, 2 – кнопка «Пуск», 3 –спектральный прибор, 4 – линейки фотодиодов, 5 – микрохолодильник Пельтье, 6 – усилитель, 7 – блок стабилизации температуры сборки, 8 – АЦП, 9 – формирователь уровней управляющих напряжений, 10 – контроллер, 11 – буфер сигналов, 12 – таймер, 13 – компьютер, 14 – блок питания



Рис. 4 Внешний вид генератора «Везувий-2», подключенного к универсальному штативу УШТ-4



Рис. 5 Внешний вид генератора «Шаровая молния»

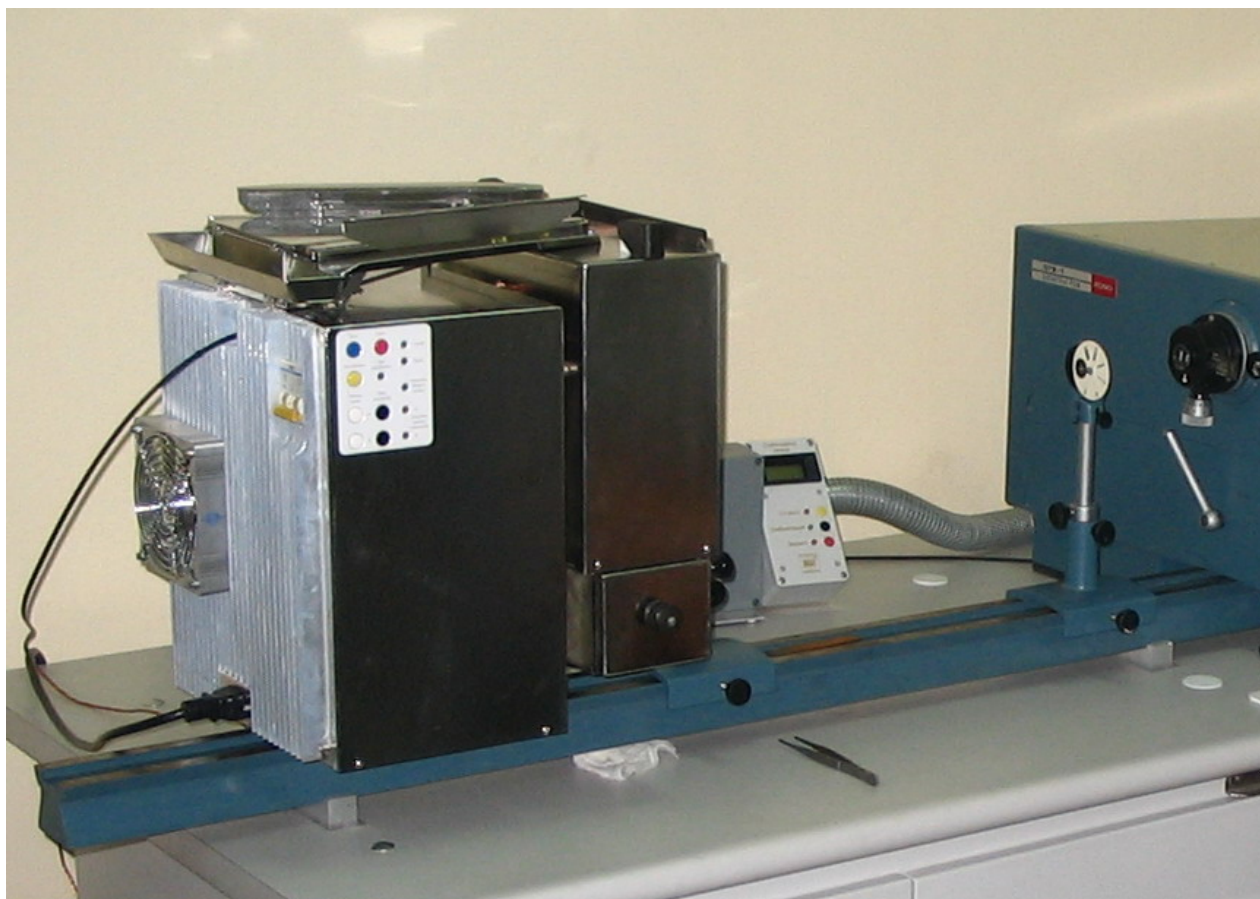


Рис. 6 Внешний вид электродуговой установки для поточного анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток»

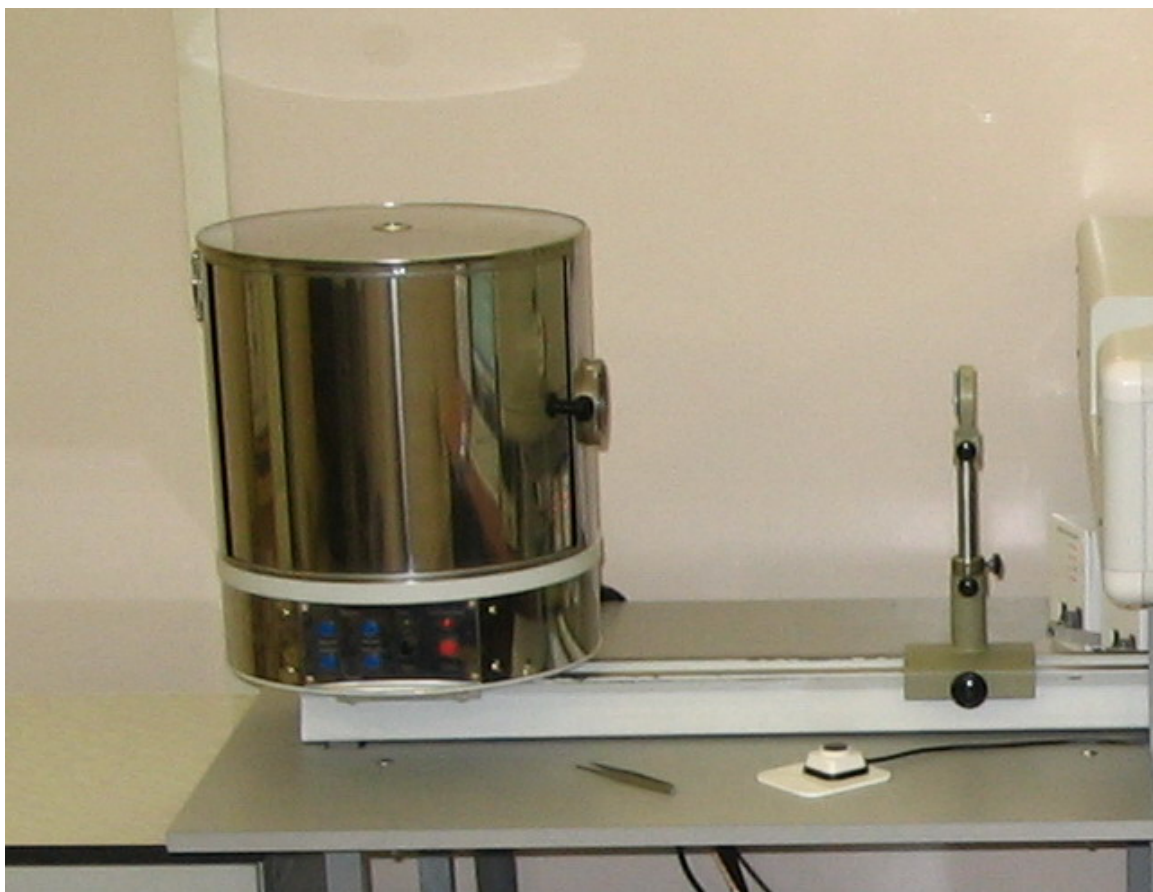


Рис. 7 Внешний вид универсального штатива «Глобула»

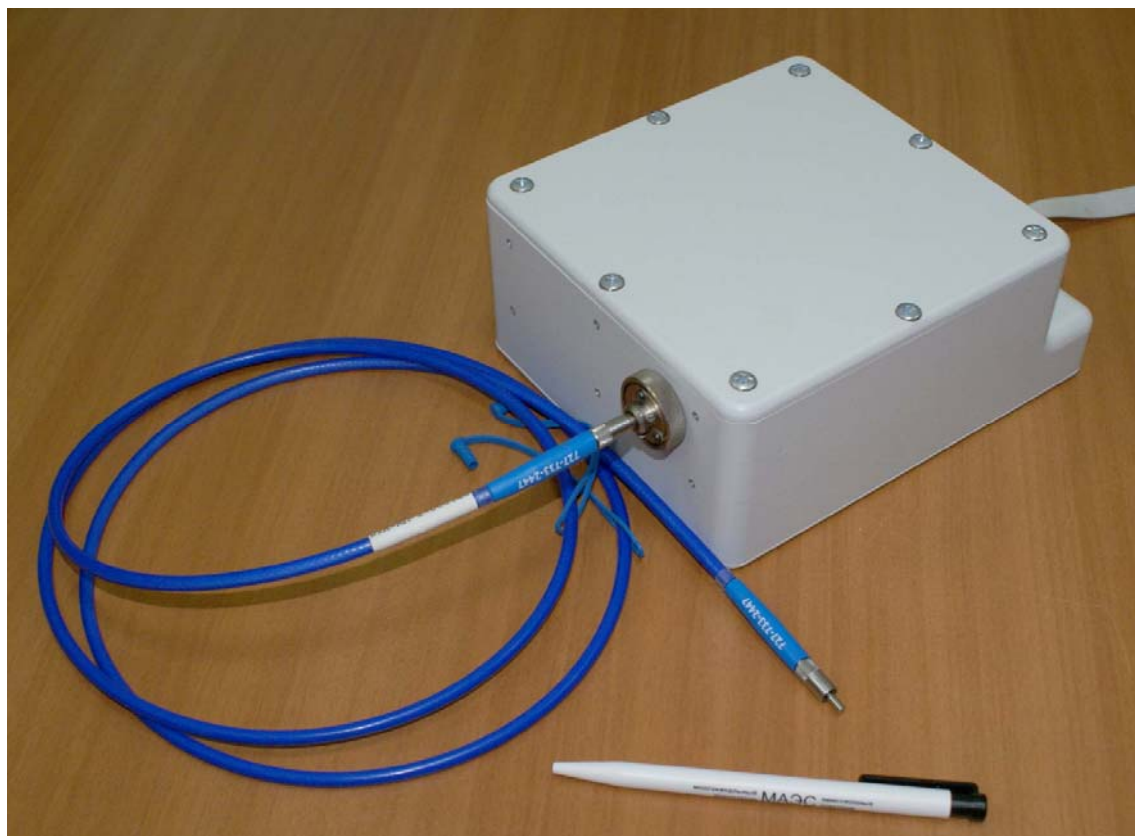


Рис. 8 Внешний вид многоканального спектрометра «Колибри-2» с оптоволоконным кабелем



Рис. 9 Внешний вид многоканального спектрометра «Гранд»



Рис. 10 Спектрометр «Гранд» с электродуговой установкой для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток»



Рис. 11 Спектрометр «Гранд» с генератором «Везувий-2» и универсальным штативом УШТ-4



Рис. 12 Спектрометр «Гранд» с генератором «Шаровая молния» и универсальным штативом «Глобула»

РОЛЬ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
Иркутск, Россия, vasira@igc.irk.ru

В докладе рассматривается роль атомно-эмиссионного анализа (АЭА) в изучении законов распространения, миграции и концентрирования элементов в природных и техногенных средах. Перечислены современные требования к исходной геохимической информации. Показаны аналитические возможности атомно-эмиссионной спектроскопии при решении фундаментальных и прикладных задач геохимии, дано их сравнение с другими аналитическими методами.

Основное внимание уделено АЭА твердых природных образцов горных пород, руд, почв, осадков с использованием дугового разряда. Рассмотрены наиболее широко применяемые на практике варианты прямого многоэлементного (обзорного) АЭА. Обсуждаются структура спектральной информации, причины и источники погрешностей анализа, способы учета спектральных помех и матричных эффектов, преимущества и ограничения прямых методик и методик, использующих модификаторы или химическую пробоподготовку.

На примерах конкретных аналитических методик показана связь качества исходной геохимической информации с метрологическими характеристиками результатов, возможностями применяемой аппаратуры и методами обработки спектральных данных.

Представлены новые методические подходы, основанные на применении математического моделирования процессов обработки аналитической информации, как последовательного решения вычислительных и классификационных задач при интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров, обеспечивающего улучшение пределов обнаружения элементов и качества результатов анализа.

Отмечена ведущая роль специалистов ООО "ВМК-Оптоэлектроника" в разработке и создании оборудования для АЭА, соответствующего современному мировому уровню аналитического приборостроения. Отражены достижения и проблемы автоматизации и компьютеризации АЭА, пути дальнейшего развития метода.

ЖУРНАЛ «АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ»

Пупышев А.А.

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

aik.red@gmail.com

Научно-практический журнал «Аналитика и контроль» издается с 1997 г. Пилотный номер данного журнала, презентация которого состоялась на XIII Уральской конференции по спектроскопии (г. Заречный, Свердловской обл.), носил название «УРАНИК» (Уральская аналитика и контроль). Но уже со второго номера журнал выходит под сегодняшним названием.

Первоначально тематика журнала была достаточно широкой: аналитика, экология, метрология и сертификация. К настоящему времени эта тематика целенаправленно сужена: аналитическая химия и аналитический контроль.

Постоянными популярными рубриками журнала являются:

- обзоры;
- приборы и методы контроля;
- стандарты и метрология;
- аналитические лаборатории;
- в библиотеку специалиста;
- подготовка специалистов;
- обмен опытом;
- симпозиумы и конференции;
- история, люди, даты.

Освещаемые в журнале основные аналитические направления полностью соответствует специальности 02.00.02 – Аналитическая химия:

- методы химического анализа;
- теория методов аналитической химии;
- аналитические приборы;
- методическое, математическое и метрологическое обеспечение химического анализа;
- теория и практика пробоотбора и пробоподготовки;
- методы маскирования, разделения и концентрирования;
- анализ веществ, материалов и различных объектов;
- аналитический контроль технологических процессов.

Периодически выходят специализированные номера журнала, посвященные аналитическим приборам ведущих фирм-производителей и применению данных приборов в аналитической практике, организациям аналитического профиля, а также номера с материалами прошедших конференций по аналитической химии. В журнале постоянно публикуется реклама аналитических приборов. Некоторые номера журнала выходят с оригинальными цветными вкладками, дающими обобщенную справочную информацию по различным методам аналитической химии.

Периодичность выхода журнала составляет один номер в квартал. В некоторые годы выпускалось по 5 номеров журнала. Журнал распространяется по подписке и рассылается по почте. Статьи журнала реферируются реферативным журналом «Химия».

Рукописи принимаются и обрабатываются только в электронной форме. Электронный адрес редакции: aik.red@gmail.com. Редакция не ограничивает рукописи по размерам. Требования к направляемым рукописям соответствуют требованиям к рукописям в ведущих мировых аналитических журналах и изложены на интернетовском сайте журнала www.aik-journal.ru. Также на этом сайте размещена информация о редакции и редколлегии, приводится содержание всех номеров журнала, условия подписки, размещения рекламы и новости.

Все рукописи рецензируются. К рецензированию привлекаются ведущие специалисты по аналитической химии нашей страны и зарубежья.

Редакция журнала возродила Уральскую конференцию по спектроскопии, проведение которой прекратилось в годы перестройки. С 1997 г. с периодичностью через год проведено уже 5 регулярных конференций и в этом году состоится XVIII Уральская конференция по спектроскопии. В каждой конференции обычно участвует 250-300 специалистов из нашей страны и зарубежья, более 20 отечественных и иностранных производителей аналитических приборов, материалов, реактивов и программного обеспечения развешивают свои стенды и информируют участников о новых разработках. Информация о проведении конференций также публикуется на сайте журнала www.aik-journal.ru.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК «ПОГРЕШНОСТЬ» И «НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЬ» ПРИ ПРЕДСТАВЛЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

А. Н. Смагунова, Л.П. Шаулина

Иркутский государственный университет, г. Иркутск

E-mail: smag@chem.isu.ru

Метрологическая характеристика (МХ) «точность» включает сочетание случайной и систематической погрешностей методики выполнения измерений (МВИ) количественного химического анализа. Интервальной оценкой точности результата анализа являются внутрилабораторная погрешность ($\Delta_{\text{л}}$) или погрешность (Δ). Первая включает оценки внутрилабораторной прецизионности и систематической погрешности $\Delta_{\text{с}}$, а вторая – воспроизводимости и систематической погрешности. В последние годы метрологи предлагают характеризовать качество результатов любых измерений МХ «неопределённость».

Понятия «погрешность» и «неопределённость» тесно связаны между собой и характеризуют достоверность результата измерения [1], хотя и несут несколько отличную смысловую нагрузку. Александров А.Ю. [2] дает такое определение: неопределённость измерений – «параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть приписаны измеряемой величине». Кадис Р.Л. [3] под неопределённостью понимает «оценку вероятностных границ погрешности измерения – область значений вокруг конечного результата, в пределах которой, как полагают, лежит истинное значение измеряемой величины». Второе определение вследствие того, что там упоминаются слова «истинное значение», должно характеризовать случайную и систематическую составляющие погрешности результата измерения. На первый взгляд кажется, что согласно последнему определению нагрузки у МХ «погрешность» и «неопределённость» совпадают. Однако способы их оценивания различны. Оценка погрешности рассчитывается как разность между результатами измерения и истинным (действительным) значением измеряемой величины. Концепция неопределённости основана на том, что истинное значение неизвестно, хотя, безусловно, оно существует [1-3], поэтому, чтобы найти оценку неопределённости, нужно *проследить* все этапы МВИ с целью выявления всех источников погрешности, которые могут внести вклад в суммарную неопределённость.

На конкретных примерах двух методик анализа рассмотрено, как осуществляется это «слежение»: одна из них проста в выполнении, другая – сложная многостадийная.

Первой определяют примеси компонентов в пробах анодной массы алюминиевого производства с помощью рентгенофлуоресцентного метода (РФА), используя прямой способ внешнего стандарта. При подготовке к анализу из материала, поступившего в лабораторию, прессуется таблетка-излучатель, от которой регистрируют аналитические линии определяемых элементов и по градуировочному графику рассчитывают содержание. Рассмотрим результаты определения Fe, для которых внутрилабораторная прецизионность характеризуется коэффициентом вариации $(\sigma_{\text{РЛ}})^{\text{отн}} = 5,0 \%$. Правильность результатов оценивали сопоставлением результатов РФА с результатами контрольной методики, внутрилабораторная прецизионность которой равна $(\sigma_{\text{РЛ}})^{\text{отн}} = 4,0 \%$ (коэффициент вариации).

Систематическая погрешность контрольной методики незначима. Принимая во внимание указанные условия для результата анализа пробы анодной массы на содержание Fe ($C_{\text{Fe}} = 0,032 \%$) была рассчитана погрешность: $0,032 \pm 0,003 \%$ и неопределенность: $0,032 \pm 0,004 \%$.

Планируя эксперимент по схеме дисперсионного анализа, была установлена оценка погрешности отбора проб (коэффициент вариации), которая для Fe равна 8,7 %. Тогда результат контроля содержания Fe в пробах анодной массы следует записать для этой пробы с использованием погрешности и неопределенности соответственно $0,032 \pm 0,006 \%$ и $0,032 \pm 0,007 \%$. В обоих примерах оценки погрешности и неопределенности практически совпадают.

Вторая методика – сорбционно-атомно-абсорбционного определения Ag в рудах. После разложения пробы руды, из раствора сорбентом 2-метил-1,3,5-оксатиазепин-4-тион (тион) извлекали Ag, которое затем элюировали 5 мл 3 %- ного раствора тиомочевины в 1 М HCl. В этом растворе определяли Ag атомно-абсорбционным методом (ААА) с использованием градуировочного графика. Внутрिलाбораторная прецизионность характеризуется коэффициентом вариации $(\sigma_{\text{РЛ}})^{\text{отн}} = 5,3 \%$. В процессе разработки методики оценивали влияние Ni, Co, Zn, Fe и Cu на результаты определения Ag и установили, что оно незначимо для первых трех элементов, а Fe и Cu частично извлекаются из раствора, поэтому при анализе вводили поправки на их присутствие. При проведении этих исследований каждый раз эксперимент повторяли дважды. Систематическую погрешность устанавливали с помощью ГСО руды СЗК-2, аттестованное содержание Ag равно $6,2 \pm 0,5$ г/т. Этой методикой была проанализирована проба руды и установлено, что содержание $C_{\text{Ag}} = 6,9$ г/т. Заказчику должны сдать с использованием погрешности $6,9 \pm 0,7$ г/т или неопределенности $6,9 \pm 1,5$ г/т.

Возникает вопрос, какую МХ лучше использовать: «погрешность» или «неопределённость» для характеристики результата МВИ? Для простых методик измерений, возможно, оценка неопределённости более информативна по сравнению с погрешностью, так как указывает предельные границы, где может находиться истинное значение измеряемой величины. Но для сложных многофакторных измерительных процессов, каким является химический анализ вещества, оценка неопределённости несправедливо приведёт к плохим показателям качества результатов измерения, полученных с помощью хороших методик. При этом чем большей универсальностью обладает методика, то есть её можно применять для определения содержания компонента i в материалах сложного химического состава, тем большее значение будет иметь оценка неопределённости её результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. EURACHEM/CITAC Guide: Qualifying uncertainty in analytical measurement. Second edition. 2000 Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях. – С.-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. 2002.
2. Александров Ю.И. Спорные вопросы современной метрологии в химическом анализе. – С.-Петербург: Изд-во им. Новикова, 2003 – 304 с.
3. Кадис Р.Л. Заводская лаборатория. – 2006. – Т. 72, №2. – С. 53 – 60.

Новое в программном обеспечении АТОМ

В.Г.Гаранин, О.А.Неклюдов

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
vs@vmk.ru

С 1993 года существует программное обеспечение АТОМ для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа с помощью многоканального анализатора МАЭС. Управление спектрометром, генератором, регистрация спектров, настройка оборудования, проведение анализов, вспомогательные средства – все было сосредоточено в одной программе и позволяло инженеру-методисту сосредоточиться на аналитической работе.

Применение графического интерфейса пользователя помогло реализовать удобные, интуитивно понятные операции, облегчился переход аналитиков от работы с фотопластинками к электронной регистрации спектров. Например, визуализация спектров открыла дополнительные возможности в определении наилучших аналитических линий и возможных спектральных наложений. Контроль состава материалов стал более быстрым и надежным.

Пять лет назад был запущен новый проект – АТОМ 3.0. Программный пакет создан в соответствии с требованиями к современному программному обеспечению для Microsoft Windows, разработан с учетом имеющегося опыта по обработке данных в атомно-эмиссионном спектральном анализе, продолжает развиваться в настоящее время, постоянно дополняется и расширяется с помощью пользователей МАЭС и постоянно пополняется новыми алгоритмами и схемами работы.

В настоящее время автоматизированы многие этапы в основных режимах работы – Инженер и Лаборант: выбор оптимальных параметров анализа, создание аналитических программ, статистический контроль, работа с картами Шухарта.

За прошедшие годы в программу было внесено много важных усовершенствований, которые позволили решить ряд задач в разных областях применения МАЭС. Были переработаны схемы и алгоритмы выполнения вычислений, что позволило ускорить как обработку, так и вывод данных, сохранение результатов и передачу их в базу данных предприятий.

Расширены возможности работы с различными приборами – отечественными и импортными. В настоящее время поддерживается синхронный запуск генераторов дуги, искры, работа в воздушных и аргоновых штативах, работа с лазерным возбуждением излучения, индуктивно-связанной плазмой, «просыпкой», плазмотроном.

Программируемый генератор для возбуждения излучения «Шаровая молния»

Е.М. Мандрик, В.Г. Гаранин

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
emm@vmk.ru

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

Динамика поступления вещества пробы в разряд зависит от плотности тока, которая, в свою очередь, зависит от амплитуды, длительности и формы импульса тока. Ток в канале разряда может достигать нескольких сотен ампер и определяется в основном возможностями генератора. Скорость поступления вещества пробы в аналитический промежуток можно регулировать путем задания импульса тока в начальный момент времени после поджига разряда. Далее аналитический разряд может поддерживаться другим заданным током.

Управляя длительностью и амплитудой тока разряда, можно создавать различную плотность тока в плазме, что соответствует различным режимам возбуждения излучения. Поэтому создание источника возбуждения излучения, в котором допускается управление параметрами тока разряда в ходе экспозиции, представляется актуальным и предоставляет инженеру аналитику дополнительные возможности для разработки и реализации методик анализа.

Новый универсальный генератор «Шаровая молния 250» позволяет управлять параметрами разряда в очень широком диапазоне значений и создает условия возбуждения излучения, соответствующие по плотности тока в импульсе как высоковольтному, так и низковольтному искровому разряду. Генератор позволяет изменять режим генерации импульсов (полярность, амплитуда тока, частота) в ходе одной экспозиции. Ток дугового разряда может быть постоянным, переменным, прерывистым. Управление осуществляется от компьютера и не требует участия оператора при смене режимов генерации во время работы с разными методиками анализа.

Требования к осветительной схеме спектрометров с анализатором МАЭС.

А.Н.Путьмаков

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

putmakov@vmk.ru

Основными параметрами спектральных приборов являются спектральный диапазон, разрешающая способность и светосила. Светосила в значительной степени определяется размерами диспергирующего элемента прибора (решетки или призмы) и фокусным расстоянием коллиматора. Реализация в полной мере характеристик спектрометра возможна только при правильном освещении входной щели, как правило, с помощью внешних линз или зеркал. В зависимости от поставленной задачи, а также от размеров и формы источника излучения, в одном случае предпочтительно направить все излучение с аналитического промежутка на входную щель прибора, а в другом – только часть, исходящую из определенного небольшого участка поверхности источника и/или диафрагмировать фоновое излучение, идущее от угольных электродов или плазменных факелов.

Целью настоящего сообщения является желание помочь аналитикам-практикам в выборе оптимального варианта оптической схемы осветительной системы спектрометров, предостеречь от некоторых ошибок, с которыми приходится сталкиваться на практике, и на конкретных примерах продемонстрировать возможность увеличения полезного сигнала и улучшения воспроизводимости анализов.

Актуальность максимальной засветки решетки.

Чувствительность фотодиодов в анализаторе МАЭС в сотни раз выше фотопластинок, тем не менее, на практике никогда света не бывает много. Чем большая часть излучения анализируемого материала падает на диспергирующий элемент спектрометра, тем интенсивнее спектр, регистрируемый анализатором МАЭС, и тем чаще нужно считывать информацию с фотодиодов и, соответственно, за то же полное время экспозиции регистрировать большее количество спектров. В результате суммирования спектров компьютером повышается отношение сигнал/шум и, соответственно, улучшаются пределы обнаружения элементов.

При полностью закрытом фотодиоде на выходе измерительного канала регистрируется темновой сигнал, индивидуальный для каждого диода, величина которого пропорциональна времени экспозиции и температуре фотодиода. Шумы фотодиодов прямо пропорционально зависят от темнового сигнала. В районе регистрируемой аналитической линии может регистрироваться спектральный фон, линия аналита может находиться на крыле интенсивной линии элемента основы пробы. Величина фона в некоторых источниках может составлять единицы, и даже десятки процентов шкалы интенсивностей. Темновой сигнал и спектральный фон снижают величину максимально возможного регистрируемого полезного сигнала. Для наглядности величины обсуждаемых сигналов представлены графически на рис.1. На оси ординат показана интенсивность сигналов на входе аналого-

цифрового преобразователя; 100% - величина максимального сигнала, преобразуемого без искажений.

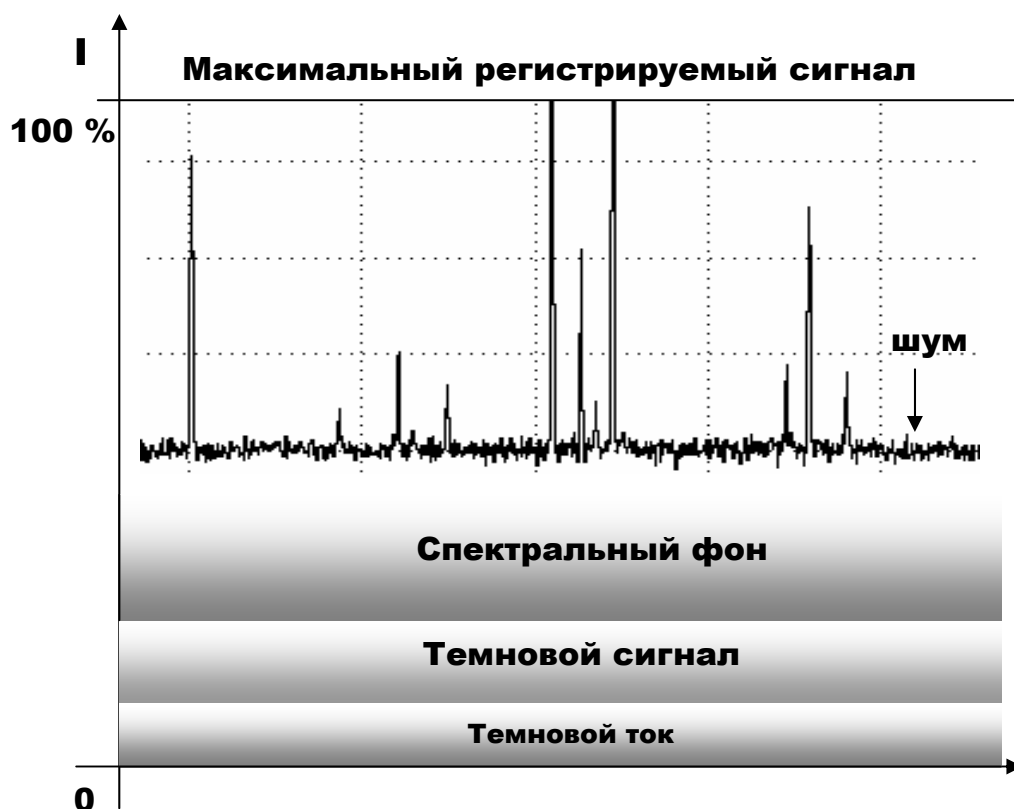


Рис. 1. Диаграмма уровней сигнала на входе АЦП.

При уменьшении в N раз базового времени экспозиции во столько же раз уменьшается паразитная засветка (темновой сигнал + фон), однако, в соответствующее число раз уменьшается и полезный сигнал. Для сохранения величины сигналов на входе измерительного тракта необходимо в N раз увеличить световой поток, поступающий на входную щель спектрометра. Если такая возможность есть, то мы получаем расширение динамического диапазона спектрометра, так как регистрируемый шум фотодиодов на выходе измерительного тракта уменьшится в $\sqrt{N}$ раз за счет усреднения компьютером. В настоящее время электроника анализатора МАЭС позволяет преобразовать аналоговый сигнал с фотодиода за 2.5 микросекунды с дискретностью $1/65536$ от 100%, т.е. за 6 мс можно последовательно оцифровать и передать в компьютер информацию о спектре с одного кристалла фотодиодной линейки (2580 диодов). При сохранении всех зарегистрированных спектров в компьютере имеется возможность последующего анализа динамики излучения анализируемого материала.

Из приведенных выше рассуждений видно, как важно увеличивать световой поток на входе спектрометра и уменьшать паразитные засветки.

Теория расчета осветительных схем спектральных проборов хорошо изучена и описана в литературе [1,2,3], однако практика требует принятия решения в условиях конкретной заводской лаборатории, исходя из имеющихся возможностей. Ограничимся рассмотрением осветительных схем воздушных спектрометров, так как вакуумные приборы,

как правило, ориентированы на одну определенную задачу, источник излучения входит в состав спектральной установки и согласован с диспергирующим элементом прибора. Чаще всего в спектрометрах используется одна из трех осветительных схем: растровый конденсор, однолинзовая или трехлинзовая схема освещения входной щели.

Растровым конденсором укомплектованы квантометры МФС-8 и ДФС-36, где он прекрасно работает с источниками, имеющими незначительный фон (искровой разряд, тлеющий разряд, лампа с полым катодом и др.). Однако использование его при работе с более мощными источниками излучения (сильноточная дуга, ИСП, двухструйный дуговой плазмотрон и др.) нежелательно, так как на входную щель вместе с полезным излучением попадает паразитное. При использовании трехлинзовой осветительной схемы удастся уменьшить спектральный фон выбором соответствующей диафрагмы, устанавливаемой перед промежуточной линзой. В отдельных случаях удастся улучшить сходимость результатов уменьшением изображения разрядного промежутка на промежуточной диафрагме, изменив расстояния от источника до первой и второй линзы.

При регистрации спектра на фотопластинки одним из критериев правильности освещения входной щели была равномерность засветки для уменьшения погрешности фотометрирования. С анализатором МАЭС этот критерий не важен, так как чувствительность фотодиода равномерна по площади и сигнал на выходе пропорционален суммарной засветке всей поверхности фотодиода.

Среди аналитиков-практиков бытует мнение, что входное отверстие спектрометра должно засвечиваться полностью. Высота фотодиодов МАЭС равна 1мм, и если не используется цилиндрическая линза для вертикальной фокусировки изображения спектра на фотоприемники и дифракционная решетка имеет незначительный астигматизм, то всю высоту входной щели можно не освещать.

Аппаратная функция большинства спектрометров не лучше 10-15 мкм, поэтому ширину входной щели прибора устанавливать менее 10 мкм нет смысла, так как при этом светосила прибора уменьшается без улучшения спектрального разрешения. Кроме того, при малой ширине входной щели высока вероятность перекрытия части щели пылинками.

Надежная фиксация всех деталей оптической системы спектрометра необходима для исключения несанкционированного изменения их положения в процессе работы.

«Знание характеристик спектральных приборов и их рациональный выбор в зависимости от поставленной задачи позволяет значительно повысить эффективность спектрального анализа» [2. стр.110].

Литература.

1. А.И.Дробышев. Основы атомного спектрального анализа. С-Петербург.2005.
2. И.М.Кустанович. Спектральный анализ. М.Высшая школа.1972.
3. А.Н.Зайдель, Г.В.Островская, Ю.И.Островский. Техника и практика спектроскопии.М.: Наука. 1972.

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЧАСТИЦАХ ДИСПЕРСНОЙ ПРОБЫ

С. Б. Заякина¹, Г.Н. Аношин¹, В.А. Лабусов^{2,3}, А.Ф. Веряскин^{2,3}

¹Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

²Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск

³ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Одним из наиболее перспективных и экспрессных способов определения благородных металлов и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах, является сцинтилляционный атомно-эмиссионный спектральный анализ (САЭСА), заключающийся в регистрации атомно-эмиссионного спектра отдельных частичек пробы. Основой для разработки САЭСА послужили статистические свойства аналитического сигнала, количество и величина вспышек спектральных линий определяемых элементов. Распределение по времени вспышек содержит ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров. Следует, однако, учесть, что САЭСА дает положительную информацию только в случаях, когда исследуемые элементы представляют собой интерметаллические частицы или находятся в породах и рудах в виде собственных минералов. Возможности этого метода исследованы в работах Я.Д. Райхбаума, С.И. Прокопчука и др. [1-6].

Сцинтилляционный атомно-эмиссионный спектральный анализ (САЭСА) не нашел еще широкого применения в аналитических лабораториях ввиду его сложного технического оснащения, отсутствия ряда серийных приборов. Уровень теоретического и методического развития метода все еще недостаточен для его успешного внедрения в аналитическую практику. Исследования [6] показали, что метрологические показатели сцинтилляционного метода ограничиваются рамками полуколичественного анализа.

Основными недостатками известного варианта [6] САЭСА являются следующие:

- регистрация спектра с помощью ФЭУ ограничивает количество определяемых элементов;
- определение концентрации по эмпирической формуле не учитывает влияния изменения матричного состава;
- для измерения концентрации БМ выше 10^{-4} мас.% требуется обязательное разбавление пробы, т.к. при больших концентрациях происходит слияние импульсов от нескольких частиц, которые при этом регистрируются в виде одной частицы, чем сильно искажаются результаты анализа;

- метод применим только в случаях, когда исследуемые элементы представляют собой интерметаллические частицы или находятся в породах и рудах в виде собственных минералов. САЭСА не даёт информации о распределении частиц по массе, а также о содержании других элементов в этих частицах. Кроме того, он уступает традиционным методам анализа по метрологическим характеристикам, а оценка размеров частиц тяготеет, скорее всего, к качественному анализу.

В настоящей работе разработанный нами способ определения распределения частиц пробы по массе и концентрации искомых элементов в частицах дисперсной пробы сравнивается с возможностями стандартной методики сцинтилляционного способа, описанной в монографии [6]. Наш способ основан на том, что чувствительность фотодиодных линеек позволяет надёжно регистрировать спектр пробы при экспозиции в несколько миллисекунд.

Способ определения распределения частиц пробы по массе и концентрации искомых элементов в частицах дисперсной пробы реализован на спектрографе ДФС-8 с решеткой 1200 шт/мм (обратная дисперсия 0,3 нм/мм) с регистрацией спектров МАЭС. В качестве источника возбуждения излучения используется двухструйный дуговой плазмотрон. Программа «АТОМ», обеспечивающая проведение атомно-эмиссионного спектрального анализа, позволяет по результатам измерений построить гистограммы - графики зависимости интенсивности линии определяемого элемента от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму). Для получения гистограмм применяли малую скорость подачи пробы. Скорость транспортирующего газа была равна 1 л/мин. За 1с регистрировали 200 спектров, каждый из которых содержит информацию о содержании элементов в образце массой 5×10^{-4} г.

Отличия предлагаемого способа от традиционного САЭСА

Недостатками установки [6] являются сложность вывода щели фотоумножителя на спектральную линию определяемого элемента и регистрация фона в определенных фиксированных точках спектра, что не учитывает изменение его при разных матрицах. Преимущество нашего способа состоит в том, что регистрируется весь спектральный диапазон и имеется возможность корректно учитывать фон, что существенно уменьшает влияние основы пробы.

Полезный сигнал в установке [6] после усилителей поступает на вход пятиканального амплитудного анализатора, состоящего из дискриминаторов и счетчиков импульсов. Функция дискриминатора заключается в том, чтобы пропускать на счетчик импульсы, амплитуды которых превышают некоторый заданный уровень - уровень дискриминации, причем уровень дискриминации ограничен 5 каналами. Преимущество нашей установки

заключается в том, что регистрируется весь динамический диапазон интенсивностей спектральных линий, составляющий 10000 отн.ед.

В установке [6] возбуждение спектров производится горизонтальной дугой постоянного тока (сила тока дуги - 12-15 А). При этом существенным недостатком является сложная конструкция обдува аргоном, в воздухе на линию золота налагается молекулярная полоса SiO. В нашей установке анализ проводится в атмосфере аргона, высокая температура плазменного факела дугового двухструйного плазмотрона ДДП обеспечивает более полное сгорание частичек пробы и уменьшает влияние их размера на результаты анализа.

Регистрация спектрального диапазона, включающего аналитические спектральные линии всех искомых элементов, позволяет одновременно определять концентрации этих элементов. Последовательная регистрация набора спектров пробы (1000 спектров и более) одновременно во всём рабочем спектральном диапазоне обеспечивает регистрацию аналитических спектральных линий всех искомых элементов в течение времени ввода пробы. Измерение интенсивности аналитических линий в каждом спектре с учётом фона под линией позволяет построить зависимости концентраций искомых элементов от времени поступления пробы в плазму с помощью предварительно полученных градуировочных зависимостей. Использование этих зависимостей с учётом массы пробы, вводимой в плазму за время регистрации одного спектра, позволяет расчётно-графическим путём непосредственно определить массу частиц и концентрацию искомых элементов в частице.

Наш способ дает информацию о гранулометрическом распределении частиц и содержании определяемых элементов в различных породах на основе зарегистрированных градуировочных графиков (ГГ), а не основывается на эмпирических закономерностях. Градуировочные графики построены по набору стандартных образцов СОГ-13, (СОГ-4-94), выпускаемых Российской арбитражной лабораторией испытания материалов ядерной энергетики Уральского государственного технического университета. Стандартные образцы содержат Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru в интервале концентраций от 9.6×10^{-2} (СОГ13-1) до 1.01×10^{-4} мас. % (СОГ 13-4). Для получения образцов сравнения с более низкими содержаниями благородных металлов (БМ) применяли последовательное разбавление образца СОГ13-4 графитовым порошком (ОСЧ 8-4) по ГОСТ 23463-79 в 3, 10, 30 и более раз. Образец СОГ 13-61 содержал $1,25 \times 10^{-6}$ мас. %. В табл. 1 приведены характеристики градуировочных графиков для платины и золота.

В нашем способе минимальный сигнал оценивается уровнем шумов, $I_{\min} = 3s_{\phi}$, соответствующая концентрация золота равна 0.01г/т, при этом регистрируется сигнал от навески 5×10^{-4} г. Абсолютный предел обнаружения 5×10^{-10} г.

Наши исследования показали, что концентрация золота на уровне 10^{-2} масс.% ($\mu\text{г}/\text{г}$) определяется без дополнительного разбавления. Разработанный нами способ не ограничен величиной навески, масса навески определяется задачей исследования, обычно- 1-5 г, что обеспечивает представительность анализа.

Таблица 1. Характеристики градуировочных графиков $\text{Lg } I = a_0 + b \text{ Lg } C$

Элемент, λ , нм	Угол α	Проверка однородности дисперсий по разным критериям				Дисперсии		СКО градуировки	Сmin , ppm
		Кохрена/Бартлета		Фишера		s_{Π}^2	$s_{ад}^2$		
		Таб	Рас.	Табл	Расч.				
Au 267.595	45	0,4	0,3			0,0008	0,002	0.011	0.01
Pt 265.945	39	0,33	0,28	0,002	0,0008	0,0003	0,00008	0.015	0.03

Результаты исследования распределения БМ в геохимических стандартных образцах

Исследовалась однородность стандартных образцов, содержащих золото и платину. Образец ХО-1 (хвосты обогащения) имеет однородную гистограмму по Au и Pt (рис.1), что говорит об однородности состава образца как по крупности частиц, так и по концентрации золота и платины в отдельных частицах.

Исследовалась также однородность зарубежных Геостандартов SARM-7 и SARM-65 (Open Iniversity, Milton Keynes, England). Из представленных на рис.2 и 3 гистограмм видно, насколько неравномерно распределены частицы платины в представленных образцах сравнения SARM-7 и SARM-65. Гистограммы Au и Pt регистрировались одновременно (рис.2). Неоднородность распределения вспышек платины нельзя отнести к неравномерности подачи пробы, потому что в то же время наблюдаем стабильный однородный сигнал от частиц золота. На рис. 3. наблюдаются группы вспышек от частиц платины разной интенсивности и разной крупности.

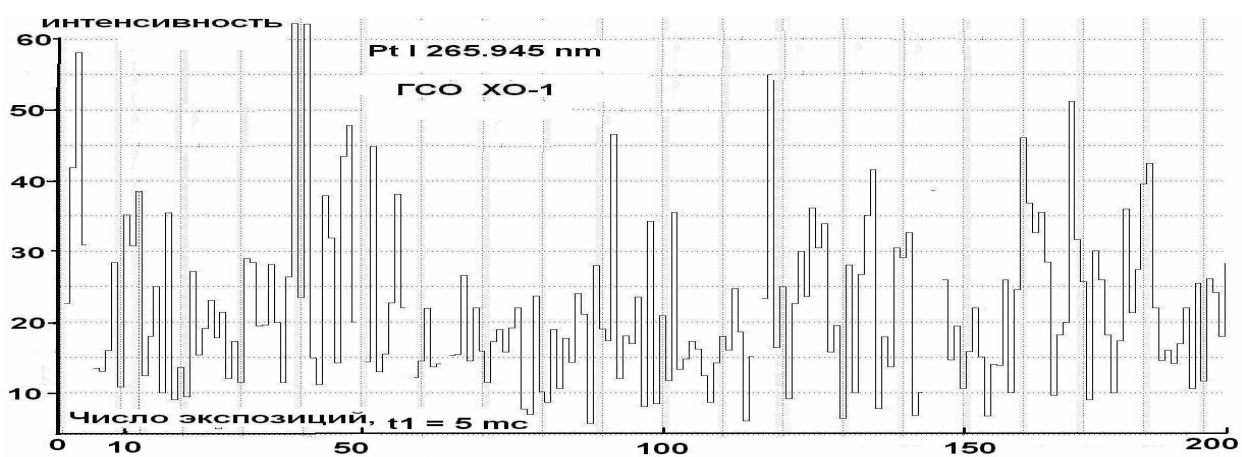
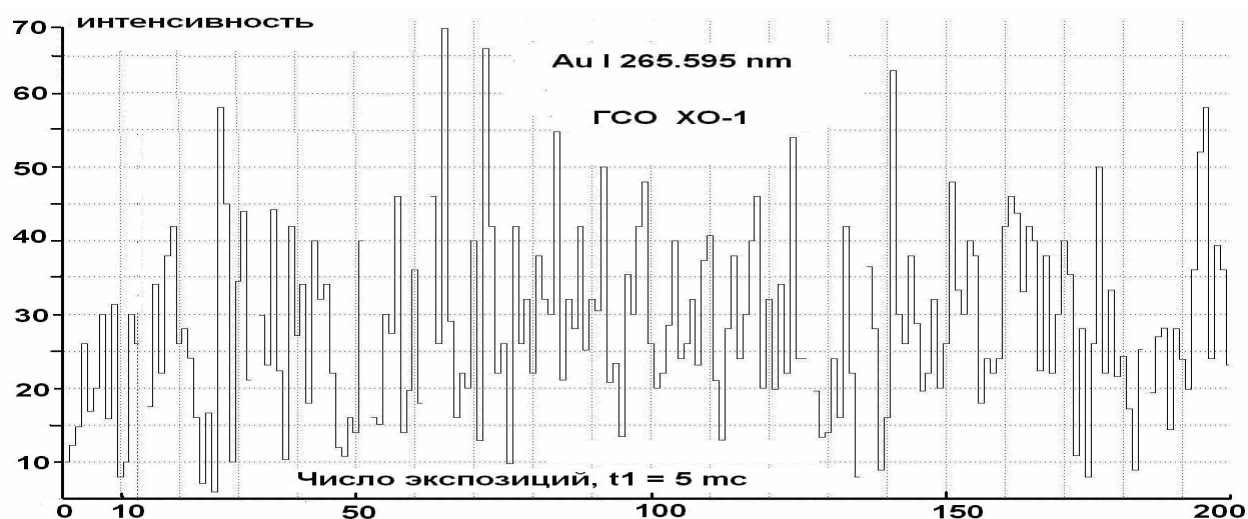


Рис.1. Зависимости интенсивностей линий золота и платины в образце ГСО XO-1 от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму), t_1 - время регистрации одного спектра.

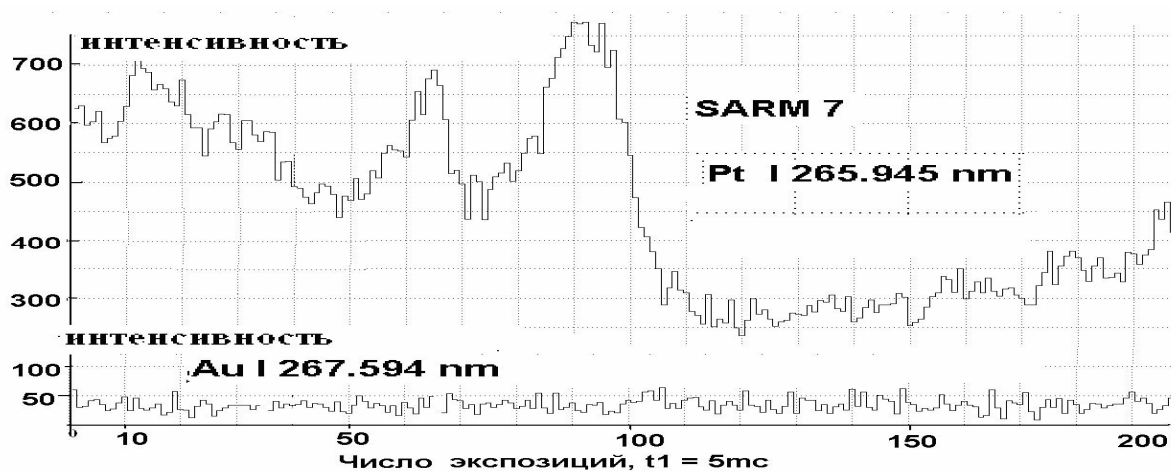


Рис.2. Зависимости интенсивностей линий золота и платины в образце SARM 7 от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму) . t_1 - время регистрации одного спектра.

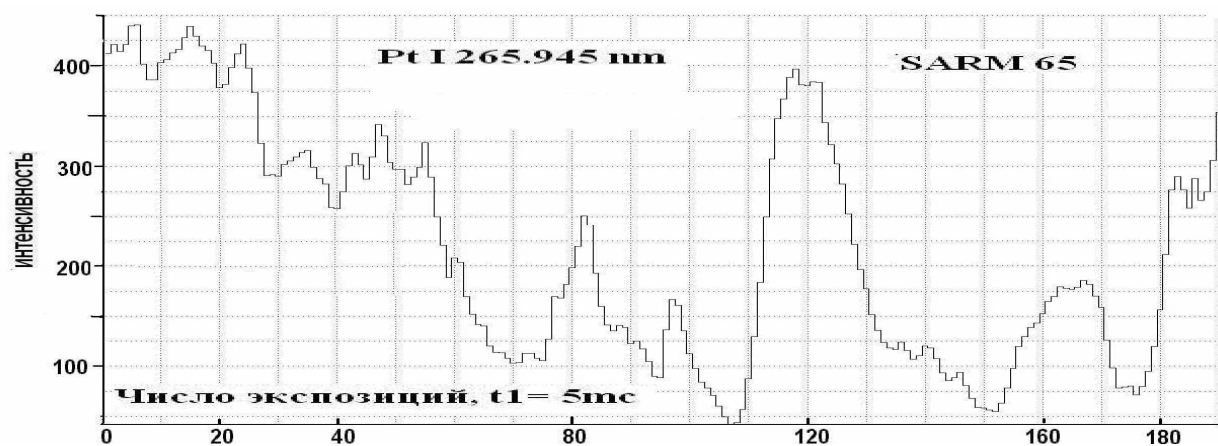


Рис.3. Зависимость интенсивности линии платины в образце SARM 65 от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму), t_1 - время регистрации одного спектра.

Таким образом, предложенный способ регистрации дает инструмент для изучения распределений частиц в исследуемом объекте: по данным гистограммы можно судить о крупности частиц и концентрации в них БМ. Одновременная регистрация спектра пробы двумя способами дает мощный инструмент геохимикам не только для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о распределении элементов в пробе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крестьянинов А.Г., Райхбаум Я.Д., Корецкая А.Д., Маркова Н.М. / Журнал прикл. спектроскопии. 1969. Т.10. Вып.1. С.17-21.
2. Прокопчук С.И., Райхбаум Я.Д., Студенникова Т.Г. / Заводская лаб. 1978, Т. 44. №4. С. 423.
3. Сайченко А.Н., Сайченко Л.А., Энгельшт В.С. / Зав.лаб. 1987. Т.53. №2. С.28
4. Прокопчук С.И. / III Региональная конференция «Аналитика Сибири-90». Иркутск: Сиб ГЕОХИ. 1990. С.72-73
5. Дроков В.Г., Морозов В.Н., Разин Л.В. / Журн.ан. химии 1991.Т.46. Вып. 8 С.1601-1603.
6. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Сиб ГЕОХИ. 1993. 69с.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УСТАНОВКИ «ПОТОК» ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РУТИННЫХ АНАЛИЗОВ

Степанов И.И., Федотова Е.В., Карманова Ю.В.
ОАО «Александровская опытно-методическая экспедиция», МПР,
601650. Владимирская обл., г. Александров, Красный переулок, 6.
E-mail: stepanovvi@mail.ru

Использование в геологии геохимических методов обычно требует определения широкого круга металлов в пробах горных пород, число которых может измеряться десятками тысяч. Анализ большого числа проб при условии низких пределов обнаружения широкого круга элементов и одновременно возможно меньших погрешностях анализа при всегда ограниченных финансовых средствах представляет сложную проблему. Традиционно для этих целей широко использовался атомно-эмиссионный спектральный анализ с фотографической регистрацией спектров. Сначала в варианте метода испарения, а с пятидесятих годов прошлого века наиболее популярным стал высоко производительный и более экономичный метод «просыпки», хотя он обеспечивал достаточно низкие пределы обнаружения лишь для высоко- и средне-летучих элементов. Параметры анализа труднолетучих элементов этим методом неудовлетворительны. Тем не менее, метод «просыпки» получил широкое распространение, поскольку в большинстве практических случаев основной интерес представляет информация о концентрациях легко- и средне-летучих элементов.

Высокая производительность при приемлемых, в первом приближении, уровнях повторяемости анализа и его стоимости могла быть достигнута лишь при визуальной расшифровке спектров. Но при субъективной оценке почернений спектральных линий низкий уровень случайной погрешности анализа оставался недостижимым. К концу XX века метод «просыпки» в сложившемся виде исчерпал все возможности своего развития.

Ситуация радикально изменилась после разработки на базе достижений микроэлектроники технологии изготовления диодных линеек. Малая ширина диодов позволила решить задачу объективной оценки величины интенсивности излучения во всех точках спектра, в том числе всех имеющихся спектральных линий с достаточно высоким разрешением, в первом приближении адекватном дисперсии используемых спектрометров. Вследствие этого ненужным оказывается использование фотопластинок со всеми их недостатками и ограничениями и, следовательно, исключается операция фотометрирования спектральных линий.

Таблица 1. Используемые аналитические линии и пределы обнаружения при навеске 100 мг.

№ п/п	Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, %	№ п/п	Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, %
1	Ag	328,068	0,000005	16	Mn	280,106	0,007
		338,289	0,000005			279,482	0,007
2	As	286,04	0,003			279,826	0,007
		245,65	0,03			293,306	0,014
		278,022	0,1			259,576	0,3
3	B	249,677	0,0003	17	Mo	317,034	0,00008
		249,77	0,0003			319,398	0,00008
4	Ba	307,159	0,05			313,259	0,00015
		233,527	0,1	18	Nb	316,34	0,001
		277,1	1,0			309,418	0,03
5	Be	234,86	0,0003	19	Ni	305,082	0,0006
		313,04	0,0003			341,476	0,0006
		313,10	0,001			299,259	0,002
6	Bi	306,77	0,001			309,912	0,004
		289,798	0,001			232,579	0,01
7	Cd	228,80	0,00003			310,545	0,01
		326,105	0,001	20	P	255,4913	0,03
		340,365	0,003	21	Pb	283,30	0,0005
8	Co	345,35	0,00035			280,19	0,003
		341,23	0,00035			239,38	0,03
		241,445	0,003			266,315	0,01
		241,53	0,003	22	Sb	259,807	0,003
		298,959	0,003			287,792	0,003
		341,263	0,003			267,064	0,03
		308,677	0,003	23	Sn	317,50	0,0002
9	Cr	288,923	0,001			284,00	0,0004
		301,492	0,001			242,17	0,01
		298,601	0,001	24	Ti	308,804	0,0018
		297,11	0,0017			324,20	0,005
		297,547	0,0017			323,66	0,005
		301,519	0,0017			323,90	0,005
		278,068	0,0017			295,615	0,005
		300,506	0,0017			284,20	0,01
10	Cu	324,75	0,00025	25	Tl	276,787	0,001
		327,39	0,00025	26	V	318,398	0,0003
		282,43	0,0032			318,341	0,0003
		303,6,1	0,01			318,539	0,0003
		310,86	0,1	27	W	294,70	0,003
11	Ga	294,364	0,0005			286,607	0,003
		287,42	0,003			289,64	0,003
12	Ge	303,91	0,0001			265,654	0,01
		265,12	0,0003	28	Y	319,56	0,003
		270,962	0,001	29	Zn	334,502	0,001
13	In	303,934	0,0003			334,557	0,03
14	La	324,513	0,01			277,09	0,03
15	Li	323,26	0,001			334,59	0,1

Представление информации в цифровом виде, делающее естественным применение компьютерной техники с соответствующим программным обеспечением, в сочетании с разработанным на современном уровне дуговым генератором привело к появлению великолепного комплекса для эмиссионного спектрального анализа методом просыпки – «Поток». Его потенциальные возможности трудно переоценить. Впервые появилась

возможность реального снижения случайных погрешностей анализа всех определяемых элементов без дополнительных затрат времени до уровня, близкого к количественным методам. Существенную роль в стабилизации условий возбуждения атомов в дуге играет контролирование скорости воздушного потока в рабочей зоне.

Существенно ускорился процесс выдачи результатов анализа, причём исключение ручного труда в этой операции практически устранило технические ошибки.

Особенности требований, предъявляемых прикладной геохимией к методам анализа, позволяют в ряде случаев (в частности, при анализе массива проб с практически одинаковой матрицей) сознательно снизить требования к проблеме правильности анализа, которая в некоторой степени решается при использовании образцов сравнения, более или менее адекватных анализируемым породам.

Возможность снижения требований к правильности анализа создаёт условия для применения метода постоянного графика.

При использовании образцов сравнения на основе искусственного гранита, изготавливаемых в Бронницкой геохимической экспедиции ИМГРЭ, в нашей лаборатории на установке «Поток» достигнуты пределы обнаружения, приведенные в таблице 1.

Случайные погрешности, естественно, оказываются намного ниже, чем при работе с фотографированием спектров и субъективным фотометрированием. В таблице 2 приведены для сравнения данные погрешностей анализа, проведенного названными методами, для некоторых элементов.

Таблица 2. Систематические расхождения и относительные случайные погрешности анализа, выполненного двумя методами по результатам двойного анализа одной и той же выборки из 100 проб.

Элемент	«Поток»		Обычный метод	
	$\delta_{\text{сист.}}$	$\delta_{\text{сл.}}$	$\delta_{\text{сист.}}$	$\delta_{\text{сл.}}$
Cu	1,042	1,072	1,450	1,210
Zn	1,190	1,114	1,570	1,330
Pb	1,051	1,102	1,250	1,220
Ni	1,149	1,088	1,040	1,240
Co	1,104	1,081	1,810	1,280
Cr	1,049	1,076	1,040	1,380
V	1,019	1,114	1,020	1,330
Mo	1,120	1,078	1,920	1,380
Ag	1,009	1,120	1,450	1,290
Mn	1,100	1,076	1,660	1,480
Sn	1,076	1,076	1,510	1,280
Ga	1,040	1,120	0,930	1,250
B	1,028	1,070	1,310	1,560

Значительно упрощает анализ и повышает его надёжность визуализация подробностей формы спектральных линий с одновременным отображением градуировочного графика, построенного для данной аналитической линии. Это облегчает нахождение правильного решения в сложных случаях.

Опыт относительно длительной (4 месяца) и интенсивной (за это время проанализировано около 10000 проб) эксплуатации комплекса «Поток» со спектрографом PGS-2 показал, что система использования реперов обеспечивает достаточно высокую стабильность положения спектров. При температуре в помещении на уровне $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ смещения спектров не наблюдается. В качестве реперов нами используются линия железа (349,78 нм) и линии кремния (212,41 и 253,24 нм), поскольку в анализируемых пробах эти элементы всегда присутствуют в значительном количестве (другая матрица потребует других реперов). Ежедневно в начале смены проверяется положение реперов в спектре - коррекции положения их максимумов практически никогда не требуется. Стабильность положения спектра повышает надёжность анализа элементов, присутствующих в количествах, близких к пределам обнаружения.

Низкие погрешности определения обеспечивают успешное применение этой установки для анализа не только горных пород, но и продуктов их химического обогащения для определения золота и платиноидов.

Программа «Атом» разработана на высоком уровне. Интерфейс хорошо продуман и удобен для работы. Предусмотренные программой варианты обработки информации позволяют решать большинство практических задач. Интенсивная эксплуатация прибора позволила выявить некоторые слабые узлы устройства, модернизация которых существенно повысила надёжность его работы. Устранение нескольких обнаруженных мелких погрешностей в программном обеспечении также способствует повышению качества этого уникального комплекса.

Можно утверждать, что внедрение в практику работы постепенно возрождающихся как прикладной, так и фундаментальной геохимии России современного аналитического комплекса «Поток», в своей области не уступающего западным образцам, своевременно и необходимо. Этот комплекс удовлетворяет всем современным требованиям и обеспечивает проведение геохимических исследований на самом высоком уровне.

Возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением комплекса «ГРАНД» и введением проб в разряд способом «вдувание-просыпка»

Т. А. Бабкина, П. Ю. Лыткин
ЗАО «Полюс», г. Красноярск
BabkinaTA@polyusgold.ru

Атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) анализ с дуговым возбуждением излучения и введением проб в разряд способом «вдувание-просыпка» интенсивно применяется в лабораториях, занимающихся анализом геологических образцов. Метод экспрессен, прост в выполнении и наряду с возможностью одновременного определения большого числа элементов обеспечивает требуемые пределы их обнаружения [1]. Разработка новых источников возбуждения излучения, систем регистрации и обработки спектров расширила возможности оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа.

В лаборатории анализа минерального сырья ЗАО «Полюс» в 2005 году введен в работу атомно-эмиссионный комплекс «Гранд» производства фирмы «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск. В состав комплекса входят: источник возбуждения излучения – генератор «Шаровая молния», система ввода пробы «Поток», полихроматор «Гранд» с дифракционной решеткой 2400 штр/мм (записывает спектр в двух диапазонах 190-350 нм и 390-450 нм при обратной линейной дисперсии 0,4 нм/мм), многоканальный анализатор спектров «МАЭС». Принцип действия комплекса основан на регистрации и измерении интенсивности аналитических линий эмиссионного спектра пробы, полученного при ее вдувании в дугу переменного тока. Управление комплексом, получение и обработка результатов осуществляется с помощью программы «Атом» [2].

Применение нового оборудования при отсутствии соответствующих методик или адаптации известных не имеет практического смысла. Несмотря на то, что компьютер значительно расширяет возможности управления прибором и обработки результатов анализа, вероятность получения ошибочных результатов увеличивается, если оператор не будет участвовать в интерпретации данных. Существующие методики АЭС анализа минерального сырья не адаптированы для работы на оборудовании подобного рода и данных по предварительной оценке их применимости нет. Поэтому при введении в работу атомно-эмиссионного комплекса «Гранд» для анализа геологических проб были рассмотрены следующие вопросы:

- выбор условий определения элементов (выбор аналитических линий, учет спектральных наложений, изучение влияния на интенсивность аналитического сигнала состава анализируемых материалов, отработка технологии процесса выполнения измерений);

- оценка возможностей спектрометра;
- разработка методики выполнения измерений и оценка ее метрологических характеристик.

Для работы были выбраны следующие условия: дуга переменного тока частотой 200 Гц и силой тока 20 А, скорость подачи пробы 20 мм/сек; аналитическая навеска нормируется объемом совочка и составляет ~ 0,05–0,06 г, частота искрового дезинтегратора 391 Гц. Скорость потока воздуха задается стабилизатором и равна 2 м/с. Время обжига электродов и регистрации спектров – 10 сек.

При проведении анализа из базы данных спектральных линий программы «Атом» и литературных данных [3] выбраны 2–3 аналитические линии для каждого определяемого элемента. Возможные наложения при выборе спектральных линий определяли с помощью инструмента "Мешающие линии" программы "Атом". Форму аналитической линии, ее окружение и, соответственно, наличие спектральных помех устанавливали сопоставлением спектров стандартных образцов и рабочих проб.

Для всех аналитических линий был задан способ автоматического поиска центра и границ линий. Расчет интенсивности производился по интегралу линий по четырем диодам. В качестве реперных были выбраны линии Fe 291.216 нм и Si 198.835 нм, как наиболее хорошо разрешаемые с другими линиями и присутствующие в спектрах всех анализируемых образцов. Зависимость интенсивности аналитической линии от содержания каждого элемента в анализируемых образцах устанавливали по градуировочному графику, построенному в координатах $\lg I - \lg C$ с помощью стандартных образцов состава горных пород, руд и контрольных проб. Применение контрольных проб дает возможность оценить изменение угла наклона градуировочных графиков при смене матрицы исследуемых образцов.

Правильность построения градуировочных графиков и оценку их стабильности проводили для всех аналитических линий. Практически показано, что оценку стабильности градуировочных графиков достаточно выполнять через каждые 100 – 110 анализов рабочих проб, но не менее 3–4 раз за смену.

В выбранных условиях проведения измерений выполнен набор данных по анализу стандартных образцов и рабочих проб. Проведена оценка показателей точности результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Полученные характеристики в целом соответствуют значениям, обычно достигаемым в спектральном анализе. Правильность результатов анализа рядовых геологических проб при разработке методики оценивалась путем одновременного проведения анализа СО и сравнением с

другими методами анализа: атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектрометрией, спектрофотометрией. Результаты измерений, полученные на комплексе «Гранд», удовлетворительно совпадают с результатами других аналитических методов.

В таблице 1 приведены данные по оценке метрологических характеристик методики с применением стандартных образцов состава, которые показали, что АЭС анализ на комплексе «Гранд» может успешно применяться, как надежный аналитический метод.

По результатам работы оформлена методика атомно-эмиссионного анализа геологических проб на 20 элементов (серебро, мышьяк, бор, барий, бериллий, висмут, никель, медь, кобальт, ванадий, хром, вольфрам, молибден, свинец, сурьма, марганец, ниобий, олово, титан, цинк) в диапазоне содержаний 0,0001–1,0 %, в том числе серебра в диапазоне 0,02–50 г/т. Производительность анализа составляет 300–400 порошковых проб за смену.

Были также рассмотрены возможности расширения количества определяемых элементов. Это условие может быть реализовано при обеспечении стандартными образцами состава.

В число определяемых элементов входят и драгоценные металлы. Для повышения достоверности их контроля необходимо учитывать возможную неравномерность распределения элементов и непредставительность аналитической навески, поэтому сжигание анализируемой пробы рекомендуется проводить неоднократно. Например, установлено, что можно определять содержание золота в диапазоне 0,5–100 г/т при его равномерном распределении в пробе, что подтверждено результатами пробирного метода анализа. Определению золота вне указанного диапазона мешают спектральные помехи и матричные влияния.

Одним из необходимых этапов работы лаборатории является выбор метода внутреннего контроля качества измерений АЭС анализа проб минерального сырья. В качестве одного из методов контроля были выбраны контрольные карты Шухарта. Карты строятся на базе платформы MS Excel.

Таблица 1. Оценка метрологических характеристик с применением стандартных образцов состава (аттестованное значение $n \cdot 10^{-3}$ / установленное содержание $n \cdot 10^{-3}$, % мас.)

№ п/п	Элемент	Стандартный образец				
		P3C-2004	СГХМ-2	ООКО-202	ССЛ-1	ООКО-204
1	Ag (г/т)	17,3 ± 0,7 / 15 ± 2	0,0 / 0,09 ± 0,02	0,006 ± 0,003 / 0,0051 ± 0,0016	-	0,23 ± 0,05 / 0,22 ± 0,06
2	As	200 / 211 ± 29	4 / 3,5 ± 1,0	- / 6,6 ± 2,4	-	6 ± 2 / 5 ± 2
3	B	-	8 / 6,9 ± 2,0	8 ± 3 / 7 ± 2	10 ± 2 / 12 ± 3	1,3 ± 0,4 / 1,0 ± 0,6
4	Ba	54 / 50 ± 10	58 ± 6 / 53 ± 14	50 ± 6 / 50 ± 12	95 ± 4 / 90 ± 3	34 ± 5 / 37 ± 12
5	Be	-	0,23 ± 0,04 / 0,21 ± 0,05	0,20 ± 0,06 / 0,21 ± 0,07	0,35 ± 0,07 / 0,38 ± 0,09	0,3 ± 0,1 / 0,24 ± 0,08
6	Bi	2 / 1,8 ± 1,1	-	- / 0,64 ± 0,21	-	0,6 ± 0,2 / 0,68 ± 0,18
7	Co	2 / 1,94 ± 0,42	1,8 ± 0,3 / 1,7 ± 0,3	1,3 ± 0,1 / 1,5 ± 0,3	2,7 ± 0,4 / 3,0 ± 0,6	1,2 ± 0,1 / 1,39 ± 0,32
8	Cr	6 / 7,1 ± 2,0	12 ± 1 / 11,0 ± 3,2	6,5 ± 0,8 / 6,2 ± 1,7	7 ± 1 / 7,5 ± 1,2	2,9 ± 0,4 / 3,1 ± 0,9
9	Cu	6 / 5,8 ± 0,6	5,2 ± 0,4 / 5,3 ± 1,0	4,4 ± 0,5 / 4,8 ± 1,3	4,6 ± 0,8 / 4,1 ± 0,9	24 ± 3 / 19,1 ± 3,8
10	Mn	216 / 215 ± 50	55 ± 2 / 49 ± 7	57,0 ± 1,5 / 50 ± 12	100 ± 10 / 95 ± 17	370 ± 15 / 415 ± 48
11	Mo	17 / 14 ± 2	0,3 / 0,28 ± 0,03	0,10 ± 0,02 / 0,10 ± 0,03	0,16 / 0,14 ± 0,012	2,7 ± 0,3 / 2,14 ± 0,42
12	Nb	-	1,2 ± 0,1 / 1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,2 / 1,0 ± 0,6	1,6 ± 0,1 / 1,4 ± 0,3	0,7 ± 0,1 / 0,60 ± 0,18
13	Ni	5 / 4,9 ± 0,4	5,8 ± 0,3 / 6,0 ± 1,6	3,1 ± 0,3 / 3,4 ± 1,0	4,5 ± 0,6 / 4,7 ± 0,6	1,8 ± 0,2 / 1,89 ± 0,50
14	Pb	210 / 182 ± 30	1,6 ± 0, / 1,4 ± 0,4	1,4 ± 0,4 / 1,3 ± 0,2	1,5 ± 0,1 / 1,6 ± 0,2	15 ± 2 / 13,8 ± 3,6
15	Sb	95 / 90 ± 10	-	-	-	-
16	Sn	-	0,44 ± 0,04 / 0,44 ± 0,10	0,40 ± 0,09 / 0,37 ± 0,09	0,4 / 0,39 ± 0,08	0,33 ± 0,08 / 0,35 ± 0,09
17	Ti	-	735 ± 40 / 640 ± 100	380 ± 6 / 360 ± 90	873 ± 40 / 820 ± 60	160 ± 6 / 115 ± 26
18	V	12 / 10,1 ± 3,2	14 ± 2 / 16 ± 3	8,7 ± 0,7 / 9,3 ± 2,0	10 ± 1 / 8,9 ± 2,1	7,5 ± 0,6 / 5,9 ± 1,5
19	W	47 / 51 ± 9	-	-	-	2,5 ± 0,7 / 2,3 ± 0,6
20	Zn	100 / 113 ± 17	9 ± 1 / 10 ± 2	5,4 ± 0,4 / 5,5 ± 1,8	10 ± 2 / 8,3 ± 1,8	14 ± 2 / 9,64 ± 3,14

Для осуществления контроля стабильности результатов анализа в целом в соответствии с МИ 2335–2003 для многокомпонентного анализа выбрали несколько элементов.

Параметры контроля:

- оцениваемые характеристики: промежуточная прецизионность (воспроизводимость) и погрешность;
- образец для контроля: государственный стандартный образец континентальных осадочных отложений – ООКО-202 (ГСО 5362-90);
- временной диапазон: август – ноябрь 2006 года;
- периодичность проведения контрольных процедур зависит от объема проб, но не менее 2-х раз за смену.

Пример контрольных карт Шухарта для элементов марганец и медь приведен на рисунках 1–4. Построенные карты Шухарта показали, что процесс измерений находится в статистически управляемом состоянии. Карты позволяют рассматривать процесс измерений во времени, идентифицировать изменения, вышедшие за границы, исключая субъективный подход к измерению, и оперативно управлять процессом, т.е. принимать корректирующие действия. Так как в систему измерений включен человек, то подобная оценка подконтрольности стабильности АЭС анализа удобна.

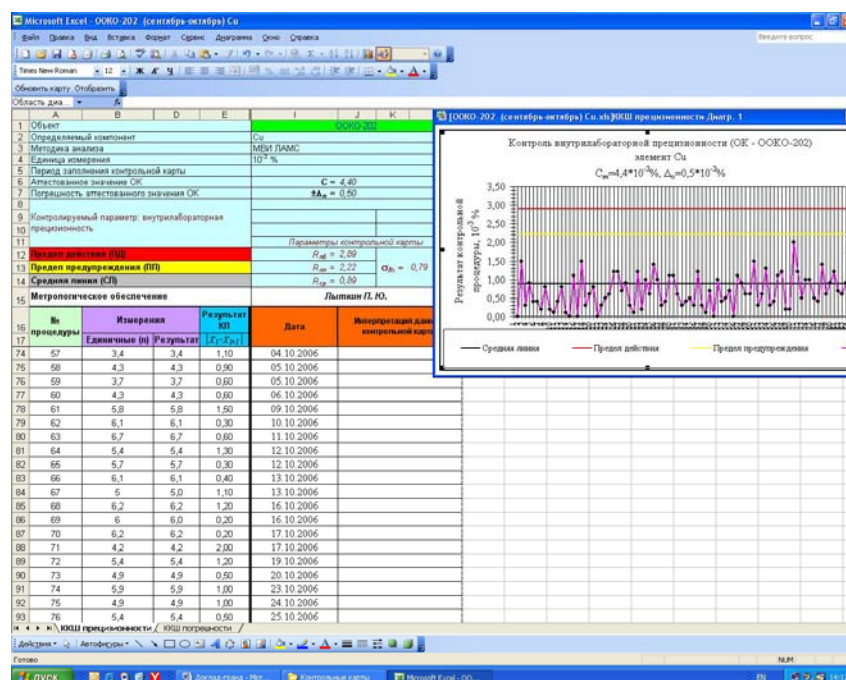


Рисунок 1. Контроль внутрилабораторной прецизионности с применением СО; элемент – Cu.

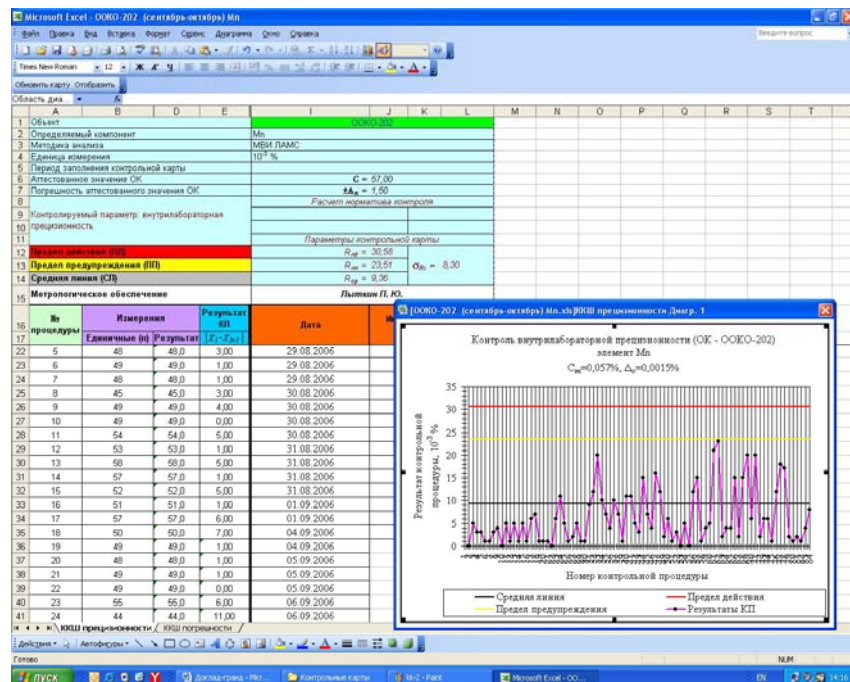


Рисунок 2. Контроль внутрилабораторной прецизионности с применением СО; элемент – Мп.

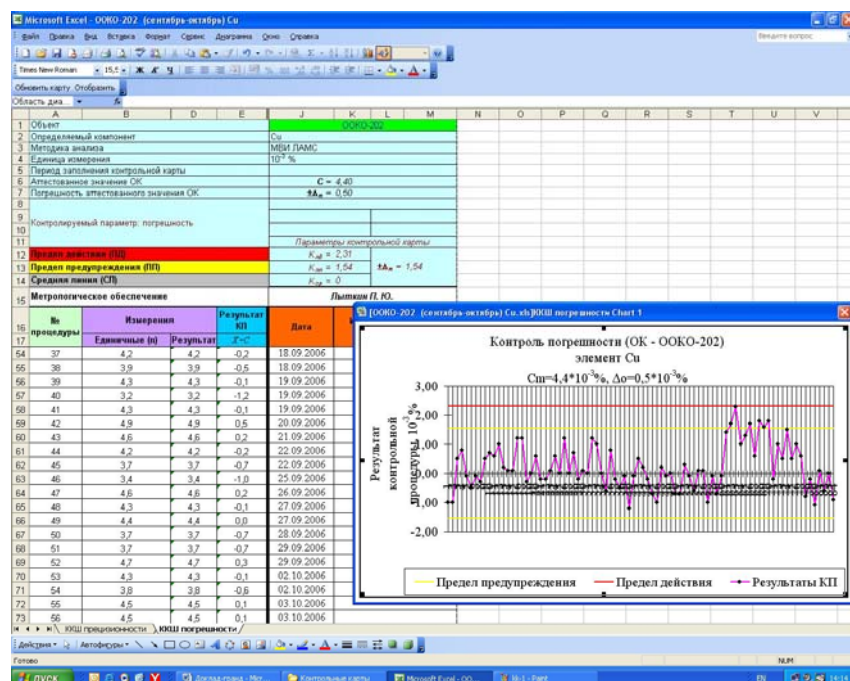


Рисунок 3. Контроль погрешности с применением СО; элемент – Си.

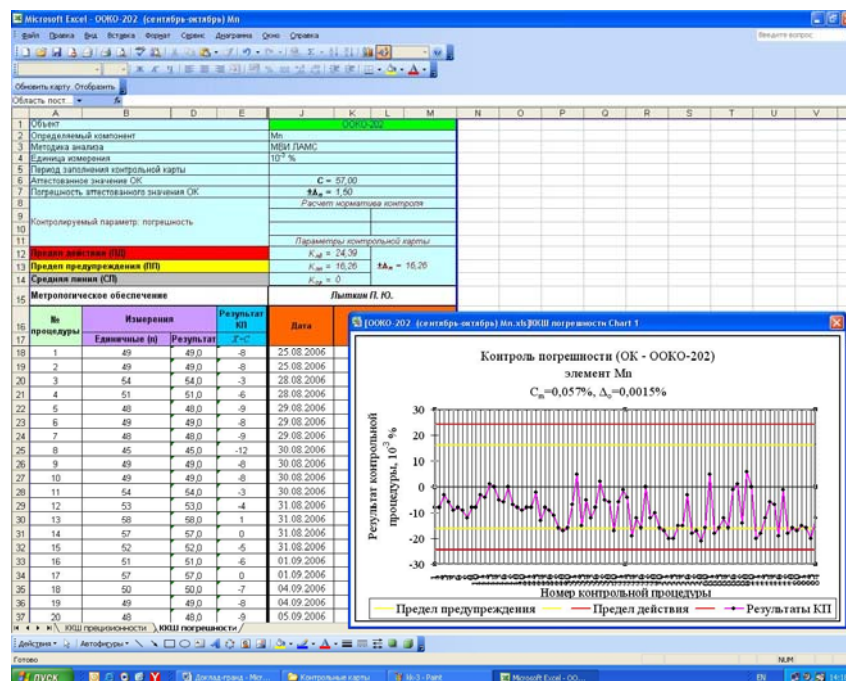


Рисунок 4. Контроль погрешности с применением СО; элемент – Mn.

Комплекс «Гранд» был также апробирован для оперативного входного контроля технологических проб. В лаборатории отработаны условия, позволяющие проводить определение золота, серебра, мышьяка, сурьмы, вольфрама в пробах технологического передела.

Таким образом, применение комплекса «Гранд» при анализе проб минерального сырья и продуктов технологического передела имеет следующие достоинства и возможности:

- регистрация всего спектра пробы и различные способы расчета интенсивностей линий и значений сигнала фона расширяют возможности АЭС анализа;
- стабилизированный источник возбуждения спектров, термостатированные фотодиодные линейки и стабилизатор потока воздуха позволяют работать по постоянным градуировочным графикам в течение длительного времени;
- реализована работа в режиме постоянного градуировочного графика. Для одного элемента можно подобрать несколько спектральных линий различной интенсивности с линейными градуировочными графиками;
- полученные значения повторяемости и прецизионности результатов измерений по ряду элементов позволяют сопоставлять АЭС анализ по способу «вдувания-просыпки» с количественными аналитическими методами.

Необходимо отметить, что возможности комплекса позволяют оператору одновременно проводить анализ проб и контроль получаемых результатов, что упрощает

процесс выполнения и анализа проводимых измерений по сравнению с методом фотографической регистрации спектров [4].

Возможность многоэлементного определения качественного и количественного состава проб при одновременном снижении времени анализа существенно влияет на снижение себестоимости анализа.

Выполненная работа позволила изучить возможности применения комплекса «Гранд» не только для выполнения анализов однотипных геологических проб, но и для оперативного контроля технологических продуктов при проведении технологических исследований.

Список литературы.

1. Русанов А. К. Основы спектрального количественного анализа руд и минералов / А. К. Русанов. – М.: Недра, 1978. – 280 с.
2. Лабусов В. А. Новый многоканальный спектрометр ВМК / В. А. Лабусов, А. В. Михайлов, А. Н. Путьмаков // Применение анализаторов МАЭС в промышленности: Материалы V межд. симп., Новосибирск, 17-19 авг. 2004 г. – Новосибирск: НГУ, 2004. – с. 35–36.
3. Арнаутов Н. В. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. Таблицы появления и усиления спектральных линий / Н. В. Арнаутов, Глухова Н. М., Яковлева Н. А. – Н.: Наука, 1987. – 101 с.
4. Васильева И. В. Автоматизация и компьютеризация многоэлементного прямого атомно-эмиссионного анализа геологических образцов по способу просыпки с использованием оборудования ВМК-Оптоэлектроника / И. В. Васильева, Е. В. Шабанова, А. И. Непомнящих, А. М. Спиридонова // Применение анализаторов МАЭС в промышленности: Материалы VII межд. симп., Новосибирск, 15-18 авг. 2006. – Новосибирск: НГУ, 2006. – с. 53–64.

Приближенно-количественный эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА) геологических объектов с помощью анализатора МАЭС.

Н.Г. Пелевина¹, А.В. Михайленко², А.В. Путинцев²

¹ДГП ВНИИцветмет, г. Усть-Каменогорск

²АО Ульбинский металлургический завод, г. Усть-Каменогорск

Значительный рост финансирования геологоразведочных работ в Казахстане ведет к активному освоению все новых и новых месторождений. Аналитические лаборатории, специализирующиеся на анализе геологических объектов, не в состоянии справиться с растущим потоком проб. Традиционно наиболее экспрессным методом при проведении поисковых геолого-геохимических работ является прямой многоэлементный атомно-эмиссионный анализ твердых геологических образцов по способу вдувания-просыпки. При использовании фотографического метода и визуальной обработки спектров метод является полуколичественным, с максимальной производительностью 60-120 (в зависимости от сложности спектра) проб в смену для бригады из трех специалистов.

Настоящая работа выполнена на экспериментальной установке на базе спектрометра МФС-8 с трехлинзовой системой освещения щели, модернизированного анализатором МАЭС. В качестве источника возбуждения спектра использован генератор ИВС-28. Просыпка пробы сконструирована на основе штатива УШТ-4 (ЛОМО).

Градуировочную характеристику спектрометра осуществляли с помощью десяти государственных стандартных образцов состава минеральных веществ, разработанных институтом геохимии СО РАН (г. Иркутск) и набора геологических проб различного матричного состава, многократно проанализированных методом ИСП-МС.

На настоящем этапе исследования ПКЭСА возможен для определения следующих элементов в геологических объектах: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Ga, Fe, Li, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, Zn, Y, Zr, W.

Модернизация спектрометров анализатором МАЭС делает приближенно-количественный атомно-эмиссионный анализ чрезвычайно эффективным, как предшествующий для выбора оптимального количественного метода (оценка состава матрицы, уровень содержаний интересующих элементов, наличие и степень влияния интерферентов) и позволяет в 2-3 раза сократить время ПКАЭА по сравнению с таким же методом, но с фотографической регистрацией и визуальной расшифровкой спектра.

Определение содержания примесей в индии методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием анализатора МАЭС и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS).

Г.А.Шевелев

Центр кассовых операций и хранения ценностей (филиал) Государственного учреждения
“Национальный Банк Республики Казахстан”

Л.И.Василенко

УК МК АО “ Казцинк “

В работе использовались атомно-эмиссионный спектрометр ДФС-458, оборудованный приставкой МАЭС, и масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS).

Исследовались образцы металлического индия (стандартные образцы и товарная продукция), а также образцы в виде оксида индия (стандартные образцы класса СОП).

Для испытаний на масс-спектрометре пробы готовились путем растворения металлического индия и оксида индия в азотной кислоте и затем разбавлялись в деионизованной воде в 1000 раз (0,1% по матрице). Градуировка прибора проводилась с использованием синтетических смесей, изготовленных из однокомпонентных стандартных растворов класса ГСО.

Для испытаний атомно-эмиссионным спектральным методом пробы металлического индия переводили в оксид путем растворения в азотной кислоте и прокаливания в муфельной печи при 400-500°C в течение 30-40 мин. до полного удаления окислов азота по ГОСТ 12645.1-77. Источником возбуждения атомной эмиссии служила дуга постоянного тока $I=10$ А с экспозицией 25с. Использовали следующие аналитические линии: Fe 302,044 нм, Cu 327,392 нм, Ni 300,248 нм, Sn 283,99 нм, Pb 368,346 нм, Tl 276,787 нм, Zn 330,294 нм.

При определении содержания Cd и Hg пробы металлического индия в оксид не переводили. Массу навески пробы (100мг) в виде металлических кусочков помещали в отверстие нижнего металлического электрода глубиной 6 мм и диаметром 4 мм. Использовали аналитические линии Cd 326,105 нм и Hg 253,650 нм. Для калибровки спектрометра использовали стандартные образцы состава индия металлического. При определении Fe, Cu, Ni, Sn, Pb, Tl и Zn использовали стандартные образцы на основе окиси индия класса СОП 39884350-1-8-04-С и СОП 30884350-1-11-04-С, в которых концентрации указанных элементов изменялись от ~ 100 ppm. до 1 ppm. В этом диапазоне концентраций получены хорошие калибровочные кривые с углом наклона около 45°. На Рис.1 показана калибровочная кривая для линии Cd 326,105 нм в индии металлическом в диапазоне

концентраций Cd от 1 до 80 ppm. Видно, что разброс значений небольшой во всем диапазоне содержаний Cd и угол наклона кривой около 45° . На рис.2 показана линия Cd 247,8561nm, полученная для градуировочного образца 2К индия металлического с концентрацией кадмия 1 ppm. Из рисунка видно, что линия надежно идентифицируется (примерно с вероятностью 0,95 относительно фона). На рисунке 1 показано положение точки Cd для пробы №7 товарного индия, которая лежит на продолжении градуировочной кривой значительно ниже крайней точки 2К (1 ppm).

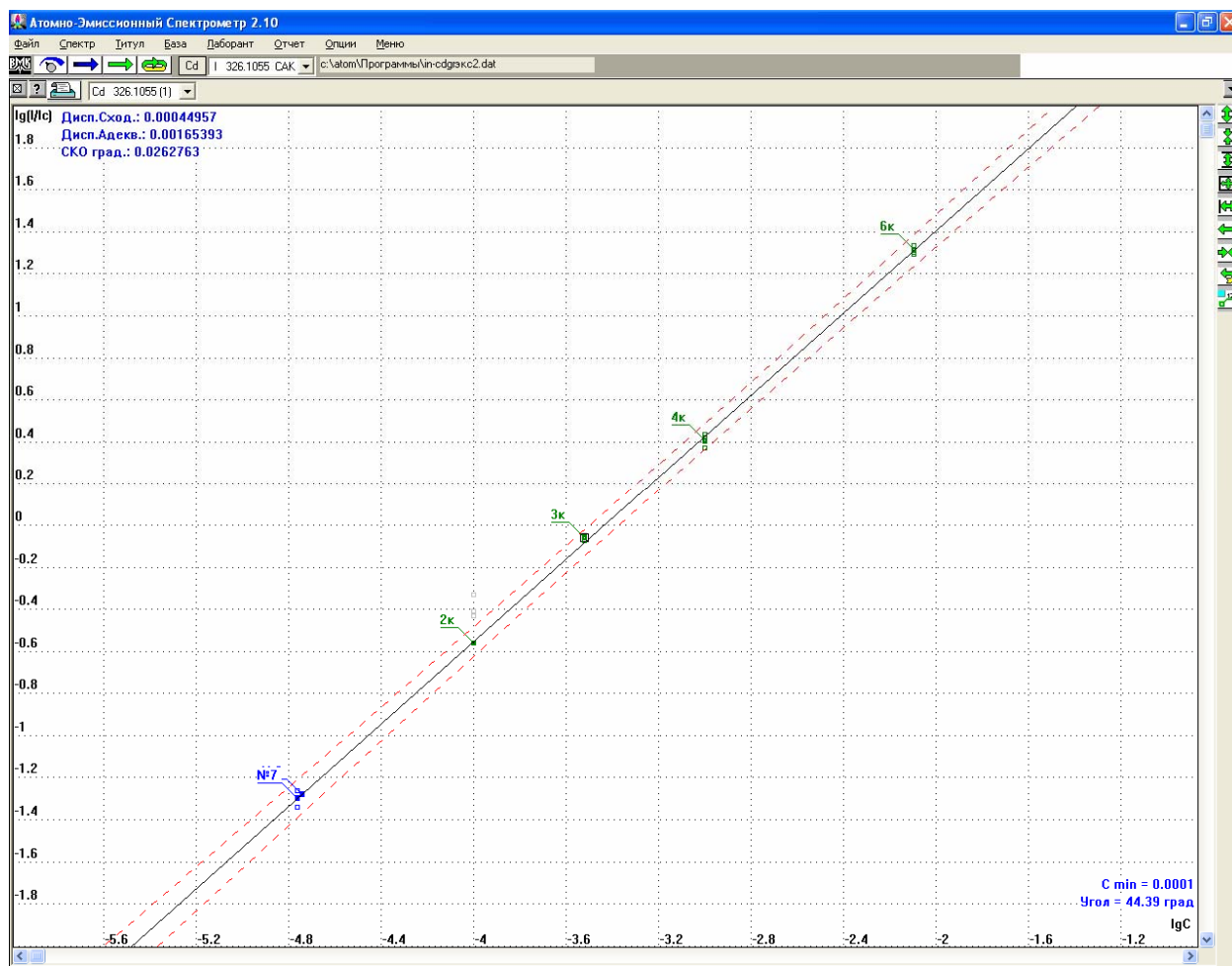


Рис.1. Градуировочный график определения Cd в индии металлическом.

В таблице 1 даны результаты, полученные на образцах товарного индия металлического методом АЭС с приставкой МАЭС и ICP MS на растворенных и твердых пробах. Чтобы минимизировать влияние матрицы индия на результаты по Cd, в растворенные образцы индия был добавлен стандартный раствор Cd известного содержания для построения калибровочной кривой и учета кадмия, содержащегося в исходном образце (известный метод добавок). Из табл.1 видно, что результаты по всем элементам близки. Однако данные, полученные на МАЭС, завышены за счет применения недостаточно чистых кислот при изготовлении образцов окиси индия, а также низкого уровня определяемых

примесей, близкого к пределу обнаружения для МАЭС. Кроме того, для этих элементов по нашим данным, полученным на металлических образцах при электроискровом отборе пробы в систему ввода масс-спектрометра, наблюдается очень неравномерное распределение их в объеме образца (уровень сигнала очень неравномерный). Этими факторами и можно объяснить наблюдаемые расхождения.

Таблица 1.

Сравнительные результаты испытаний образцов металлического индия
(товарная продукция)

Примесь	Единица измерения	№18 МАЭС	№18 ICP MS	№19 МАЭС	№19 ICP MS
Fe	ppm	2	0,6	1,5	0,5
Ni	ppm	1,5	1,2	1,5	1,1
Cu	ppm	0,4	0,2	0,2	0,2
Zn	ppm	1,0	0,8	2,0	0,8
Cd	ppm	<0,1	<0,1	0,1	<0,1
Sn	ppm	0,4	0,3	0,3	0,2
Hg	ppm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Tl	ppm	4,0	1,0	5,0	3,0
Pb	ppm	4,0	3,0	2,0	1,0

Достоверность результатов, полученных методом ICP-MS, может быть подтверждена данными, приведенными в табл.2 , где показаны результаты измерений ГСО3372-86-3376-86 состава индия металлического, СОП 30884350-1-8-04-С, СОП 30884350-1-11-04-С, СОП 30884350-1-15-04-С и СОП 30884350-1-17-04-С состава оксида индия. Все результаты получены на растворенных в азотной кислоте образцах по методике, приведенной выше. Из таблицы видно, что в пределах погрешностей измерений за исключением Zn, результаты, полученные методом ICP-MS, хорошо совпадают с аттестованными значениями СОП, полученными на МАЭС. Следует отметить, что результаты, приведенные в табл.2, получены на концентрациях, значительно превышающих 1 ppm., а для ICP-MS – при использовании одной калибровки как для оксидных, так и для металлических образцов для всех элементов.

Таблица 2

**Результаты определения содержания примесей
в стандартных образцах индия методом ICP-MS.**

Примесь	Единица измерения	№3, аттестовано	№3, измерено	8-03-С, аттестовано	8-03-С, измерено	10-03-С, аттестовано	10-03-С, измерено	17-03-С, аттестовано	17-03-С, измерено
Fe	ppm	3	2	100	104	14	18	-	12
Ni	ppm	-	0,36	50	42	5	6	-	0,2
Cu	ppm	-	1,2	50	30	5	5	-	0,8
Zn	ppm	-	1,5	-	2	-	1,6	-	20
Cd	ppm	3	3,7	-	0,4	-	0,5	-	0,9
Sn	ppm	-	< 1	110	128	12	16	-	< 1
Hg	ppm	1	1,7	-	< 1	-	< 1	-	< 1
Tl	ppm	-	0,01	50	49	5	6	-	0,1
Pb	ppm	-	2	100	100	10	11	-	11
As	ppm	-	< 1	-	< 1	-	< 1	-	< 1

Можно также показать, что отношение величины сигнала к фону для линии Cd326,10nm в спектре на рис.2 (МАЭС) составляет 1,5 а эта величина для линии Cd228,8nm. составляет 4,5, что понижает предел обнаружения по сравнению с линией 326,10nm. В то же время эта величина для линии изотопа Cd¹¹⁰ составляет >100. Известно также, что для надежной оценки измеряемого компонента это отношение должно составлять ~ 10. Это лишний раз доказывает, что измеряемые на МАЭС содержания кадмия в индии в области ниже 1ppm не могут быть надежными из-за недостаточной чувствительности. Отметим также, что измерениями на ICP-MS образцов товарного индия и образцов ГСО установлено значительное количество Ag, Sb, Pt, Bi, (< 1 ppm), что в пределах марки Ин 00.

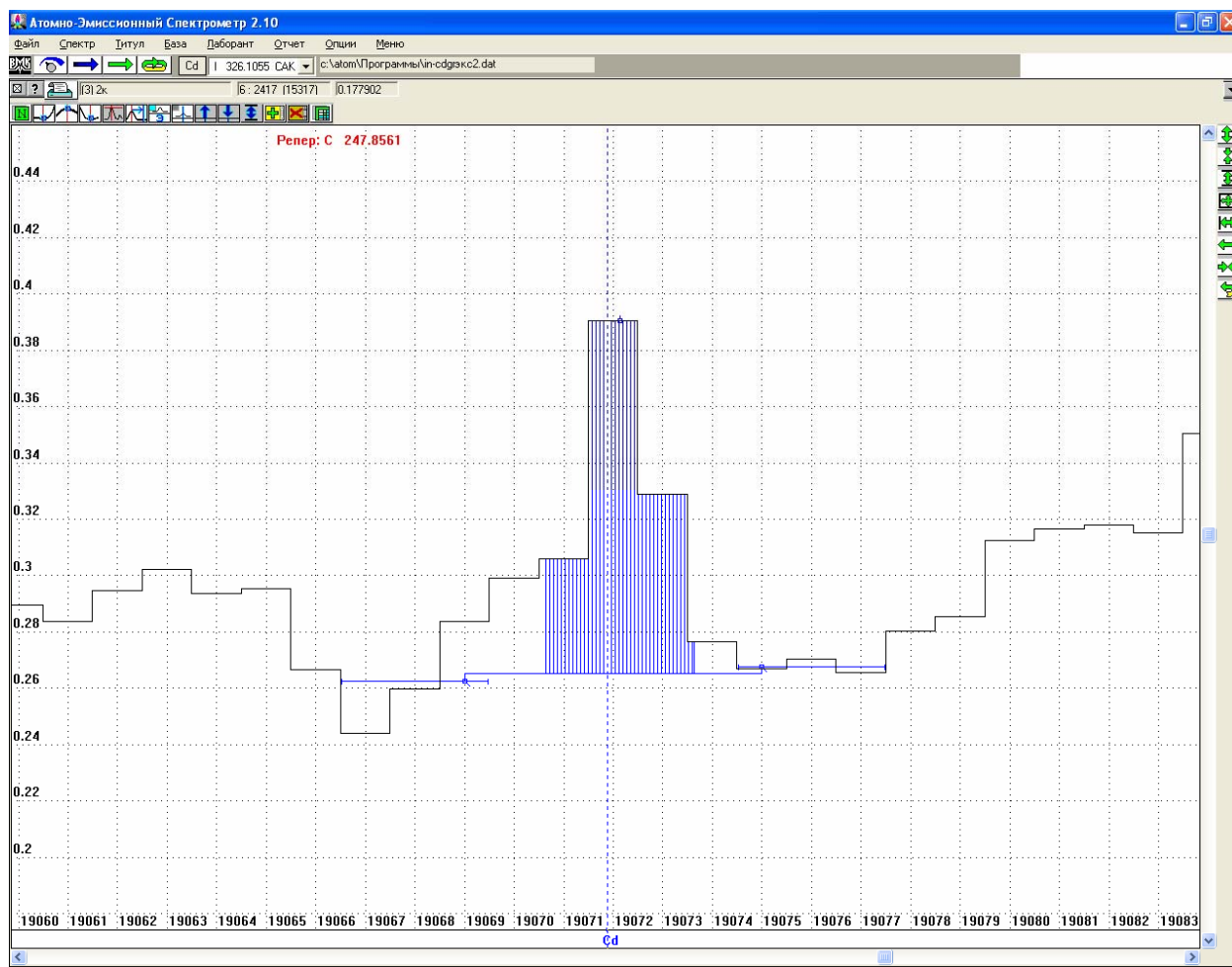


Рис.2. Контур линии Cd ($\lambda=326.1055$ нм) при концентрации 0.0001% в индии металлическом.

Таким образом, из сравнения представленных в работе результатов испытаний образцов индия в виде окиси и металлических образцов методами АЭС с МАЭС и ICP-MS можно заключить, что в области содержаний контролируемых примесей > 1 ppm результаты обоих методов хорошо совпадают. Для содержаний < 1 ppm метод АЭС с МАЭС не имеет запаса чувствительности по контролируемым примесям в индии. Кроме того, при анализе оксидов, для достижения более низких пределов обнаружения необходимо применять очищенные кислоты. Методом ICP-MS определяются одновременно все примеси как в оксиде индия, так и в его металлической форме с применением одного способа пробоподготовки - растворения.

Применение МАЭС в атомно-эмиссионном спектральном анализе особо
чистого безгидроксильного радиационностойкого кварцевого стекла
КС-4В и продуктов, использующихся при его изготовлении на ФГУП
"Миасский машиностроительный завод"

М.А.Балясникова

ФГУП "Миасский машиностроительный завод", г.Миасс, Челябинская обл.
bma27@mail.ru

С 1994 г. по 2002 г. на ФГУП "Миасский машиностроительный завод" проводилась организация производства с внедрением технологии получения особо чистого кварцевого стекла в промышленном масштабе. Одной из основных задач, стоявших в то время, была задача создания аналитической базы с целью обеспечения качества готовой продукции. Специалисты лаборатории ММЗ прошли обучение в Институте химии силикатов РАН им. Гребенникова и ООО "Стектвар" (г. Санкт-Петербург).

Необходимо было контролировать примесный состав проб всего технологического цикла - от исходного сырья до готовой продукции: органических (тетраэтоксисилан, ос.ч золь ПКК- золь поликремниевой кислоты), синтетических (ос.ч СДК- синтетический диоксид кремния, ос.ч кристобалит, ос.ч кварцевое стекло) и неорганических (ос.ч аммиак, ос.ч кислоты и пр., используемые в технологическом цикле). Соответствующие методики отрабатывались на базе ОСТа 21-47-87 "Стекло кварцевое и сырьё для производства кварцевого стекла. Методы определения примесей"[1], ГОСТов и другой нормативной документации на данные вещества.

Атомно-эмиссионный спектральный (АЭС) анализ особо чистого кварцевого стекла "КС-4В" и продуктов, использующихся при его изготовлении, претерпел своё эволюционное развитие, которое можно проследить по следующей цепочке:

- регистрация спектра с помощью призменного спектрографа *ИСП-30* и дугового генератора *УГЭ -4* на фотопластинку и расшифровка полученных спектров на микрофотометре *МФ -2*;
- то же, но расшифровка полученных атомно-эмиссионных спектров с помощью измерительной системы *"САТО -510"* (изготовитель - НПК "Спектрон", г.Москва) на базе микрофотометра *МФ -2*, с помощью которой осуществлялись замеры плотностей почернения спектральных линий и результаты измерений передавались на компьютер.

С помощью программного пакета *МИКРОФОТ* рассчитывались концентрации аналитов;

- регистрация и обработка спектров с помощью многоканального атомно-эмиссионного анализатора *МАЭС* на базе *СТЭ-1* (*спектрометра со скрещенной дисперсией*) и генератора "Шаровая молния-25".

Регистрация спектра на призмённом спектрографе ИСП-30 на фотопластинку ограничивала количество спектров и вносила погрешности в анализ за счёт операции проявления фотоэмульсии, температуры растворов проявителя и фиксажа и сушки фотопластинки [2]. Обработка полученных спектров на микрофотометре МФ-2 зависела от квалификации лаборанта и в целом от человеческого фактора. От того, например, насколько параллельно располагалась аналитическая линия вдоль измерительной щели прибора зависит результат замера плотности почернения этой линии, и, следовательно – результат расчёта концентрации аналита. Кроме того, использование призмённого спектрографа для регистрации спектров затрудняло обработку близко расположенных друг к другу аналитических линий вследствие невысокой разрешающей способности прибора. Ввиду того, что аналитические линии имели слабую интенсивность из-за низкого содержания аналитов в ГСО и пробах, на фотопластинке эти линии получались практически незаметными и трудно обрабатываемыми.

Расшифровка атомно-эмиссионных спектров с помощью измерительной системы "САТО-510" на базе микрофотометра МФ-2 также не давала желаемого результата. Данная система зачастую обнуляла значения почернений аналитических линий вследствие их малых интенсивностей, хотя данные линии на фотопластинке просматривались невооружённым глазом. Линии с очень высокой степенью почернения иногда не считывались даже при использовании трёхступенчатого ослабителя. В некоторых случаях приходилось использовать более низкую ступень ослабления, что вносило погрешность в результат анализа. Царапины на трёхступенчатом ослабителе способствовали занижению почернений аналитических линий. Вместо линии сравнения для каждой аналитической линии использовался фон, близлежащий к этой линии. Вследствие неоднородности фона его необходимо было измерять на строго одинаковом расстоянии от линии, что требовало от лаборанта предельной точности и аккуратности в выполнении расшифровки фотопластинки.

Из всего многообразия систем регистрации спектров для замены устаревших в существующих спектральных приборах – фирмы Spectro (Германия), "Морс" (г.Троицк, Московской области), "Славна" (г.Заречный, Свердловской области), "Спектральная лаборатория" (г.Санкт-Петербург) – наш выбор был сделан в пользу анализатора *МАЭС*, выпускаемого *ООО "ВМК - Оптоэлектроника"*, по следующим причинам:

- прямое фотоэлектрическое преобразование оптического изображения спектра в электрические сигналы с последующим преобразованием в цифровые коды и вводом в компьютер;
- высокие УФ чувствительность и динамический диапазон, отсутствие блюминга (растекание фотогенерированного заряда на соседние ячейки). Блюминг приводит к аппаратному уширению интенсивности спектральных линий и, соответственно, к невозможности использования находящихся рядом с ними слабых линий;
- расширенная область спектральной чувствительности детекторов $-160 \div 1100$ нм.;
- многокристалльные сборки характеризуются высокой стабильностью фотоэлектрических и геометрических параметров, что достигается за счёт стабилизации их температуры;
- программный пакет *АТОМ* представляет аналитику широкий круг возможностей проведения расчётов для АЭС, выполняет всю необходимую обработку зарегистрированных МАЭС спектров и вычисление концентраций, позволяет проводить рутинные и нестандартные анализы с максимальной эффективностью [3].

Выпускаемый фирмой генератор *"Шаровая молния - 25"* обеспечивает надёжную и качественную работу, позволяя аналитику задавать оптимальные режимы возбуждения спектра.

Основными примесями, определяемыми методом АЭС в ос.ч кварцевом стекле и продуктах его производства являются железо, алюминий, магний, марганец, хром, свинец, кобальт, никель, кальций, молибден, ванадий, титан, медь (пределы обнаружения элементов $\sim 10^{-8} \div 10^{-5}$ мас.%). Методика анализа основана на предварительном концентрировании примесей путём химического разложения двуокиси кремния или кварцевого стекла парами ос.ч фтористоводородной кислоты с отделением основы в виде SiF_4 и последующем спектральном анализе сухого остатка в угольной дуге постоянного тока по [4].

Ранее в анализе использовались образцы сравнения (ОС), приготовленные из головного ОС на основе графитового порошка ос.ч 8-4 с добавлением ос.ч оксидов соответствующих примесей. Такие ОС, приготовленные в лабораторных условиях, часто содержали загрязнения в виде частиц пыли и др.

В настоящее время при проведении анализа используются стандартные образцы состава графита комплект СОГ-21 (ГСО 4519-89.....4523-89), выпускаемые Уральским государственным техническим университетом УГТУ-УПИ и Государственным научно-исследовательским институтом конструкционных материалов на основе графита НИИ Графит. Использование СОГ позволило снизить пределы обнаружения микропримесей. Следует подчеркнуть, что, поскольку предварительное концентрирование – решающий этап

в большинстве методов определения следов примесей в чистых веществах, величина контрольного опыта обычно определяет чувствительность анализа [3].

Часто (особенно при анализе следов элементов) мешающее влияние оказывает фон. Если не учитывать поправку на фон, анализ будет существенно затруднён и менее точен [3]. Программа "АТОМ" позволяет решить и эту аналитическую задачу. Кроме того, оказывается удобным применение "Гистограмм" с отображением кривых выгорания. При анализе порошковых проб (в нашем случае это методика с применением концентрирования примесей на коллекторе – ос.ч графитовом порошке) с возбуждением излучения в дуге постоянного тока наблюдается заметное изменение во времени интенсивностей аналитических линий определяемых микропримесей. Характер изменения интенсивностей зависит от свойств элементов, химического состава и физического состояния анализируемой пробы. Рис. 1 и 2 наглядно показывают эту зависимость с помощью гистограмм. Использование гистограмм незаменимо при отработке методик анализа, когда необходимо подобрать оптимальные режимы регистрации спектра (обжиг и экспозиция). На рисунке 1 представлена гистограмма выгорания марганца. Режимы регистрации спектра в методике подобраны верно, поскольку данный элемент за время экспозиции (36) сек. успевает полностью выгореть. То же можно сказать и о свинце, кривая выгорания которого показана на рисунке 2.

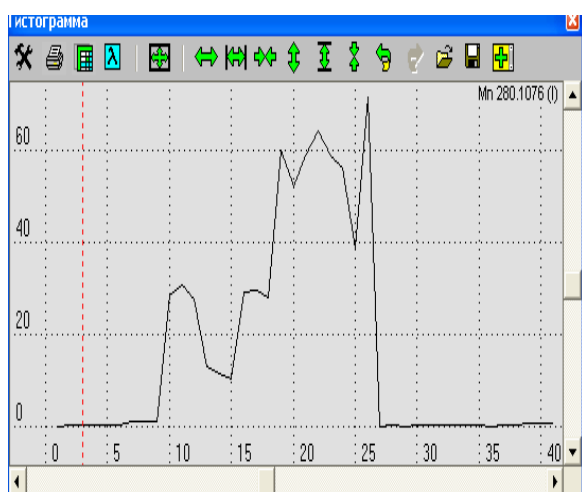


Рис.1 Кривая выгорания марганца



Рис.2 Кривая выгорания свинца

Программа "АТОМ" позволяет автоматически проводить учёт контрольного опыта. На рисунках 3 и 4 показана графическая зависимость логарифма интенсивности от логарифма концентрации примеси, например, для марганца и никеля с учётом контрольного опыта.

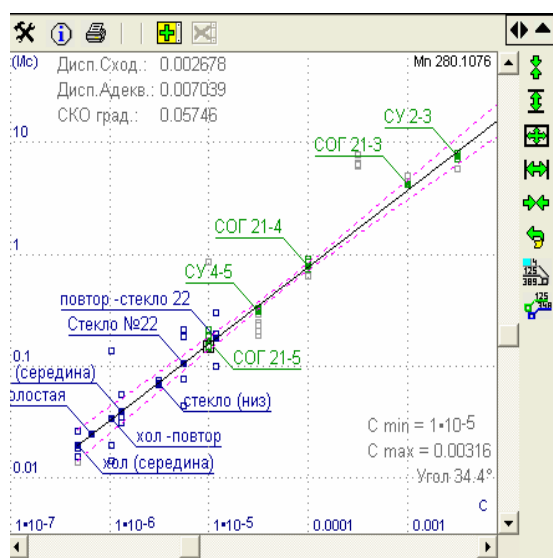


Рис. 3. График «Марганец»

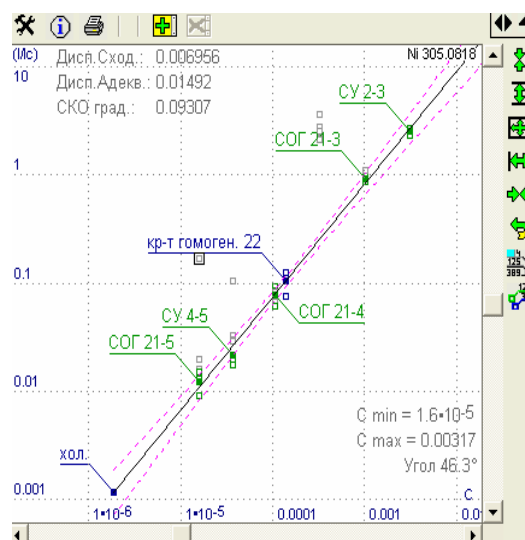


Рис. 4. График «Никель»

Из рисунков видно, что в области малых содержаний определяемых элементов связь между регистрируемой интенсивностью линии и содержанием элемента в пробе оказывается линейной [5]. Это хорошо подтверждается практикой при анализе особо чистых веществ. Чем меньше атомов определяемого элемента в объеме плазмы, тем слабее их излучение и слабее интенсивности аналитических линий элемента. Таким образом, в области малых концентраций аналита не может быть отклонения графической зависимости от прямолинейной, что не наблюдалось при расшифровке спектра с фотопластинки. Построение графиков на рисунках 3 и 4 проводилось в координатах $\lg I - \lg C$. В случаях, когда концентрация ОС с низкими содержаниями компонентов установлена ненадежно вследствие возможных загрязнений при подготовке пробы к анализу, можно осуществлять работу на продолжении линейного графика, исключив при этом ОС с самыми низкими концентрациями (рис. 3).

При изменении температуры и давления воздуха в рабочем помещении происходит изменение положения спектра относительно детектора. Нарушение соответствия длин волн номерам диодов приводит к существенному искажению результатов анализа, связанному с невозможностью поиска в спектре нужных аналитических линий, поэтому для контроля положения спектра в окне необходимо выбрать реперные линии из числа внесённых в таблицу анализа (рис.5).

Автоматическая привязка спектра к реперным линиям позволяет не затрачивать большое количество времени на поиск соответствия найденной интенсивности линии её длине волны. Кроме того, возможность использования "постоянного графика", заложенного программой "АТОМ", экономит дорогостоящие стандартные образцы.

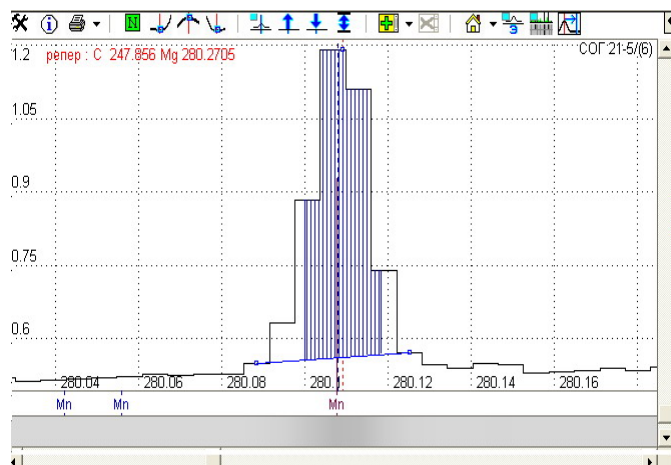
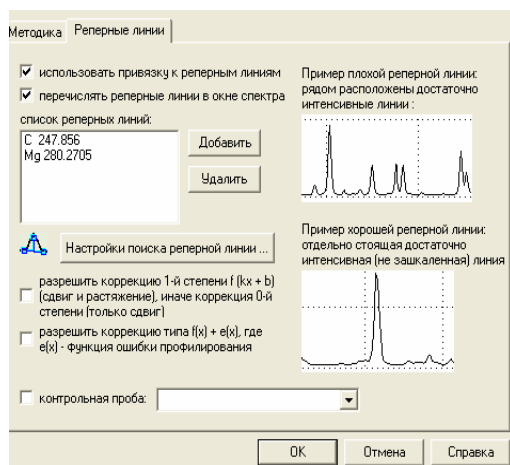


Рис.5. Реперные линии. Спектр марганца

Таким образом, использование анализатора МАЭС совместно с генератором "Шаровая молния - 25" на сегодняшний день покрывает все потребности в проведении анализов ос.ч кварцевого стекла и продуктов, использующихся при его изготовлении, обеспечивая простоту нахождения аналитических линий в спектре при помощи реперных линий, учёт контрольного опыта, фона, подбор методических составляющих с помощью кривых выгорания, выбор оптимальных аналитических линий для анализа с помощью базы данных аналитических линий, учёт коэффициента концентрирования, контроль сходимости параллельных и многое другое.

Кроме определения микропримесей металлов, в перечисленных ос.ч продуктах определяют примеси щелочных элементов – К, Na и Li методом пламенной фотометрии. В целях дальнейшего развития представляется интересным возможность определения этих элементов с применением МАЭС и генератора "Шаровая молния -25".

ЛИТЕРАТУРА

- 1.ОСТ 21-47-87 "Стекло кварцевое и сырьё для производства кварцевого стекла. Методы определения примесей".
2. Тёрёк Т. Эмиссионный спектральный анализ: В 2 ч./ Т. Тёрёк, Й.Мика, Э.Гегуш. М.: Мир, 1982. Ч.2. С.121-123.
3. Лабусов В.А. Многоканальные 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. Т.9, №2. С 104-109.
4. Методы анализа веществ высокой чистоты /Под ред. И.П.Алимарина. М.: Наука, 1965. 528с.
- 5.Путьмаков А.Н. О расширении возможностей эмиссионного спектрального анализа и существующих ограничениях. / Материалы V международного симпозиума "Применение анализаторов МАЭС в промышленности",Новосибирск, 2004// Аналитика и контроль 2005. Т.9, №2. С 141-146.

АНАЛИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ДФС-51 С МАЭС

Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н., Мандрыгин В.В.
ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат», г. Новокузнецк
rszczl@zsmk.ru

Перед экспресс-лабораторией литейного цеха была поставлена задача анализа сплава Х60ВЮ. Состав сплава в соответствии с ТИ 27-Л-040-2005 приведен в таблице 1. Отливки из сплава используются для изготовления коронки рейтера.

Таблица 1. Состав сплава Х60ВЮ согласно ТИ 27-Л-040-2005

C	W	Si	Cr	Ti	Al	Fe
От 0,2 до 0,4	От 3,0 до 5,0	От 0,8 до 1,6	От 60,0 до 65,0	От 0,3 до 0,8	От 0,8 до 1,2	Остальное

Поскольку модернизированный ДФС-51 с МАЭС и генератором Шаровая молния ШМ 250В теоретически имеет широкий диапазон аналитических возможностей – регистрация полного спектра, выбор линий, универсальный разряд (дуга-искра с током до 250 А), то в первую очередь попытка создать программу анализа была предпринята именно на этом приборе.

При разработке программы столкнулись с рядом проблем.

В первую очередь возникла проблема отсутствия стандартных образцов, поэтому для построения градуировочных графиков использовались рабочие пробы, проанализированные химически.

Следующая проблема заключалась в том, что содержания контролируемых элементов различаются на 2 – 3 порядка величины: десятки процентов Cr и десятые доли процента для остальных элементов. При этом необходимо определять содержание хрома, которого больше всего в пробе, и который фактически является основой сплава. Содержание хрома может изменяться на 5 %, железа на 8 %, поэтому трудно выбрать элемент сравнения.

Выбрать оптимальный режим для одновременного определения элементов в этой ситуации очень трудно. Режим возбуждения спектра выбирали так, чтобы обеспечить надежный аналитический сигнал от элементов с низкими концентрациями. При этом основные аналитические линии хрома 267,7 нм, 298,9 нм, используемые на других спектрометрах, регистрируются с насыщением. Линия 492,2 нм не попадает в диапазон ДФС-51. С помощью МАЭС можно выбрать более слабые линии, однако на практике оказалось, что линии хрома с низкой интенсивностью, при регистрации которых нет насыщения, имеют более низкую концентрационную чувствительность. Градуировочный график для определения хрома, полученный на ДФС-51, приведен на рисунке 1. Рядом для сравнения приведен градуировочный график, полученный на квантометре Spectrovac-2000 (производство фирмы BAIRD, 1993 года выпуска). В обоих случаях в качестве внутреннего стандарта использовалось Fe. Чтобы использовать единый параметр оценки качества градуировки, оба графика построены с помощью программы Microsoft Excel. На графиках приведены значения коэффициента достоверности аппроксимации R^2 . Он выбран вместо коэффициента корреляции, который используется в программном обеспечении спектральных приборов других производителей.

На Spectrovac-2000 использовалась линия Cr 298,9 нм. Согласно паспорта на квантометр, она работоспособна в диапазоне концентраций от 0,1 % до 35,0 % при исходном напряжении питания ФЭУ, которое принимается за нулевой уровень. Кроме того, имеется возможность увеличения и уменьшения напряжения на семь ступеней. Программное обеспечение позволяет для каждой аналитической программы выбрать оптимальное напряжение питания ФЭУ для каждой линии. В данном случае это позволяет избежать переполнения в канале хрома.

В случае с МАЭС возможности оптимизации условий регистрации, исключающих насыщение детектора, для каждой линии нет. Было исследовано более 10 линий хрома. На рисунке приведен график, полученный на линии Cr 320,126 нм, которая обеспечивает наилучшие показатели СКО градуировки, дисперсии сходимости и адекватности.

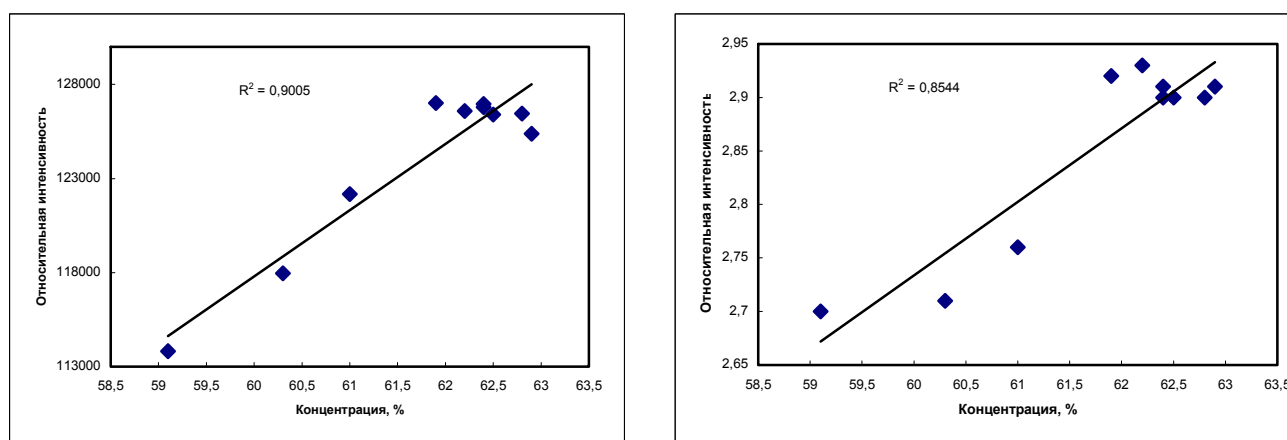


Рисунок 1. Градуировочные графики для определения хрома, полученные на Spectrovac-2000 (слева, 298,9 нм) и ДФС-51 с МАЭС (справа, 320,126 нм).

В области высоких концентраций (62 % – 63 %) разброс точек обусловлен погрешностью определения хрома химическим методом и поведение спектральных линий можно считать достаточно близким. При этом на концентрации ниже 60,5 % линия Cr 320,126нм практически не работоспособна.

В твердотельных детекторах, обеспечивающих произвольный доступ к измерительным ячейкам, эта проблема частично решается выбором времени опроса в зависимости от интенсивности падающего излучения, которая определяется по предварительной экспозиции. Хотелось бы пожелать разработчикам МАЭС изучить возможность технического решения этой проблемы, либо, если это возможно сделать имеющимися средствами, более подробно описать процедуру в инструкции пользователя.

Кроме того, при анализе подобных материалов было бы полезно иметь возможность учета разбавления основы. И, конечно, необходимо наличие возможности коррекции спектральных и матричных межэлементных влияний.

Разработка новых методик прямого АЭСА на модернизированном квантометре МФС-6 с генератором «Везувий-2».

Кузнецова Т.В., Федоров Ю.А.
Новосибирский завод химконцентратов
analitika@ncsr.ru

Новосибирский завод химконцентратов (НЗХК) давно и успешно сотрудничает с ВМК «Оптоэлектроника». В лаборатории инструментальных методов анализа (ЛИМА) ЦЗЛ было усовершенствовано 6 спектрометров: 2 на базе МФС-8, 1 - МФС-6, 1- ДФС-13, 1 - ДФС-8 и пламенно-фотометрический спектрометр С-115. На этих установках проводится контроль урановых материалов, лития и его соединений, титана, алюминия и его сплавов. При технической и методической поддержке специалистов ВМК разработаны и аттестованы методики различного ранга. Реализованы такие возможности программного пакета, как передача и хранение данных в единую базу, а также экспорт результатов анализа в единую электронную систему предприятия.

Непрерывное развитие производства, расширение направлений его деятельности стимулирует развитие аналитической базы. Ставятся новые задачи, изменяются требования к имеющимся методикам. При выборе новых методов анализа решающую роль играют такие характеристики, как точность, стоимость и время выполнения анализа. Поэтому сфера применения прямого АЭСА с МАЭС постоянно расширяется.

Для проведения исследований и отработки новых методик АЭСА в лаборатории используется экспериментальная установка, включающая спектрометр МФС-6, оснащенный МАЭС (рабочий диапазон 195-340 нм), и универсальный генератор Везувий-2 [1]. Для обработки информации используется программный пакет АТОМ 3.0 [2].

Анализ сплавов алюминия.

В лаборатории существуют аттестованные методики для анализа алюминия и его сплавов, но они включают измельчение, растворение образца, перевод его в Al_2O_3 , смешивание с внутренним стандартом и набивку в угольные электроды. Длительная пробоподготовка и ограниченная область применения подтолкнули нас к созданию универсального метода, позволяющего достаточно быстро и просто анализировать образцы различного состава.

При создании методики стандартные образцы (СО) нескольких типов сплавов поместили в одну программу, подобрали оптимальные условия возбуждения излучения и регистрации спектров и построили градуировочные графики во всем диапазоне концентраций [3-5]. Одновременное использование большого числа СО различных типов

позволило не только расширить рабочий диапазон, но и выявить и учесть спектральные интерференции и по возможности выбрать линии, свободные от наложений.

Использованы следующие стандартные образцы:

1. Сплав типа АМГ, 40 комплект, ГСО 6325-92 – 6330-92, прутки Ø8мм, ВИЛС.
2. Li-Al сплав, 37 комплект, ОСО 371-98 – 376-98, прутки Ø8мм, ВИЛС.
3. Алюминий технический, 12 комплект, ГСО 484-74 – 490-74, прутки Ø8мм, ВИЛС.
4. Al сплав типа Д20, 69 комплект, прутки Ø8мм, ВНИИСО.
5. Al технический, ГСО 8658-2005, № VSA1-2, VSA1-7. Цилиндры Ø 65мм.
6. Сплав типа Al-9, №16,17,19, прутки Ø8мм, ВИАМ.

Спектры образцов регистрировали в различных режимах: переменный ток 3, 5 и 10А; скважность тока 2/5, 5/5мс, обжиг 0 - 5с, экспозиция 5 – 30с. Экспериментально выбраны следующие условия регистрации спектров: дуга переменного тока 10А, Ти/Тп=2,0/5,0мс, аналитический промежуток 2,0мм, диафрагма 5мм, базовая экспозиция 250мс, обжиг 1с, экспозиция 10с.

В программе таблица анализа разделена на несколько листов (Рисунок 1): универсал, алюминий, АМГ, Li-Al. Работа продолжается. При разбраковке сплавов работаем на листе «универсал», для проведения анализа с большей точностью переходим на лист соответствующего сплава, на листе Al выведены линии сравнения и реперы. Аналитические линии, линии сравнения, рабочий диапазон и параметры графиков для листа «универсал» приведены в таблице 1.

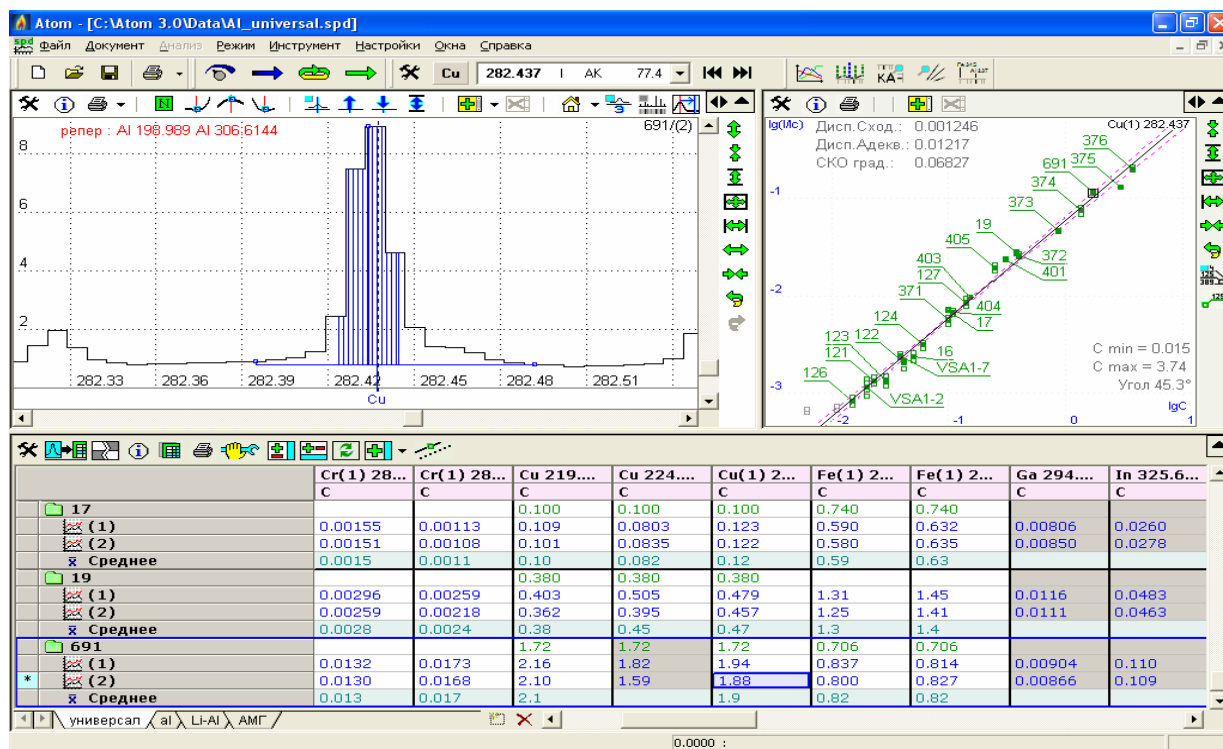


Рис. 1. Общий вид программы «Al универсал».

Листы отличаются выбором аналитических линий и рабочим диапазоном. В качестве примера представлены элементы Cu и Si:

Элемент	Лист	Рабочий диапазон, %	Аналитическая линия, нм
Cu	универсал	0,006 – 3,7	219,227; 224,700; 282,437
	АМГ	0,006 – 0,31	224,700
	Li-Al	0,4 – 3,7	282,437
Si	универсал	0,02 - 8,8	298,765; 288,158
	АМГ	0,05 – 1,0	243,516; 251,920
	Li-Al	0,02 – 0,12	288,158

Параметры градуировочных графиков при различном наборе образцов тоже отличаются. Так, для линии Cu282,437нм:

Лист	Содержание в СО, %	СКО градуировки	Дисперсия сходимости	Угол наклона
универсал	0,015 – 3,74	0,068	0,00125	45,3°
Li-Al	0,4 – 3,74	0,018	0,00044	41,9°

Преимущество выбранного режима измерения и метода в целом в том, что в одной программе по одной аналитической линии мы можем определять концентрации элементов от примесных до легирующих. Градуировочные графики некоторых элементов с листа «универсал» представлены на рисунках 2-5.

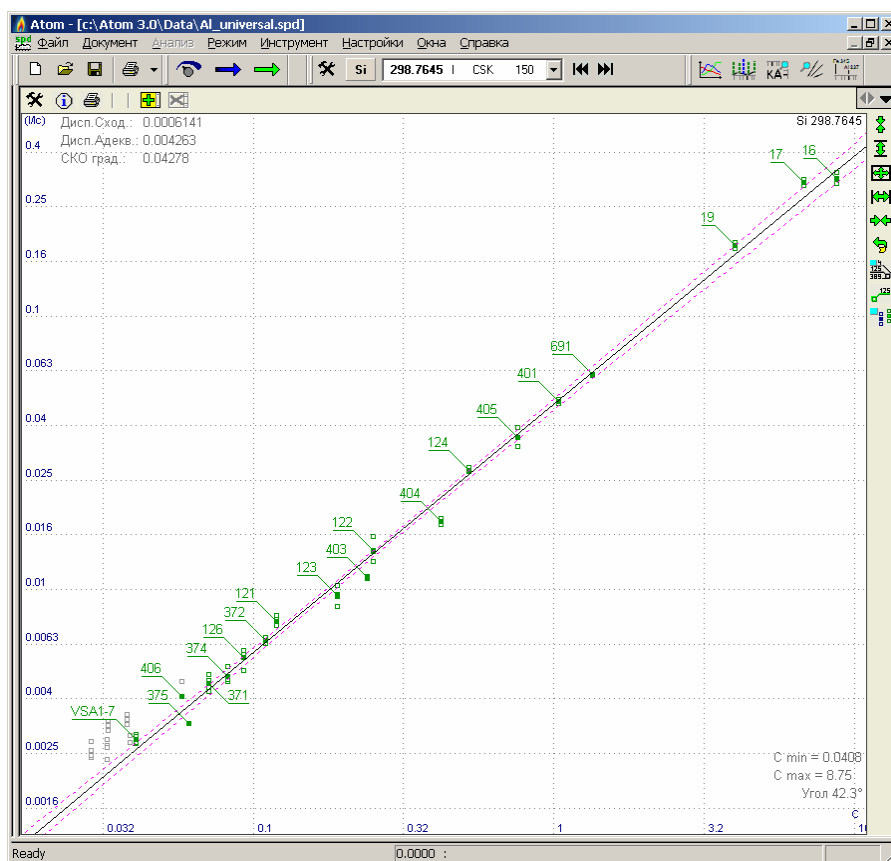


Рис. 2. Si 298,765 нм. Содержание в СО 0,04 - 8,8%.

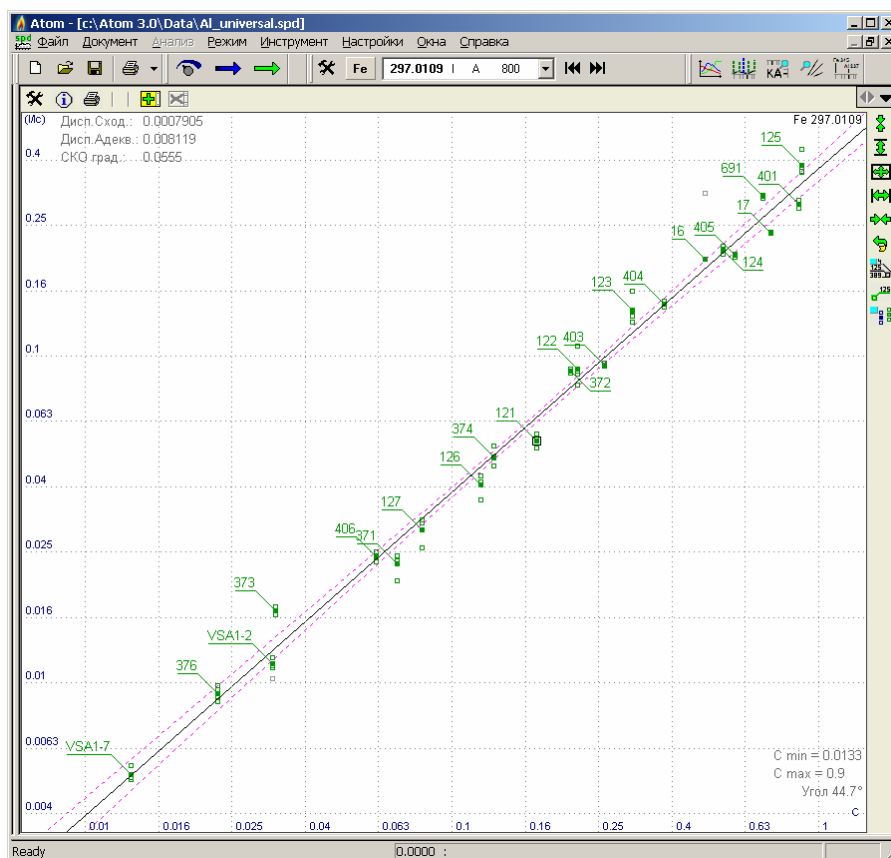


Рис. 3. Fe 297,01 нм. Содержание в СО 0,01 – 1.0%.

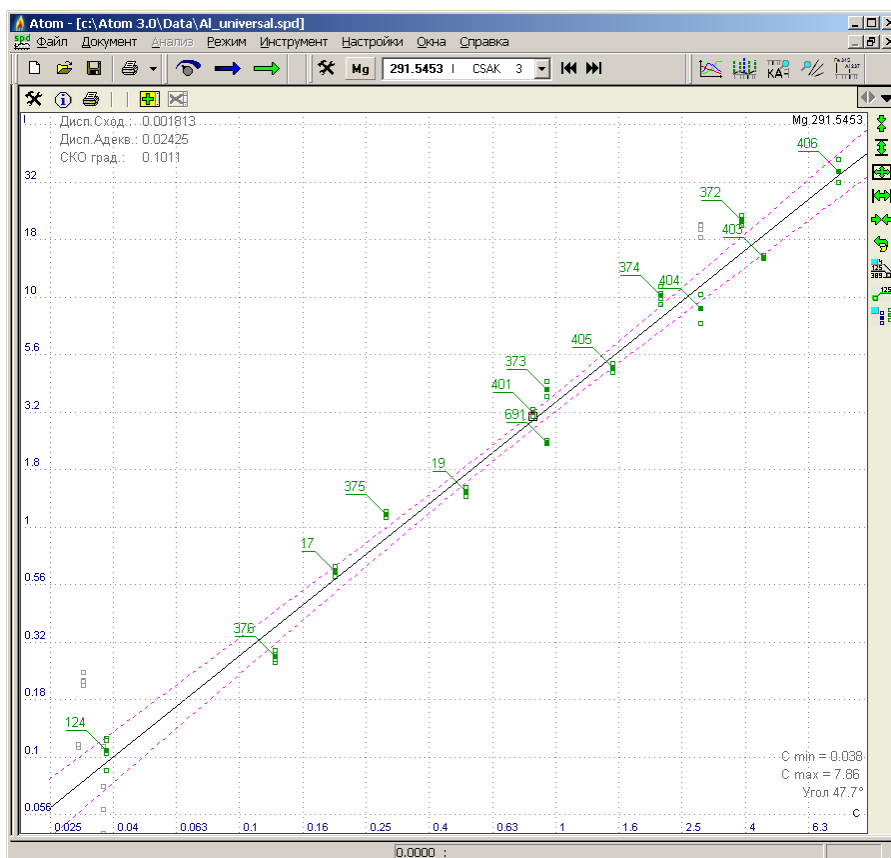


Рис. 4. Mg 291,545 нм. Содержание в СО 0,04 – 8.0 %.

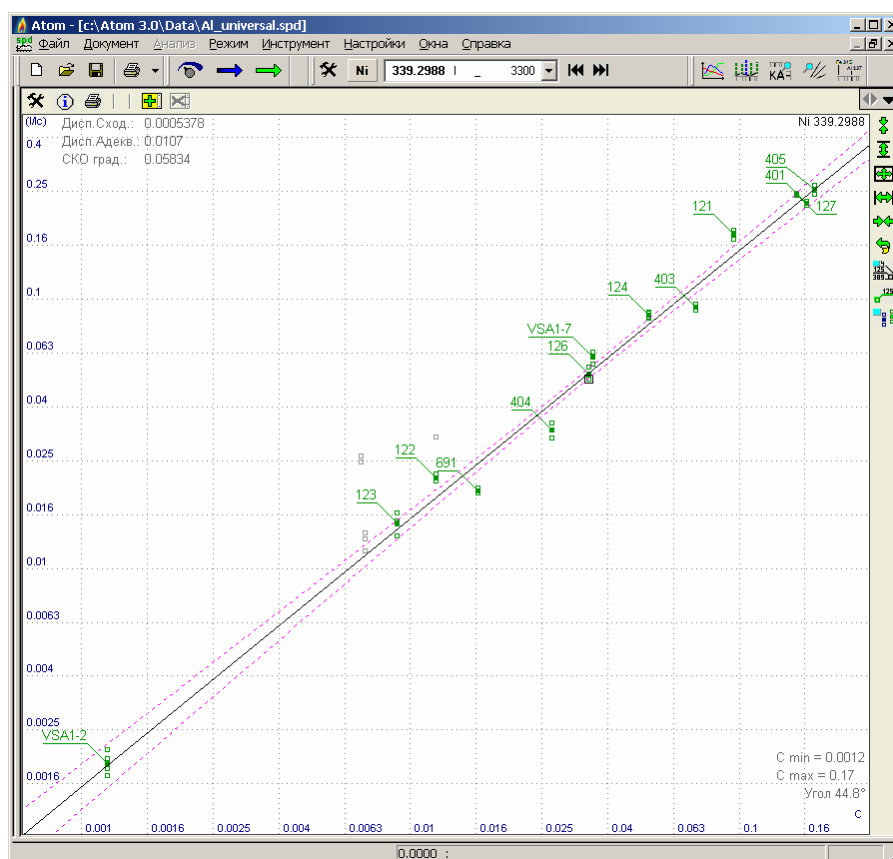


Рис. 5. Ni 339,299нм. Содержание в СО 0,001 – 0,17%.

Анализ сталей.

Для анализа сталей также разработана универсальная программа. При построении градуировочных графиков использованы следующие типы стандартных образцов:

1. Стали легированные, ГСО 4506-92П – 4510-92П, ЗАО «ИСО».
2. Стали жаропрочные, 118 комплект, ВНИИСО.
3. Стали легированные, 39а комплект, ВНИИСО.
4. Стали , 138 комплект.

Режим измерения: однополярная прерывистая дуга -10А, $T_i/T_p=1,0$ /10,0мс, аналитический промежуток 2,0мм, диафрагма 5мм, базовая экспозиция 250мс, обжиг 5с, экспозиция 10с. Аналитические линии, линии сравнения, рабочий диапазон и параметры графиков приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, для таких элементов, как Cr, Mn, Ni, Si градуировочные графики лежат в диапазоне от десятых долей до десяти - двадцати процентов.

В настоящий момент на этой же установке ведется разработка методики определения Al и Fe в порошках цеолитовых катализаторов. Носитель - NaCl. Режим регистрации спектров включает 2 ступени прерывистой дуги: 1-я ступень – ток 5А, $T_i/T_p = 9/1$ мс, длительность 5с; 2-я ступень – 10А, $T_i/T_p = 9/1$ мс, длительность 15с, базовая экспозиция 250мс. Аналитические линии, линии сравнения, рабочий диапазон и параметры графиков приведены в таблице 3.

Использование МАЭС значительно расширило возможности спектрального анализа и области его применения, главное, как неоднократно отмечалось разработчиками, «иметь желание к достижению предельных возможностей АЭСА».

Расширение круга анализируемых объектов АЭС-ИСП методом с использованием МАЭС.

Э.М. Седых, Н.П. Старшинова
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского,
119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19

Замена системы регистрации ИСП-спектрометра ICAP 9000 (Thermo Jarrell Ash, USA, выпуска 1984г.) на многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) существенно расширяет возможности полихроматора. Микросборка линеек расположена по кругу Роуланда $R=375$ и состоит из 12 кристаллов (31000 фотодиодов), кристаллы расположены в шахматном порядке без зазоров, спектральный диапазон 340-670 нм. 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. Выбраны аналитические линии, свободные от спектральных наложений и самопоглощения.

Проведенные исследования и составление новых программ позволило расширить круг анализируемых объектов и определяемых элементов, улучшить правильность определения отдельных элементов.

На модернизированном приборе проведен анализ более 500 экспериментальных геохимических растворов на содержание Ti, Zr и Si (изучение форм существования Ti и Zr в гидротермальных растворах; изучение кинетики осаждения кремнезема. Гранты РФФИ). В течение последних 2-х лет проводился регулярный анализ питьевой воды Британского посольства на содержание макро- и микрокомпонентов. Достоверность определения Ca, K, Mg, Na оценивалась по балансу суммы мг-экв./л макрокомпонентов и анионов. Также проводился мониторинг питьевых вод на содержание Fe и Al (г. Дубна). Разработана методика определения макро- (Ca, K, Mg, Na) и микроэлементов (Al, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) в рыбах (низовья Енисея и Печоры), оленине и их фрагментах. Разложение проб осуществлялось в СВЧ-минерализаторе «Минотавр-1» фирмы Люмекс (работа выполнялась по программе «Геохимическая экология микроэлементов; миграция ТМ в пищевых цепочках»). Продолжаются работы по анализу международных стандартных образцов в рамках программы интернационального профессионального тестирования для аналитических геохимических лабораторий. В 2007 году проведено определение 23 макро- и микроэлементов в образце габбро MGT (GeoPT Round 21). Полученные аналитические результаты позволяют оценить правильность определения каждого из перечисленных элементов методом АЭС-ИСП с МАЭС. Дальнейшие исследования направлены на снижение пределов обнаружения микроэлементов

Внедрение оборудования фирмы «ВМК-Оптоэлектроника» в ЦЛКП филиала «ПГЗ-СУАЛ»

Колосова Е.Э., Черкас О. М.
Филиал «ПГЗ-СУАЛ»
г. Пикалево, Спрямленное шоссе, 1

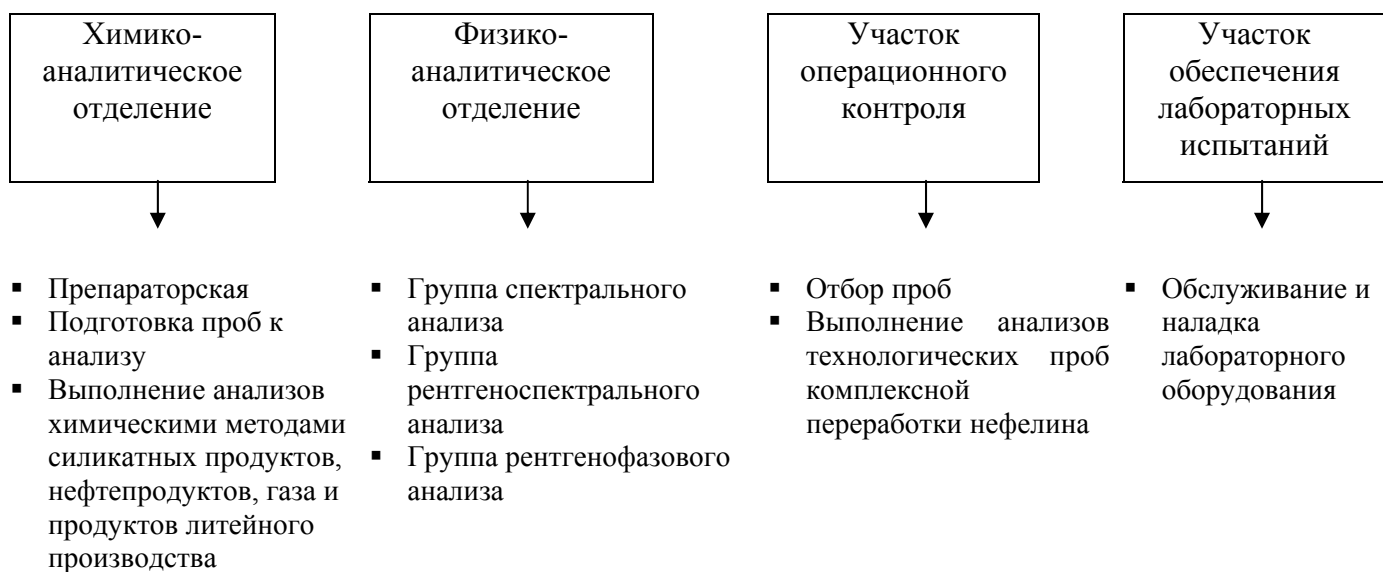
Центральная лаборатория по контролю производства и отдел технического контроля (ЦЛКП и ОТК) создана в 1958 году и входит в состав Пикалевского Глиноземного Завода, который расположен в г. Пикалево на северо-востоке Ленинградской области в 270 км от г. Санкт-Петербурга.

Главная задача лаборатории – обеспечить автоматизированное управление технологическим процессом (для чего применяются экспресс-методы анализа) и предотвратить выпуск предприятием продукции, не соответствующей требованиям стандартов, технической документации, условиям поставок и договоров. Лаборатория имеет большой аналитический опыт и богатые методические наработки по анализу следующих материалов: глинозем, гидроксид алюминия, галлий, поташ, алюминий, сода, цемент, стали, чугуны, кислород, известняк, известь, масла и большой ассортимент силикатных материалов: нефелиновый концентрат, полупродукты вышеперечисленных производств. В течение месяца в лаборатории производится порядка 45 тыс. анализов.

Лаборатория обладает большим объемом стандартных образцов различных категорий (ГСО, ОСО), создан собственный банк СОП (~150 шт.), принимает участие в аттестационных анализах при создании ГСО, МСО, ОСО. Специалистами лаборатории разработано большое количество методик выполнения измерений (МВИ). Все они аттестованы в соответствии с НД на МВИ.

В лаборатории внедрен и успешно проводится внутренний контроль качества результатов анализа. Наша лаборатория совместно с лабораториями других предприятий отрасли систематически проводит внешний контроль. В 2005 году ЦЛКП аккредитована в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров) на соответствие требованиям Системы аккредитации аналитических лабораторий (центров) и ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 и зарегистрирована в Государственном реестре (№ РОСС RU.0001.5515298). В 2006 году Система менеджмента качества ПГЗ успешно прошла сертификацию на соответствие Международному Стандарту ИСО 9001:2000.

Лаборатория состоит из 4-х подразделений:



В спектральной группе проводится анализ проб готовой продукции и технологических проб производства глинозема, гидроксида алюминия, поташа, галлия. Это – растворы, порошковые пробы и пробы металлов (алюминий, галлий). Для анализа используется разнообразное спектральное оборудование: спектрографы ИСП-28, ИСП-30, ДФС-8, фотоэлектрические установки МФС-8 и МФС-8М с источниками возбуждения спектров разных поколений. На трех приборах установлены фотодиодные линейки.

Первый многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС был установлен специалистами «ВМК-Оптоэлектроника» в мае 2002 года на спектрограф ДФС-8) с целью проведения промышленных испытаний. Анализатор включает 5 фотодиодных линеек. Прибор используется для анализа технического галлия и галлия марок 6N, 7N. Образец галлия, выпускаемого нашим предприятием, был выставлен в 2005 году на Постоянно действующей выставке-коллекции веществ особой чистоты Российской Академии Наук в Нижнем Новгороде и был признан наиболее чистым из получаемых в настоящее время в нашей стране. Чистота галлия подтверждалась анализами лабораторий Словении, Японии и США.

До 2002 года галлий анализировали на ДФС-8 с фотографической регистрацией спектра. Для дальнейшего прогресса в области аналитического обеспечения производства галлия высокой чистоты необходимо было повысить экспрессность производимых анализов. Если раньше от поступления пробы в лабораторию до получения результата анализа проходило от 2 до 5 дней, то после освоения МАЭС время выполнения анализа сократилось от 2 до 8 часов, в зависимости от способа подготовки пробы.

Кроме повышения экспрессности при этом устраняются также такие отрицательные факторы, как нелинейность зависимости почернения эмульсии фотопластинок от интенсивности аналитического сигнала и погрешность, связанная с неоднородностью и зернистостью фоточувствительного слоя.

Второй многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС был установлен в октябре 2003 года на фотоэлектрическую систему МФС-8. Анализатор включает 8 фотодиодных линеек со спектральным диапазоном $218 \div 377$ нм. На приборе проводится анализ глинозема и гидроксида алюминия в виде порошковых проб. В каждой пробе определяются примеси оксидов кремния, железа, натрия и кальция. Один раз в квартал проводится определение примесей оксидов ванадия, марганца, хрома, титана и цинка.

Внедрение анализатора позволило снять ограничение на количество регистрируемых линий, анализировать формы спектральных линий, учитывать фон под линией. Новая версия программного обеспечения «Атом 3.0» позволила учитывать межэлементное влияние. Еще одним несомненным преимуществом анализатора является возможность управления включением генератора вручную от кнопки «ПУСК» или через программное обеспечение «Атом».

При анализе глинозема нами были опробованы генераторы «Везувий» и «Везувий-2», предоставленные на испытание фирмой «ВМК-Оптоэлектроника». К сожалению, при использовании в качестве ИВС этих генераторов нам не удалось достигнуть желаемых результатов. На анализатор по нашей просьбе специалисты «ВМК-Оптоэлектроника» установили 9-ю фотодиодную линейку со спектральным диапазоном $389 \div 407$ нм, в котором находится чувствительная линия калия с длиной волны 404,7 нм. В этом же спектральном диапазоне находится чувствительная линия кальция с длиной волны 396,8 нм, которая повысила чувствительность и стабильность при определении кальция. Необходимость установки дополнительной линейки была связана с тем, что наш завод получает глинозем из нетрадиционного сырья для глиноземной промышленности – нефелинового концентрата, в котором содержание соединений калия в пересчете на оксид составляет $7 \div 9$ % (в отличие от боксита, в котором его практически нет). При нарушениях технологического процесса содержание оксида калия в глиноземе может увеличиваться, но при этом никак не контролировалось.

Были проведены исследования возможности определения калия в глиноземе, однако здесь мы столкнулись с проблемой, пока не разрешимой – мы работаем с графитовыми электродами и в этом спектральном диапазоне на фоне спектров CN и примесей, находящихся в графитовых электродах, разрешение линии калия затруднено при малых

содержаниях. Использование других электродов, в частности Al, позволило достаточно хорошо разрешить линии калия, но было признано экономически нецелесообразным.

Наконец, третий многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС со спектральным диапазоном $207 \div 353$ нм был установлен в мае 2006 года на фотоэлектрическую систему МФС-8М (рис. 5), на котором проводится анализ растворов – технологических проб содопоташного производства и непосредственно готовой продукции – поташа.

Одновременно с установкой третьего МАЭС фирма «ВМК-Оптоэлектроника» рекомендовала нам свою очередную разработку и предоставила для испытания генератор «Шаровая молния» – «ШМ-250». В связи с этим мы приняли решение усовершенствовать действующие методики анализа глинозема, объединив их в одну новую, позволяющую одновременно контролировать все компоненты в глиноземе. Методика подготовки проб к проведению измерений осталась прежняя: пробы глинозема измельчают с графитовым порошком марки ОСЧ в соотношении 1:2, помещают в кратер графитовых электродов диаметром 4 мм и глубиной 5 мм. Верхним электродом служит графитовый электрод, заточенный на конус, с диаметром площадки 2,5 мм.

Были подобраны оптимальные длины волн определяемых элементов в соответствии с рабочим спектральным диапазоном и «мертвыми» зонами между линейками анализатора МАЭС. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Элемент	Длина волны, нм
Si	288,1579
Fe	302,0639
Na	330,2368
Ca	315,8869
Cr	301,4923
Mn	279,8269
Ti	337,2800
V	318,3983
Zn	334,5015

Также были подобраны оптимальные режимы генератора ШМ-250 (таблица 2).

Таблица 2

Оптимальные режимы генератора ШМ-250

Режим	Генерация тока	Длительность, мкс	Ток, А	Время, с
Дуга	Однополярный	Непрерывный	2,0	2,0
Дуга	Однополярный	Непрерывный	14,0	9999,9

После подбора условий анализа были построены градуировочные графики с помощью стандартных образцов предприятия (СОП), отраслевых стандартных образцов (ОСО) и Государственных Стандартных Образцов (ГСО) состава глинозема. Для определения оксидов ванадия, марганца, хрома, титана и цинка использовали комплект ГСО технического алюминия и алюминия высокой чистоты, переведенных в оксид алюминия.

Для достижения необходимого уровня стабилизации условий анализа использовали относительные интенсивности спектральных линий определяемых компонентов. В качестве линии сравнения использовали линии алюминия. Для выбранных линий с помощью поиска аналитических пар были подобраны оптимальные длины волн элемента сравнения. В качестве аналитического сигнала выбрали отношение интенсивностей линии определяемого компонента и линии сравнения с учетом фона.

Градуировочные графики зависимости интенсивности от концентрации строили в логарифмических координатах: $\lg I - \lg C$. Построение градуировочных графиков, вычисление и статистическую обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения «Атом».

Длины волн аналитических линий и линий сравнения, диапазон содержаний компонентов, а также статистические данные по построенным графикам приведены в таблице 3.

Таблица 3

Аналитическая линия	угол	C _{min}	C _{max}	линия сравнения	дисперсия сходимости	дисперсия адекватности	СКО градуировки
Si 288,1579	44,43	0,009	0,161	Al 266,9155	0,001089	0,0009971	0,03265
Fe 302,0639	39,17	0,004	0,09	Al 266,9155	0,0008537	0,0004481	0,02734
Na 330,2368	45,50	0,162	0,72	Al 305,9924	0,001718	0,0001745	0,0329
Ca 315,8869	49,09	0,02	0,192	Al 293,604	0,0011537	0,0006812	0,03591
Ti 337,28	38,00	0,00018	0,0088	Al 266,9155	0,01342	0,0005805	0,09753
Cr 301,4923	44,01	0,00013	0,0085	Al 266,9155	0,0004799	0,001649	0,02898
Mn 279,8269	47,94	0,00028	0,0048	Al 246,574	0,001805	0,0008939	0,04008
V 318,3983	44,59	0,00024	0,01	Al 305,9924	0,0005626	0,006036	0,04007
Zn 334,5015	45,99	0,00057	0,072	Al 266,9155	0,0009876	0,002558	0,03735

Показатели внутрилабораторной прецизионности методики не хуже приведенных в ГОСТ 23201.1-78 и ГОСТ 23201.2-78. Значения показателей точности для большинства элементов превосходят показатели точности для МКХА глинозема.

Внедрение в практику работы ЦЛКП новой методики, разработанной с помощью установленного на МФС-8М анализатора МАЭС в комплексе со спектроаналитическим генератором «ШМ-250», позволило увеличить число одновременно определяемых компонентов в глиноземе. Генератор ШМ-250 позволил быстро подбирать различные режимы и переключаться с одного режима на другой, что существенно уменьшило время анализа.

Список литературы

1. ГОСТ 30558-98 Глинозем металлургический. Технические условия. Минск: ИПК Издательство Стандартов, 1999.
2. ГОСТ 23201.1-78 Глинозем. Методы спектрального анализа. Определение диоксида кремния, оксида железа, оксида натрия и оксида магния. Москва: ИПК Издательство Стандартов, 1997.
3. ГОСТ 23201.2-78 Глинозем. Метод спектрального анализа. Определение пентоксида ванадия, субоксида марганца, оксида хрома, диоксида титана и оксида цинка. Москва: ИПК Издательство Стандартов, 1997.
4. ГОСТ 13637.0-93÷13637.9-93 Галлий. Методы анализа. Москва: ИПК Издательство Стандартов, 1993.
5. ГОСТ 10690-73 Калий углекислый технический (поташ). Технические условия.
6. ГОСТ 3221-85 Алюминий первичный. Методы спектрального анализа.
7. МИ 2335-2003. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Екатеринбург, 2003.
8. МИ 2336-2002. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург: УНИИМ, 2002, 48 с.
9. МАЭС: Техническая документация. МФС-8: Техническая документация. Спектроаналитический генератор «ШМ-250»: Техническая документация.
10. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ: в 2 т. М.: Мир, 1982. т.1,2. 277с., 464с.
11. Петров А. А., Пушкарева Е. А. Корреляционный спектральный анализ веществ. СПб.: Химия, 1993, 344с.
12. Дробышев А. И. Основы атомного спектрального анализа. СПб: Издательство СПбГУ, 2000, 200с.
13. Зайдель А. Н. Таблицы спектральных линий /А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский и др. М.: Наука, 1969, 784с.
14. Арнаут Н. В. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов (таблица появления и усиления спектральных линий) / Н. В. Арнаут, Н. М. Глухова, Н. А. Яковлев. Новосибирск: Наука, 1987, 103с.
15. Журнал «Аналитика и контроль» № 2, том 9. Екатеринбург, 2005, 226 с.

Организация внутрилабораторного контроля качества результатов испытаний с применением шифрованных проб в центральной лаборатории

ОАО «Уралэлектромедь»

Мазгалин С.В., Романовская Т.В., Тришкина М.В.

ОАО «Уралэлектромедь», центральная лаборатория, cclab@elem.ru

1 Структура внутреннего контроля в ЦЛ ОАО по применяемым методам контроля приведена в таблице (по данным за 2 кв. 2007 г.)

Наименования метода контроля	Контрольные процедуры	
	Количество, шт.	Структура, %
1 Метод с применением образца для контроля	10455	44,77
2 Метод добавок	904	3,87
3 Метод разбавления пробы	10	0,04
4 Метод варьирования навески	170	0,73
5 Метод добавок совместно с методом разбавления пробы	13	0,06
6 Метод добавок совместно с методом варьирования навески	0	0
7 Метод с применением контрольной методики	380	1,62
8 Метод совместимости результатов испытаний	11423	48,91
<i>Итого</i>	<i>23355</i>	<i>100</i>

2 Метод совместимости результатов испытаний (далее МСРИ) – метод контроля прецизионности результатов испытаний, основанный на оценке совместимости результатов испытаний, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности или воспроизводимости.

МСРИ реализуют при:

- оперативном контроле качества результатов испытаний;
- выборочном статистическом контроле по альтернативному признаку;
- проверке приемлемости результатов испытаний в условиях, полученных в двух лабораториях.

3 Проверка приемлемости результатов испытаний в двух лабораториях проводится при:

- приемке меди черновой по качеству и безопасности (3 внешних Поставщика и 1 внутренний Поставщик черновой меди);

- разрешении противоречий между результатами двух лабораторий по условиям договоров (контрактов) – совместные испытания арбитражных проб, испытания арбитражных проб в других аккредитованных лабораториях.

4 При проведении МСРИ используют средства контроля:

- дубликаты объединенной пробы, подготовленный ОТК ОАО: лабораторная; шифрованная; контрольная (арбитражная, проба для совместных испытаний);
- дубликат пробы, отобранный и подготовленный в условиях Поставщика (н-р, проба Поставщика меди черновой, направленная для проведения испытаний в соответствии с условиями соглашения о порядке отгрузки и приемки меди черновой, результаты испытаний Поставщика неизвестны на момент проведения испытаний персоналом ЦЛ ОАО – в классификации ЦЛ ОАО - «темная» проба);
- «нестандартизованный» образец лаборатории (НОЛ) (образец пробы или специально приготовленный образец близкий по составу анализируемым пробам, метрологические характеристики которого установлены многократными измерениями в условиях внутрилабораторной прецизионности по МВИ, предусматривающей его применение).

5 По исполнителю идентификации шифрованные пробы делятся на: шифрованные пробы ОТК; шифрованные пробы ЦЛ (лабораторная проба, зашифрованная диспетчерской службой ЦЛ).

6 МСРИ позволяет проводить контроль показателей качества результатов испытаний: воспроизводимости (ШП пробы ОТК, арбитражные и «темные» пробы, шифрованные пробы ЦЛ (испытания выполняют в разных филиалах ЦЛ); внутрилабораторной прецизионности (ШП ЦЛ).

7 Планирование МСРИ реализуют в виде планов контрольных измерений, разрабатываемых ЦЛ ОАО или ОТК ОАО.

7.1 Выбор продуктов и определяемых компонентов контроля осуществляют на основе того, что он относится к категории сырья и готовой продукции, либо является балансовым, либо находится в области аккредитации лаборатории.

7.2 С использованием шифрованных проб ЦЛ обеспечивается контроль по 93 продуктам, в том числе по видам продукции, в шт (%): полуфабрикаты – 48 (51,6); отходы оборотные – 22 (23,7); готовая продукция – 13 (14,0); сырье – 8 (8,6); материалы и оснастки – 1 (1,1); отходы для реализации и переработки – 1 (1,1);

7.3 С использованием шифрованных проб ОТК обеспечивается контроль по 39 продуктам, (в основном сырье и готовая продукция) в том числе по видам продукции, в шт (%): готовая продукция – 17 (43,6); сырье – 12 (30,8); полуфабрикаты – 5 (12,8); отходы оборотные – 5 (12,8).

7.4 С использованием шифрованных проб обеспечивается контроль по 48 (57,5%) продуктам в области аккредитации.

8 Определена следующая классификация причин дефектных результатов контрольных процедур:

- исполнитель: а) ошибка при представлении результатов; б) нарушение требований НД на методы испытаний;
- НД на испытание проб: а) неактуальность методики для продукта; б) неподконтрольное состояние процедуры методики испытаний;
- ресурсы: а) оборудование; б) материалы для испытаний;
- пробный материал: а) неоднородность лабораторной и/или шифрованной пробы; б) неидентичность лабораторной и шифрованной, и/или контрольной (в случае представления для испытаний) проб; в) нестабильность пробного материала при хранении; г) натуральный вид пробы;
- прочие (выброс, обусловленные 95 % доверительной вероятностью и др.).

9 Инженер по качеству еженедельно информирует руководителей отделений ЦЛ о дефектных результатах контрольных процедур, руководители отделений ЦЛ проводят мероприятия по установлению причин дефектных результатов. По итогам установления причин дефектных результатов проводят планирование и реализацию корректирующих и предупреждающих действий.

По результатам контроля формируют отчеты: ежемесячно – «ККРИ. Метод совместимости результатов испытаний» и «ККРИ. Медь черновая»; ежеквартально - «Достоверность результатов испытаний проб», раздел в Техническом отчете лаборатории (для руководства ОАО); в отчете по анализу результативности СМК в ЦЛ.

С применением статистических методов разработаны нормативы оценки деятельности подразделений ЦЛ (приемлемая доля дефектных результатов контрольных процедур для МСРИ), которые ежегодно пересматриваются.

**DIRECT ATOMIC-EMISSION DETERMINATION OF METALS
ON POLYURETHANE FOAM SORBENTS WITH USE OF
MULTICHANNEL ANALYZER OF EMISSION SPECTRA “MAES”**

(Прямое атомно-эмиссионное определение тяжелых металлов на
пенополиуретановых сорбентах с использованием МАЭС)

K.V. Oskolok, S.G. Dmitrienko

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry,

Lomonosov Moscow State University, Russia

Tel./Fax: 7 (495) 939 2579, e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru

Nowadays polyurethane foam (PUF) sorbents are widely used for preconcentration of metals from water. The advantages of this type of sorbents are high preconcentration factors, versatility, availability and low cost. Metals can be sorbed either as acidocomplexes, chelates or ion associates. The preconcentration of metals by sorption on PUF is often combined with subsequent determination by atomic-absorption spectroscopy (AAS), atomic-emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP AES), photometry or diffuse reflection spectroscopy (DRS). There are two main ways of spectroscopic determination of metals with preconcentration on PUF-sorbents. The first way is based on the 3-stage scheme: solid-phase extraction in static or dynamic mode – elution of metals from sorbent with low-molecular alcohols, ketones or strong acid solutions – determination of metals in eluate by ICP AES, flame or non-flame AAS [1, 2]. The possibility of simultaneous multielement analysis by ICP AES allows using PUF-sorbents for the group preconcentration of metals. It is very important for ecological monitoring of natural and waste water. This technique is characterized by excellent sensitivity and selectivity, but the high cost of the analytical equipment and analysis. Another way is based on the optimized 2-stage scheme: solid-phase extraction – direct DRS-determination of metals on PUF-sorbent [1]. In this case the cost of the equipment and analysis is low, and the sensitivity is sufficient. Moreover the accuracy of 2-stage technique is higher as a rule. However the spectrophotometric determination of metals has a number of evident restrictions: low selectivity, the necessity of masking of interfering components, the possibility of determination of colored compounds only.

In this work the principle feasibility of the direct AES-determination of metals (Fe, Co) as thiocyanate complex compounds on PUF-sorbents was demonstrated. The proposed technique is based on partial destruction of PUF-sorbent in plasma of AC-arc electric discharge after metal preconcentration from water and photoelectric registration of the analytical signal before the “torch” formation (exposure time ~1 s). AE-spectra were measured with use of multichannel analyzer of emission spectra “MAES” and universal generator of electric discharge “Fireball” (VMK-

Optoelektronika Ltd., Novosibirsk). The some features of process of the analyte transfer from the crater of bottom carbon electrode to the plasma of AC-arc electric discharge were studied. The optimal conditions of the direct determination of metals on PUF-sorbents were established. It was shown that the preconcentration of metals on PUF-sorbents in the static mode permits the substantial increase of the determination sensitivity (up to 10000-fold). The possibility of simultaneous AES-determination of several elements on PUF-sorbent was demonstrated. The range of the metal concentrations in water was 10^{-2} -10 µg/ml. The preliminary data about the feasibility of direct AES-determination of Hg and Pb as complex compounds with dithizone on PUF-sorbents were obtained. The developed approach was applied for analysis of the water samples from Moscow River and water supply line. The validity of the analysis results was tested by DRS and X-ray fluorescence spectrometry.

[1]D. Atanasova, V. Stefanova, E. Russeva, Preconcentration of trace elements on a support impregnated with sodium diethyldithiocarbamate prior to their determination by ICP AES, *Talanta*, **1998**, 45, 857-864.

[2]S.G. Dmitrienko, Yu.A. Zolotov, Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical application, *Russian Chemical Reviews*, **2002**, 71 (2), 159-174.

[illegible]

This image shows a single page of white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»
Россия, Новосибирск, 630090, пр. Коптюга, 1
тел./факс: (383) 333-33-91
www.vmk.ru, info@vmk.ru