



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

**ООО «ВМК-Оптоэлектроника»**

**Институт автоматики и электрOMETрии СО РАН**

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

**Новосибирск, Академгородок, 19 – 22 августа 2008 г.**



## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. <u>Ю.А. Золотов</u> Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров на фоне юбилея атомно-эмиссионного анализа.....	3
2. <u>В.А. Лабусов</u> , Д.О.Селюнин, Д.В. Петроченко, Ю.А. Баглай, И.А. Зарубин Калибровка измерительных каналов анализатора МАЭС .....	4
3. В.А. Лабусов, Л.Н. Мазалов, В.И. Попов, <u>С.В. Фоменко</u> , Д.О. Селюнин, И.В. Мищенко, А.В. Бехтерев Линейный рентгеновский детектор для спектральной области 1–20 Å.....	19
4. <u>В.К. Кононов</u> Новые требования ИСО 9001:2008 к системе менеджмента качества организаций.....	35
5. <u>А.Н.Смагунова</u> , Л.А. Потапова, А.Л. Финкельштейн, С.Д. Паньков Комплект алгоритмов проверки качества работы спектральной аппаратуры. ....	39
6. В.Г. Гаранин, <u>О.А. Неклюдов</u> , Д.В. Петроченко, З.В. Семёнов, Р.Г. Галлямов Современное программное обеспечение АТОМ для проведения АЭС анализа.....	48
7. <u>З.В. Семёнов</u> , О.А. Неклюдов Новый модуль «База сталей и сплавов» для пакета программ АТОМ .....	50
8. <u>Серебренников И.В.</u> , Вершинин В.И. Новые возможности программного пакета АТОМ: модуль для проведения автоматического качественного анализа .....	51
9. <u>В.Г. Гаранин</u> , Е.М. Мандрик Автоматизированная установка «Поток» для атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания.....	55
10. <u>Т.А. Бабкина</u> , П.Ю. Лыткин, М.А. Савинов Применение атомно-эмиссионной спектроскопии для контроля технологического процесса сорбционного выщелачивания золота.....	58
11. <u>С.Б. Заякина</u> , Г.Н. Аношин, А.Ф. Веряскин Многофакторное планирование при выборе оптимальных условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением дугового двухструйного плазмотрона.....	61
12. <u>А.Н. Путьмаков</u> , Л.Н. Комиссарова, И.Р. Шелпакова О некоторых возможностях повышения эффективности атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб .....	66
13. Д.Г.Лисиенко, <u>М.А.Домбровская</u> Синтез и аттестация стандартных образцов состава карбоната лития (комплект СОЛ-21).....	69

14. <u>Д.Г.Лисиенко</u> , М.А.Домбровская Выездные курсы повышения квалификации в области атомного спектрального анализа.....	71
15. А.Н. Путьмаков, В.Г. Гаранин О выборе режимов работы универсальных генераторов «Шаровая Молния» и «Везувий» .....	74
16. Е.В.Ощепкова, <u>Н.В.Ситникова</u> , А.В. Горбунова Влияние режимов генератора «Везувий–2» на качество результатов спектрального анализа на примере алюминиевых сплавов .....	79
17. <u>А.В. Верхорубова</u> , А.В. Каратаева, С.Б. Коршунова Применение многоканального анализатора МАЭС и генератора «Шаровая молния» при определении примесей в черновой меди.....	86
18. <u>Самопляс В.Н.</u> , Гаврилюков Н.Н. Применение генератора ШМ-250 на квантометре ДФС-51 .....	90
19. <u>Г.А. Шевелев</u> , Э.Б. Зарубекова, Л.В. Василенко Применение методики прямого анализа водных суспензий порошкообразных материалов к определению примесей в In. ....	92
20. <u>И.В. Сергеева</u> Аналитический контроль в Центральной химической лаборатории ПО «Жезказганцветмет» Корпорации «Казахмыс».....	95

**Ошибка! Закладка**

## Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров на фоне юбилея атомно-эмиссионного анализа

Академик РАН Ю.А. Золотов

В 2009 году исполняется 150 лет атомно-эмиссионному анализу. Метод был плодом совместной работы физика Кирхгофа и химика Бунзена – вероятно, первого такого сотрудничества, во всяком случае из известных, из тех, что оставили значительный след. Это взаимодействие германских ученых из Гейдельберга оказалось замечательным примером, даже неким символом: ведь на протяжении всех полутора столетий развитие и применение метода было результатом усилий и физиков, и химиков.

История атомно-эмиссионного анализа весьма впечатляюща. Создавались и шли в дело различные источники возбуждения – от пламени к искре, дуге, двуструйному плазмотрону, индуктивно связанной плазме. Разложение спектра призмами было успешно заменено разложением с помощью дифракционных решеток с возрастающим числом штрихов на единицу длины; появились и другие способы монохроматизации. Совершенствовалась регистрация спектра: от визуальной к фотографической, затем к фотоэлектрической. Существенную роль стала играть обработка первичной спектральной информации с помощью математических методов на базе компьютеров. Многочисленные и очень значительные прикладные задачи анализа и аналитического контроля решаются благодаря серийному производству хороших приборов, выпуску стандартных образцов, наличию математических программ и – не в последнюю очередь – благодаря огромному накопленному опыту, в том числе в нашей стране.

Если говорить о нашей стране, то дело, конечно, не только в практическом опыте, он в конечном счете не более чем производное чего-то более важного. Существенное научное значение имели работы отечественных ученых – Свентицкого, Прокофьева, Райского, Зайделя, Недлера, Русанова, М.Э. Брицке, усилия Комиссии по спектроскопии АН СССР, возглавлявшейся Ландсбергом, затем С.Л. Мандельштамом.

Важную роль играло и играет оснащение спектрометров многоканальными анализаторами эмиссионных спектров на основе диодных линеек. Созданные в Новосибирске анализаторы МАЭС занимают здесь весьма существенное место. Удачная разработка, широкое внедрение и успешное практическое использование этих анализаторов были обеспечены высокой квалификацией разработчиков, самоотверженностью и энтузиазмом руководства и сотрудников фирмы «ВМК Оптоэлектроника». Отсюда авторитет фирмы, а также неизменная притягательность организуемых ею семинаров и симпозиумов. Нет сомнения, что и очередной, девятый, симпозиум будет информативным и интересным.

## Калибровка измерительных каналов анализатора МАЭС

В.А. Лабусов<sup>1,2</sup>, Д.О.Селюнин<sup>1,2</sup>, Д.В. Петроченко<sup>2</sup>, Ю.А. Баглай<sup>3</sup>, И.А. Зарубин<sup>1,2</sup>

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

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

3 – Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

Сообщается о разработке метода электронной калибровки измерительных каналов анализаторов МАЭС с целью снижения нелинейности зависимости фотоотклика каждого канала от интенсивности входного излучения, а также метода калибровки разброса чувствительности этих каналов. Созданы специализированный блок электронной регистрации и программное обеспечение, реализующие электронную калибровку. Экспериментальным путём показано, что за счёт калибровки нелинейность измерительного канала может быть существенно снижена. В этом случае остаточная нелинейность зависимости фотоотклика от количества падающих на фотодиод фотонов за время экспозиции находится на уровне 0,6 %. Разброс калиброванной чувствительности измерительных каналов из-за остаточной нелинейности достигает 2 %.

**Введение.** В настоящее время для измерения интенсивности спектральных линий широко применяются многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров (анализаторы МАЭС), созданные на основе многокристальныхборок линеек фотодиодов [1-3]. При этом базовой является линейка БЛПП-369 с количеством фотодиодов 2580, имеющих шаг размещения 12,5 мкм, высоту 1 мм, динамический диапазон  $10^4$  и спектральную чувствительность в диапазоне 160-1100 нм. На их основе созданы плоские, вогнутые и многострочные сборки с различным количеством линеек (до 24 шт.) для замены фотопластинок и фотоэлектронных умножителей в существующих спектральных приборах типов МФС, ДФС, ИСП, СТЭ и других.

Измерительный канал анализатора МАЭС – совокупность взаимосвязанных элементов фотоэлектронной системы, обеспечивающая преобразование интенсивности входного излучения, падающего на одну фотоячейку, в выходной электрический сигнал  $U_{вых}$ , преобразованный в цифровую форму. Реально наблюдаемая зависимость выходного сигнала от интенсивности излучения является нелинейной и индивидуальной для каждого измерительного канала, что приводит к разбросу выходных сигналов при одинаковом освещении фотоячеек.

Обычно при регистрации атомно-эмиссионного спектра за фотоотклик измерительного канала принимается разность выходных сигналов

$$\Delta U_{\text{вых}} = U_{\text{вых}} - U_{\text{вых}}(0), \quad (1)$$

где  $U_{\text{вых}}(0)$  – выходной сигнал при отсутствии излучения. Перед проведением количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа проводится калибровка спектрального комплекса (источник возбуждения спектра + спектральный прибор + анализатор МАЭС), смысл которой состоит в построении графика зависимости интенсивности аналитической спектральной линии  $I$  от концентрации  $C$  для каждого из определяемых элементов –  $I(C)$ . Для этих целей применяются так называемые стандартные образцы с известными концентрациями определяемых элементов. Построенный путем предъявления стандартных образцов график  $I(C)$ , который называется градуировочным, используется далее при количественном анализе содержания определяемых элементов. Исходным в этом случае является значение интенсивности их спектральных линии.

Отметим, что калибровка спектрального комплекса и последующая его работа проводятся при использовании одних и тех же измерительных каналов анализатора МАЭС. Их нелинейность и разброс учтены при построении градуировочных графиков. Однако в случае дрейфа спектральной линии или наличия спектрального фона с переменной амплитудой нелинейность и разброс характеристик измерительных каналов могут привести к существенным погрешностям результатов анализа. Поэтому перед использованием анализатора МАЭС необходимо провести калибровку его измерительных каналов с целью снижения их нелинейности и разброса. Структура линеек фотодиодов БЛПП-369 позволяет электронным способом (в отсутствии излучения) получить характеристики части схемы измерительного канала, вносящей основной вклад в его нелинейность, и в последующем исключить влияние этой нелинейности на результаты измерения.

Цель настоящей работы – информировать специалистов о разработке метода электронной калибровки измерительных каналов анализатора МАЭС для снижения нелинейности зависимости их фотоотклика от интенсивности входного излучения и метода калибровки разброса чувствительности этих каналов, а также о создании специализированного блока электронной регистрации и программного обеспечения, реализующих электронную калибровку.

**Измерительные каналы анализатора МАЭС.** Схема фотоячейки линейки фотодиодов БЛПП-369 показана на *рис.1.а*. В состав фотоячейки входит фотодиод; трехзатворный ПЗС – интегратор, где  $U_{ref}$  – электрод, задающий напряжение смещения фотодиода,  $F_{int}$  – электрод интегратора, под которым происходит накопление фотогенерированного заряда,  $F_{tr}$  – электрод, изолирующий интегратор от диффузионной области с плавающим потенциалом (сокращенно – ПДО); транзистор  $T_0$  для подзарядки ПДО и схема измерения напряжения на ПДО (усилитель и коммутатор на шину выхода).

Распределения потенциалов в режимах накопления и переноса в ПДО фотогенерированного заряда показаны на *рис. 1. б.*

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

$$J_{\phi}(t) = (\Delta x \times \Delta y) \int_{\lambda_{мин}}^{\lambda_{макс}} S(\lambda) I(\lambda, t) d\lambda, \quad (2)$$

где  $\Delta x \times \Delta y$  – площадь входного окна фотодиода,  $I(\lambda, t)$  – интенсивность излучения на длине волн  $\lambda$  в момент времени  $t$ , а  $\lambda_{мин}$  и  $\lambda_{макс}$  – границы спектрального интервала, в котором значения  $I(\lambda, t) \neq 0$ . Накопленный под электродом интегратора за время экспозиции  $t_H$  фотогенерированный заряд  $\Delta Q$  равен

$$\Delta Q = \int_0^{t_H} J_{\phi}(t) dt + J_d t_H, \quad (3)$$

где  $J_d$  – темновой ток фотодиода. После окончания экспозиции заряд  $\Delta Q$  переносится на выходную емкость  $C_{ПДО}$  путем изменения напряжений на электродах трехзатворного ПЗС – интегратора ( $U_{ref}$ ,  $F_{int}$ ,  $F_{tr}$ ). Напряжение на емкости  $C_{ПДО}$ , предварительно заряженной до напряжения  $U_S \approx U_D$ , станет равным

$$U = U_S - \Delta U, \quad (4)$$

при этом изменение напряжения на этой ёмкости равно

$$\Delta U = \frac{\Delta Q}{C_{ПДО}}. \quad (5)$$

Такая фотодиодная ячейка позволяет проводить накопление фотогенерированного заряда без изменения напряжения смещения фотодиода и получать требуемую вольт-ваттную чувствительность  $a_1 \sim 1/C_{ПДО}$  путем формирования нужного значения емкости  $C_{ПДО}$ .

Эквивалентная схема измерительного канала анализатора МАЭС показана на *рис. 2.* В его состав входят одиночная фотоячейка линейки фотодиодов, внешний операционный усилитель (ОУ) и аналого-цифровой преобразователь (АЦП). При замыкании ключа  $K2$  ток, протекающий через транзистор  $Tr$  (определяется напряжением  $U$  на емкости  $C_{ПДО}$ ), с помощью ОУ преобразуется в напряжение. После аналого-цифрового преобразования



числовое значение напряжения  $U_{\text{вых}}$  вводится в компьютер. Нелинейность зависимости выходных сигналов  $U_{\text{вых}}$  измерительных каналов анализатора МАЭС от интенсивности падающего на фотодиоды излучения  $I$  в основном определяется характеристиками транзисторов  $Tp$ , а разброс значений  $U_{\text{вых}}$  этих каналов при равномерном освещении – разбросом спектральной чувствительности фотодиодов  $\Phi D - S(\lambda)$  и значений емкостей  $C_{\text{ПДО}}$ .

Для примера на *рис.3а* показаны графики зависимостей выходного сигнала  $U_{\text{вых}}$  от напряжения  $U \approx U_D$  на емкости  $C_{\text{ПДО}}$  для фотоячеек с номерами 125 и 2473 одной из линеек БЛПП-369. Значение выходного сигнала  $U_{\text{вых}}$  измерялось в процентах полной шкалы АЦП ( $2^{16}$ ). Обычно при настройке анализатора МАЭС границы рабочего диапазона зависимости  $U_{\text{вых}}(U)$  выбираются при значениях  $U_{\text{вых}}$  и  $U$ , меньших на 5% (и более) от максимальных уровней насыщения. Это значение отмечено на графике пунктирной линией. Разброс зависимостей  $U_{\text{вых}}(U)$  у разных фотоячеек говорит о том, что одно и то же значение выходного сигнала  $U_{\text{вых}}$  может быть получено при различных напряжениях на емкостях  $C_{\text{ПДО}}$  (см. левую верхнюю область) или, наоборот, при одном и том же значении напряжения на емкостях  $C_{\text{ПДО}}$  значения  $U_{\text{вых}}$  будут различными (см. правую нижнюю область).

В свою очередь зависимости выходного сигнала фотоячеек  $U_{\text{вых}}$  от изменения напряжения  $\Delta U$  на емкости  $C_{\text{ПДО}}$  имеют вид, показанный на *рис.3б*. Они получены при условиях, что границы рабочих участков зависимостей  $U_{\text{вых},i}(U)$  определены в соответствии с ранее указанной методикой, в частности, напряжение  $U_{D0} = 10$  В. Заслуживает внимания разброс значений выходных сигналов фотоячеек при  $\Delta U = 0$ . Такие сигналы принято называть темновыми. Зависимости сигналов, полученных по формуле (1), от изменения напряжения  $\Delta U$  показаны на *рис.3в*. Можно заметить нелинейность и разброс этих зависимостей представленных измерительных каналов.

Наличие ключа К1 (см. рис. 2) позволяет получить характеристики части схемы измерительного канала от транзистора  $Tp$  до АЦП включительно путём установки с помощью цифро-аналогового преобразователя (ЦАП) напряжения  $U_D$  на затворе транзистора  $Tp$  и измерения соответствующего значения  $U_{\text{вых}}$ . При этом достаточно отключить фотодиод, установив  $U_{\text{ref}} = F_{\text{int}} = F_{\text{tr}} = 0$  (см. *рис.1*).

**Метод электронной калибровки измерительных каналов** состоит в следующем. Для каждого измерительного канала анализатора МАЭС в отсутствии излучения измеряются  $U_{\text{вых}}(U_D)$  при различных значениях  $U_D = U_{D0}, U_{D0} - U_{D0}/M, U_{D0} - 2U_{D0}/M, \dots$  и т.д. пока  $U_{\text{вых}}(U_D) \neq 100\%$ , где  $U_{D0}$  – рабочая точка характеристики, а  $M$  – количество разбиений диапазона  $U_D$ . Значения  $U_D$  задаются с помощью ЦАП.

Полученные зависимости  $U_{\text{вых}}(U_D)$  пересчитываются в изменение напряжения на выходной ёмкости фотоячейки  $\Delta U (U_{\text{вых}})$ , где  $\Delta U = U_{D0} - U_D$  при  $U_D \leq U_{D0}$ . Для каждого

измерительного канала зависимость  $\Delta U(U_{вых})$  аппроксимируется по методу наименьших квадратов степенным полиномом

$$\Delta U = P_K(U_{вых}) = a_0 + a_1 U_{вых} + a_2 U_{вых}^2 + \dots + a_7 U_{вых}^7, \quad (6)$$

где  $K$  – степень полинома (целые числа от 1 до 7).

Для автоматического (без участия пользователя) получения значений  $U_{вых}(U_D)$  разработан специализированный блок электронной регистрации и соответствующее программное обеспечение.

На *рис.4* показана разность экспериментально полученных значений  $\Delta U(U_{вых})$  и аппроксимирующего их полинома седьмой степени для 1300-й фотоячейки, характеризующая ошибку аппроксимации. Можно заметить, что при использовании аппроксимирующего полинома седьмой степени систематическая погрешность составляет  $\pm 0,05 \%$ , что достаточно для решения большинства задач атомно-эмиссионного спектрального анализа.

На *рис.5* показаны выходные сигналы фотоячеек анализатора МАЭС, содержащего одну линейку фотодиодов, при различных напряжениях  $U_D$  после (*рис.5 а*) и до (*рис.5 б*) калибровки. На рисунках видно резкое снижение разброса выходных сигналов фотоячеек (от 15 % до 0,1 %).

**Измерение остаточной нелинейности измерительных каналов.** Нелинейность зависимости фотоотклика от количества падающих на фотодиод фотонов за время экспозиции  $Y(X)$  будем характеризовать отклонением этой зависимости от аппроксимирующего её полинома первой степени  $Y = \beta * X$ , где  $\beta$  – константа. Аппроксимация проводится с использованием метода наименьших квадратов и с условием прохождения графика через точку (0,0). Последнее условие использует тот факт, что при отсутствии излучения или при нулевом времени экспозиции фотоотклик должен быть равен нулю. В случае малой нелинейности более информативным является график разности фотоотклика и аппроксимирующей его прямой

$$\Delta Y(X) = Y(X) - \beta * X. \quad (7)$$

Экспериментальная установка состояла из анализатора МАЭС с одной линейкой фотодиодов БЛПП-369, связанного с компьютером интерфейсом Ethernet, и светодиода с молочным фильтром для выравнивания диаграммы направленности. Светодиод устанавливался на каретке штатива, обеспечивающего его перемещение вдоль перпендикуляра, построенного из центра фоточувствительной области линейки, на расстояние от 10 до 100 см. Ток светодиода задавался стабилизированным источником тока.

Работа анализатора МАЭС осуществлялась под управлением программы «Атом» [4]. Расчёт результатов и построение графиков проводился в программе Excel. Случайная погрешность измерения фотоотклика составляла не более 0,02 %.

Количество падающих на фотодиод фотонов при постоянной интенсивности излучения  $I$  за время экспозиции  $T$  равно  $X=\alpha*I*T$ , где  $\alpha$  – константа. Это количество можно изменять, варьируя  $I$  при постоянном  $T$  или варьируя  $T$  при постоянном  $I$ . Оба эти метода были испытаны экспериментально. При этом  $I$  варьировалось путём изменения расстояния до точечного источника света. Существенно меньшая погрешность установки  $X$  была получена при варьировании  $T$  при постоянной  $I$  за счёт малой погрешности установки времени экспозиции (частота таймера кварцованная). При этом влияние на результаты измерения изменения тепловыделения в кристалле линейки фотодиодов за счёт установки разных времён экспозиции не обнаружено. Из-за большой трудоёмкости получения абсолютных значений количество падающих на фотодиод фотонов за время экспозиции измерялось в относительных единицах.

Результаты измерения зависимости фотоотклика  $Y$  без использования электронной калибровки выходных усилителей от интенсивности падающего излучения для диода 1300 показаны на *рис.6а*. В этом случае фотоотклик рассчитывался по формуле (1). На рисунке *рис.6б* показан график зависимости отклонения фотоотклика  $\Delta Y$  от аппроксимирующей прямой (7). Как видно из представленных графиков нелинейность измерительного канала составляет около 14 %.

На *рис.7а* представлены результаты измерения зависимости фотоотклика  $Y$  от интенсивности падающего излучения с использованием электронной калибровки выходных усилителей. В данном случае в качестве фотоотклика  $Y$  бралось изменение напряжения на выходной ёмкости  $\Delta U$  (6). Как можно заметить калибровка выходных усилителей приводит к значительному уменьшению нелинейности. Однако по данному графику трудно судить о значении остаточной нелинейности. Далее в качестве результатов будут приводиться графики  $\Delta Y(X)$  (7), т.к. графики  $Y(X)$  не несут в себе нужной информативности.

График отклонения фотоотклика от линейной зависимости (7) в зависимости от времени экспозиции приведен на *рис.7б*. Как видно из данного графика нелинейность для диода 1300 составляет приблизительно 0,6 %, что в 20 раз меньше чем без использования электронной калибровки.

### **Измерение разброса чувствительности измерительных каналов.**

Зависимость фотоотклика от количества падающих на фотодиод фотонов за время экспозиции достаточно линейна, если в качестве фотоотклика берётся изменение напряжения на выходной ёмкости  $\Delta U$ . В этом случае для калибровки разброса

чувствительности фотодиодов можно использовать следующий метод. На все фотодиоды линейки направляется излучение одинаковой интенсивности. Используя измеренные для каждого фотодиода значения  $\Delta U_i$ , определяются коэффициенты  $k_i$  такие, чтобы для каждого фотодиода выполнялось равенство  $k_i \cdot \Delta U_i = 100 \%$ , где  $i$  – номер фотодиода от 1 до  $N$  ( $N=2580$  для линейки БЛПП-369). Если при дальнейшем использовании линейки фотодиодов в качестве фотоотклика будет использовано произведение  $k_i \cdot \Delta U_i$ , то разброс чувствительности должен быть равен нулю. Однако полной компенсации разброса чувствительности мешают два фактора: остаточная нелинейность зависимости изменения напряжения на выходной ёмкости  $\Delta U_i$  от количества падающих на фотодиод фотонов за время экспозиции и разброс квантовой эффективности фотодиодов линейки [5]. Последний фактор оказывает влияние в случае регистрации линейкой фотодиодов излучения, отличающегося от излучения, используемого при калибровке разброса чувствительности, по спектральному составу.

Оценить влияние остаточной нелинейности можно по зависимости калиброванного фотоотклика от номера фотоячейки, полученной при разных временах экспозиции (см. *рис.8а-в*). Калибровка проводилась при времени экспозиции 150 мс. Зависимость калиброванного фотоотклика при том же времени экспозиции показана на *рис.8а*. При этом значение разброса составляет около 0,15 %. При времени экспозиции 100 мс (см. *рис.8б*) значение разброса составляет около 2 %, а при 30 мс – 1 % (см. *рис.8в*). Из полученных данных можно сделать вывод о том, что влияние разброса между фотоячейками остаточной нелинейности при уменьшении времени экспозиции на 1/3 привело к увеличению разброса между фотодиодами примерно в 6 раза и к появлению общего разброса порядка 2 %.

**Заключение.** Разработаны метод электронной калибровки измерительных каналов анализаторов МАЭС с целью снижения нелинейности зависимости фотоотклика каждого канала от интенсивности входного излучения, а также метод калибровки разброса чувствительности этих каналов. Созданы специализированный блок электронной регистрации и программное обеспечение, реализующие электронную калибровку в автоматическом режиме (без участия пользователя). Электронная калибровка снижает нелинейность каждого измерительного канала более чем в 10 раз, что позволяет проводить калибровку разброса чувствительности измерительных каналов. Остаточная нелинейность зависимости фотоотклика от количества падающих на фотодиод фотонов за время экспозиции составляет 0,6 %. Разброс калиброванной чувствительности измерительных каналов из-за остаточной нелинейности составляет 2%. Применение разработанных методов калибровки измерительных каналов анализатора МАЭС приведёт к существенному

снижению погрешности результатов атомно-эмиссионного спектрального анализа веществ и материалов.

### Список литературы

1. Лабусов В.А., Бехтерев А.В. Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск*. 2007. Т. 73. С. 7-12.
2. Лабусов В.А. Многокристальные сборки многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск*. 2007. Т. 73. С. 13-17.
3. 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.
4. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В.* Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа – пакет «Атом» / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск*. 2007. Т. 73. С. 18-25
5. Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Зарубин И.А., Галлямов Р.Г. Измерение квантовой эффективности многоэлементных фотодетекторов в спектральном диапазоне 180–800 нм // *Автометрия*, 2008, Т.44, №1, стр. 27-38

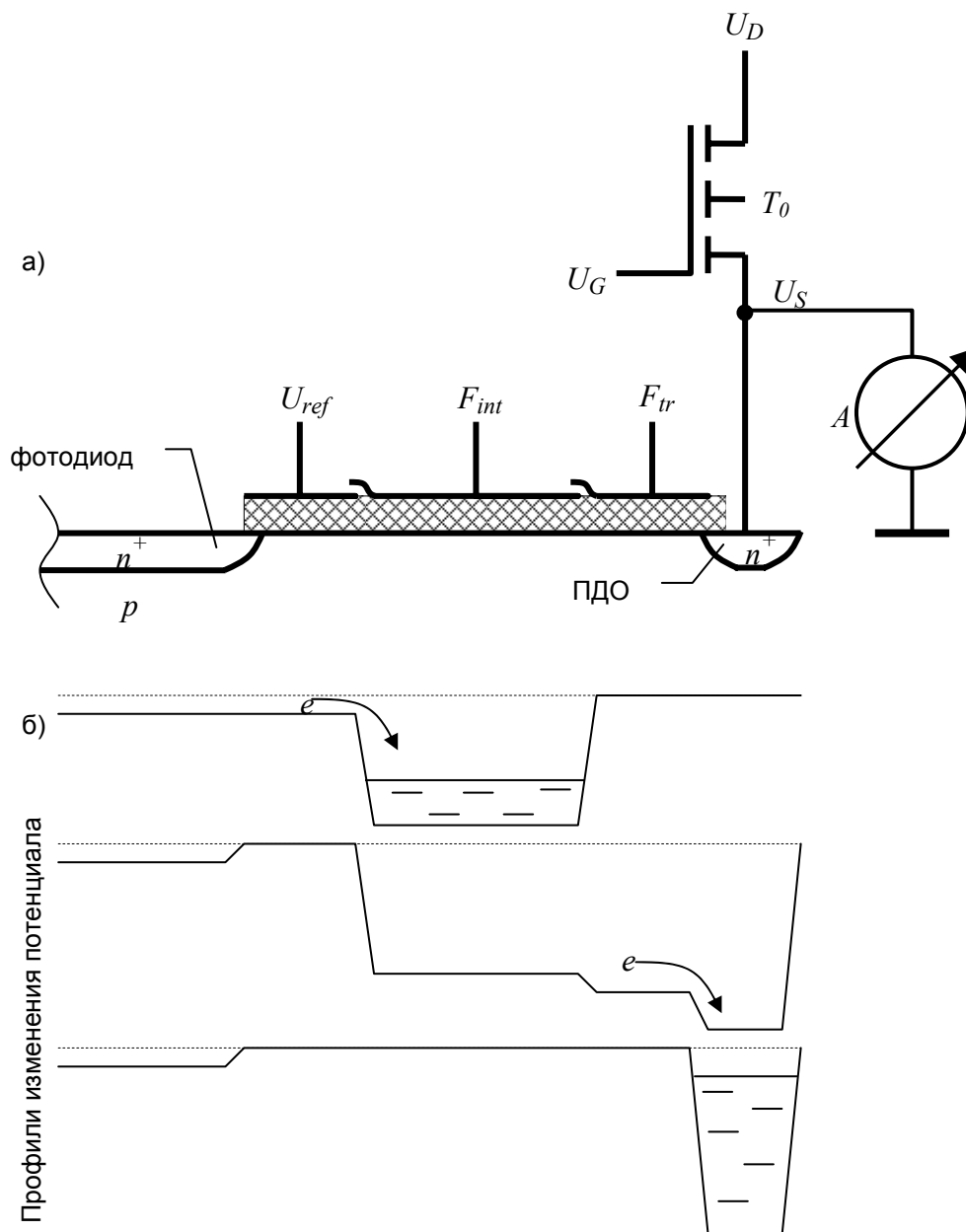


Рис.1 Схема фотоячейки линейки фотодиодов БЛПП-369 (а) и иллюстрация принципа ее работы в режимах накопления и переноса фотогенерированного заряда в диффузионную область с плавающим потенциалом (ПДО) (б)

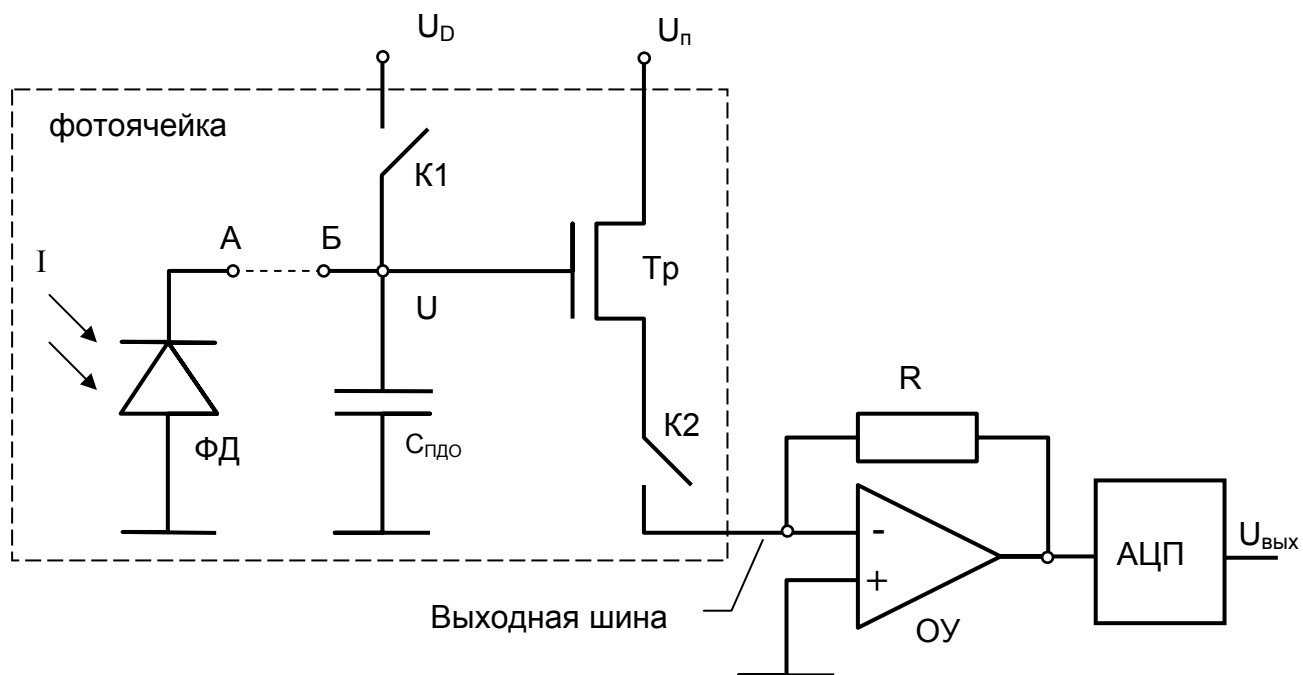


Рис.2 Эквивалентная схема измерительного канала анализатора МАЭС (ФД – фотодиод,  $C_{пдо}$  – выходная емкость,  $U_D$  – напряжение зарядки емкости,  $Tr$  – выходной транзистор,  $U_п$  – напряжение питания выходного транзистора,  $K1$  и  $K2$  – МОП-ключи,  $ОУ$  – операционный усилитель,  $АЦП$  – аналого-цифровой преобразователь)

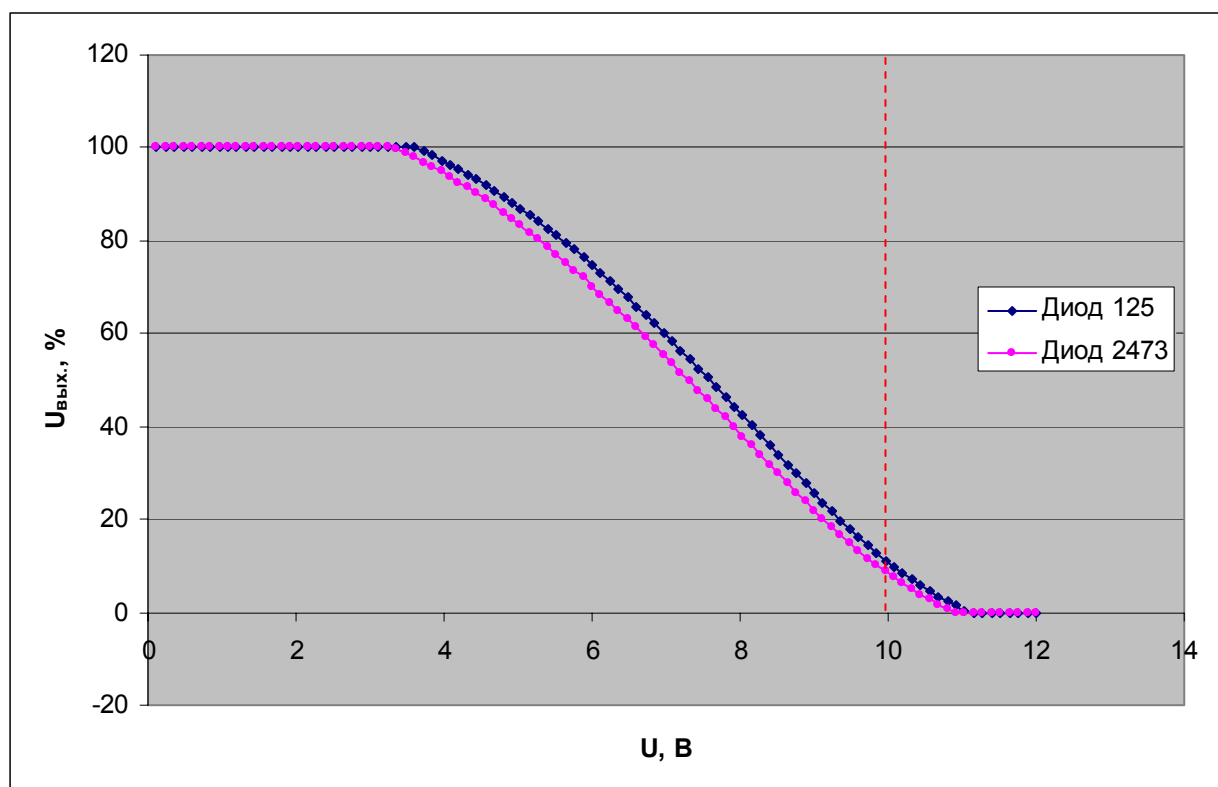


Рис.3а Зависимость выходного сигнала измерительного канала линейки БЛПП-369 от напряжения на емкости  $C_{пдо}$

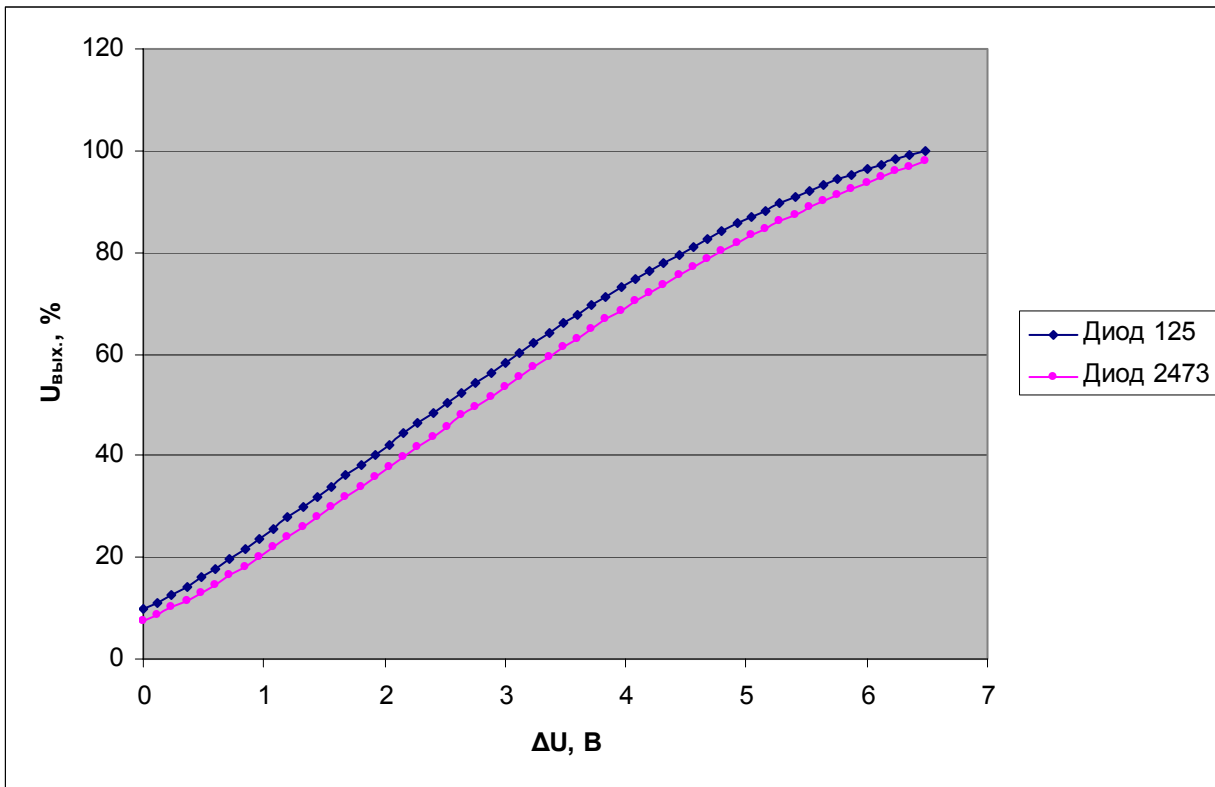


Рис.3б Зависимость выходных сигналов двух измерительных каналов линейки БЛПП-369 от изменения напряжения  $\Delta U$  на емкости  $C_{\text{ПДО}}$  ( $U_{\text{D0}} = 10 \text{ В}$ )

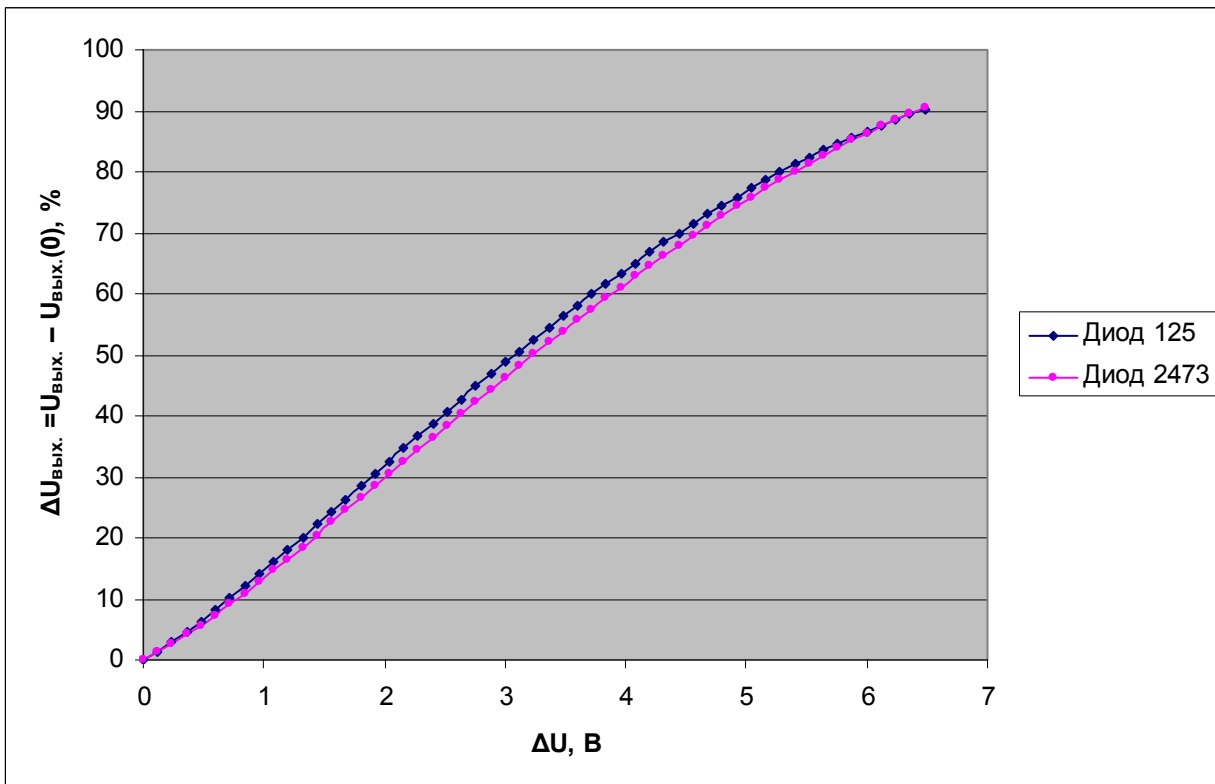


Рис.3в Зависимость разности выходного и темнового сигналов двух измерительных каналов линейки БЛПП-369 от изменения напряжения  $\Delta U$  на емкости  $C_{\text{ПДО}}$  ( $U_{\text{D0}} = 10 \text{ В}$ )



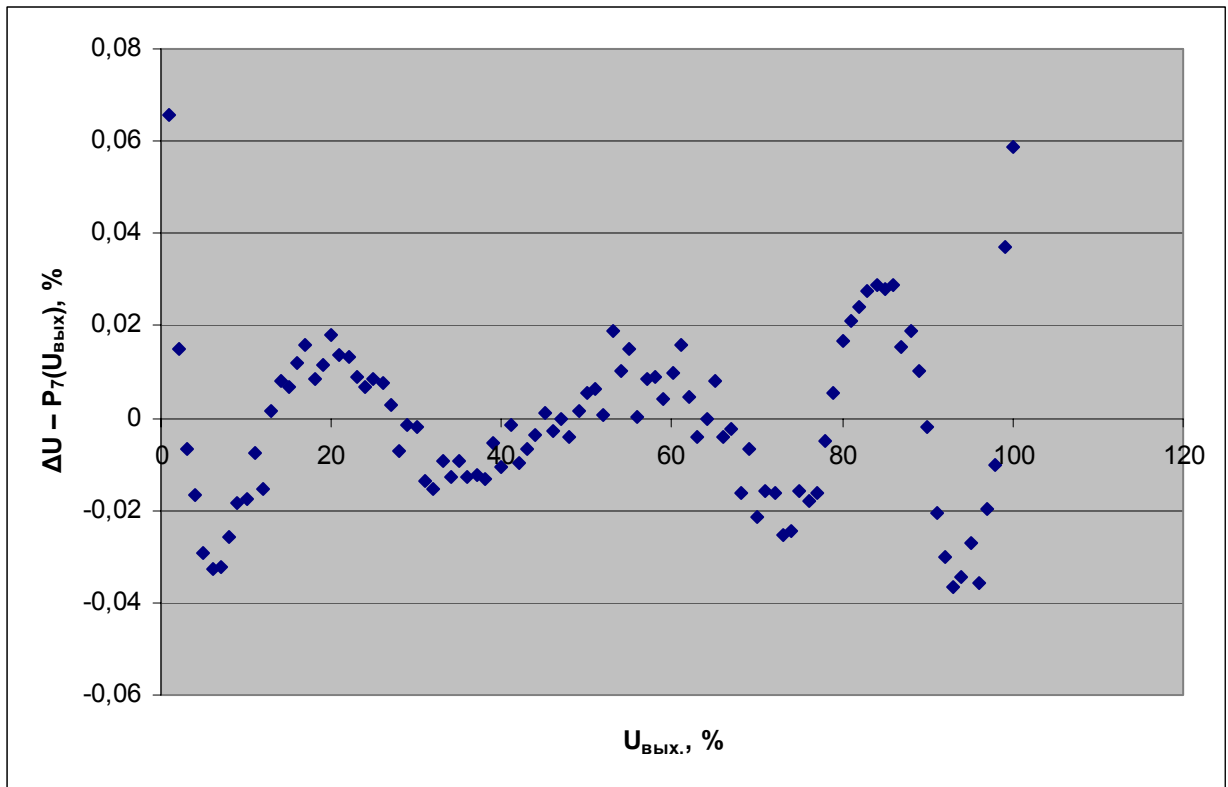


Рис.4 Ошибка аппроксимации полиномом 7-ой степени

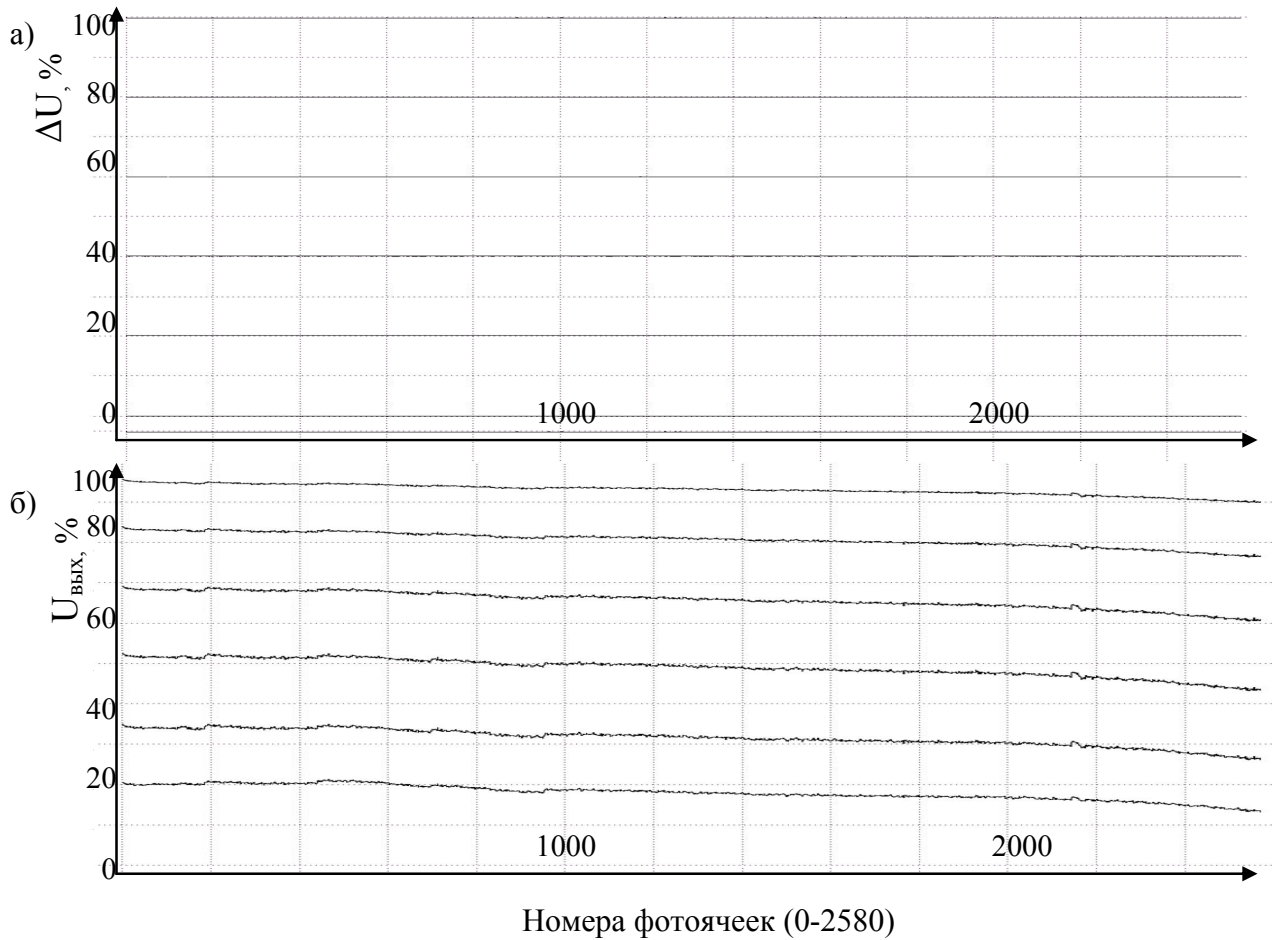


Рис.5 Выходные сигналы измерительных каналов МАЭС: а) после калибровки, б) до калибровки

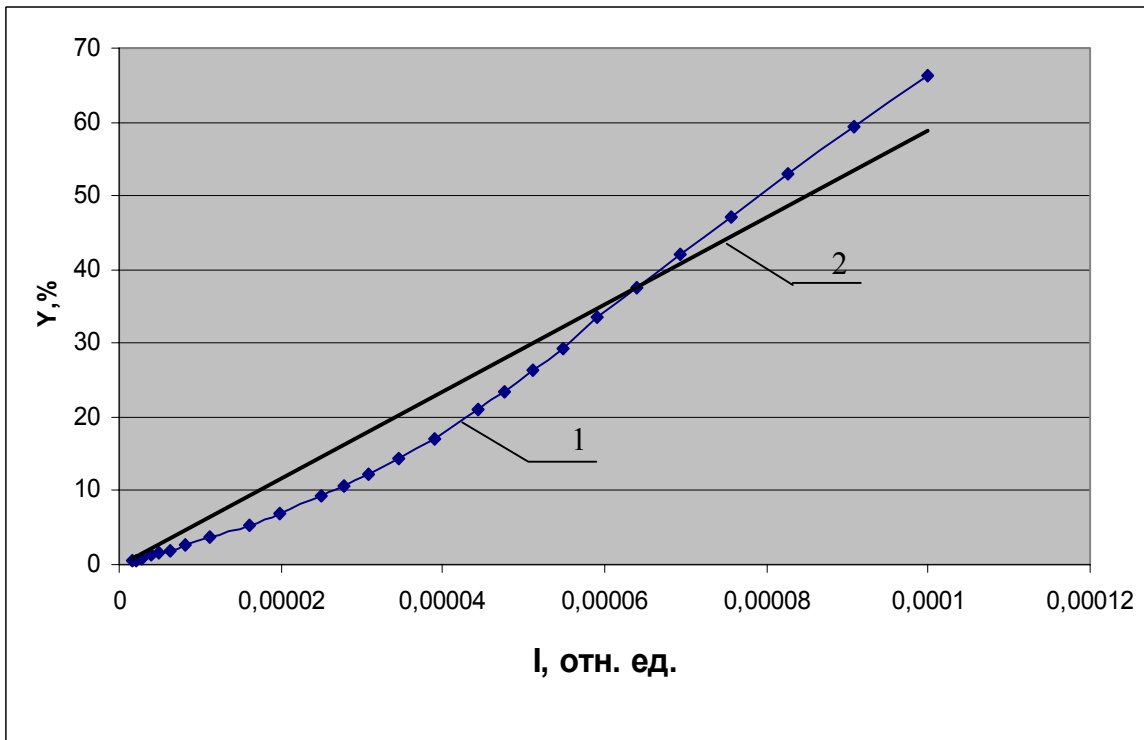


Рис.6а Зависимость фотоотклика от интенсивности падающего излучения без использования электронной калибровки: 1 – экспериментальные данные, 2 – линейная зависимость

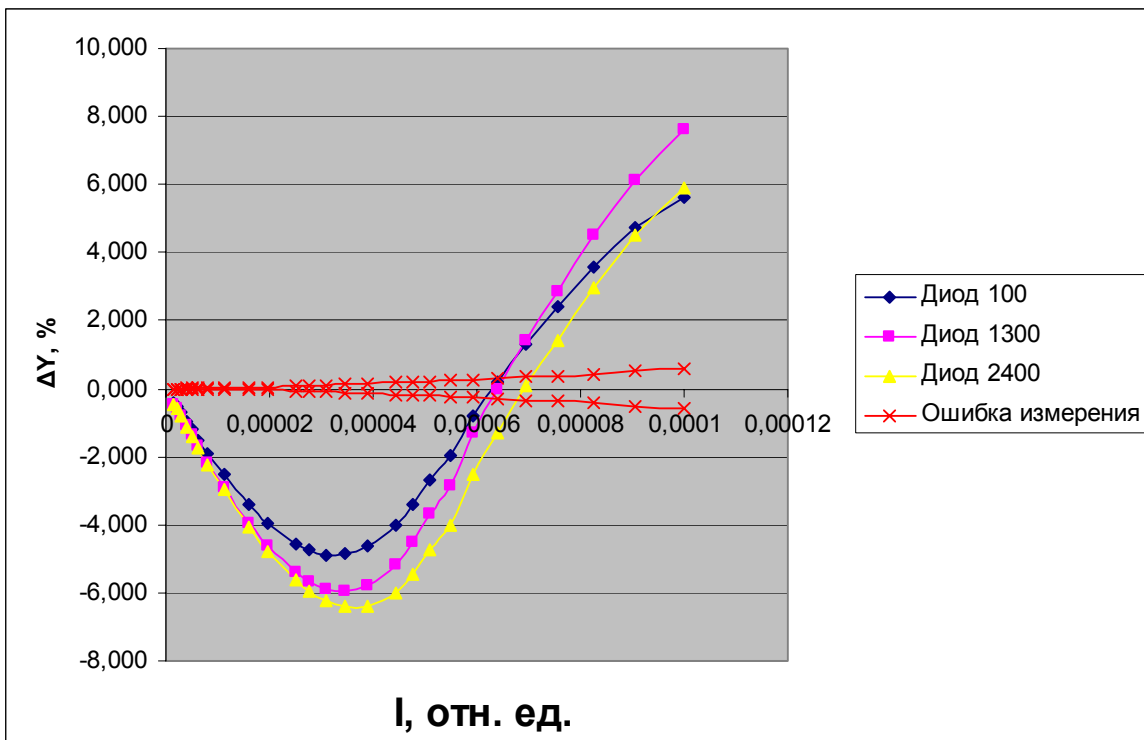


Рис.6б Зависимость отклонения (фотоотклика от линейной зависимости) от интенсивности падающего излучения без использования электронной калибровки

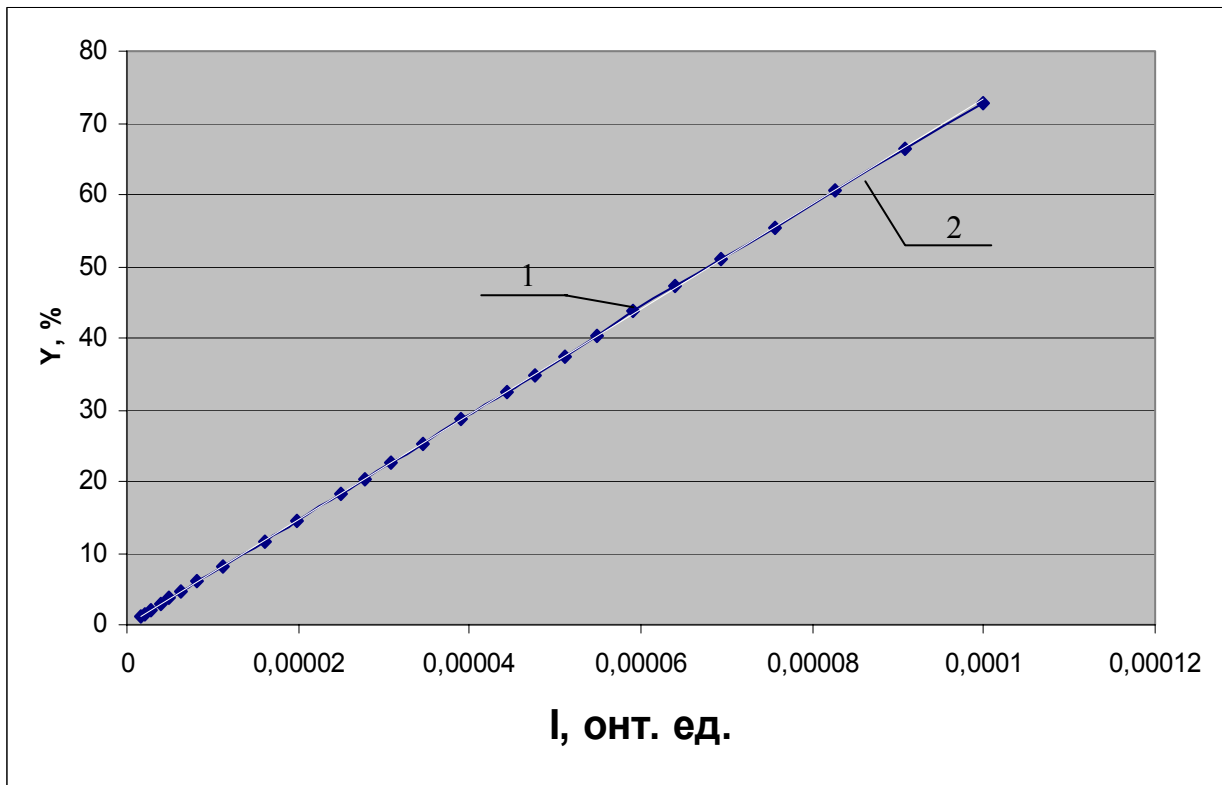


Рис.7а Зависимость фотоотклика от интенсивности падающего излучения с использования электронной калибровки: 1 – экспериментальные данные, 2 – линейная зависимость

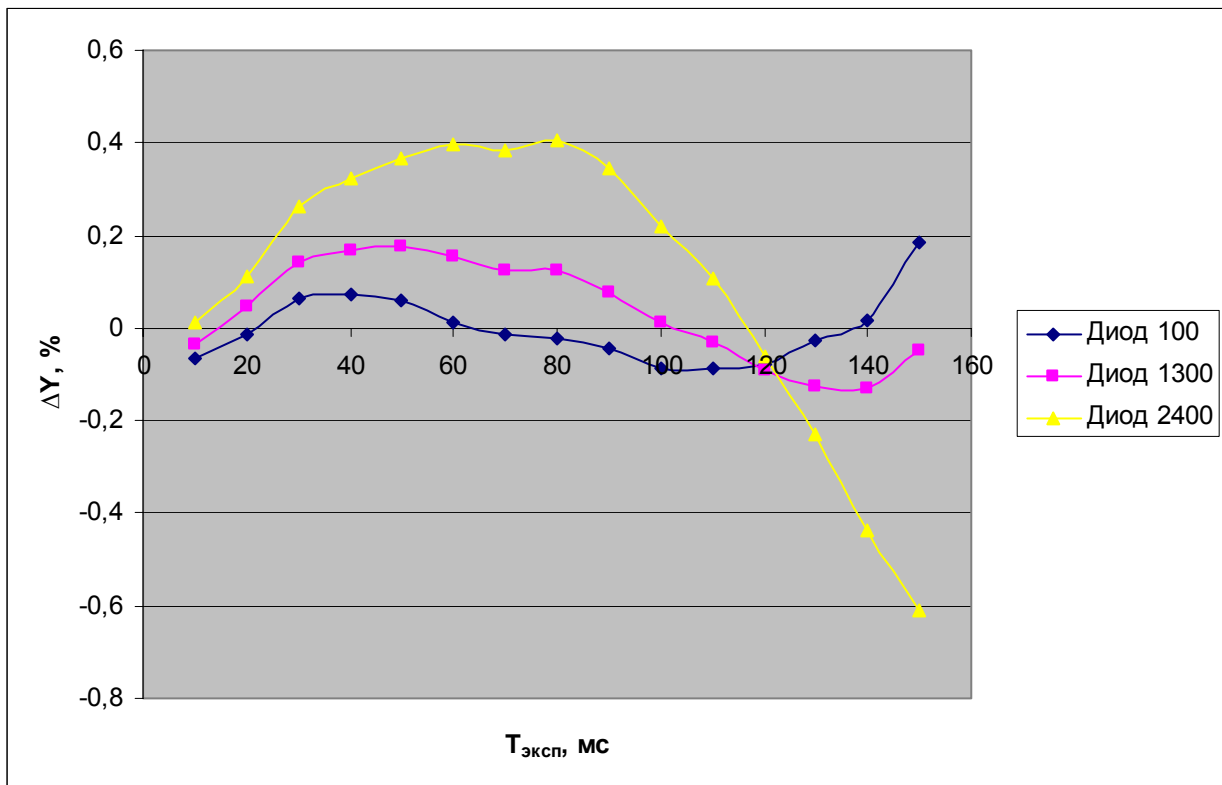


Рис.7б Зависимость отклонения (фотоотклика от линейной зависимости) от времени экспозиции при использование типовой диаграммы

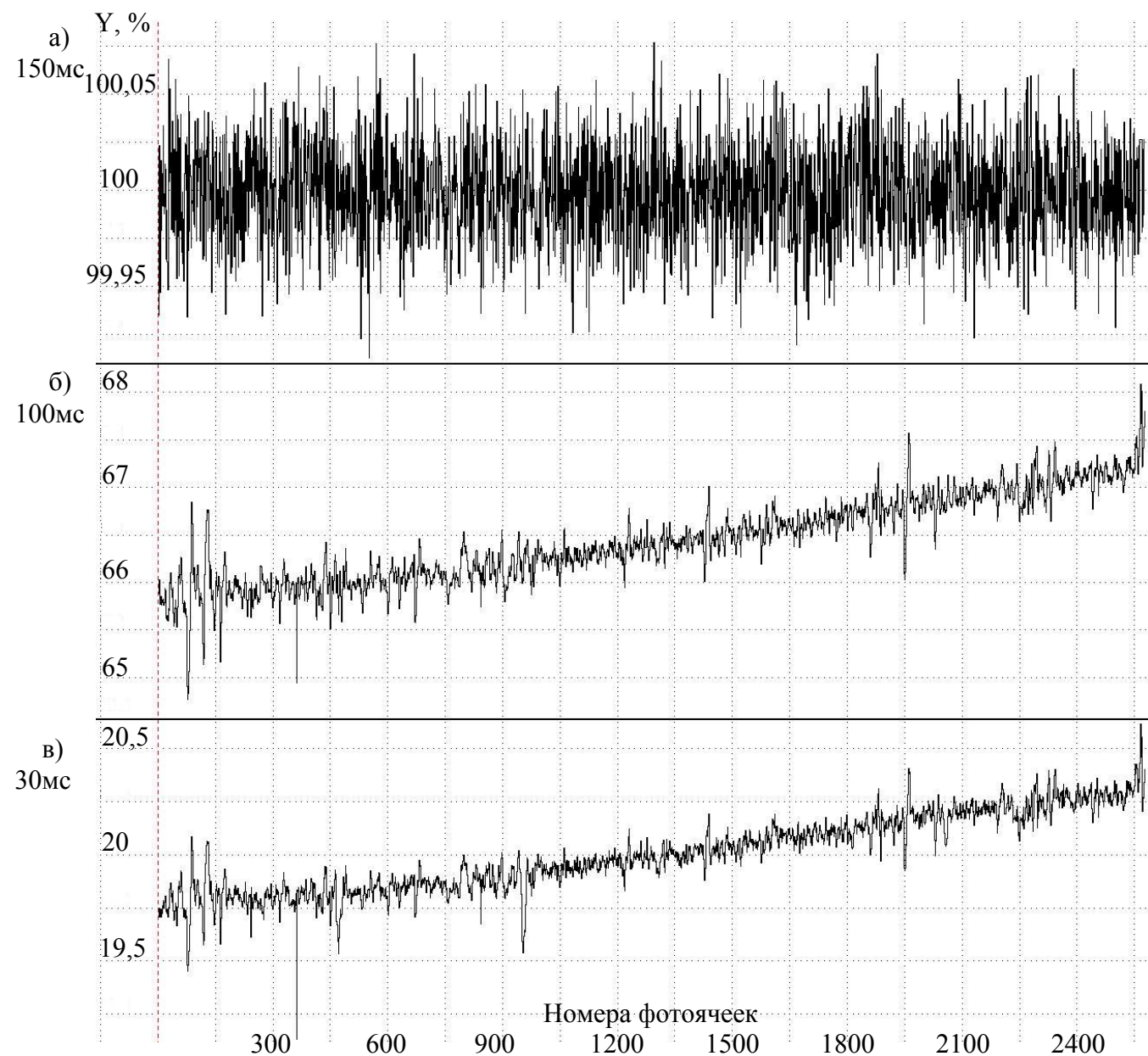


Рис.8 Зависимость калиброванного фотоотклика от номера измерительного канала: фотоотклик при времени экспозиции 150 мс, при котором проходила калибровка чувствительности (а) и фотоотклики при 100 и 30 мс (б, в)

## Линейный рентгеновский детектор для спектральной области 1–20 Å

**В.А. Лабусов<sup>1,2</sup>, Л.Н. Мазалов<sup>3</sup>, В.И. Попов<sup>2</sup>, С.В. Фоменко<sup>3</sup>, Д.О. Селюнин<sup>1,2</sup>, И.В. Мищенко<sup>3</sup>, А.В. Бехтерев<sup>2</sup>**

Рассмотрены результаты использования линейного рентгеновского детектора для регистрации рентгеновских спектров на универсальном спектрометре УРС-2И. Детектор создан на основе кремниевой линейки фотодиодов БЛПП-369М4 (количество фотодиодов – 2612, их шаг размещения – 12,5 мкм и высота – 4 мм) производства предприятия "ВМК-Оптоэлектроника", г. Новосибирск. Приведены структура и характеристики детектора, а также зарегистрированные им рентгеновские  $K\alpha_{1,2}$ -,  $K\beta_1$ -,  $K\beta_5$ - эмиссионные спектры и  $K$ -спектры поглощения металлической меди. Детектор пригоден для изучения тонкой структуры спектров поглощения в области 1–20 Å.

**Введение**

Методы рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии в настоящее время находят широкое применение для изучения электронного и пространственного строения молекул, комплексов и твердых тел [1]. Для изучения рентгеновских спектров в области 1–20 Å используются рентгеновские спектрометры, в которых рентгеновское излучение с помощью кристалл-анализаторов разлагается в спектр и регистрируется детекторами рентгеновского излучения [2-3]. В качестве таких детекторов используются либо фотопленка, либо ионизационные и сцинтилляционные счетчики. В случае фотографической регистрации весь изучаемый участок спектра экспонируется одновременно в одинаковых условиях, что значительно снижает требование к стабилизации интенсивности первичного пучка рентгеновского излучения в процессе съемки спектра. Однако вследствие низкой чувствительности фотопленки при изучении тонкой структуры рентгеновских спектров обычно требуется значительное время экспозиции (десяtkи часов). В случае использования счетчиков детектор вместе со спектральной щелью перемещается вдоль изучаемого участка спектра, последовательно регистрируя распределение интенсивности излучения. Этот способ регистрации спектра предъявляет повышенные требования к стабилизации рентгеновского излучения в течение времени проведения эксперимента.

В настоящее время в качестве детекторов рентгеновского излучения получили широкое распространение многоэлементные твердотельные детекторы [4-7]. Такие

<sup>1</sup> Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

<sup>3</sup> Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

детекторы подобно фотоплёнке позволяют регистрировать изображение спектра во всем рабочем диапазоне длин волн, и, подобно счетчикам, обеспечивают получение сигналов в реальном времени.

Одним из типов многоэлементных твердотельных детекторов, пригодных для применения в качестве детектора рентгеновского излучения, являются кремниевые линейки фотодиодов БЛПП-369, выпускаемые предприятием «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Структура, характеристики и возможности линеек БЛПП-369 приведены в [8]. Эти линейки широко применяются в составе многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС [9]. Линейка БЛПП-369 содержит 2580 фотодиодов, имеющих шаг размещения 12,5 мкм, высоту 1 мм, динамический диапазон  $10^4$  и спектральную чувствительность в диапазоне 160-1100 нм. Фотодиоды этой линейки чувствительны к рентгеновскому излучению в области длины волны 1.54 Å и имеют достаточно низкий уровень взаимовлияния, что позволяет их использовать для регистрации рентгеновских спектров (см. рис. 1) [10]. Результаты исследования чувствительности фотодиодов линейки показали возможность регистрации отдельных рентгеновских квантов [11]. Одна из модификаций линейки БЛПП-369М4 характеризуется увеличенной до 4 мм высотой фотодиодов, что позволяет вдвое уменьшить уровень квантового шума при регистрации одномерных распределений излучения.

В настоящем сообщении рассматривается возможность применения линеек фотодиодов БЛПП-369М4 для регистрации рентгеновских спектров эмиссии и поглощения на универсальном рентгеновском спектрометре УРС-2И [12, 13].

#### **Установка**

*Спектрометр* УРС-2И был создан в ИНХ СО РАН и выпущен малой серией на Опытном заводе СО РАН (Новосибирск). Он предназначен для получения рентгеновских спектров веществ и материалов, находящихся в различных агрегатных состояниях. В спектрометре УРС-2И применяется схема фокусировки по Иогану, радиус круга Роуланда  $R=500$  мм, радиус изгиба кристалла-анализатора  $2R=1000$  мм. Данный спектрометр позволяет исследовать с высоким разрешением ( $\sim 10^{-4}$ ) рентгеновские флуоресцентные и эмиссионные спектры газов и жидкостей [1], а также спектры малоустойчивых химических соединений при различных температурах [12].

На рис. 2 приводится кинематическая схема спектрометра УРС-2И, описанная ранее в работах [12, 13]. В конструкции спектрометра предусмотрены две возможности движения приемной щели – вдоль фокального круга (ФК), а также вдоль дуги перемещения  $\Delta S$ . Первый вариант перемещения соответствует стандартному способу фокусировки рентгеновского излучения на круге Роуланда [2, 3]. Соответствующая схема фокусировки

позволяет изучать рентгеновские спектры в большом интервале углов Вульфа-Брэгга. Другой вариант регистрации спектров возможен при движении щели вдоль дуги  $\Delta S$ , при этом допускается небольшая дефокусировка спектра на концах интервала. Поскольку при исследовании тонкой структуры эмиссионных линий и ближней тонкой структуры краев поглощения (XANES-структуры) угловые интервалы перемещения щели ( $\Delta\varphi$ ) не превышают  $\sim 1^\circ$ , то соответствующая дефокусировка не сказывается на качестве спектров. Вследствие конечного размера фокусного пятна рентгеновской трубки ( $\varnothing \sim 5$  мм) при неподвижном кристалл-анализаторе на фокальной окружности  $\Delta S$  фиксировался рентгеновский спектр в пределах  $\pm\Delta\varphi$  углов Вульфа-Брэгга. Значение  $\Delta\varphi$  определяется размером рабочей области кристалл-анализатора, а также размерами фокусного пятна трубки. В нашем случае соответствующее значение  $\Delta S$  составляло 10-12 мм.

Во всех перечисленных случаях рентгеновское излучение после прохождения входной приемной щели детектора, расположенной на ФК попадает в детектор, который вместе с входной щелью перемещается по ФК. Стандартное измерение на спектрометре осуществляется при перемещении спектральной щели вдоль ФК и отсчете числа импульсов, отвечающих каждому положению щели. Можно также на фокальном круге разместить фотопленку. Тогда на ней будет одновременно зарегистрирован участок спектра в пределах углов  $\Delta\varphi$ , под которыми излучение может падать из источника на кристалл-анализатор. В рассмотренном случае пленка выступает как пространственно разделенный детектор излучения.

Рассмотренные конструктивные особенности прибора УРС-2И позволяют использовать линейные многоэлементные твердотельные детекторы для регистрации рентгеновских спектров, располагая их либо на круге Роуланда, либо вдоль фокальной дуги  $\Delta S$ . В нашем случае корпус такого детектора помещался вне вакуумного объема спектрометра УРС-2И, непосредственно за выходным отверстием тубуса [12], закрытым вакуумно-плотным бериллием толщиной  $d=0,1$  мм (см. рис. 3). Он располагался на подвижной юстировочной платформе вдоль направления хорды  $\Delta h$ , перемещение которой вдоль направления падающего пучка обеспечивало установку чувствительной к излучению поверхности детектора на ФК. Значительная протяженность фокуса ( $\sim 10$  мм) облегчала установку детектора в положение, соответствующее наименьшей ширине изучаемой линии.

**Линейный рентгеновский детектор** создан на основе линейки фотодиодов БЛПП-369М4. Схема этой линейки приведена на рис. 4. Генерированные рентгеновскими квантами заряды накапливаются в МОП-емкостях (интеграторах). По окончании накопления заряды одновременно переносятся на входные емкости усилителя с использованием короткого параллельного ПЗС-регистра, после чего одновременно начинается новый цикл накопления в

интеграторах и последовательное считывание выходных сигналов усилителей на выход линейки с помощью коммутатора. Полученные сигналы 16-разрядным АЦП преобразуются в цифровые значения, которые передаются в компьютер, где подвергаются дальнейшей обработке уже как зарегистрированный спектр.

Параметры полупроводниковых детекторов существенно зависят от температуры окружающей среды. Так, например, темновой ток фотодиодов линейки БЛПП-369 при уменьшении температуры на 20 градусов падает в 10 раз. Поэтому при регистрации спектра для компенсации темнового тока путем вычитания заранее измеренных опорных значений необходимо, чтобы линейка работала при постоянной температуре. В то же время для снижения порога её чувствительности необходимо уменьшать значение среднего квадратического отклонения (СКО) выходного сигнала при отсутствии излучения, что достигается путём уменьшения температуры [8].

Конструктивно линейный рентгеновский детектор выполнен следующим образом. Линейка фотодиодов БЛПП-369М4 в бескорпусном (кристальном) исполнении установлена в герметичный корпус с входным окном из бериллиевой фольги, служащей с одной стороны для защиты фотодиодов от воздействия видимого света, а с другой – для прохождения рентгеновского излучения. Вся поверхность кристалла линейки, содержащая схему накопления и считывания сигнала, кроме фотодиодов защищена от воздействия рентгеновского излучения с помощью свинцовой пластины. Охлаждение и стабилизация температуры линейки достигаются с помощью термоэлектрического холодильника Пельтье. В тепловом контакте с кристаллом линейки находится датчик температуры, входящий в состав системы её стабилизации. Корпус наполнен сухим азотом с избыточным давлением. В нём установлены датчики для контроля давления газа и температуры корпуса, а также энергонезависимая память для хранения информации о линейке.

Линейный рентгеновский детектор с линейкой фотодиодов БЛПП-369М4 лёг в основу созданного многоканального анализатора рентгеновских спектров. Этот анализатор является модификацией многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров МАЭС [9]. Отличие от стандартного анализатора МАЭС состоит в применении линейного рентгеновского детектора в качестве блока многоканального детектора. Структура анализатора приведена на рис. 5. Анализатор включает в себя линейный рентгеновский детектор, блок электронной регистрации, блок питания и компьютер. Детектор содержит кристалл линейки фотодиодов и термостат на основе микрохолодильников Пельтье. Блок электронной регистрации состоит из усилителя выходного сигнала линейки фотодиодов, системы стабилизации температуры кристалла линейки, 16 разрядного АЦП, формирователя уровней управляющих напряжений, контроллера, таймера и буфера сигналов. Блок



электронной регистрации предназначен для управления работой линейного рентгеновского детектора по фотоэлектрическому преобразованию рентгеновского спектра в выходной сигнал при заданном времени экспозиции, его оцифровки и ввода в компьютер (количество вводимых за один цикл измерения спектров обычно составляет несколько сотен). Кроме того, блок электронной регистрации имеет несколько входных и выходных сигналов в буфере сигналов, используемых для управления физической установкой.

Регистрация, обработка и анализ рентгеновских спектров осуществляется программным обеспечением «Атом» в среде MS Windows2000/XP [15]. Программа позволяет регистрировать спектры с разным базовым временем экспозиции (от 10 мс до 3 с), а также проводить их цифровое накопление. Она отображает спектры в любом масштабе, дает возможность рассмотрения всего спектра и выбранного участка спектра, а также возможность совмещения изображений нескольких спектров для визуального сравнения. Программа «Атом» обеспечивает сохранение данных и их последующую многократную обработку, автоматический вывод на печать, передачу данных на другие носители.

Работа всех устройств начинается после нажатия соответствующей пиктограммы (кнопки с картинкой) на мониторе компьютера. Контроллер обеспечивает управление блоком электронной регистрации, а также связь с компьютером через интерфейс. После ввода в таймер времени экспозиции последний начинает выдавать импульсы, период которых соответствует заданному времени экспозиции. По приходу этих импульсов контроллер формирует временную диаграмму сигналов, которые поступают в формирователь уровней управляющих напряжений, с выхода которого они подаются для управления блоком многоканального детектора. Под управлением этих сигналов многокристальная сборка проводит параллельное накопление генерированных зарядов всех фотоячеек и последовательный вывод сигналов. После усиления сигналы фотоячеек подвергаются аналого-цифровому преобразованию, а полученные цифровые значения передаются контроллером через интерфейс в компьютер. Связь блока электронной регистрации с компьютером осуществляется с использованием стандартного интерфейса связи Ethernet-100. Охлаждение и стабилизация температуры линейки фотодиодов осуществляется с помощью системы стабилизации температуры.

**Механизм перемещения образца.** В связи с трудностями приготовления тонких однородных поглотителей на основе разнообразных химических веществ и материалов в настоящей работе была предусмотрена возможность усреднения спектров. С этой целью спектрометр был оснащен программируемым механизмом, осуществляющим поступательно-возвратное перемещение поглотителя вдоль регистрируемого участка спектра перед линейным рентгеновским детектором. Передвижение поглотителя было синхронизировано с

процессом регистрации спектра. В этом случае так же, как и при детектировании рентгеновского излучения с помощью пропорционального счетчика, необходимо обеспечить стабильность первичного излучения рентгеновской трубки во время съемки спектра.

### Результаты измерения

В настоящей работе в качестве объекта изучения была выбрана металлическая медь, рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры которой хорошо изучены.

**Спектр  $Cu(K\alpha_{1,2})$**  При получении эмиссионных спектров металлической меди был использован кварцевый кристалл-анализатор (плоскость 1011-ромбоэдр), изогнутый по радиусу изгиба 1000 мм с помощью стандартного кристаллодержателя [12]. Размеры кварцевого кристалл-анализатора 10мм × 40мм × 0,5мм. Рабочий режим рентгеновской трубки  $U=18$  кВ и  $I=40$  мА. Излучателем служил медный анод. Спектр  $Cu(K\alpha_{1,2})$ , зарегистрированный с помощью линейного рентгеновского детектора, показан на рис. 6. Спектр получен с разрешением  $\sim 10^{-4}$ . Ширины  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  линий на половине высоты  $\Delta E(K\alpha_1) = 2,85$  эВ и  $\Delta E(K\alpha_2) = 3,35$  эВ. Относительная интенсивность пиков  $I_{\alpha_1}/I_{\alpha_2}=2$ . Энергетическое разрешение используемой линейки фотодиодов определяется числом фотодиодов приходящихся на единичный интервал энергии. Так для области  $Cu(K\alpha_{1,2})$ -излучения с энергией  $E \sim 8000$  эВ (длина волны  $\lambda \sim 1,5$  Å) энергетическое разрешение определяется величиной 0,2 эВ/фотоячейку, что позволяет изучать энергетическое положение особенностей спектра с точностью  $\sim 0,2$  эВ.

**Спектр  $Cu(K\beta)$**  Изучение последних рентгеновских линий, несущих информацию о состоянии энергетического спектра валентных электронов, является одной из важнейших задач рентгеновской спектроскопии. Соответствующие линии имеют значительно меньшую интенсивность по сравнению с характеристическими  $K\alpha$ -линиями, рассмотренными выше. Так для интенсивностей линий К-серии элементов третьего периода выполняются соотношения  $IK\alpha_1:IK\alpha_2:IK\beta_1:IK\beta_5 = 100:50:25:5$ .

Эти соотношения иллюстрируют экспериментальные трудности, связанные с изучением тонкой структуры последних линий рентгеновского спектра  $K\beta_1$ - и  $K\beta_5$ , вследствие их малой интенсивности. На рис. 7 показаны  $K\beta_1$ - и  $K\beta_5$ - линии металлической меди зарегистрированные на рентгеновском спектрометре УРС-2И линейным рентгеновским детектором. Измеренное отношение интенсивностей линий  $IK\beta_1/IK\beta_5 \sim 20 \div 30$ , что соответствует известным литературным результатам [16, 17]. Наибольший интерес представляет изучение тонкой структуры последней  $K\beta_5$  –линии, отвечающей переходу внешних валентных 3d и 4s электронов на К-уровень атома меди.  $Cu(K\beta_5)$ -линия, полученная с помощью линейного рентгеновского детектора при первичном возбуждении медного анода рентгеновской трубки при напряжении возбуждения  $U = 24$  кВ и токе  $I = 30$  мА, показана на

рис. 8. Как видно, такой детектор позволяет не только зарегистрировать эту линию, но и получить сведения о ее форме. Необходимо отметить, что регистрация  $\text{Cu}(K\beta_5)$ -линии с помощью пропорционального счётчика требует значительно большего времени.

**Рентгеновские К-спектры поглощения** Изучение рентгеновских спектров поглощения позволяет получить сведения о свободных электронных состояниях зонного спектра, а также о свободных незанятых молекулярных уровнях молекул или комплексов. В последние годы исследование тонкой структуры главного края рентгеновского поглощения (XANES-структуры) широко используется для изучения геометрического строения ближайшего окружения атома, испытывающего рентгеновское поглощение [1, 18, 19]. В этой связи изучение тонкой структуры главного края рентгеновского К и L поглощения является в настоящее время одним из приоритетных областей с практическим применением рентгеновских спектров (XANES-спектроскопия).

Как уже отмечалось выше, конструктивной особенностью спектрометра УРС-2И является возможность изучения рентгеновских спектров поглощения химических веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях или неустойчивых в вакууме. В этой связи поглотитель располагался вне вакуумного объема спектрометра, непосредственно перед линейным рентгеновским детектором, что обуславливало необходимость использования однородных поглотителей на протяжении регистрируемого участка спектра или метод усреднения спектров поглощения, полученных на различных участках поглотителя с помощью механизма перемещения образца. В этом случае для обеспечения стабильности первичного излучения рентгеновской трубки во время съемки спектра использовался дополнительный мониторинг канал [12, 13].

В нашем случае базовое время экспозиции всего изучаемого участка спектра составляло  $t_0 = 1$  сек. В течение этого времени интенсивность сплошного спектра в спектрометре УРС-2И оставалась постоянной в пределах статистической погрешности счета [13]. Полное время экспозиции спектра составляло  $t = N \cdot t_0$ , где  $N$  – количество накоплений. Это время выбиралось таким образом, чтобы относительная статистическая ошибка счета не превышала 3 % (суммарная статистическая погрешность  $\sigma_{\dot{n}\dot{\theta}} \approx \sqrt{N}$ ).

На рис. 9а показаны К-спектры пропускания однородной медной фольги толщиной 18 мкм, полученные на спектрометре УРС-2И при разных временах экспозиции с использованием линейного рентгеновского детектора. Здесь же приведен соответствующий К-спектр поглощения металлической меди, построенный на основе этих первичных кривых пропускания (рис. 9б).

На рис. 10а показан К-спектр пропускания неоднородной пленки при её фиксированном положении, а на рис. 10б – спектр, полученный при усреднении спектров,

полученных в процессе перемещения этой плёнки перед линейным рентгеновским детектором. Сопоставление спектров, полученных при использовании двух указанных способов показывает, что линейка фотодиодов позволяет изучать рентгеновские спектры поглощения в области главного К-края поглощения тем или иным способом в зависимости от характера исследуемого вещества. В случае однородного поглотителя можно исследовать спектры, расположив поглотитель перед линейным рентгеновским детектором в фиксированном положении (растворы, тонкие пленки, полученные вакуумным распылением, тонкие фольги). Сканирование поглотителем перед таким детектором может быть использовано в случае наличия трудностей, связанных с приготовлением однородных поглотителей, что обычно встречается при исследовании различных химических соединений сложного состава.

На рис. 11 для сравнения показаны спектры поглощения меди в соединениях сложного химического состава:  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ . Поглотители представляли собой тонкие органические пленки с распределенным в них исследуемым веществом с оптимальной поверхностной плотностью [2].

### **Заключение**

Таким образом, созданный на основе линейки фотодиодов БЛПП-369М4 линейный рентгеновский детектор обладает достаточно высокой чувствительностью и приемлемым откликом на точечное воздействие рентгеновского излучения. Полученные с его помощью рентгеновские  $K\alpha_{1,2}$ -,  $K\beta_1$ -,  $K\beta_2$ - эмиссионные спектры и К-спектры поглощения металлической меди являются более информативными в сравнении со счётчиками. Такие детекторы пригодны для изучения тонкой структуры рентгеновских спектров эмиссии и поглощения в области 1–20 Å.

### **Литература**

1. *Мазалов Л.Н.* Рентгеновские спектры. Новосибирск. ИНХ СО РАН, 2003, 329 с.
2. *Блохин М.А.* Методы рентгеноспектральных исследований. Государств. Изд. Физико-математ. литературы. Москва, 1959 г., 386 с.
3. *Мазурицкий М.И.* Рентгеновская оптика. Учебное пособие. Ростов-на-Дону, 2005 г., 91с.
4. *Брытов И.А.* Детекторы рентгеновского излучения. Учебное пособие. НПП «Буревестник», Санкт-Петербург, 2006 г., 120 с.
5. *Горн Л.С., Хазанов Б.И.* Позиционно-чувствительные детекторы. М., Энергоиздат, 1982 г., 64 с.
6. *Жуковский А.Н., Пшеничный Г.А., Мейер А.В.* Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами. М., Энергоиздат, 1991 г., 160 с.

7. *Вольдсет Р.* Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. Изд. доп. (США, 1977). Пер. с англ. М. Атомиздат, 1977 г., 192 с.
8. *Лабусов В.А., Бехтерев А.В.* Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 7-12
9. *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. Т. 9. № 2. С. 110-115
10. *Валиев К.А., Иمامов Р.М., Протопопов В.В., Лабусов В.А., Твердохлеб П.Е. и др.* Разработка прибора для оперативного контроля шероховатостей сверхгладких поверхностей больших размеров методом рентгеновского сканирования / Препринт, №12, ФТИ РАН, Москва, 1997
11. *Долбня И.П., Курыло С.Г.* Абсолютная спектральная чувствительность фотодиодных линеек в рентгеновском диапазоне 7-12 кэВ, препринт ИЯФ СО АН, СССР, Новосибирск, 1991
12. *УРС.* Приборы и техника эксперимента, № 1, 1966 г., с. 174-177
13. *УРС.* Приборы и техника эксперимента, № 1, 1968 г., с. 197-199
14. *Лабусов В.А.* Многокристальные сборки многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 13-17
15. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В.* Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа – пакет «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С.18-25
16. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. Наука. Главная редакция физико-математической литературы. Москва, 1982 г.
17. *Вайнштейн Э.Е., Кахана М.М.* Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии. Издательство академии наук СССР. Москва, 1953 г.
18. *Ведринасий Р.В., Гегузин И.И.* Рентгеновские спектры поглощения твёрдых тел. М. Энергоиздат, 1991, 184 с.
19. *Кондратенко А.В., Мазалов Л.Н., Тополь В.А.* Высоковозбуждённое состояние молекул. Новосибирск. Наука. Сибирское отд-ние, 1982, 176 с.

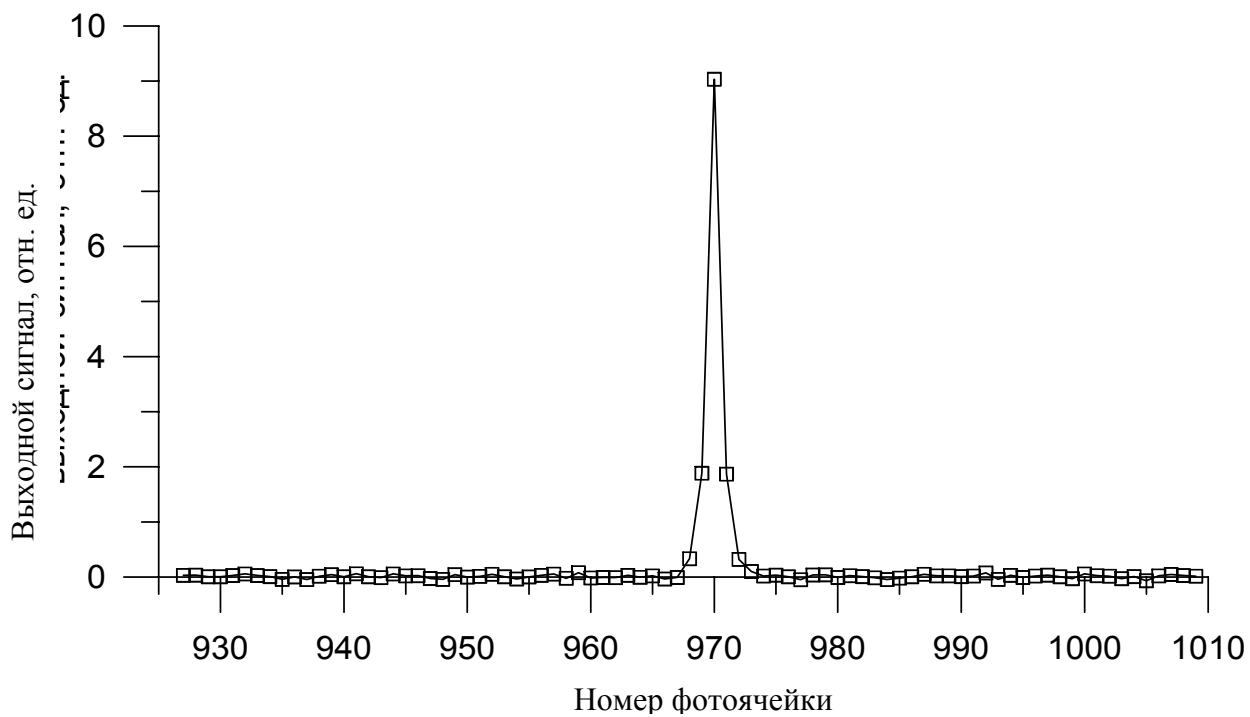


Рис. 1. Выходной сигнал линейки фотодиодов БЛПП-369 при точечном входном воздействии [10]

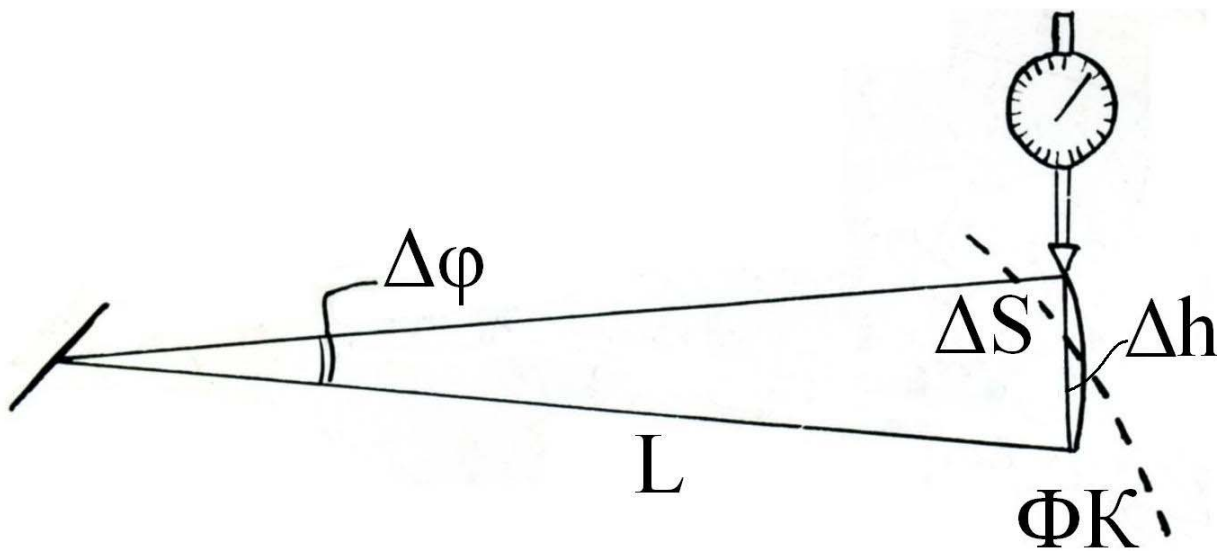


Рис. 2. Кинематическая схема спектрометра УРС-2И

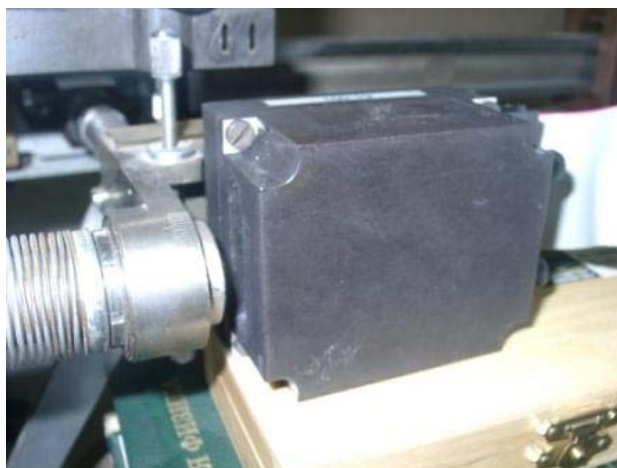


Рис.3. Блок линейного рентгеновского детектора на спектрометре УРС-2И

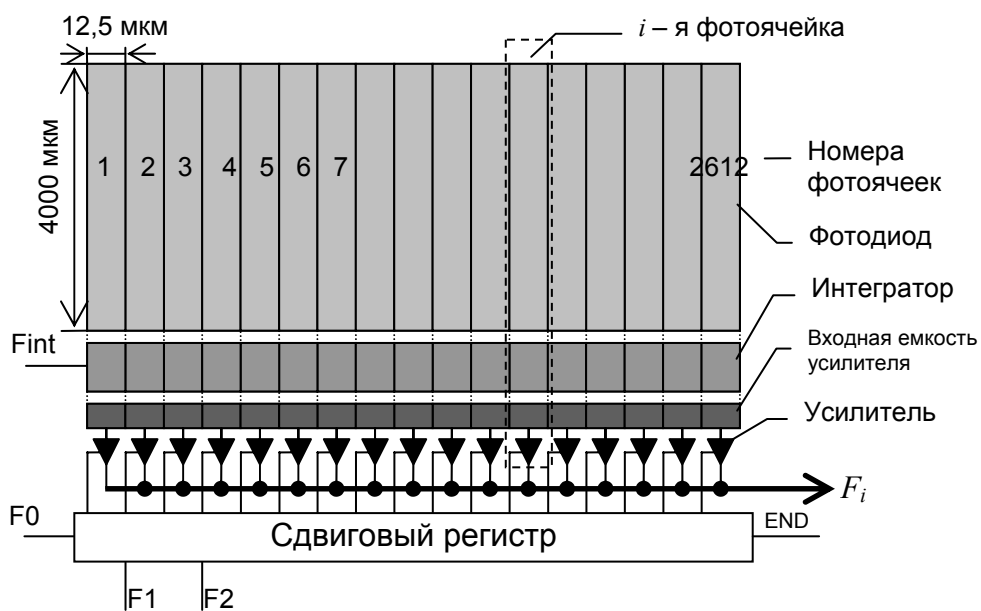


Рис. 4. Структурная схема линейки фотодиодов БЛПП-369М4 с интегрирующими, усилительными и управляющими элементами

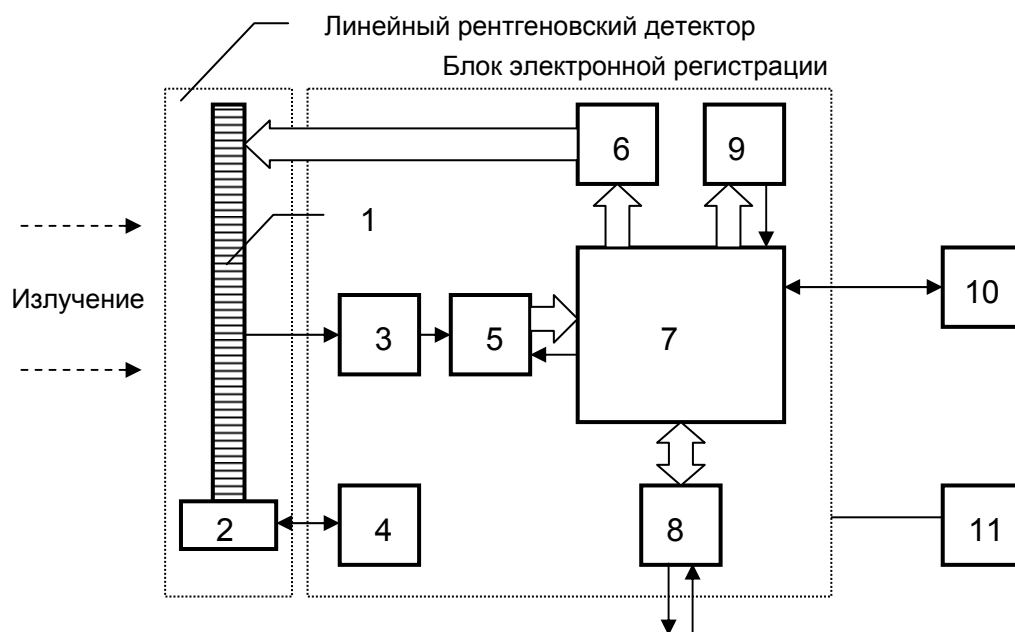


Рис. 5. Блок-схема многоканального анализатора рентгеновских спектров: 1– линейка фотодиодов, 2 – микрохолодильник Пельтье, 3 – усилитель, 4 – блок стабилизации температуры кристалла линейки, 5 – АЦП, 6 – формирователь уровней управляющих напряжений, 7 – контроллер, 8 – буфер сигналов, 9 – таймер, 10 – компьютер, 11 – блок питания

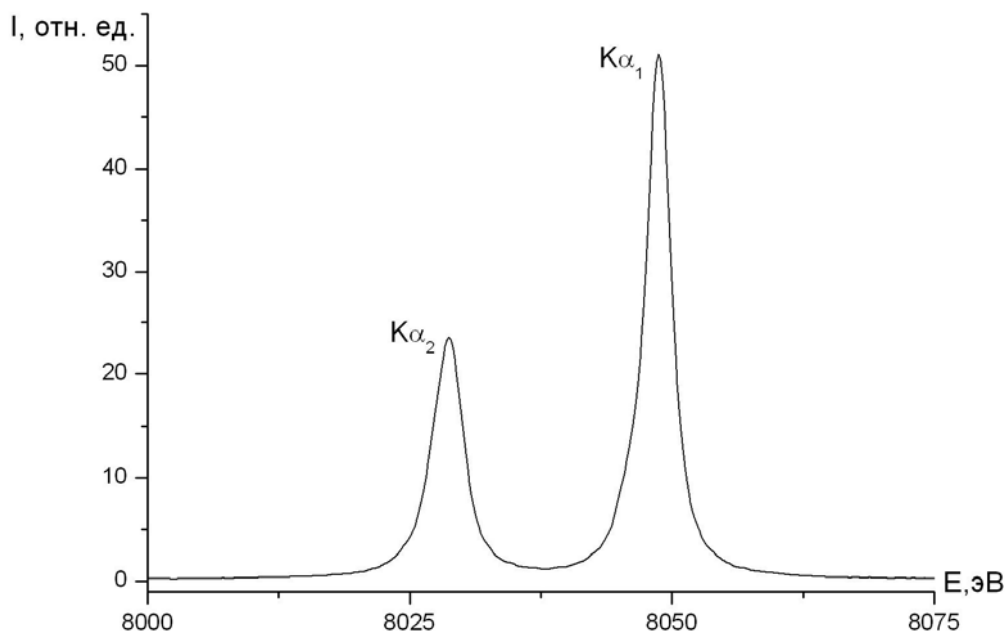


Рис. 6. Спектр  $Cu(K\alpha_{1,2})$ , зарегистрированный линейным рентгеновским детектором при режиме рентгеновской трубки  $U = 20$  кВ и  $I = 30$  мА (100 накоплений)



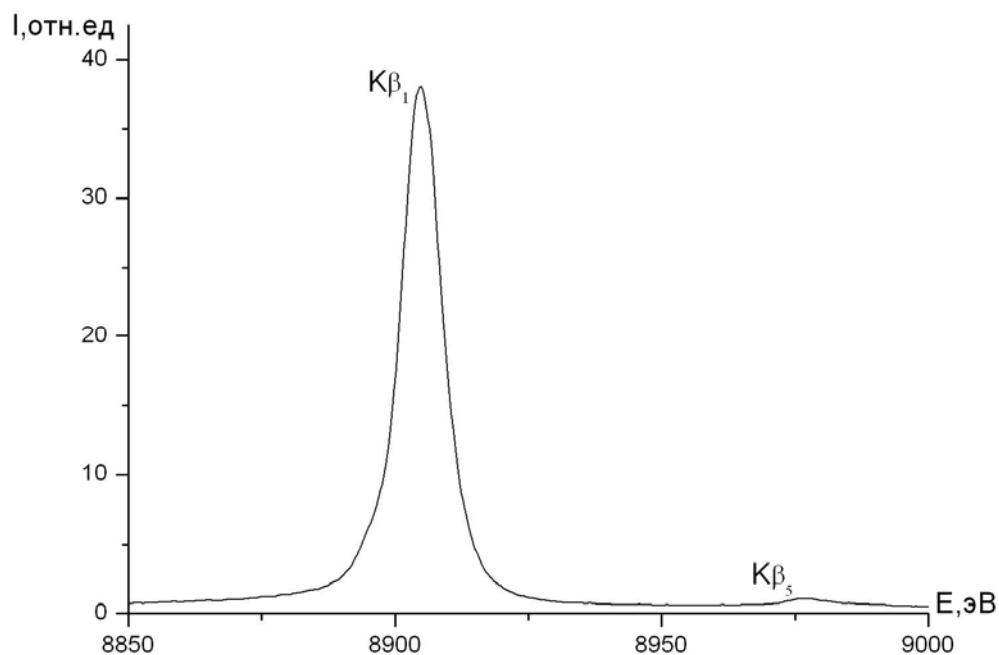


Рис. 7. Спектры  $Cu(K\beta_1)$  и  $Cu(K\beta_5)$ , зарегистрированные линейным рентгеновским детектором при режиме рентгеновской трубки  $U = 20$  кВ и  $I = 30$  мА (100 накоплений)

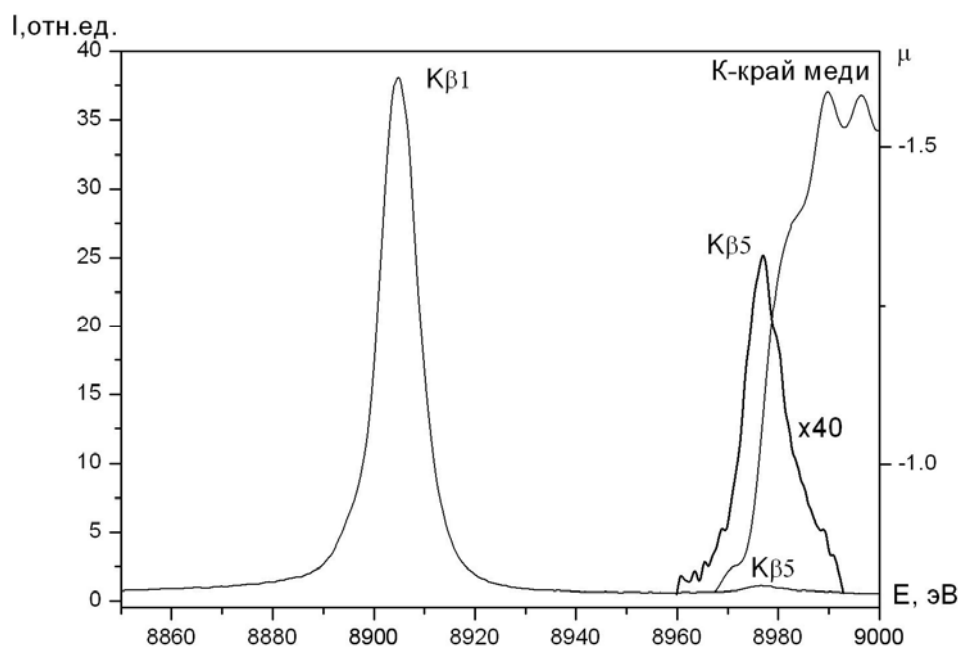


Рис. 8. Рентгеновский K-спектр поглощения меди и рентгеновские эмиссионные спектры  $K\beta_1, K\beta_5$  металлической меди при режиме рентгеновской трубки  $U = 20$  кВ и  $I = 30$  мА, полученные с помощью линейного рентгеновского детектора

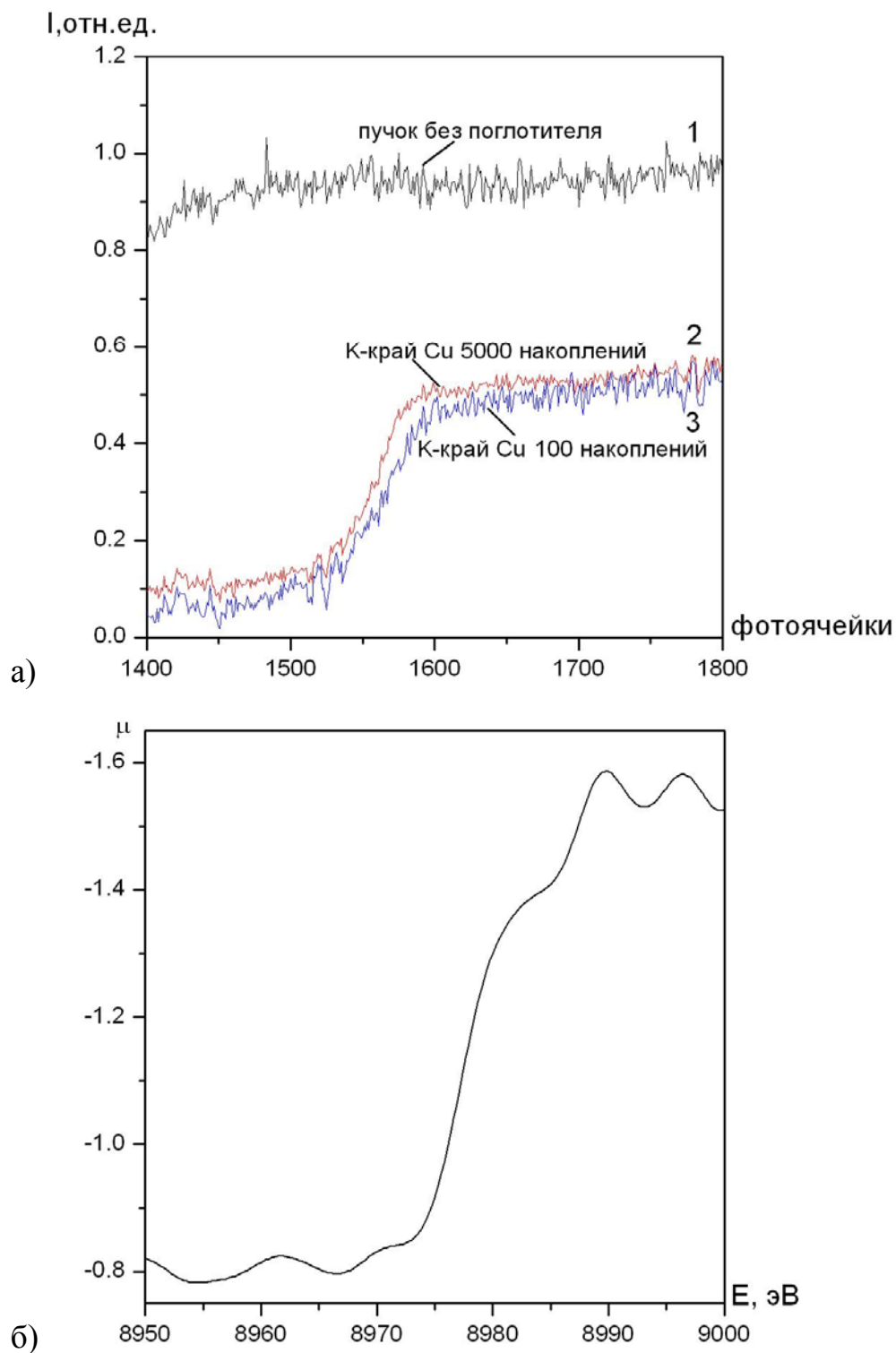


Рис. 9. Спектры, зарегистрированные линейным рентгеновским детектором при режиме рентгеновской трубки  $U = 20$  кВ и  $I = 30$  мА: а) первичные К-спектры пропускания однородной медной фольги толщиной 18 мкм при разных временах экспозиции, б) К-край поглощения металлической меди

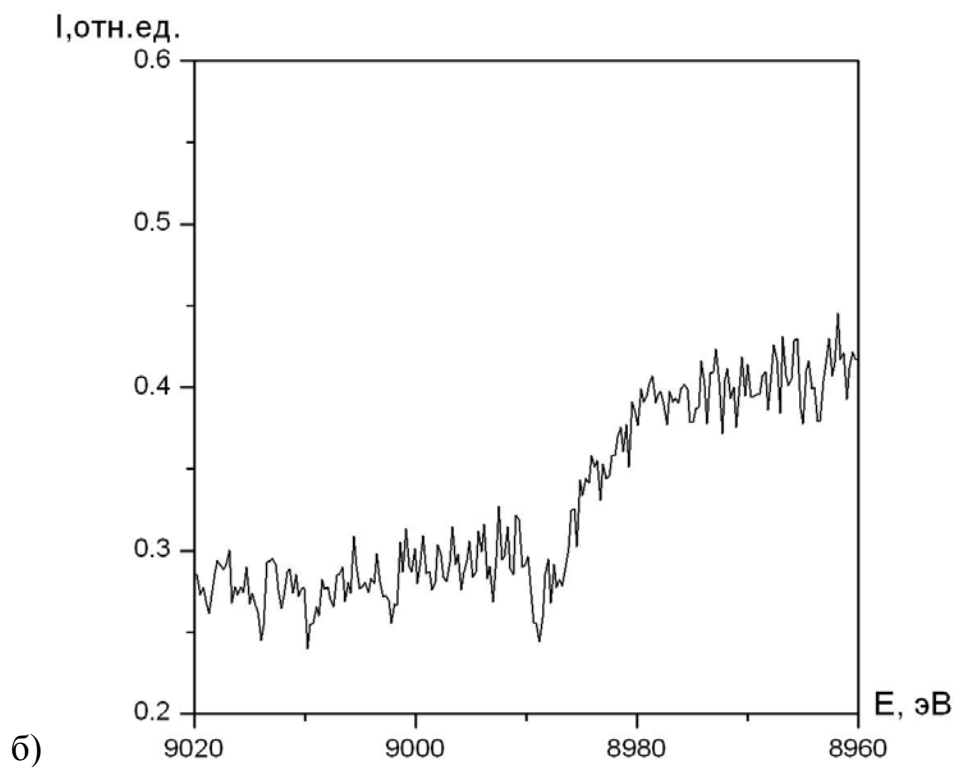
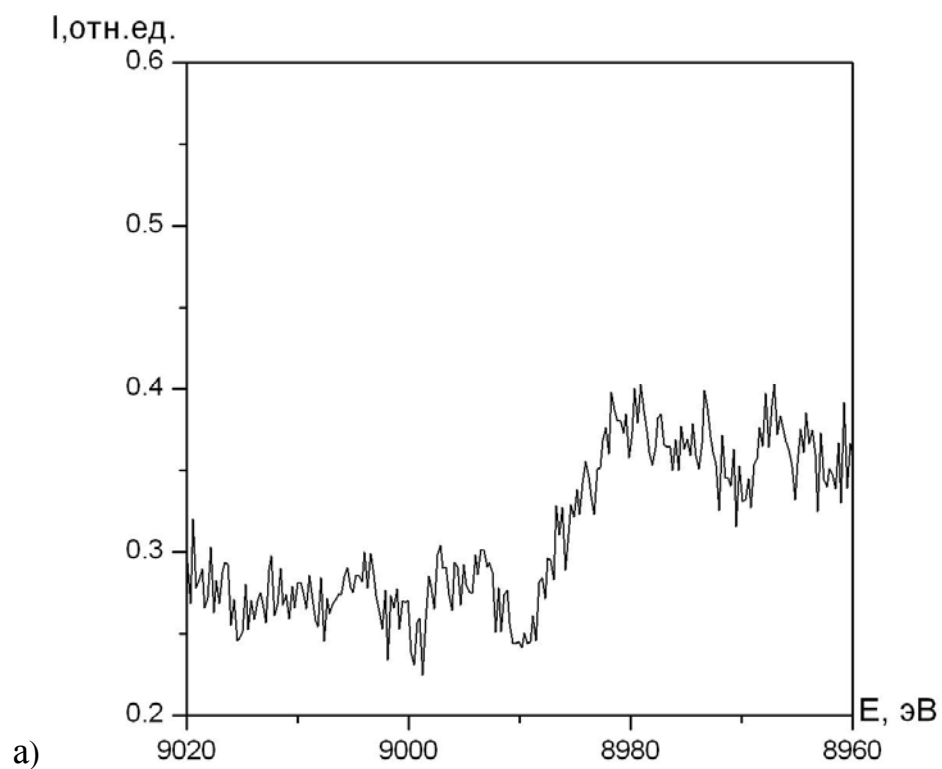


Рис.10. Спектры пропускания пленки  $\text{CuCrS}_2$ , снятые при  $U= 24$  кВ и  $I= 30$  мА (100 накоплений): а) пленка находится в фиксированном положении, б) плёнка движется с использованием возвратно-поступательного механизма

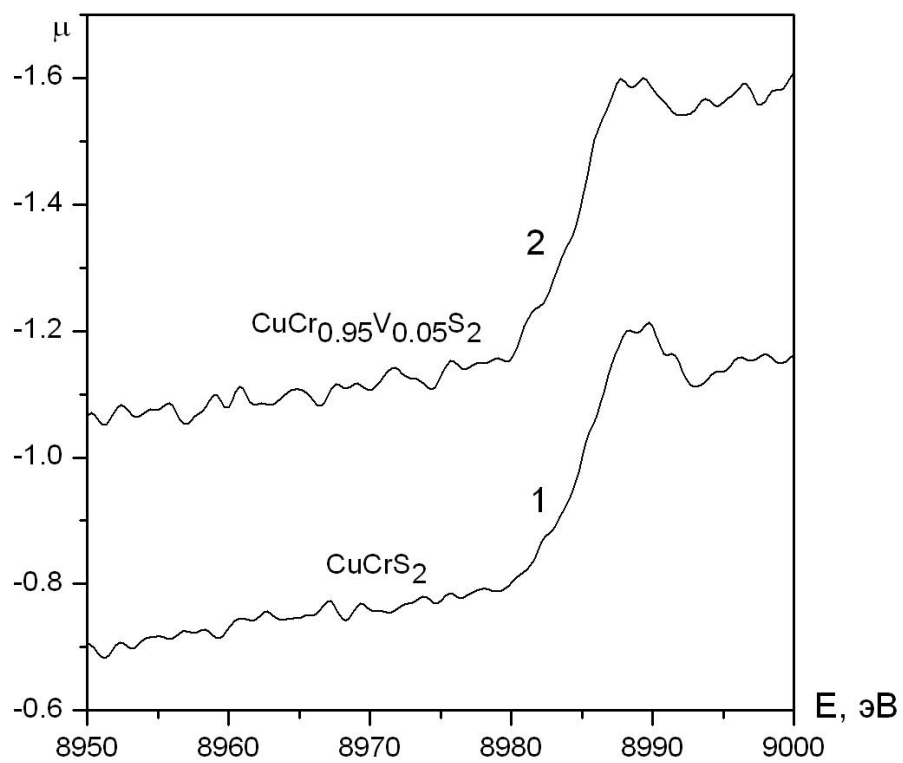


Рис. 11. Спектры поглощения пленок  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{CuCr}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{S}_2$ , полученные с использованием возвратно-поступательного механизма при  $U=24$  кВ и  $I=30$  мА (1000 накоплений)

## Новые требования ИСО 9001:2008 к системе менеджмента качества организаций

В.К. Кононов, эксперт по сертификации систем менеджмента качества органа по сертификации ОАО «РНИИ «Электронстандарт» в Системах сертификации ГОСТ Р, ССЭК МЭК, СДС Военный Регистр, Военэлектронсерт, Эксперт по сертификации продукции в Системах ГОСТ Р, СДС Военный Регистр.

196143, С-Петербург, пл. Победы, 2, E-mail: kononov@elstandart.spb.ru,  
vladimir2468@rambler.ru, тел. 8(812)371-26-30

### **Статистика сертификации на соответствие ИСО 9001:2000 (декабрь 2006 г.)**

	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>
<b>Великобритания</b>	60960	49151	50884	45612	40909
<b>Германия</b>	35802	24889	26654	39816	46458
<b>Индия</b>	8110	10198	12558	24660	40967
<b>Италия</b>	61212	64120	84485	98028	105799
<b>Канада</b>	12371	11759	9286	12503	11917
<b>Китай</b>	75755	96715	132926	143823	162259
<b>Россия</b>	1710	2118	3816	4883	6398
<b>США</b>	38927	41571	37285	44270	44883
<b>Франция</b>	19870	18007	27101	24441	21349
<b>Чехия</b>	8489	8968	10781	12743	12811
<b>Япония</b>	33964	55916	48989	53771	80518

Вновь вводятся следующие стандарты:

- ИСО 9000:2005 (ГОСТ Р ИСО 9000-2008) – Системы менеджмента качества.

Основные положения и словарь

- ИСО 9001:2008 (ГОСТ Р ИСО 9001-2008) - Системы менеджмента качества.

Требования

ИСО 9001:2008 – разослан в страны, участницы ИСО/ТК 176 в июле 2008 года, официальная публикация стандарта – октябрь 2008 года.

ГОСТ Р ИСО 9001-2008 – официальная дата издания – декабрь 2008 года.

### **Изменения в понятийном аппарате системы менеджмента качества.**

Краткая справка: С 23 февраля 1947 г. (День начала работы ИСО) по настоящее время ИСО издало около 15 тысяч стандартов и стандарты на систему менеджмента качества являются самыми востребованными.

Понятийный аппарат по системе менеджмента качества еще не устоялся. В третьем издании «Англо-русского словаря по менеджменту качества» приведено около 25000 терминов.

Так член ИСО ТК 176 от Канады Пьер Лендри приводит около 3000 терминов с толкованиями из различных нормативных документов ИСО.

К примеру, рассмотрим термин «Качество»: степень соответствия совокупности присущих характеристик требованиям (по данным члена ИСО ТК 176 от Канады Пьера Лендри в различных нормативных документах ИСО имеется 16 определений термина «качество»)

### **В соответствии с ИСО 9000:2000**

#### Раздел 3.1 Термины, относящиеся к качеству

3.1.1 качество: Степень соответствия присущих характеристик (3.5.1) требованиям (3.1.2).

#### Примечания\*

1 Термин «качество» может применяться с такими прилагательными, как плохое, хорошее или отличное.

2 Термин «присущий» в отличие от термина «присвоенный» означает имеющийся в чем-то. Прежде всего это относится к постоянным характеристикам.

В пока еще действующем ГОСТ Р ИСО 9000-2001 идентифицировано 80 терминов, в ИСО 9000:2005 - 85 терминов.

### **Новые термины в ИСО 9000:2005**

**Контракт**: обязательное соглашение

**План аудита**: описание мероприятий по организации и обеспечению аудита

**Область аудита**: объем и границы аудита

**Система менеджмента измерениями**: совокупность взаимосвязанных и взаимодействующих элементов, необходимых для достижения метрологического подтверждения пригодности и постоянного управления процессами измерения

**Метрологическая служба**: организационная структура, несущая ответственность за определение и внедрение системы управления измерениями

**Термины в ИСО/МЭК 17021:2006** (Оценка соответствия. Требования к органам, осуществляющим аудит и сертификацию систем менеджмента)

**Сертифицированный заказчик**: организация, система менеджмента качества которой была сертифицирована

**Беспристрастность: фактическое и воспринимаемое наличие объективности**

***Примечание:***

1. *Объективность означает, что конфликты интересов не существуют или разрешаются так, что не оказывают негативного влияния на последующую деятельность органа по сертификации*

*Другими терминами, которые могут быть полезны при интерпретации беспристрастности, являются: объективность, независимость, свобода от конфликта интересов, свобода от систематических ошибок, отсутствие предубеждений, нейтралитет, равноправие, открытость, справедливость, разъединение, баланс*

**Термины в ИСО/МЭК 17000:2004 (Оценка соответствия. Словарь и общие принципы) 44 термина – основные термины:**

**Оценка соответствия:** доказательство того, что заданные требования к продукции, процессу, системе, лицу или органу выполнены

**Деятельность по оценке соответствия первой стороной:** деятельность по оценке соответствия, которую осуществляет лицо или организация, представляющие объект

**Деятельность по оценке соответствия второй стороной:** деятельность по оценке соответствия, которую осуществляет лицо или организация, заинтересованные в объекте как пользователи

**Деятельность по оценке соответствия третьей стороной:** деятельность по оценке соответствия, которую составляет лицо или орган, независимые от лица или организации, представляющих объект, и от пользователя, заинтересованного в этом объекте

**Процедура:** установленный способ осуществления деятельности или процесса

**Продукция:** результат процесса

**Отбор образцов:** получение представительной выборки объекта оценки соответствия согласно процедуре

**Проведение испытаний:** определение одной или более характеристик объекта оценки соответствия согласно процедуре

**Контроль:** проверка проектной документации на продукцию, продукции, процесса или монтажа и определение их соответствия заданным требованиям или, на основе профессионального суждения, общим требованиям

**Аудит:** систематический, независимый и документированный процесс получения записей, фиксирования фактов или другой соответствующей информации и их объективного оценивания с целью установления степени выполнения заданных требований

**Проверка:** верификация пригодности, адекватности и эффективности выбора и определения, а также их результативности с учётом выполнения заданных требований объектом оценки соответствия

**Подтверждение соответствия:** выдача заявления, основанная на принятом после проверки решении о том, что выполнение заданных требований доказано

**Приостановка:** временное признание недействительным заявления о соответствии всей или части установленной области подтверждения соответствия

**Признание, признание результатов оценки соответствия:** признание достоверности результата оценки соответствия, проведённой другим лицом или органом

В настоящее время все более используются японские термины, постепенно входящие в русский язык.

### **Новое в ИСО 9001:2008-08-08**

Наибольший интерес представляет Примечание к пункту 4.1, которое существенно изменено – Примечание 1 – В упомянутые выше процессы, необходимые для системы менеджмента качества, о которых речь шла выше, рекомендуется включать процессы управленческой деятельности руководства, обеспечения ресурсами, процессы жизненного цикла продукции и измерения, **анализа и улучшения**. (выделенное с подчеркиванием - новое)

Приведены уточнения по работам, передаваемым сторонним организациям (аутсорсинг).

Уточнения приведены по пунктам – 4.2, 4.2.4, 5.5.3, 6.2.1, 6.2.2, 6.3, 6.4, 7.1, 7.2.1, 7.3 (по 4 подпунктам), 7.5 (по 6 подпунктам), 7.6 (2 изменения), 8.1, 8.2.1, 8.2.2 (2 изменения), 8.2.3 (2 изменения), 8.3 (4 изменения)



## Комплект алгоритмов проверки качества работы спектральной аппаратуры.

Смагунова А. Н., Потапова Л. А., Финкельштейн А. Л., Паньков С. Д.

Иркутский государственный университет

Россия, 664003, г. Иркутск, К.Маркса, 1

Парк оборудования, применяемого в аналитических лабораториях для проведения анализа веществ и материалов, очень разнообразен. Среди них значительное место занимают спектральные приборы, которые позволяют регистрировать электромагнитное излучение очень широкого диапазона длин волн: от инфракрасных спектров до  $\gamma$ -квантов.

Для контроля технологических процессов и состава готовой продукции, а также для контроля загрязнения окружающей среды (сточные воды, выбросы в атмосферу и т. д.) широко используются спектрометры для проведения атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного методов анализа. Эти методы широко применяются и в аналитических лабораториях научно-исследовательских институтов.

В настоящее время большое внимание уделяется обеспечению единства измерений химического состава вещества. С этой целью проводится аккредитация аналитических лабораторий на их компетентность для проведения определённого вида работ. В таких лабораториях оборудование должно быть введено в эксплуатацию в соответствии с определёнными требованиями, которые указаны в документации, прилагаемой к прибору. В процессе эксплуатации прибор подлежит регламентному техническому обслуживанию (регулировка, настройка и т.д.), а также первичной и периодической аттестации.

При первичной аттестации оборудования, кроме внешнего осмотра, опробования режимов работы в соответствии с инструкциями, предлагаемыми в описании к прибору, должны быть установлены оценки метрологических характеристик (МХ) и сопоставлены с приведёнными в паспорте. Для спектральных приборов к таким МХ относятся:

- рабочий спектральный диапазон;
- предел спектрального разрешения;
- рабочий диапазон определения концентрации элементов;
- показатели стабильности работы.

Для определения первых двух МХ, как правило, в описаниях к приборам даны инструкции для проведения эксперимента и приёмы обработки полученных результатов, а также прилагаются требуемые для этого образцы. Для рабочего диапазона определяемых концентраций критичной является нижняя граница диапазона, которую рекомендуют оценивать через предел обнаружения ( $C_{0,997}$ ) элементов с использованием фонового образца (холостой пробы). При этом, как правило, не проверяют, так называемую, “память” прибора, т.е. его способность определять малые концентрации элементов в пробе после анализа проб с большим содержанием аналита. Этот параметр, безусловно, влияет на величину  $C_{0,997}$  и определяется качеством очистки прибора от остатков предыдущего образца, поэтому его необходимо количественно оценить как при первичной аттестации прибора, так и при его эксплуатации. Накопленный при этом опыт позволит установить оптимальные условия его эксплуатации, в частности, период капитальной чистки его рабочей камеры.

При оценивании стабильности работы прибора целесообразно отдельно определить показатели случайной погрешности, обусловленные нестабильностью работы его механической части (введение образца в спектрометр, автоматическая установка аналитической линии и т. д.) и нестабильностью работы системы, регистрирующей аналитический сигнал. Такая информация особенно важна при поиске причин, вызвавших возрастание аппаратурной погрешности. Вместе с тем алгоритмы, предлагаемые разработчиками приборов, нередко бывают, некорректны, так как не учитывают всех факторов, влияющих на стабильность работы прибора, и в лучшем случае позволяют определить оценку  $V_{\Sigma}$  (коэффициент вариации) суммарной составляющей случайной погрешности. В то время как при первичной и периодической поверке аналитического прибора следует отдельно оценить показатели кратковременной  $V_k$  и временной  $V_T$  нестабильности работы прибора. Значение  $V_T$  указывает, как часто следует контролировать градуировочную функцию.

Целью настоящей работы было предложить и экспериментально проверить алгоритмы аттестации спектральных приборов, которые позволяют определить показатели погрешности, обусловленные нестабильностью работы его механической и регистрирующей систем, а также количественно оценить степень загрязнения пробоподающей камеры остатками предыдущей пробы.

Как показал наш опыт работы с рентгеноспектральной аппаратурой, качество работы механической системы связано с нестабильностью введения в пробоподающую камеру образца, помещённого в кювету, и вариациями высоты кювет, а для сканирующих спектрометров – нестабильностью настройки регистрирующего канала на линию спектра.

Для количественного определения оценок, характеризующих упомянутую выше нестабильность работы отдельных узлов механической системы спектрометра, проводится эксперимент, спланированный по двухфакторной схеме дисперсионного анализа. При его проведении используется качественный однородный образец с большим содержанием компонентов, интенсивность линий спектра которых регистрируется. Нанести метки на  $K$  кювет ( $k$  – текущий индекс по кюветам) и в каждую из них в течение проведения эксперимента помещается исследуемый образец ( $k=1, 2, \dots, K$ ).

I этап. Кювету с образцом вводят в спектрометр и, измерив два раза подряд интенсивность аналитической линии, рассчитывают средний результат  $X_{kj1}$  ( $i=1$ ). Затем, не вынимая образец из спектрометра через 1 – 2 минуты вновь дважды регистрируют интенсивность аналитической линии и рассчитывают среднее значение  $X_{kj2}$  ( $i=2$ ) и т.д. Эта операция повторяется  $n$  раз ( $i$ - текущий индекс по  $n$ ). Если спектрометр сканирующий, между измерениями  $X_{kj1}$  и  $X_{kj2}$  гониометр перемещается на другую аналитическую линию, чтобы выполнить аналогичное измерение для другого элемента. Отметим, что при такой организации эксперимента расхождения между  $X_{kj1}$  и  $X_{kj2}$ , характеризующее  $V_{T_3}$  (техника эксперимента) кроме кратковременной нестабильности работы регистрирующей аппаратуры, статистической погрешности счёта (в рентгенофлуоресцентном анализе), в сканирующих спектрометрах включает нестабильность установки гониометра на линию.

II этап. Удаляют образец из спектрометра и кюветы и тут же вновь, вставив в эту же кювету, помещают его в спектрометр. Операцию установки образца в одну и ту же кювету повторяют  $m$  раз. Таким образом, получают  $nm$  результатов измерений, расхождение между которыми зависит от нестабильности установки кюветы с образцом в спектрометр  $V_{уст}$ .

III этап. Выполнив эти операции, удаляют образец из спектрометра и кюветы и помещают его в новую кювету из числа помеченных, и, выполнив операции этапов I и II, получают  $nm$  новых результатов измерений с другой кюветой. Операции этапа III повторяют для каждой из помеченных  $K$  кювет. Расхождение между  $X_k$  зависит от качества кювет прилагаемых к спектрометру ( $V_{Кюв}$ ).

При таком планировании эксперимента оценку ( $V_{\Sigma}^2$ ) суммарной нестабильности работы механической системы прибора разложили на следующие компоненты:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{ТЭ}^2 + V_{уст}^2 + V_{Кюв}^2 \quad (1)$$

Предложенный алгоритм испытали на примере проверки стабильности работы механической системы рентгеновского спектрометра S4 PIONEER (BRUKER AXS, Германия). Для этого поместили 16 кювет ( $K=16$ ), дважды ( $m=2$ ) каждую кювету устанавливали в спектрометр, дважды ( $n=2$ ) измеряли концентрацию аналита в образце при одной установке образца в спектрометр, но независимой настройке гониометра на линию. Для повышения надёжности оценок дисперсий этот эксперимент повторили в разные дни.

Исследования выполняли в коротковолновой области рентгеновского спектра при измерении интенсивности линии SrK $\alpha$ -линии ( $\lambda=0,083$ нм), в длинноволновой SiK $\alpha$ -линии ( $\lambda=0,713$ нм). Излучатель приготовили из однородной синтетической порошковой смеси, содержащей большое количество оксидов Sr и Si, чтобы свести к минимуму статистическую погрешность счёта.

При обработке результатов эксперимента полученных в разные дни промежуточные дисперсии  $S_1^2$ ,  $S_2^2$  и  $S_3^2$  рассчитывали независимо, затем их усредняли, повышая тем самым надёжность их определения (увеличивается число степеней свободы), и только после этого сравнивали их по F-критерию. Результаты дисперсионного анализа, представленные в таблице 1, показывают, что механическая система спектрометра работает стабильно.

Таблица 1.

Результаты дисперсионного анализа рентгеновского спектрометра S4 PIONEER

Компоненты, характеризующие нестабильность работы	Коэффициенты вариации, % для линии		
	SrK $\alpha$	SiK $\alpha$	Число степеней свободы
$V_{ТЭ}$	0,08	0,10	64
$V_{уст}$	0,19	0,14	32
$V_{Кюв}$	н/з	н/з	15
$V_{\Sigma}$	0,21	0,17	

Второй алгоритм предложен для оценивания качества работы регистрирующей системы прибора. Суммарную дисперсию  $V_{\Sigma}^2$  нестабильности её работы разлагали на следующие компоненты:

$$V_{\Sigma}^2 = V_{TЭ}^2 + V_1^2 + V_{Cм}^2 + V_T^2, \quad (2)$$

где  $V_1$ ,  $V_{Cм}$ ,  $V_T$ , - коэффициенты вариации, характеризующие нестабильность работы прибора соответственно в течение 1 часа, смены (8часов) и нескольких дней (временная нестабильность).

Чтобы определить перечисленные выше компоненты, организуют следующий эксперимент.

1. Качественный образец с оптимальным содержанием элементов, аналитический сигнал которых регистрируют, помещают в рабочую камеру прибора и  $n$  раз подряд измеряют содержание компонента с независимым введением образца, выполняя каждый раз по 2 измерения и рассчитывая средний результат, т.е. получаем  $X_{kj1}, X_{kj2}, \dots, X_{kjn}$  измерений. Вариации этих измерений будут характеризовать дисперсию  $V_{TЭ}^2$ .

2. Через 30 минут и через 1 час повторяют измерения в соответствии с этапом 1. На разброс средних результатов, полученных вначале, через 30 минут и через 1 час, влияет нестабильность работы прибора в течение 1 часа ( $m=3$ ).

3. Эксперимент в соответствии с этапом 2 повторяют несколько  $K$  раз в смену через равные промежутки времени (примерно через 2 часа) без дополнительной настройки прибора. Разброс средних результатов, полученных на этапе 3, будет зависеть от нестабильности работы прибора в течение рабочей смены.

4. Изложенный выше эксперимент повторяют  $L$  раз в разные дни, чтобы определить дисперсию  $V_T^2$ .

Этот алгоритм испытали при проверке качества работы рентгеновских спектрометров S4 PIONEER, VRA-30 (Карл Цейс Германия выпуска 1980года) и пламенного фотометра PFP-7 (Англия).

Для оценивания стабильности работы регистрирующей системы спектрометра S4 PIONEER использовался тот же образец, что и в предыдущем эксперименте.

Таблица 2.

Результаты дисперсионного анализа погрешности, характеризующей нестабильность работы спектрометра S4 PIONEER.

Компоненты погрешности	Коэффициенты вариации, % при измерении интенсивности линии		
	SrK $\alpha$	SiK $\alpha$	Число степеней свободы
$V_{TЭ}$	0,09	0,12	36
$V_1$	0,11	н/з	24
$V_{Cм}$	н/з	0,17	8
$V_T$	н/з	н/з	3
$V_{\Sigma}$	0,14	0,21	

Эксперимент продолжался 3 недели. За это время измерения первых трёх этапов повторили 4 раза ( $L=4$ ), при этом всякий раз вновь корректировали дрейф измерительной

системы в соответствии с рекомендациями в руководстве к прибору. Число повторений первых этапов равно  $n=2$ ,  $m=3$ ,  $k=3$ . Данные, приведённые в таблице 2, показывают высокое качество работы регистрирующей системы прибора.

Этот же алгоритм испытали при проверке стабильности работы изношенного сканирующего рентгеновского спектрометра VRA-30 (Карл Цейс Германия выпуска 1980года). Вакуумная система этого прибора уже не работает, поэтому оценивали стабильность работы только в коротковолновой области спектра при измерении интенсивности  $K\alpha$ -линий Mo и Fe. Суммарную дисперсию  $V_{\Sigma}^2$  разлагали на 3 первых компонента выражения (2) (таблица 3).

Таблица 3.

Результаты дисперсионного анализа погрешности, характеризующей нестабильность работы спектрометра VRA-30.

Компоненты погрешности	Коэффициенты вариации, % при измерении интенсивности линии		
	FeK $\alpha$	MoK $\alpha$	Число степеней свободы
$V_{TЭ}$	0,19	0,17	54
$V_1$	0,24	0,17	18
$V_{Cм}$	0,59	0,26	7
$V_{\Sigma}$	0,66	0,36	

В качестве излучателя использовали образец высоколегированной стали. Аналитическим параметром служила относительная интенсивность аналитической линии MoK $\alpha$ - и FeK $\alpha$ -линий. От образца-репера интенсивность ( $I_p$ ) регистрировали 3 раза в смену; при расчёте относительной интенсивности усредняли 1 и 2 и 2 и 3 значения  $I_p$ . Как видно из таблицы 3, стабильность работы спектрометра VRA-30 вполне удовлетворительна, если учесть период эксплуатации прибора. Спектрометр VRA-30 широко используется в учебной, научно-исследовательской работе (выполнение курсовых, дипломных, аспирантских работ), лабораторный практикум на нём не проводится.

На пламенном фотометре PFP -7 алгоритм оценивания нестабильности работы регистрирующей системы изучали на растворах после кислотного разложения криолита. Спектрометр работает на смеси пропан-воздух, снабжён светофильтрами для определения Na, K и Li. Аппаратурная погрешность пламенного фотометра зависит в большей степени от стабильности пламени, которая определяется чистотой газовой смеси. Анализируемый раствор, должен быть прозрачным, без осадка (отфильтрован), в противном случае может засориться распылительная камера, всасывающая система. Стабильность работы фотометра оценивали на примере определения Na. При этом подряд проводили два измерения ( $n=2$ ), в течение часа – три измерения ( $m=3$ ), в течение смены – три измерения ( $K=3$ ). Через несколько дней процедуру проверки нестабильности работы регистрирующей системы повторили  $L$  раз ( $L=4$ ). Значения коэффициентов вариации, характеризующего нестабильность работы пламенного фотометра, согласуются с характеристиками стабильности, приведёнными в паспорте прибора. Однако значение  $V_T$  не определяли, а

повторение эксперимента в разные дни обусловлено стремлением повысить надёжность оценок  $V_{ТЭ}$ ,  $V_1$  и  $V_{СМ}$ . Поэтому с помощью результатов анализа, полученных в одну смену, рассчитывали промежуточные дисперсии  $S_1^2$ ,  $S_2^2$  и  $S_3^2$ . Их значения, полученные для разных смен, усредняли, и только после этого проверяли однородность дисперсий по F- критерию (таблица 4).

Таблица 4.

Результаты дисперсионного анализа погрешности, характеризующей нестабильность пламенного фотометра PFP-7.

Компоненты погрешности	Коэффициенты вариации, %	Число степеней свободы
$V_{ТЭ}$	1,39	36
$V_1$	0,89	24
$V_{СМ}$	н/з	8
$V_{\Sigma}$	1,65	

Для количественного определения параметра, характеризующего качество очистки рабочей камеры от остатков предыдущей пробы, используется 2 образца. Первый из них не содержит определяемого компонента (“холостая” проба), а второй – имеет высокое его содержание. Агрегатное состояние второго образца должно быть таким, чтобы была вероятность загрязнения камеры его остатками (порошок, раствор и т.д.).

Перед постановкой эксперимента рабочую камеру прибора чистят в соответствии с инструкцией для профилактического осмотра прибора. Затем выполняются следующие этапы:

1 этап. Многократно ( $n$  не менее 20) регистрируют аналитический сигнал (или определяют содержание аналита) от “холостой” пробы, каждый раз при независимом введении её материала в рабочую камеру прибора. Получают первую выборку измерений:  $X_1, X_2, \dots, X_n$ . Для них рассчитывают среднее значение  $\bar{X}$  и их дисперсию  $S_x^2$ .

2 этап. Строго выполняя инструкцию по эксплуатации прибора, поочередно  $m$  раз анализируют материал второго и первого образцов, но нас интересуют только результаты измерений от первого образца (“холостой” пробы), и они составляют вторую выборку:  $Y_1, Y_2, \dots, Y_m$ . Для них рассчитывают среднее значение  $\bar{Y}$  и дисперсию  $S_y^2$ .

3 этап. Для количественного определения степени “загрязнения” пробы остатками предыдущей, сравнивают средние результаты измерений первой ( $\bar{X}$ ) и второй ( $\bar{Y}$ ) выборок с помощью t-критерия. Для равноточных измерений  $X_i$  и  $Y_i$  (при сравнении  $S_x^2$  и  $S_y^2$  по F – критерию установили их однородность) значение  $t$  рассчитывают по формуле:

$$t = \frac{|\bar{X} - \bar{Y}|}{\bar{S}} \sqrt{\frac{n * m}{n + m}}, \quad (3)$$

где

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{(n-1)S_x^2 + (m-1)S_y^2}{n+m-2}} \quad (4)$$

Если дисперсии  $S_x^2$  и  $S_y^2$  неоднородны ( $F > F(\alpha, f_1, f_2)$ ), то при  $m=n$  значение  $t$  рассчитывают:

$$t = \frac{|\bar{Y} - \bar{X}| \sqrt{n}}{\sqrt{S_x^2 + S_y^2}} \quad (5)$$

Алгоритм испытали при проверке качества очистки рабочих камер приборов: рентгеновского спектрометра S4 PIONEER и пламенного фотометра PFP-7.

В первой случае “холостой” пробой служила таблетка из борной кислоты марки ОСЧ, а вторым образцом – таблетка, приготовленная из порошковой смеси содержащей значительное количество Са и Sr. Как видно из данных таблицы 5, загрязнение рабочей камеры остатками предыдущей пробы отсутствует. Для результатов определения Са, получили, что  $\bar{X} > \bar{Y}$ .

Таблица 5.

Результаты оценки качества очистки рабочих камер приборов ( $n=m=20$ ).

Прибор	Аналит	$\bar{X}$	$S_x^2 \cdot 10^4$	$\bar{Y}$	$S_y^2 \cdot 10^4$	t
S4 PIONEER	Ca	0,45677	0,30	0.45112	0,22	-
	Sr	33,56040	33,81	33.56836	9,88	0.54
PFP - 7	Na	0,010823	0,00199	0.011935	0,00101	9.09

\*Примечание –  $t(0,05; 38)=2,02$      $t(0,01; 38)=2,42$

Качество очистки рабочей камеры фотометра PFP-7 изучали на примере определения Na, когда “холостой” пробой служила дистиллированная вода, вторым образцом – раствор с максимальным содержанием Na, не нарушающим линейность градуировочной функции. Данные таблицы 5 показывают, что загрязнение рабочей камеры остатками предыдущей пробы равно  $0,0011 \text{ мкг/см}^3$ . Оценка предела обнаружения ( $C_{0,997}$ ) по  $3\sigma$  – критерию, когда стандартное отклонение  $\sigma_{\text{хол}}$  устанавливали с помощью первой выборки, равно  $0,0012 \text{ мкг/см}^3$ . Однако, это значение  $C_{0,997}$  следует считать заниженным. С учётом загрязнения рабочей камеры остатками предыдущей пробы целесообразно величину  $C_{0,997}$  для фотометра принять, по крайней мере, равным  $0,0023 \text{ мкг/см}^3$ .

Отметим, что для рентгеновского спектрометра во всех случаях выборочная дисперсия  $S_x^2$  больше  $S_y^2$ . Если для результатов определения Са это отличие носит случайный характер ( $F = S_x^2 / S_y^2 = 1,36 < F(0,05; 19; 19) = 2,2$ ), то для Sr это отличие значимо, т.е.  $\sigma_x > \sigma_y$  ( $F = S_x^2 / S_y^2 = 3,42 > F(0,01; 19; 19) = 3,1$ ).

Для фотометра, не смотря на то, что в этом приборе другой детектор, имеет место тот же эффект:  $S_x^2 > S_y^2$  ( $F = S_x^2 / S_y^2 = 1,96 < F(0,05; 19; 19) = 2,2$  дисперсии однородны  $\sigma_x = \sigma_y$ ), хотя в дисперсию  $S_y^2$  должны вносить какой-то вклад нестабильность процесса загрязнения рабочей камеры прибора остатками предыдущей пробы.

Для выяснения причины наблюдаемых эффектов на рентгеновском спектрометре поставили дополнительный эксперимент по оцениванию загрязнения рабочей камеры остатками предыдущей пробы на примере определения трёх компонентов: Sr, Ca и Si. Холостой пробой по-прежнему служила таблетка борной кислоты, а загрязняющим образцом – таблетка из порошковой смеси, содержащей в значительных количествах указанные компоненты. В отличие от предыдущего эксперимента здесь были получены три выборки  $X_i$ ,  $Y_i$  и  $Z_i$ . Первые две выборки в прежних условиях: измерения ( $X_i$ ) от холостой пробы сразу после чистки прибора и чередования загрязняющей и холостой ( $Y_i$ ). Третья выборка ( $Z_i$ ) представляет 20 измерений интенсивности от холостой пробы, проведённых подряд, при независимом введении её в спектрометр, но после получения выборок  $X_i$  и  $Y_i$ . Средние значения и дисперсии этого эксперимента приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Результаты дополнительной проверки “памяти” спектрометра S4 PIONEER.

Аналит	$\bar{X}$	$S_x^2 \cdot 10^4$	$\bar{Y}$	$S_y^2 \cdot 10^4$	$\bar{Z}$	$S_z^2 \cdot 10^4$
Sr ( $\lambda=0,0879$ нм)	33,636385	33,3	33,645078	12,7	33,656880	32,94
Ca ( $\lambda=0,3351$ нм)	0,478695	0,6927	0,479675	0,4284	0,467000	0,3156
Si ( $\lambda=0,7294$ нм)	0,063470	0,0659	0,062103	0,0593	0,05988	0,0785

Результаты статистической обработки данных таблицы 6, приведённые в таблице 7, показывают, что для большинства случаев (7 из 9) выборочные дисперсии измерений от холостой пробы, проведённые подряд, больше ( $S_x^2 > S_y^2$  и  $S_z^2 > S_y^2$ ) дисперсии выборки  $Y_i$ , хотя во всех случаях сравниваемые дисперсии однородны или имеем сомнительный случай (2 из 6).

При сравнении  $\bar{X}$  и  $\bar{Y}$  получили, что загрязнение рабочей камеры остатками предыдущей пробы отсутствует. Если сравнивать по t- критерию  $\bar{Y}$  и  $\bar{Z}$ , то для Ca и Si имеем уверенное заключение, что имеет место загрязнение рабочей камеры остатками предыдущей пробы.

На наш взгляд, изучаемые эффекты связаны с работой регистрирующей системы, а не с процессом формирования кванта в атоме. Для окончательных выводов о причинах эффектов необходимо продолжить исследования. Но уже на основе полученных результатов следует вывод, что при использовании спектральной аппаратуры к результатам оценок предела обнаружения элементов следует относиться очень осторожно.



Таблица 7.

Статистическое оценивания результатов дополнительного эксперимента.

Сравнение выборок	Sr			Ca			Si		
	Знак эффекта	Сравнение критериев*	Вывод	Знак эффекта	Сравнение критериев*	Вывод	Знак эффекта	Сравнение критериев*	Вывод
<u>X<sub>i</sub> и Y<sub>i</sub></u> по дисперсиям	S <sub>x</sub> >S <sub>y</sub>	F=2,62>F(0,05) <F(0,01)	Сомнительный случай	S <sub>x</sub> >S <sub>y</sub>	F=1,617<F(0,05)	Однородны	S <sub>x</sub> >S <sub>y</sub>	F=1,11<F(0,05)	Однородны
по средним	$\bar{X} < \bar{Y}$	t=0,573<t(0,05)	Загрязнения нет	$\bar{X} < \bar{Y}$	t=0,414<t(0,05)	Загрязнения нет	$\bar{X} > \bar{Y}$	-	Загрязнения нет
<u>Z<sub>i</sub> и Y<sub>i</sub></u> по дисперсиям	S <sub>z</sub> >S <sub>y</sub>	F=2,59>F(0,05) <F(0,01)	Сомнительный случай	S <sub>z</sub> <S <sub>y</sub>	F=1,36<F(0,05)	Однородны	S <sub>z</sub> >S <sub>y</sub>	F=1,32<F(0,05)	Однородны
по средним	$\bar{Z} > \bar{Y}$	-	Загрязнения нет	$\bar{Z} < \bar{Y}$	t=6,57>t(0,01)	Загрязнения нет	$\bar{Z} < \bar{Y}$	t=2,714>t(0,01)	Загрязнения есть
<u>X<sub>i</sub> и Z<sub>i</sub></u> по дисперсиям	S <sub>x</sub> >S <sub>y</sub>	F=1,01<F(0,05)	Однородны	S <sub>x</sub> >S <sub>y</sub>	F=2,19<F(0,05)	Однородны	S <sub>x</sub> <S <sub>y</sub>	F=1,19<F(0,05)	Однородны
по средним	$\bar{X} < \bar{Z}$	t=11,26	Расхождение значимое	$\bar{X} > \bar{Z}$	t=0,521<t(0,05)	Расхождение случайно	$\bar{X} > \bar{Z}$	t=13,3>t(0,01)	Расхождение значимое

\*Примечание – F(0,05; 19; 19)=2,2

F(0,01; 19; 19)=3,1

t(0,05; 38)=2,02

t(0,01; 38)=2,42

## Современное программное обеспечение АТОМ для проведения АЭС анализа.

В.Г. Гаранин, О.А. Неклюдов, Д.В. Петроченко, З.В. Семёнов, Р.Г. Галлямов  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника».  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Коптюга, 1

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

При разработке программы «Атом» мы опираемся на рекомендации опытных аналитиков-спектроscопистов и на современные достижения в области информационных технологий, что позволяет создать продукт, успешно решающий как технические задачи по настройке, юстировке и профилированию спектрометра, так и задачи проведения спектральных анализов, как рутинных, так и нестандартных, начиная от регистрации спектров и заканчивая выдачей отчета и передачей результатов в базу данных предприятия.

Широкое распространение современной вычислительной техники приводит к постоянному ужесточению требований к компьютерным программам – удобство в работе, надежность, универсальность, масштабируемость, гибкость в рамках поставленных задач, дружественный интерфейс с пользователем, возможность обмена данными и интеграции с другими программами являются неотъемлемыми элементами программы «Атом».

Эффективное и современное решение этих задач возможно только с применением самых передовых технологий и инструментов. Наиболее перспективным набором инструментов для разработчиков в настоящее время является “Microsoft .NET Framework 3.5” в связке с “Microsoft Visual Studio 2008”. Отметим некоторые преимущества, которые дают нам применение этого инструментария.

- Независимость от платформы. Теоретически позволяет добиться полной независимости программы как от процессора, так и от операционной системы. Программы компилируются в промежуточный код, а окончательный перевод в команды процессора происходит во время выполнения при первом обращении. При этом используются команды и оптимизации, доступные для конкретного процессора.
- Независимость от языка разработки. Внутри программы может быть использовано несколько языков разработки – C++, Java, C# или Visual Basic.
- Более совершенная объектно-ориентированная графическая система вывода «GDI+». Позволяет полностью забыть об «утечке ресурсов». Содержит большое количество нововведений, таких как градиентные кисти, управление уровнем прозрачности, «антиалиазинг» и многое другое.
- Полностью переработанная и значительно расширенная библиотека стандартных элементов управления, таких как кнопка, список, таблица и т.д. Новая парадигма предлагает гораздо более гибкое использование, тонкую настройку и взаимозаменяемость компонентов, а также упрощенное создание нестандартных элементов.

- Автоматическое управление памятью – «сборка мусора». Снижает нагрузку на разработчика, устраняет «утечку памяти» и многие другие критические ошибки.
- Ориентация на открытые форматы и взаимодействие. Родитель почти всех открытых форматов формат XML является «родным» для платформы .NET. В частности, сериализация или сохранение-восстановление в файл по умолчанию происходит именно в формате XML. Открытый формат означает принципиальную независимость полученных результатов - информации - от программы, а значит могут быть использованы любой другой программой и сейчас и 10 и 100 лет спустя. Открытые форматы также очень важны для взаимодействия (например, для построения систем электронного документооборота), где очень важно иметь возможность посмотреть результаты на компьютере без установленной программы «Атом».

Наряду с очевидными преимуществами, которые дает применение этих технологий, есть определенные трудности с тем, чтобы совместить в рамках одного процесса старую («Win32») и новую («.NET») платформы. Тем не менее, этот путь был нами пройден и на данный момент реализовано два модуля к программе «Атом», разработанных на платформе «.NET»:

- Режим «База данных сплавов», содержащий информацию о ~1700 марках сталей и сплавов.
- Инструмент «Список проб».

Помимо освоения новых технологий за последний год в программу «Атом» внесено большое количество изменений и дополнений. Отметим наиболее заметные из них.

- Поддержка визуальных тем Windows XP и Windows Vista.
- Режим «Поверка анализатора МАЭС».
- Работа с большим количеством проб: автонумерация, импорт списка проб, инструмент «Список проб».
- Перспективная разработка «запись выгораний элементов».

Разработанная нами внутренняя архитектура программы обеспечивает разнообразие задач решенных в настоящее время, а также создает хорошую основу для расширения программы в будущем. В частности, без такой важной части архитектуры как подключаемые внешние модули в виде COM – объектов, не удалось бы так быстро и без изменения остальных частей системы начать использовать новые технологии на основе платформы «.NET». Эта же особенность архитектуры позволяет в настоящий момент вести параллельную разработку нескольких модулей другими разработчиками независимо друг от друга. Архитектура программы закладывалась в начале разработки около восьми лет назад, а сейчас приносит хорошие дивиденды. В этом смысле хорошая программная архитектура является долгосрочными инвестициями. Несомненно, такими же долгосрочными инвестициями в области атомно-эмиссионного спектрального анализа может быть применение анализатора МАЭС.

## Новый модуль «База сталей и сплавов» для пакета программ АТОМ

З.В. Семёнов, О.А. Неклюдов  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Коптюга, 1

Для программы атомно-эмиссионного анализа «Атом» создан новый модуль «База сталей и сплавов», который заменит базу сплавов прежней версии. Этот модуль отображает древовидную структуру каталогов и сплавов, а также их свойства. Для каждого сплава имеется возможность прикрепить информацию о химическом составе, физических (включая механические) свойствах, комментарии о применении, ссылки на нормативные документы и аналоги среди других сплавов. Химический состав может быть использован в спектральном анализе для решения различных задач, поэтому данный модуль имеет тесную интеграцию со всей программой АТОМ.

В модуле также имеется поиск по базе — как быстрый (по имени), так и расширенный, который позволяет искать сплавы по множеству параметров, например, расширенный поиск позволяет наложить различные условия на химический состав сплавов или выбрать сплавы на основании использованных при их заполнении источников информации. Более того, при этом можно производить поиск с достаточно сложными условными комбинациями всех этих критериев.

Модуль поддерживает ссылки на источники информации при заполнении или изменении базы. Для каждого сплава можно указать свой отдельный источник, а можно использовать один источник, например марочник или ГОСТ, для большой группы сплавов. В частности в данный момент уже проработаны следующие источники: «Марочник сталей и сплавов Изд.2.» (Зубченко А.С.), «Марочник стали и сплавов онлайн» (Бреславский Д.В.) а также ряд ГОСТ-ов. Эта работа позволила собрать и добавить в базу информацию о более чем **1700** сталей и различных сплавов. Это уже значительно больше, чем обычно содержится в книжных изданиях марочников, а учитывая удобство поиска и программную интеграцию, то преимущество перед другими марочниками становится вовсе неоспоримым.

Модуль может работать в режиме просмотра или в режиме редактирования. При редактировании можно добавлять и удалять сплавы, изменять уже существующие — полностью изменять дерево сплавов, изменять названия, вводить комментарии, указывать нормативный документ и тому подобное. Для каждого сплава есть возможность достаточно удобным способом вносить изменения в его химический состав. Проработанный интерфейс модуля позволяет производить изменения в базе очень быстро и удобно.

Новые возможности программного пакета АТОМ-3:  
модуль для проведения автоматического качественного анализа

*Серебренников И.В., Вершинин В.И.,*

Омский государственный университет им.Ф.М.Достоевского,

*telpe@yandex.ru, vershin@univer.omsk.su*

Системы компьютерной идентификации (СКИ) успешно применяются в контрольно-аналитических лабораториях [1], являясь частью стандартного программного обеспечения хроматографов, масс-спектрометров и других приборов. После регистрации совокупности сигналов очередной пробы (спектр, хроматограмма) такие СКИ выдают пользователю перечень компонентов, обнаруженных в пробе в соответствии с заданными критериями. Этот перечень может быть дополнен результатами количественного анализа. Разработка подобных СКИ для атомно-эмиссионного анализа началась еще в 1970-х гг., но до сих пор не удавалось получить практически значимых результатов. Для создания СКИ необходимо решить ряд практических задач:

- 1) одновременное испарение и атомизация всех опознаваемых элементов пробы;
- 2) регистрация значительного участка спектра пробы с измерением положения и относительной интенсивности всех ( $N_0$ ) линий;
- 3) автоматическая проверка совпадения каждой из этих линий с эталонными линиями опознаваемых элементов (или наоборот);
- 4) устранение влияния случайных совпадений.

Широко используемый в аналитических лабораториях спектральный анализатор МАЭС-10, оснащенный пакетом программ АТОМ-3 [2], позволяет решить вторую и третью из вышеуказанных задач, но не отличает реально присутствующие в пробе элементы от отсутствующих, “опознаваемых” лишь в связи со случайными межэталонными совпадениями. Опасность ложных идентификаций возрастает по мере повышения погрешности измерения длин волн ( $\Delta\lambda$ ) и усложнения состава пробы. Для получения в автоматическом режиме надежных результатов качественного анализа материалов произвольного состава необходима разработка дополнительного модуля пакета АТОМ-3.

Для устранения влияния случайных спектральных совпадений ранее был предложен алгоритм [3], основанный на расчете максимально возможного для заданного уровня значимости нуль-гипотезы ( $\alpha$ ) числа случайных спектральных совпадений ( $N_{кр}$ ). Важно, что таким способом можно проверять совпадения не для всех, а лишь для небольшого числа ( $N$ ) заранее отобранных аналитических линий элемента. Критерий  $N_{кр}$  различен для разных элементов и зависит от  $\Delta\lambda$ ,  $N$ ,  $N_0$  и  $\alpha$ . Значение  $N_{кр}$  вычисляется методами теории

вероятностей. Как правило, для действительно присутствующих элементов число наблюдаемых спектральных совпадений ( $N_n$ ) превышает критерий  $N_{кр}$ , для остальных элементов  $N_n \leq N_{кр}$ . Достоверные и устойчивые результаты идентификации могут быть получены даже при  $N = 10$ , опознаются лишь действительно присутствующие элементы, а остальные отбраковываются [4].

Рассмотрим пример. В диапазоне длин волн от 300 до 500 нм сопоставляют линейчатые спектры пробы (50 линий) и эталонный спектр элемента X (20 линий). Погрешность измерения длин волн не превышает 0,1 нм. Требуется рассчитать критическое число совпадений для достоверного опознания элемента. Уровень значимости нуль-гипотезы - 0,05.

*Решение:* Вероятность единичного случайного совпадения спектральных линий пробы и эталона ( $P_0$ ) по алгоритму [3] равна:  $2 \cdot 0,1 \cdot 20 / 200 = 0,02$ . Табличное значение  $t_{кр}$  для  $\alpha = 0,05$  равно 1,65. Выведенные в работе [3] формулы приводят к  $N_{кр} = 50 \cdot 0,02 + 1,65 \cdot \sqrt{50 \cdot 0,02 \cdot 0,99} \approx 3$ . С учетом этого совпадение спектров пробы и эталона по 4, 5 или большему числу линий должно рассматриваться как неслучайное событие, как подтверждение присутствия X в пробе. Совпадение 1- 3 линий может иметь случайный характер, то есть такого числа совпадающих линий недостаточно для надежной идентификации X. Отметим, что при последовательной проверке присутствия не одного, а большего числа элементов критическое число совпадений для каждого из элементов следует рассчитывать для более низкого уровня значимости нуль-гипотезы, чем при проверке присутствия единичного элемента.

В 2007 г. в ОмГУ была разработана пилотная версия СКИ для атомно-эмиссионного анализа, реализующая вышеописанный вероятностный алгоритм. Выбран стандартный режим дугового возбуждения и регистрации спектров, который позволяет получать высокоинформативные спектры модельных смесей и реальных объектов (почвы, минералы), пригодные для одновременного опознания многих элементов пробы. Спектр пробы регистрируется в течение 20-30 с. в области 210 – 350 нм с помощью спектрометра СТЭ-1, снабженного анализатором МАЭС-10 и программным пакетом АТОМ-3. Для расшифровки используется дополнительная программа ARGENTUM 1.0. В ходе расшифровки спектра автоматически рассчитываются значения  $N_n$  и  $N_{кр}$  для каждого из элементов ЛБД с учетом задаваемых пользователем значений  $\Delta\lambda$  и  $\alpha$ . (таблица). После сопоставления  $N_n$  и  $N_{кр}$  и отбраковки части элементов формируется итоговое сообщение.

Полученные в ходе проверки пилотной версии СКИ данные позволили нам в 2008 г. начать (по заказу ООО «ВМК-Оптоэлектроника») разработку нового модуля программного пакета АТОМ-3. Назначение этого модуля - автоматическая идентификация элементов,

входящих в состав пробы произвольного состава. При этом должна быть обеспечена заданная надежность отбраковки случайных совпадений.

*Таблица. Спектральные совпадения, выявленные при расшифровке спектра пробы, содержащей Al, Ca, Cr ( $10^{-3}\%$ ) и Fe ( $10^{-1}\%$ )*

<i>Проверяемый элемент</i>	$N_{ПР}$	$N_{КР}$	<i>Результат проверки</i>
<b>Fe</b>	10	6	+
<b>Ca</b>	8	6	+
<b>Cr</b>	8	6	+
<b>Al</b>	7	6	+
<b>Mn</b>	5	6	-
Ni	4	6	-
Cu	4	6	-
Zn	4	6	-
Pb	3	6	-
Cd	2	6	-

*Примечание:* при расшифровке спектра  $\Delta\lambda = 0,012$  нм,  $\alpha=0,01$ ,  $N = 348$ ,  $l_r=10$ ,  $Q=10$ . Символы элементов, заведомо присутствующих в пробе, выделены шрифтом.

The screenshot shows the 'Argentum' software window. At the top, there are input fields for '2', 'диод', 'No= 412', 'dL' (210, 350), and 'P= 0,99'. Below this is a table with columns 'Эл.', 'No', 'N', 'Nкр', and a column for  $\Delta$ . The table lists several elements, with Mn highlighted in blue. The  $\Delta$  values are shown in the rightmost column.

Эл.	No	N	Nкр	$\Delta$
Mn	10	10	5	257.6105 2.40298
Fe	10	9	5	259.3724 1.97942
Ca	10	9	5	260.5684 1.03809
Al	10	9	5	279.4817 6.66397
Cu	10	7	5	279.8269 6.12542
Zn	10	5	5	280.1076 5.68229
Pb	10	3	5	293.3055 0.973438
Cd	10	1	5	293.931 1.59387
				294.9205 2.45892
				324.8512 0.951792

*Рисунок.* Результат расшифровки спектра стандартного образца СГХМ-1 (разведение 1:20 угольным порошком). Показаны аналитические линии Mn.

. На рисунке показан пример результата работы бета-версии нового модуля, полученный при расшифровке спектра стандартного образца почвы. Модуль использует

стандартную базу данных программного пакета Атом-3, в которой выделены некоторые (аналитические) линии 15 элементов, в основном переходных металлов. С учетом вероятностного критерия опознаны Mn, Fe, Ca, Al и Cu, что соответствует составу образца. Подобная расшифровка спектров разного типа привела к следующим предварительным результатам:

- 1) расшифровка любых спектров после их сдвига на 0,3-5 нм не приводит к идентификации каких-либо элементов, следовательно, алгоритм [3] действительно полностью устраняет случайные ложные идентификации;
- 2) качественный анализ модельных смесей, содержащих до 10 компонентов (реагенты х.ч.), приводит к приблизительно правильным результатам, если абсолютные содержания каждого из элементов находятся в пределах 0,001 – 1%, включая  $10^4$ -кратный избыток посторонних элементов. В некоторых случаях опознавались 1-3 “лишних” элемента, как правило – вследствие наличия примесей в реагентах;
- 3) расшифровка качественного состава стандартных образцов различных объектов сложного состава приводит к приблизительно правильным результатам. Проведены первые эксперименты по автоматизированному анализу реальных объектов сложного состава (почвы, минералы).

Интерес представляют следующие направления дальнейших исследований: оптимизация режима возбуждения; разработка алгоритма автоматического отбора аналитических линий (наиболее специфичных); уточнение алгоритма отбраковки случайных совпадений; детальная проверка применимости СКИ для качественного анализа реальных объектов. Эти исследования могут привести к существенному расширению возможностей серийно выпускаемых спектральных анализаторов, а также к повышению информативности и надежности результатов качественного анализа, что особенно важно для геологии и криминалистической экспертизы.

### Литература

1. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. М.: Академкнига, 2002. - 197 с.
2. Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Чанышева Т.А. // Аналитика и контроль. 1998, т.1, №3, с.33-40.
3. Вершинин В.И., Топчий В.А., Наумов С.Е. // Журн. аналит. химии. 1987, т.42, №5, с 637-645.
4. Вершинин В.И., Серебренников И.В. // Вестник Омского университета. 2008, № 1, с. 39-43.



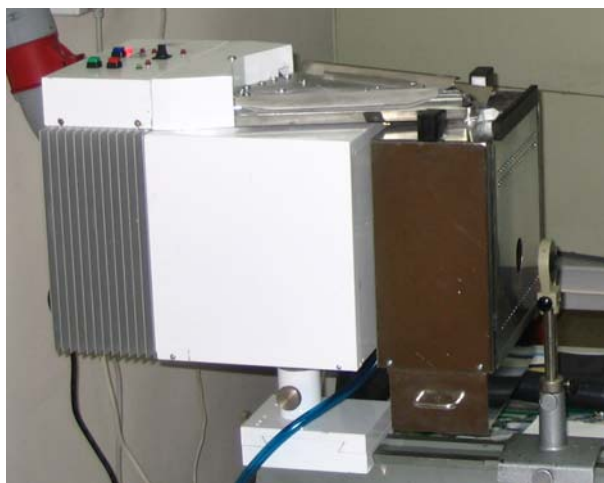
Автоматизированная установка «Поток» для  
атомно-эмиссионного спектрального анализа  
порошковых проб методом просыпки-вдувания

В.Г. Гаранин, Е.М. Мандрик  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Коптюга, 1

В настоящее время чаще всего массовый анализ проб искусственного и природного происхождения выполняется атомно-эмиссионными спектральными методами. В зависимости от типа и состава проб необходимо применять различные по сложности и длительности способы пробоподготовки, что часто накладывает ограничения на быстрдействие анализа, пределы обнаружения и стоимость элементопределения.

Заметное положение в анализе примесного состава широкого круга материалов занимает метод вдувания-просыпки порошковых проб в дуговой разряд с током 20-30 А. Оперативность и простота пробоподготовки (фактически только истирание проб до 100-200 меш), малое количество расходных материалов и быстрдействие самого метода вдувания-просыпки позволяют выполнять на одной установке до 300-500 анализов за рабочую смену.

С 2004 года предприятие «ВМК-Оптоэлектроника» производит оригинальную установку «Поток» для проведения АЭС анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания с управлением параметрами полупроводникового генератора тока и пробоподачи от компьютера. Ряд выполненных на установке «Поток» исследований позволяют сделать вывод о ее применимости для проведения анализов не только природных геологических проб, но и различных порошковых материалов искусственного происхождения – сырья и продукции горнообогатительных предприятий, глиноземного и ферросплавного производства.



Модель 2004 года выпуска



Модель 2008 года выпуска

Установка обладает небольшими габаритами и весом и может применяться совместно с любыми спектрометрами – «Гранд», СТЭ-1, ДФС-458, МФС-8, ПГС-2 и др. Рабочий

диапазон тока дуги варьируется от 5 до 40 А в режиме переменного тока с частотой до 500 Гц, что обеспечивает реализацию большинства методик анализов геологических проб, экологических объектов, сырья и продукции предприятий и др.

Для подачи проб в разряд применяется транспортерный механизм с регулируемой скоростью движения ленты. Кварцевая пробоподающая воронка снабжена искровой разрядной секцией для дополнительного взмучивания падающего в разряд порошка пробы акустическими волнами с регулируемой частотой и амплитудой. Для транспортерной подачи хорошо изучены эффекты «памяти» и влияние натяжения ленты на равномерность подачи порошка. Она является одной из самых простых и эффективных систем подачи порошковых проб в разряд независимо от сыпучести проб, но требует хороших навыков работы от оператора-лаборанта.

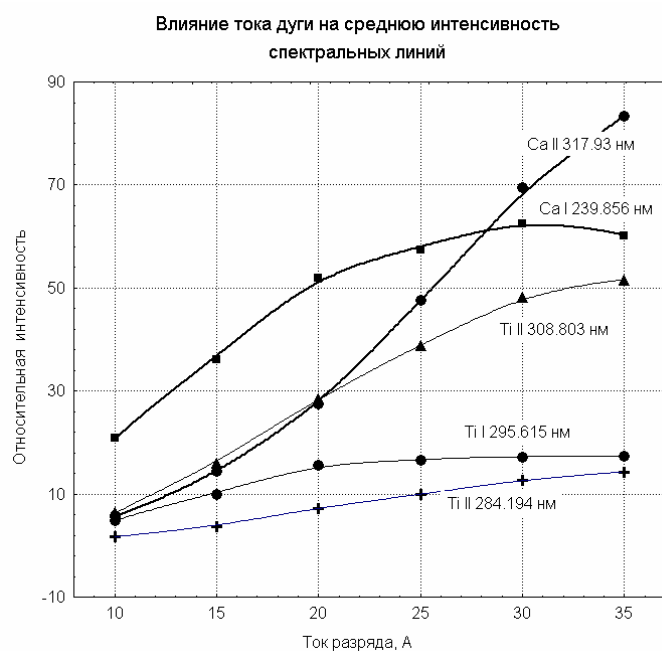
За время производства установок выявлены «узкие» места первых моделей и приняты меры по совершенствованию камеры сгорания, электрододержателей и пробоподающих воронок. Выпускаемые сейчас установки обладают большей стабильностью работы за счет усовершенствованного механизма калибровки и крепежа воронки на внешнем корпусе камеры сгорания, что обеспечивает большую точность поддержания межэлектродного расстояния при работе независимо от временных интервалов между регистрацией параллельных измерений спектров одной пробы. Крепеж воронки устроен таким образом, чтобы ее чистка или замена не приводили к дополнительному юстировке относительно межэлектродного промежутка.

Как и в других видах АЭС анализа на величину предела обнаружения оказывает влияние большое количество факторов – основные компоненты состава пробы, наличие спектральных наложений на аналитические линии и т.д. В таблице приведены типичные нижние границы рабочего диапазона концентраций для ряда определяемых элементов в г/т, полученные при работе с экспозицией 10 с на токе дуги 20 А.

Элемент	Типичная нижняя граница рабочего диапазона определения, г/т
Медь, Серебро	0,03
Молибден, Олово, Свинец, Цинк	0,3
Бериллий, Висмут, Ванадий, Галлий, Германий, Кобальт, Марганец, Никель, Хром, Титан	1
Золото, Палладий, Платина, Рений, Родий	1
Бор, Кадмий, Галлий	3
Вольфрам, Сурьма, Ниобий, Мышьяк	3
Барий, Лантан	50

При работе с пробами определенного состава можно найти условия, которые обеспечат более низкие пределы обнаружения, чем указанные в таблице. Прямое определение примесей имеет сильное преимущество в виде небольших затрат на

пробоподготовку, что важно в массовом анализе, однако концентрирование примесей (например на графитовый порошок) дает существенное снижение пределов обнаружения (известный пример – золотометрия с ПО золота 0,001–0,003 г/т).



С помощью дополнительного устройства непрерывной пробоподачи исследованы стабильность долговременной работы установки, а также зависимости интенсивностей спектральных линий от величины рабочего тока дуги и скорости поступления исследуемого материала в разряд. На рисунке с результатами для кальция и титана видно, что интенсивность атомных линий с ростом тока перестает расти после 20 А, а для ионных линий почти линейный рост

продолжается до 35 А. Такое наблюдение позволяет в зависимости от типа аналитической линии оценить вероятность улучшения пределов обнаружения путем увеличения рабочего тока дуги, а также прогнозировать выбор режимов для получения оптимальных пределов обнаружения большинства определяемых элементов с минимальными затратами времени и расхода графитовых электродов (скорость сгорания графитовых электродов марки ОСЧ 7-4 увеличивается в полтора раза при увеличении тока дуги с 20 до 30 А).

В настоящее время произведено и поставлено клиентам более 15 установок «Поток» разных модификаций. Потребителями и пользователями спектроаналитического оборудования для АЭС анализа по методу вдувания-просыпки являются геологоразведочные, горнодобывающие и перерабатывающие предприятия, а также ряд научно-исследовательских институтов.

Интересное географическое наблюдение – по количеству установок лидирует город Красноярск – 5 штук, далее идут Иркутская и Читинская области, Москва, Ярославская и Новосибирская области, Якутия, Хабаровский край. Очевидно, что самые масштабные геологические изыскания в настоящее время ведутся в Красноярском крае, что позволяет оснащать лаборатории геологоразведочных предприятий современным производительным оборудованием для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа.

## Применение атомно-эмиссионной спектроскопии для контроля технологического процесса сорбционного выщелачивания золота.

Т. А. Бабкина, П. Ю. Лыткин, М.А. Савинов

ЗАО «Полюс», 660061, Красноярск, ул. Цимлянская, 37

Сорбционное выщелачивание золота является одним из процессов золотодобывающего производства. В качестве сорбента используется активированный уголь [1]. Поддержание оптимальных условий сорбционного выщелачивания золота требует аналитического контроля активированного угля в технологическом процессе. В задачи контроля угольного сорбента входит экспрессное определение массовых долей элементов: золота, мышьяка, сурьмы, железа, меди, никеля и др. Методы с использованием предварительного растворения пробы перед измерением не достаточно экспрессны и требуют повышенных трудовых и материальных затрат. Организация аналитического обеспечения осложняется отсутствием соответствующих стандартных образцов.

В настоящей работе рассмотрены возможности атомно-эмиссионного метода с дуговым возбуждением спектра и способом введения пробы «вдувания-просыпки» для экспресс-контроля содержания элементов, влияющих на сорбционную способность угля при извлечении золота. Этот метод давно зарекомендовал себя, как надежный аналитический инструмент в анализе проб минерального сырья. А современное оборудование и программное оформление позволяет повысить производительность и качество выполняемых измерений [2].

Для проведения измерения атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением использовали атомно-эмиссионный комплекс «Гранд», производства фирмы «ВМК-Оптоэлектроника». Комплекс оснащен автоматизированной установкой для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания, спектрометром и программным обеспечением «Атом».

Образцы для градуировки готовили из графитового порошка от заточки электродов. Навески порошка обрабатывали растворами соединений определяемых элементов и высушивали при температуре 105<sup>0</sup>С. Таким способом получены образцы угля для градуировки с содержанием элементов от 0,1 г/кг до 2,5 г/кг.

Выбор аналитических линий осуществляли с помощью инструментов «Поиск аналитических линий» и «Мешающие линии» программы «Атом». Для каждого элемента были выбраны две-три аналитических линии. Условия получения спектров: сила тока дуги - 20 А, тип тока – переменный, прерывистый, частота 200Гц. Образцы для градуировки «сжигали» в двух «параллелях» (в условиях повторяемости). Полученные градуировочные графики сохраняли как «постоянные» и применяли для дальнейшей работы.

Для оценки возможности метода использовали рабочие пробы действующего производства. Пробы истирали до крупности не более 0,074 мм (200 меш). Измерение проводили в условиях повторяемости.

Одновременно для оценки качества проводимых измерений проводили исследования по переводению в раствор анализируемых элементов с помощью системы микроволнового вскрытия и последующего измерения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП, IRIS 2 DUO фирмы Thermo Electron) и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС, АAnalyst 800 фирмы Perkin Elmer).

Таблица 1. Оценка метрологических характеристик результатов измерений элементов в пробах угля

Наименование пробы	Содержание элементов, г/кг									
	Au						As			
	комплекс "Гранд"		АЭС-ИСП		ААС		комплекс "Гранд"		АЭС-ИСП	
	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>
Исходный уголь	0,031	0,013	0,028	0,009	0,027	0,008	0,04	0,02	0,021	0,004
Уголь после переработки № 1	0,037	0,010	0,066	0,018	0,074	0,012	0,12	0,03	0,11	0,001
Уголь после переработки № 2	0,049	0,015	0,068	0,017	0,063	0,010	0,11	0,04	0,13	0,01
Уголь после переработки № 3	1,52	0,17	1,53	0,13	1,62	0,13	0,17	0,04	0,17	0,01
	Sb					Fe				
	комплекс "Гранд"		АЭС-ИСП		комплекс "Гранд"		АЭС-ИСП			
	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>	X <sub>ср</sub>	σ <sub>R</sub>
Исходный уголь	-	-	0,017	0,001	1,25	0,10	1,10	0,21		
Уголь после переработки № 1	0,28	0,02	0,35	0,05	2,29	0,23	2,18	0,18		
Уголь после переработки № 2	0,25	0,02	0,37	0,04	2,61	0,33	2,80	0,23		
Уголь после переработки № 3	0,42	0,07	0,45	0,11	2,73	0,24	2,65	0,29		
	Cu					Ni				
Исходный уголь	0,028	0,009	0,026	0,007	-	-	0,022	0,001		
Уголь после переработки № 1	0,055	0,011	0,052	0,010	1,88	0,17	1,88	0,06		
Уголь после переработки № 2	0,020	0,003	0,033	0,012	1,68	0,14	1,93	0,11		
Уголь после переработки № 3	0,045	0,017	0,056	0,012	1,77	0,23	2,01	0,02		

Для определения элементов пробы предварительно измельчали до крупности 0,25мм. Для вскрытия использовалась микроволновая система «Multiwave 3000» фирмы «Anton Paar»

с тефлоновыми сосудами XF-100. Навеску угля массой 0,1-0,2 грамма подвергали микроволновому разложению, используя в качестве реакционных смесей неорганические окислители (азотную кислоту и перекись водорода).

Проба выдерживалась под действием микроволнового излучения при температуре 210 0С и под давлением 60 Бар в течении 40 минут. Мощность излучения составляла 1400 W.

Полученные результаты измерений были обработаны согласно требованиям РМГ 61-2003. Данные приведены в таблице 1.

Выполненная работа позволила изучить возможности применения комплекса «Гранд» для оперативного контроля технологических продуктов производственного процесса.

Показана возможность применения атомно-эмиссионный комплекса «Гранд» для выполнения измерений массовых долей элементов в угольном сорбенте;

- проведено сравнение результатов измерений полученных на комплексе «Гранд» с результатами измерений АЭС-ИСП, ААС методами. Результаты среднеквадратичного отклонения внутрилабораторной прецизионности сопоставимы;

- внедрение комплекса «Гранд» для экспресс-контроля проб активированного угля в технологическом процессе возможно при применении в качестве контрольного метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

- применение спектрального анализа значительно упрощает контроль за содержанием элементов в процессе сорбции углем на различных этапах технологического процесса и сокращает время анализа.

### **Литература**

1. Совмен В. К. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера / В. К. Совмен, В. Н. Гуськов, А. В. Белый и др. – Новосибирск: Наука, 2007. – 144 с.

2. 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).

# Многофакторное планирование при выборе оптимальных условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением дугового двухструйного плазмотрона

С.Б. Заякина, Г.Н. Аношин, А.Ф. Веряскин

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск

Как было показано ранее [1-3], параметры плазмотрона: ток, формирующий плазму; угол между плазменными струями, расходы газов - сильно влияют на распределения по высоте плазменного факела температуры и интенсивностей спектральных линий определяемых элементов (аналитов). Мы экспериментально установили влияние отдельно каждого из параметров на исследуемые распределения. Для определения совместного влияния всех параметров на распределение интенсивностей спектральных линий аналитов и для выбора оптимальных условий проведения анализа применили математический метод планирования эксперимента при поиске оптимальных условий [4]. Планирование экстремального эксперимента - это метод выбора количества и условий проведения опытов, минимально необходимых для отыскания оптимальных условий. В терминах математической теории оптимального эксперимента необходимо определить следующее: параметр оптимизации, цель оптимизации, фактор - способ воздействия на оптимизирующий объект и математическая модель, которую будем использовать при описании эксперимента.

При выборе параметра оптимизации исходили из условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа. Непосредственно прямым измеряемым параметром при регистрации анализатором МАЭС является интенсивность аналитической спектральной линии определяемого элемента (аналита). Определение концентрации аналита проводится по градуировочными графиками, построенным в координатах  $I \rightarrow C$  или  $\lg I \rightarrow \lg C$ . Параметром оптимизации в нашем случае является интенсивность спектральной линии аналита. При определении благородных металлов (БМ):  $y = I(\text{БМ})$ ; БМ: Ag, Au, Pt, Pd.

Формулировка задачи оптимизации: достижение максимальной интенсивности аналитических линий при концентрации  $10^{-4}$  мас.%

Факторы, определяющие процесс ( $\tilde{x}$ - натуральное значение фактора):  $\tilde{x}_1$  - расход плазмообразующего газа,  $\tilde{x}_2$  - расход газа, транспортирующего пробу,  $\tilde{x}_3$  - ток, формирующий плазму,  $\tilde{x}_4$  - высота (удаление) аналитической зоны от основания факела,  $\tilde{x}_5$  - угол между плазменными струями;  $\tilde{x}_6$  - температура плазмы.

**Выбор варьируемых факторов** Принято решение изменять в опытах первые четыре фактора: расходы плазмообразующего и транспортирующего пробу газов; ток, формирующий плазму; а также расстояние аналитической зоны от основания факела (высота, на которой регистрируем спектр).

Как было показано нами ранее [5,6], температура плазмы зависит от тока, формирующего плазму, и расхода плазмообразующего газа; изменяется по высоте от основания плазменного факела. Температура не является независимой величиной и не

может быть выбрана в качестве фактора. При выборе оптимальных условий зафиксировали максимальный угол между плазменными струями  $\alpha = 80^{\circ}$ . В условиях экстремального эксперимента постоянными были расход пробы  $\tilde{x}_5 = 10$  мг/с и концентрация каждого БМ -  $10^{-4}$  мас.%

За нулевой уровень выбраны условия, при которых в однофакторных экспериментах были получены максимальные значения интенсивностей спектральных линий аналитов при концентрации 1г/т каждого элемента. Симметрично от него выбраны минимальные и максимальные значения факторов (таблица 1).

Таблица 1. Уровни факторов и интервалы варьирования

Фактор	значение			Шифр фактора	Размерность	интервал варьирования
	Max	Сред	мин			
код	+1	0	-1			
Расходы газов: плазмообразующего	5	4.5	4	X <sub>1</sub>	л/мин	0.5
транспортирующего	1.0	0.8	0.6	X <sub>2</sub>	л/мин	0.2
Ток	80	70	60	X <sub>3</sub>	А	10
Расстояние аналитической зоны от основания факела (высота)	6	5	4	X <sub>4</sub>	мм	1

В экстремальном эксперименте полнофакторная матрица состояла из 12 столбцов значений факторов (учитывали парное и тройное взаимодействие) и 16 строк (опытов), в которых реализован перебор значений факторов. Условия каждого опыта (строки) повторяли 3 раза.

Обработку результатов проводили в последовательности, описанной в [4]. Интенсивности аналитических линий серебра, золота, платины и палладия значительно отличались друг от друга, поэтому для нормирования вычисленных величин коэффициентов регрессии значения измеренных интенсивностей линий серебра и золота уменьшили в 10 раз, а платины и палладия в 2 раза. В таблицах 5 и 6 приведены измеренные интенсивности с учетом нормирующих коэффициентов.

Если дисперсии экспериментальных значений интенсивностей однородны по критерию Кохрена, то проводили расчет оценки дисперсии повторяемости. Если рассчитанная величина F-критерия меньше табличного значения, то считали, что гипотеза об адекватности модели подтверждена. Коэффициенты регрессии  $b_i$  рассчитываются по формуле:  $b_i = (\sum_N y_i x_{ji})/N$ . Значимость коэффициентов регрессии оценивали двумя равноценными способами: построением доверительного интервала и по t-критерию Стьюдента.

Анализируя полученные результаты для выбранных аналитических спектральных линий БМ, мы установили, что принятая нами линейная модель адекватна. Для поиска оптимальных условий можно применять способ «крутого восхождения по градиенту». По рассчитанным величинам коэффициентов регрессии определили направление изменения факторов планирования.

Коэффициент  $b_1$  значим для всех линий, так как рассчитанный t-критерий превышает табличное значение. Коэффициент регрессии  $b_1$  отрицателен во всех случаях, значит для



увеличения параметра оптимизации необходимо уменьшать или выбрать минимальное значение фактора  $x_1$  (уменьшить расход плазмообразующего газа). Это решение подтверждает полученные результаты при однофакторном исследовании: при уменьшении расхода плазмообразующего газа увеличивалась температура плазмы и регистрируемые интенсивности спектральных линий.

Коэффициенты  $b_2$  и  $b_3$  по величине близки и значимы, так как существенно превышают доверительный интервал  $\Delta b$  и рассчитанный t-критерий существенно больше табличного значения. Это характеризует сильное влияние факторов  $x_2$  и  $x_3$  на параметр оптимизации. Для увеличения параметра оптимизации необходимо увеличивать расход газа, транспортирующего пробу, и ток. В однофакторном исследовании повышение силы тока сильно сказывалось на увеличении интенсивности спектральных линий. Численное значение коэффициента  $b_4$  самое большое и значимое для всех линий. Это характеризует самое сильное влияние фактора  $x_4$  (высота - удаление аналитической зоны от основания факела) на параметр оптимизации. Положительное значение коэффициента говорит, что высоту наблюдения надо увеличивать или высота наблюдения близка к оптимальной. Коэффициент парного взаимодействия  $b_{14}$  значим и отрицателен. Это означает, что если для оптимизации фактор  $x_1$  надо уменьшать, то фактор  $x_4$  – увеличивать. Следует отметить, что коэффициенты парного взаимодействия  $b_{24}$  и  $b_{34}$  значимы и положительны. Это подтверждает наш вывод, что и ток, и высоту наблюдения надо увеличивать.

Таким образом, рассмотрев результаты расчетов мы выбрали направление дальнейших исследований для оптимизации условий: надо уменьшить расход плазмообразующего газа (фактор  $x_1$ ), выбрать максимальное значение  $x_2$ , увеличить факторы  $x_3$  и  $x_4$ . Для расчета крутого восхождения применим линейный полином, в котором учитывали только значимые коэффициенты регрессии.

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{14} x_{14} + b_{24} x_{24} + b_{34} x_{34}.$$

Уравнения регрессий для аналитических линий БМ приведены в табл.2 с учетом только значимых коэффициентов.

Таблица 2. Уравнения регрессии для линий БМ

Ag	$Y(\text{Ag}) = 88 - 15x_1 + 23x_2 + 24x_3 + 72x_4 - 13x_{14} + 15x_{24} + 17x_{34}$
Au	$Y(\text{Au}) = 70 - 10,5x_1 + 17x_2 + 24x_3 + 38,5x_4 - 6x_{14} + 11,8x_{24} + 14,7x_{34}$
Pd	$Y(324) = 116 - 17x_1 + 28x_2 + 36x_3 + 92x_4 - 13x_{14} + 22x_{24} + 29x_{34}$
	$Y(340) = 261 - 38x_1 + 57x_2 + 75x_3 + 220x_4 - 28x_{14} + 52,5x_{24} + 67x_{34}$
	$Y(342) = 103 - 11x_1 + 20x_2 + 29x_3 + 86x_4 - 9x_{14} + 17x_{24} + 24x_{34}$
Pt	$Y(\text{Pt}265) = 189 - 34x_1 + 18x_2 + 62x_3 + 164x_4 - 43x_{14} + 35x_{24} + 47x_{34}$
	$Y(\text{Pt}299) = 157 - 40x_1 + 28x_2 + 69x_3 + 132x_4 - 32x_{14} + 22x_{24} + 65x_{34}$

Процедура расчета крутого восхождения заключается в том, что к нулевому уровню последовательно алгебраически прибавляются величины, пропорциональные составляющим градиента.

Максимальные значения интенсивностей всех выбранных аналитических линий получены при следующих условиях: расход плазмообразующего газа ( $\tilde{x}_1$ ) равен 4 л/мин,

расход газа, транспортирующего пробу( $\tilde{x}_2$ ), -1 л/мин, ток( $\tilde{x}_3$ ) -80А, удаление аналитической зоны от основания факела( $\tilde{x}_4$ ) 7 мм.

Таблица 3 Расчет крутого восхождения Ag 328.068нм

факторы	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
основной уровень	4,5	0,8	70	5
интервал $I_j$	0,5	0,2	10	1
$b_j$	-15	23	24	72
$b_j * I_j$	-7,5	4,6	240	72
шаг крутого восхождения	-0,208	0,128	6,667	2
округл	-0,2	0,1	7	2
опыт	натуральные значения			
1	4,3	0,9	77	7
2	4	1	80	7
	кодированные значения			
1	-0,4	0,5	0,7	2
2	-1	1	1	2

Таблица 4. Расчет интенсивности Ag 328.068нм

Ag	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_{14}$	$b_{24}$	$b_{34}$	расчет
	87,82	-14,9	23,1	23,8	71,5	-12,8	15,3	17,4	
		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_{14}$	$x_{24}$	$x_{34}$	
1		-0,4	0,5	0,7	2	-0,8	1	1,4	315
2		-1	1	1	2	-2	2	2	384

Дальнейшее удаление аналитической зоны не приводит к увеличению интенсивностей спектральных линий. Это указывает, что максимум пройден.

Таблица 5. Интенсивности линий БМ при условиях крутого восхождения

Условия опыта Натуральные значения $\tilde{x}_1-\tilde{x}_2-\tilde{x}_3-\tilde{x}_4$	Интенсивности аналитических линий (эксперимент)						
	Ag(нм)	Au(нм)	Pd(нм)			Pt, (нм)	
	328.06	267.59	324.27	340.45	342.12	265.94	299.79
4-0.6-80-7	322	229	327	735	322	594	588
4-1-80-7	343	246	382	832	358	734	677
5-0.6-80-7	148	118	179	408	187	410	383
5-1-80-7	196	154	238	522	238	496	475
4-0.6-80-8	275	224	311	687	294	568	589
4-1-80-8	290	239	344	726	314	673	671
5-0.6-80-8	125	77,8	155	348	152	407	393
5-1-80-8	111	73,4	154	313	140	456	448

Таблица 6. Сопоставление экспериментальных интенсивностей с рассчитанными по уравнениям регрессии

	Условия опыта	Ag(нм)	Au(нм)	Pd(нм)			Pt, (нм)	
		328.068	267.594	324.27	340.458	342.124	265.945	299.7962
Эксперимент	4-1-80-7	343	246	382	832	358	734	677
расчет		315	214	419	964	367	718	638

Расчет интенсивностей спектральных линий БМ для крутого восхождения по градиенту показывает увеличение параметра оптимизации во всех случаях при увеличении фактора  $x_4$  (высоты аналитической зоны от основания факела). На основании этого делаем вывод об эффективности крутого восхождения, условия которого и реализовали. Рассчитанные интенсивности хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл.6).

Таким образом, продемонстрирована эффективность крутого восхождения, оптимальные условия найдены. Дальнейшее их улучшение ограничено точностью изменения факторов и параметрами установки. В нашей установке максимальная сила тока -80А, перемещение электродных головок возможно с точностью 1 мм. Дальнейшее уменьшение расхода плазмобразующего газа приводит к нестабильности положения плазменного факела. Дальнейшее увеличение расхода транспортирующего газа приводит к уменьшению времени нахождения частиц пробы в зоне разряда.

Применение математического метода планирования оптимального эксперимента позволило на втором этапе существенно сократить узлов плана до 8. Математическое планирование позволило выбрать оптимальные условия проведения анализа, что было подтверждено практически.

#### Литература

1. Zayakina S.B., Anoshin G.N. Determination of Gold, Silver, and Platinum – Group Elements in Geochemical Reference Materials by Direct Atomic Emission Analyser Recording Device. //Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 2001. Vol. 25. No. 1. P.57-66.
2. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Учет влияния условий возбуждения в аргоновом дуговом двухструйном плазмотроне при определении микропримесей // Журнал аналитической химии, 2006 № 8 С. 350-365
3. Mitkin V.N., Zayakina S.B., Anoshin G.N. New technique for the determination of trace noble metal content in geological and process materials. // Spectrochimica Acta, Part B 58 . 2003. Pp.311 – 328
4. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука .1976 - 289с.
5. Заякина С. Б., Аношин Г.Н, Митькин В.Н., Миронов А.Г. Возможности новой универсальной установки для атомно-эмиссионного анализа дисперсных природных и технологических проб //Заводская лаборатория.2007, №8 с.73 - 79
6. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Сравнение распределений температуры возбуждения и интенсивностей аналитических линий благородных металлов в двухструйных дуговых плазмотронах, применяемых в атомно-эмиссионном анализе // Химия высоких энергий, 2007, т. 41, №4.С. 319-324

## О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ.

А.Н. Путьмаков<sup>1</sup>, Л.Н. Комиссарова<sup>2</sup>, И.Р.Шелпакова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Россия, 630090. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга 1, [putmakov@vmk.ru](mailto:putmakov@vmk.ru)

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН.

Россия, 630090. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 3, [shelp@che.nsk.su](mailto:shelp@che.nsk.su).

Спектральный анализ с анализатором МАЭС [1] и программой АТОМ [2] стал нагляднее и доступнее, появились возможности сравнительно быстрого совершенствования методик анализа и оптимизации параметров приборного комплекса для решения конкретных аналитических задач.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение расширения возможностей АЭС анализа путем модернизации спектрометра – замены дифракционной решетки, установки цилиндрической линзы на выходе спектрометра, изменения осветительной схемы входной щели, а также учета фракционного поступления элементов из кратера графитового электрода в плазму разряда. Основная часть экспериментов выполнена на примере разработанной и аттестованной в ИНХ СО РАН методики многоэлементного анализа графитовых концентратов микропримесей. Методика реализуется на спектрографе PGS-2 и предусматривает использование набора образцов сравнения (ОС) на основе графитового порошка, содержащего 4 % NaCl и 28 примесей в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-6}$  –  $1 \cdot 10^{-3}$  % мас. Условия спектрального анализа следующие: дуга постоянного тока (дуговой генератор ШМ-25,  $I=13,5$  А), графитовые электроды марки ОСЧ –7-4 с кратером глубиной 2,5 мм и диаметром 4 мм; регистрация спектров МАЭС. Навеска ОС или графитового концентрата в электроде – 20 мг, полное время экспозиции 20 с.

Произведена замена дифракционной решетки спектрометра (шаг нарезки 651 шт/мм., максимумом интенсивности спектра в области 300 нм.) на изготовленную специально для PGS-2 решетку с шагом нарезки 900 шт/мм и максимумом интенсивности спектра в области 250 нм. При этом регистрируемый спектральный диапазон уменьшился до 140 нм (205—345 нм) с сохранением регистрации всех аналитических линий в спектре графитовых концентратов и увеличением почти в 1,5 раза дисперсии спектрометра.

В большинстве спектральных приборов входная щель имеет высоту 10-15мм, тогда как высота фотодиода в анализаторе МАЭС равна 1 мм. С помощью цилиндрической линзы возможно, собирая излучение со всей высоты входной щели, уменьшить высоту спектра до 1 мм. Почти десятикратное увеличение количества фотонов, падающих на фотодиоды, позволяет повысить интенсивность регистрируемого спектра, что особенно актуально при работе со спектрометрами с низкой светосилой (ДФС-13, ДФС-8) и при регистрации

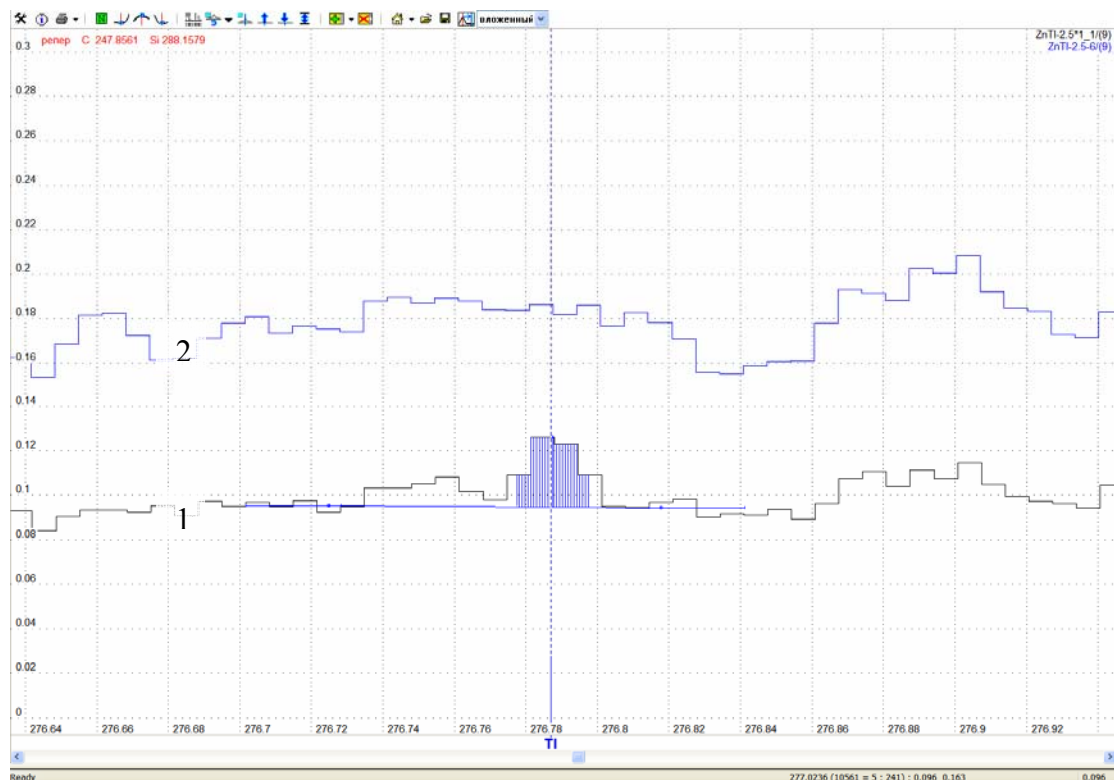
спектров слабой интенсивности (например, регистрация спектра за одну вспышку лазера). Становится возможным также изучение динамики быстропротекающих процессов в источниках излучения. В работе [3] на спектрографе ДФС-8 с цилиндрической линзой и анализатором МАЭС регистрируются отдельные вспышки частиц пробы в плазме двухструйного дугового плазмотрона (сцинтилляционный анализ). При регистрации спектров слабой интенсивности удастся также повысить отношение сигнал/шум за счет накопления большего количества спектров за время анализа при уменьшении базового времени экспозиции.

Снижение пределов обнаружения аналитов – важнейшая задача при определении примесного состава высокочистых веществ. Известно, что предел обнаружения элемента по заданной методике определяется величиной отношения полезного сигнала к шуму. Шум спектрального фона  $s_{\phi}$  формируется в основном тремя составляющими [4, с.177]:

$$s_{\phi}^2 = s_{ист.}^2 + s_{др}^2 + s_{рег.}^2,$$

где  $s_{ист.}$  - стандартное отклонение излучения спектрального фона источником излучения,  $s_{др}$  - стандартное отклонение фотонного (дробового) шума,  $s_{рег.}$  - стандартное отклонение, характеризующее систему регистрации (СКО электронного тракта, СКО темнового сигнала). В случае дуговых источников излучения дробовым шумом сигнала и шумом системы регистрации можно пренебречь по сравнению с  $s_{ист.}^2$ .

При заданных условиях испарения и возбуждения излучения величину  $s_{ист.}$  можно снизить, используя возможности программы АТОМ. Программа позволяет вычислять интенсивности аналитических линий в заранее указанные интервалы времени, меньшие времени полного выгорания всех аналитов. В качестве примера на рисунке показаны участки спектра графитового порошка, содержащего таллий, зарегистрированные за 5 с. и 20 с. Очевидно, что выбор оптимального времени регистрации спектра каждого аналита в многоэлементном анализе создает предпосылки снижения пределов их обнаружения.



Участок спектра со спектральной линией Tl 276.787 за первые 5с (1) и за 20с (2) горения дуги. Концентрация Tl в графитовом порошке  $2.5 \cdot 10^{-6} \%$ .

Из арсенала возможностей снижения пределов обнаружения аналитов, предоставленных оборудованием ВМК Оптоэлектроника [5], в докладе показаны только возможности регистрации спектров в многоэлементном анализе. Новые возможности открываются при выборе оптимальных условий испарения пробы и возбуждения излучения с использованием современных универсальных генераторов Везувий и Шаровая молния, которые имеют набор контролируемых дуговых режимов работы.

### Литература.

1. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С 110 – 115.
2. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д. В., Смирнов А.В. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9 № 2. С. 116 – 124.
3. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Веряскин А.Ф. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73.Специальный выпуск. С. 100 – 106.
4. Спектральный анализ чистых веществ. Санкт-Петербург: Химия. 1984. 327с.
5. Лабусов В.А. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 4. С.21-29.

## Синтез и аттестация стандартных образцов состава карбоната лития (комплект СОЛ-21)

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А.

ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет - УПИ,  
г. Екатеринбург, [lisienko@dpt.ustu.ru](mailto:lisienko@dpt.ustu.ru)

Литий и его соединения находят широкое применение при производстве и преобразовании ядерной энергии, что предъявляет высокие требования к чистоте этих материалов. Для применения современных методов элементного анализа, использующих в качестве генератора аналитического сигнала индуктивно-связанную плазму (ICP) – эмиссионную оптическую (ОЕ) и масс (MS)-спектрометрии, а также традиционного метода фракционной дистилляции (ФД), необходимо приготовить и аттестовать стандартные образцы (СО). Матричным материалом таких образцов является карбонат лития, представляющий наиболее устойчивое в обычных условиях соединение лития и анализируемую форму при осуществлении атомного эмиссионного спектрального анализа с дуговым возбуждением спектра. Перечень аттестуемых элементов включает Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V и Zn с содержанием от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$ % по отношению к литию.

В группе “Стандартных образцов” Российской арбитражной лаборатории испытаний материалов ядерной энергетики накоплен опыт по решению поставленной задачи при выпуске и аттестации государственных стандартных образцов состава карбоната лития (комплект СОЛ-23) ГСО 6509-92...6513-92. Особенностью вновь создаваемых материалов является расширение области применения СО и, как следствие, изменение концентрационного диапазона содержания аналитов в образцах комплекта. Общий метод синтеза, позволяющий осуществить аттестацию образцов по процедуре приготовления и заключающийся в приготовлении образца с максимальным содержанием примесей путем введения их растворов в матрицу, а остальных образцов - последовательным разбавлением основой, был сохранен. Выбрали другие исходные соединения-носители некоторых аналитов (Cr, Mn, Mo, Ti и V), анионный состав растворов, что обусловило изменение молекулярных форм в готовом материале после термообработки. Так, например, введение хрома в виде нейтрального раствора хлорида привело к образованию после прокалики оксида хрома (III) вместо бихромата в СОЛ-23.

Одной из важных процедур, определяющих достоверность установления аттестуемых содержаний аналитов в младших образцах комплекта, является анализ основы. Концентрации элементов должны быть определены по аттестованной методике, характеризующейся низкими пределами обнаружения, так как используемый в синтезе матричный материал является продуктом высокой чистоты. Сравнение применяемых для анализа карбоната лития на предприятиях Росатома методик (ICP-OE, ICP-MS и ФД)

показало, что меньшими нижними границами концентрационных диапазонов действия методик обладает метод фракционной дистилляции в варианте ОСТ 95.265-84. Поэтому данная методика явилась основной при определении элементов с низким содержанием. Для оптимизации условий выполнения измерений изучено влияние на интенсивности линий примесных элементов параметров разряда - силы и рода тока, формы электрода с пробой и массы анализируемого материала. Регистрацию спектров выполняли на дифракционном спектрографе PGS-2 с анализатором МАЭС. Контроль правильности результатов анализа, а также расширение области применения комплекта СОЛ-21 потребовало выбора и опробования различных вариантов растворения карбоната лития и образцов на его основе, обеспечивающих перевод в раствор всех примесных элементов. Изучено влияние содержания лития в растворе на результаты масс-спектрометрического анализа (спектрометр Elan 9000) и оценено его депрессирующее действие на ионные токи аналитов при сравнении с аналитическими сигналами, полученными для «чистых» по литию растворов. Для установления содержания Ca, Fe и Si, масс-спектральное определение которых затруднено из-за изобарных интерференций, использовали ICP ОЕ метод (спектрометр Optima 2100 DV). Отмечено, что при контроле низких содержаний аналитов для приготовления растворов следует применять кислоты, прошедшие дополнительную очистку, деионизованную воду и одноразовую пластиковую посуду для хранения растворов. Все процедуры растворения следует выполнять в кварцевых емкостях с отнесением их по условиям пробоподготовки к конкретному материалу.

Результаты, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой, характеризуются относительной погрешностью, не превышающей 10%, и явились основанием формирования нескольких порций карбоната лития, отличающихся по степени чистоты и использованных для получения материалов пяти СО в комплекте.

Для приготовленных материалов образцов рассчитана степень неоднородности распределения аттестуемых элементов на основании экспериментальной оценки, выполненной для СОЛ-5 методом однофакторного дисперсионного анализа по результатам регистрации спектров методом фракционной дистилляции.

Согласованность образцов в комплекте СОЛ-21 и комплектов СОЛ-21 и СОЛ-23 между собой подтверждена всеми методами (ICP-ОЕ, ICP-MS и ФД).

Итогом проведенных работ явилось приготовление материалов стандартных образцов состава карбоната лития (комплект СОЛ-21), удовлетворяющих требованиям Технического задания и нуждам производства лития и его соединений. Документы по разработке комплекта переданы в Головной центр государственной службы СО для утверждения в ранге ГСО и внесения в Государственный реестр.



## ВЫЕЗДНЫЕ КУРСЫ ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ В ОБЛАСТИ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Д.Г.Лисиенко, М.А.Домбровская

ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет, г.Екатеринбург

lisienko@dpt.ustu.ru

В соответствии с требованиями к аккредитованным аналитическим лабораториям их специалисты систематически, не менее одного раза в пять лет, должны повышать уровень своей квалификации. В стране существует несколько постоянно или периодически действующих образовательных центров, в стационарных условиях осуществляющих на высоком научном и методическом уровнях повышение квалификации инженерно-технических работников аналитических лабораторий. Для получения удостоверения государственного образца о повышении квалификации объем занятий должен превышать 72 ч, что требует отрыва сотрудника от производства на срок две недели. Кроме того, обучение специалиста в подобных центрах обходится предприятию очень дорого, так как помимо оплаты стоимости цикла повышения квалификации, существенными являются затраты на проезд к месту обучения, проживание и командировочные, причем последние составляющие зачастую превышают первую. Наконец, в группах собираются специалисты с весьма различными профессиональными интересами, учесть и удовлетворить которые в процессе обучения оказывается довольно сложно.

По-видимому, названные причины послужили поводом для обращения руководства ряда промышленных предприятий – Уралэлектромедь (УЭМ - 2006 г.), Чепецкий механический завод (ЧМЗ – 2007 г.), Златоустовский металлургический завод (ЗМЗ - 2008 г.), имеющих мощные аналитические лаборатории, в ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет - УПИ, с просьбой об организации выездных, на территории местных учебных центров, курсов повышения квалификации персонала объемом 72 ч. Число слушателей курсов составляло 20 – 30 человек, это были инженерно-технические работники и лаборанты химических и спектральных подразделений лабораторий предприятий. Несомненно, свою роль в выборе обучающей организации сыграл длительный, в целом успешный, и широко рекламируемый представителями и руководством ВМК Оптоэлектроника опыт проведения на базе кафедры «Физико-химические методы анализа» физико-технического факультета УГТУ-УПИ курсов повышения квалификации инженерно-технических работников аналитических служб "Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением анализатора МАЭС".

Учитывая напряженный рабочий график преподавателей, ведущих обучение на КПК, выездные курсы решено проводить в конце июня. Работы по формированию курсов повышения квалификации начинаются после заключения договора предприятия с УГТУ-

УПИ, в котором оговариваются основные разделы программы, формируемые на базе предложений предприятия - заказчика. В частности, во всех случаях в программы были включены курсы «Метрологическое обеспечение методов количественного химического анализа», «Атомно-эмиссионный спектральный анализ» и «Атомно-абсорбционный спектральный анализ», а для ЧМЗ дополнительно – «Элементный масс-спектральный анализ».

Распределение нагрузки по курсам проведено с учетом требований предприятия и сформировано в виде Учебного плана. Пример такого плана, реализованный на ЗМЗ, приведен в таблице.

Таблица. Учебный план КПК специалистов ЗМЗ

№ п/п	Наименование разделов и дисциплин	Всего, ч	В том числе		Форма контроля
			Лекции	Практич. работы	
1	Природа атомных спектров эмиссии и поглощения оптического излучения атомами. Общие закономерности формирования интенсивности спектральных линий	12	12		<b>экспресс-опрос</b>
2	Источники возбуждения спектров	12	12		
3	Методические основы качественного и количественного спектрального анализа	10	6	4	<b>экспресс-опрос</b>
4	Спектральные приборы и регистрация атомно-эмиссионных спектров	6	6		
5	Работа с МАЭС и программой «Атом 3.1»	12	8	4	<b>экспресс-опрос</b>
6	Теоретические основы атомно-абсорбционного анализа. Принципиальные схемы измерений. Источники излучения. Атомизаторы.	6	6		
7	Методические основы атомно-абсорбционного анализа.	4	4		
8	Метрологическое обеспечение деятельности лабораторий. Аттестация	10	6	4	<b>экспресс-опрос</b>

	методик выполнения измерений, контроль точности анализа				
	Зачет	2			
	Итого	74	60	12	

Конкретное содержание дисциплин и их разделов формировали с учетом специфики деятельности лаборатории предприятий, объектов анализа, имеющегося приборного парка. Например, при подготовке раздела «Метрологическое обеспечение деятельности лабораторий», прочитанного на ЧМЗ, были полностью учтены особенности метрологического подхода к методикам выполнения измерений, принятого в Росатоме.

Разделы, посвященные методическим особенностям методов анализа, демонстрировали, опираясь на реальные анализируемые объекты и действующую в лабораториях аппаратуру. Значительное внимание уделено новым направлениям спектрального анализа – атомно-эмиссионному анализу с индуктивно связанной плазмой (ИСП) и разрядом Гримма, применению твердотельных детекторов оптического излучения, в том числе анализаторов МАЭС, современным способам перевода анализируемых проб в раствор, что актуально для методов с ИСП и атомной абсорбции, особенностям построения и функционирования современных спектральных приборов с эшелле-оптикой и др.

Принимая во внимание достаточно хороший уровень технического оснащения учебных центров промышленных предприятий, все лекционные курсы иллюстрированы слайдами в среде Microsoft PowerPoint, что существенно облегчает не только подачу, но и восприятие учебного материала. Общее количество слайдов превышает 500 шт., весь иллюстрационный материал по окончании курсов передаем лаборатории предприятия.

Практические работы проводили непосредственно в подразделениях спектрального анализа лабораторий. В их ходе обсуждали особенности действующих на предприятии методик выполнения измерений, решали вопросы рационального применения анализаторов МАЭС, которые установлены на спектральных приборах лабораторий, объясняли особенности выполнения с помощью программы АТОМ 3.1 качественного анализа, обсуждали другие, интересующие слушателей вопросы.

Можно утверждать, и об этом свидетельствуют положительные отзывы руководителей лабораторий, что освоенная кафедрой ФХМА УГТУ-УПИ выездная форма повышения квалификации весьма эффективна и может быть рекомендована для других крупных лабораторий, применяющих методы атомно-эмиссионного и абсорбционного анализов.

## О выборе режимов работы универсальных генераторов «Шаровая Молния» и «Везувий».

В.Г. Гаранин, А.Н. Путьмаков  
ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Коптюга, 1

Дуговой разряд для возбуждения атомно-эмиссионных спектров используется много десятилетий. В аналитических лабораториях предприятий страны работает ещё большое количество дуговых и искровых генераторов зарубежного и отечественного производства и под них разработаны методики и инструкции по применению. Особенности этих генераторов были простота электрических схем, по которым они были собраны, примитивная стабилизация тока с помощью балластных резисторов, большие габариты и вес и, как правило, ограниченные возможности по выбору режимов работы.

Интенсивное развитие полупроводниковой техники способствовало созданию новых, современных управляемых от компьютера универсальных генераторов. В настоящее время в аналитических лабораториях предприятий эксплуатируется уже значительное количество генераторов семейства «Шаровая Молния» и «Везувий», которые отличает широкий диапазон генерируемых токов (ШМ-250 до 250А), с высокой стабильностью поддержания тока, небольшие габариты и вес, не требовательны к входному напряжению (Везувий-3 сохраняет свои параметры в диапазоне сетевого напряжения 150...250В) и имеют высокий КПД – около 90%. Генераторы могут генерировать по выбору аналитиков дуговые разряды программируемой длительности и полярности с малыми временами включения и выключения.

Исследованию дугового разряда и его аналитических возможностей посвящено огромное количество работ, однако аналитику-практику необходимо выбрать для выполнения определенного вида анализа конкретные режимы работы генератора. Попытка подобрать режим в новом генераторе, похожий на указанный в методике, не всегда приводит к оптимальному результату. Особые затруднения вызывают подбор режима искровых разрядов, когда в таблицах настроек указаны комбинации и значения емкостей, индуктивностей и сопротивлений. Положение спасает обычно присутствующая в тексте каждой методики фраза: «Допускается применение других ... источников возбуждения спектров при условии получения метрологических характеристик не хуже установленных...». Поэтому одним из действий при внедрении нового оборудования является проверка достаточного количества вариантов возбуждения спектров с целью определения лучшего, обеспечивающего требуемые методикой метрологические параметры, небольшое время анализа и пробоподготовки.

В процессе установки новых генераторов на предприятиях нашими специалистами совместно с инженерами лабораторий делаются попытки подбора наиболее эффективных режимов, для конкретных видов анализа и мы хотим поделиться этим опытом.

Опыт показал, что дуга постоянного тока, создаваемая новыми генераторами, отличается от традиционной, полученной выпрямлением сетевого напряжения с частотой 50Гц. Например, при установке тока указанного в методике проба из кратера угольного электрода выгорает быстрее при работе с полупроводниковыми генераторами. При анализе порошковых проб даёт хорошие результаты разделение съёмки спектра на два этапа:

- первый – 5-10А на время необходимое для испарения легколетучих элементов;
- второй – большим током до полного выгорания пробы (время этапов определяется величиной навески и составом пробы).

Для исключения выбросов пробы из кратера угольного электрода в начальной стадии горения дуги помогает режим с чередованием токовых импульсов длительностью 20...100мс с паузами 5...10мс.

При использовании спектроаналитического генератора «Шаровая молния» совместно с анализатором МАЭС в одной из лабораторий нами были проведены исследования по выбору оптимальных режимов генератора с целью определения возможности анализа одновременного определения примесных и легирующих элементов (цинк, свинец, олово, алюминий, марганец, никель) в сплавах на медной основе. Следует отметить, что на рассмотренные марки сплавов отсутствует нормативная документация (ГОСТ) на спектральное определение больших содержаний рассмотренных компонентов. Согласно литературным данным [1-3] в ряде случаев возможно получение удовлетворительных результатов по отдельным компонентам (до 10–15%). Основными затруднениями при выполнении таких анализов названы неоднородности распределения до 3-4% и заметное влияние компонентов сплава друг на друга при возбуждении спектров в зависимости от типа (дуга, искра) и параметров (ток, полярность и др.) разряда.

В процессе испытаний применялись медные и графитовые противоэлектроды заточенные на полусферу и усеченный конус с площадкой 1,5-2 мм. Для каждого типа сплава были опробованы до 6 вариантов возбуждения спектров, из которых выбирался один основной с наилучшими характеристиками для проведения контрольных измерений литых рабочих образцов. Для сопоставления использовали результаты химических и рентгено-спектральных анализов.

В таблице показаны результаты, обобщающие материалы исследования с указанием наиболее подходящего режима работы генератора. Методика анализа (ГОСТ 20068.2-79) не

предлагает единого режима для одновременного определения и низких и высоких содержаний всех компонентов. По указаниям из текста ГОСТ 20068.2-79 пробы должны подвергаться обыскриванию в токе переменной (6-8 А) или униполярной (2-3А) дуги. При этом определяется примесный состав. При обыскривании низковольтной искрой возможно измерение концентраций ряда легирующих компонентов до 5% мас.

Сплав	Основные легирующие компоненты, %мас	Режим обыскривания, ток, скважность, частота, полярность	Материал противо-электрода	Сходимость измерений, отн %	Сопоставление результатов, отклонение в отн %	
					с ГСО	С литыми образцами
Br O5Ц5С5	Sn 4.0 – 6.0 Zn 4.0 – 6.0 Pb 4.0 – 6.0	Прерывистый 10А, 24%, 200 Гц, униполярный ток	графит	2 – 4	± (1 – 2)	± (10 – 20)
				1 – 3	± (1 – 2)	± (10 – 20)
				2 – 5	± (1 – 2)	± (10 – 20)
МН15Ц20	Ni 13.5 – 16.5 Zn 18.0 – 22.0	Прерывистый 10А, 24%, 200 Гц, униполярный ток	медь	1 – 3	± (1 – 3)	± (10 – 20)
				1 – 3	± (1 – 3)	± (10 – 20)
Л63С3	Zn 35.0 – 37.0 Pb 2.0 – 4.0	Прерывистый 10А, 24%, 200 Гц, униполярный ток	графит	1 – 2	± (1 – 2)	± (10 – 20)
				2 – 4	± (4 – 8)	± (10 – 20)
Л90О1	Zn 9.0 – 12.0 Sn 0.2 – 0.7	дуга переменного тока 5 А 400 Гц 48%	медь	2 – 3	± (1 – 2)	± (10 – 20)
				4 – 5	± (1 – 4)	± (10 – 20)
Br А9Мц2	Al 8.0 – 10.0 Mn 1.5 – 2.5 Zn до 1.0	Прерывистый –10А, 24%, 200 Гц, униполярный ток	медь	2 – 5	± (2 – 4)	± (10 – 20)
				3 – 5	± (5 – 7)	± (10 – 20)
				2 – 6	± (2 – 5)	± (10 – 20)

Наше исследование показало, как можно определить одновременно концентрации всех элементов в сплавах при использовании генератора «Шаровая Молния». Высокий ток в импульсе позволяет определять низкие содержания примесных компонентов, а малая длительность импульсов и их стабильность дает возможность без перегрева и переплавления проб определять легирующие компоненты в заданном для каждой марки диапазоне концентраций. Применение графитового или медного противоэлектрода является индивидуальным для каждого сплава и обусловлено его особенностями, так как для некоторых легирующих элементов не удавалось построить хорошие градуировочные зависимости с каждым типом противоэлектродов.

На другом предприятии, на комплексе состоящем из квантометра ДФС-36 с системой регистрации на базе анализатора МАЭС и генератора «Везувий-3» удалось подобрать режим прерывистой дуги переменного тока с угольным подставным электродом для анализа легированных сплавов на титановой и железной основе. При построении единых градуировочных графиков для анализа некоторых элементов использовался, имеющийся в программе АТОМ, режим учета межэлементных влияний и спектральных наложений путем коррекции интенсивностей. Сходимость измерений концентраций по большинству анализируемых элементов не превышает 8%. Время обжига 8с и время экспозиции 10с. Обжиг проводился 8с токовыми импульсами величиной 15А переменной полярности с соотношением  $T_{и}/T_{п}$  1мс/4мс (соответствует дуге переменного тока 100Гц с фазой поджига

около  $30^\circ$ ), а во время анализа величина тока уменьшалась до 13А. Обжиг большими токами позволяет сократить общее время обжига и уменьшить влияние структуры металла на результат.

При работе со сплавами на алюминиевой и магниевой основе также наиболее удачными для анализа оказались режимы прерывистой дуги [4].

Обобщая накопленный опыт работы по анализу металлов, предпочтительными для одновременного определения в сплавах легирующих элементов и примесей оказались режимы с прерывистой дугой с соотношением  $T_i/T_p$  10-50%. Амплитуда тока при этом может быть гораздо больше, чем обычно применяется при непрерывном воздействии тока на пробу, которое часто приводит к переплавлению приповерхностных слоев и усиливает влияние структуры и основного состава проб на результаты анализа. Воздействие прерывистого тока на материал пробы является щадящим, в перерывах между импульсами тока происходит охлаждение, пробы из легкоплавких металлов не успевают разогреться до сплавления, а импульсы, следующие с достаточно высокой частотой (100-200 Гц) за короткое время успевают обыскать относительно большую площадь пробы и обеспечить хорошее усреднение.

Относительно сопоставления режимов с высоковольтным искровым разрядом было проведено другое исследование. Как было показано в работе, посвященной универсальному генератору «Шаровая Молния 250» искровой разряд из RLC-контра является периодическим затухающим с периодом 2 мкс, длительностью 10-20 мкс, амплитудой до 500 А и с фронтом нарастания до 500А/мкс [5]. Форма искрового импульса тока генератора ШМ представляет собой трапецию с фронтами нарастания тока 50 А/мкс и амплитудой до 300 А.

Ввиду существенной разницы в форме и поведении тока в ходе единичного разряда для УГЭ-4 и ШМ250 возникает необходимость корректного сопоставления режимов, применяемых на разных генераторах и выбрать наиболее близкие к методически отработанным и проверенным. Одним из объективных свидетельств величины плотности тока в разряде является соотношение интенсивностей спектральных линий разной энергии возбуждения и степени ионизации. По интенсивностям спектральных линий углерода в спектрах разряда между двумя графитовыми электродами были построены зависимости для нескольких режимов с разными длительностями единичного импульса. Для спектров, соответствующих по интенсивностям спектральных линий искровым импульсам генератора УГЭ-4, были определены точки, близкие к режиму генератора «Шаровая Молния», что подтвердилось и характером спектра на разных участках длин волн.

Таким образом, используя информацию из спектров при разработке методики анализа, можно выбрать наиболее подходящий режим облучения по степени проработки поверхности, яркости спектральных линий, стабильности отношений аналитических линий и линий сравнения. Открытость программы АТОМ и возможность быстрой смены режимов работы генераторов позволяет инженерам-методистам предприятия доработать существующую методику или разработать новую для конкретного вида анализа и, после соответствующей статистической обработки полученной спектральной информации и утверждения в соответствующем контролирующем органе, использовать в работе.

#### Литература:

1. Е.С.Куделя «Спектральный анализ металлов и сплавов» Киев, 1961.
2. Ю.М.Буравлев «Влияние состава и размеров пробы на результаты спектрального анализа сплавов» Киев, 1970.
3. Ю.М.Буравлев и др. «Спектральный анализ металлов и сплавов» Киев, 1976.
4. Л.Н.Дождикова, А.М.Файзуллина, И.Г.Патрушева Атомно-эмиссионный спектральный анализ магниевых сплавов на квантометре МФС-8 с анализатором МАЭС и источником возбуждения спектров «ВЕЗУВИЙ-2»./Материалы VII международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2006.С 83-84.
5. Е.М. Мандрик, В.Г. Гаранин Программируемый генератор для возбуждения спектров «Шаровая Молния» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. *Специальный выпуск*. 2007. Т. 73. С. 29-34.



# Влияние режимов генератора «Везувий–2» на качество результатов спектрального анализа на примере алюминиевых сплавов

Е.В.Ощепкова, Н.В.Ситникова, А.В. Горбунова,  
ОАО «Электромеханический завод «Купол»» г. Ижевск.  
(3412)48-01-91, 012@kupol.ru

## 1. Введение

При производстве продукции на предприятии аналитический контроль металлов и сплавов является важнейшим элементом на каждом этапе производства. Главную позицию в данном отношении на ИЭМЗ «Купол» занимает центральная заводская лаборатория (ЦЗЛ), которая подтверждает качество применяемых материалов, анализирует причины брака и поломок. Необходимость выпуска продукции на уровне, соответствующем требованиям стандартов качества, расширение направлений деятельности предприятия ставит перед лабораторией новые задачи, стимулирует развитие аналитической базы, приборного оснащения и разработку новых методик анализа.

Одним из методов анализа, используемых в ЦЗЛ, является атомно-эмиссионный спектральный метод. В период с 2002 по 2007 год благодаря продукции предприятия ООО «ВМК–Оптоэлектроника» спектрометр ИСП – 30 усовершенствован многоканальным атомно–эмиссионным анализатором (МАЭС) с программным обеспечением «АТОМ 3.0», а также произведена замена генератора ИВС–28 новым источником возбуждения излучения «Везувий –2», полученного в опытную эксплуатацию.

Основной задачей настоящей работы является изучение режимов генератора «Везувий-2», оценка их влияния на качество результатов спектрального анализа, подбор оптимальной методики на примере алюминиевых сплавов.

## 2. Выбор режима анализа

С целью выбора режима анализа были сняты **кривые выгорания** для каждого определяемого компонента сплава. Построение кривой выгорания необходимо для контроля поступления элементов анализируемого образца в плазму разряда с выявлением оптимального времени выгорания и экспонирования пробы. В качестве примера приведены графики, полученные для магния в условиях дуги переменного и прерывистого тока (рис.1).

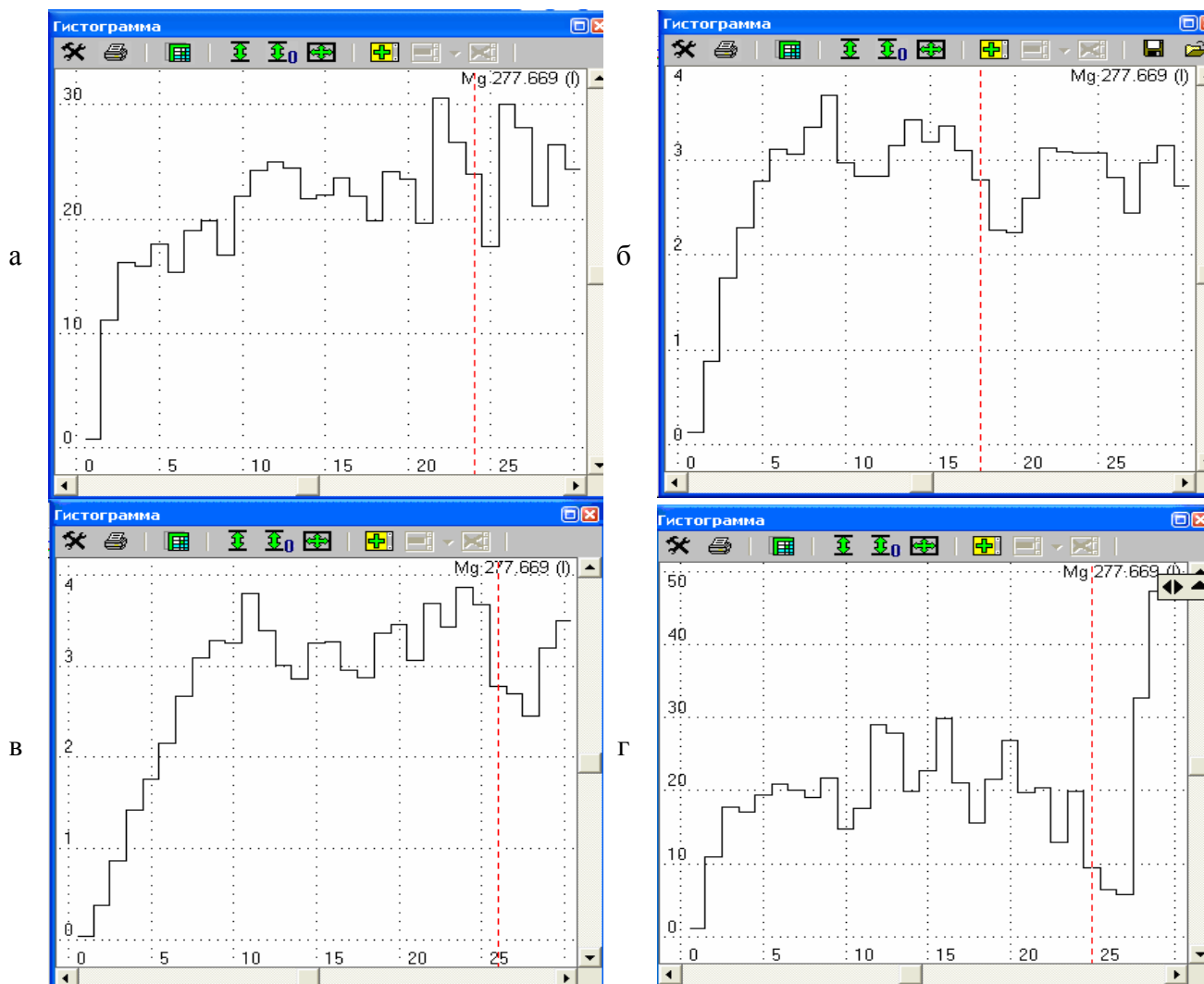


Рис. 1 Кривые выгорания магния для разных режимов работы генератора  
 а – дуга переменного тока, 10 А,  $T_{и}/T_{п} = 2/5$ ;  
 б – дуга прерывистого тока, 10 А,  $T_{и}/T_{п} = 1/10$ ;  
 в – дуга переменного тока, 10 А,  $T_{и}/T_{п} = 1/10$ ;  
 г – дуга прерывистого тока, 10 А,  $T_{и}/T_{п} = 2/5$ .

Оптимальным, на наш взгляд, является следующий режим возбуждения спектра: дуга прерывистого тока 10А,  $T_{и}/T_{п}=1.0 / 10.0$  мс, обжиг 3 с, экспозиция 10 с.

### 3. Построение градуировочных графиков

Нестабильная работа генератора ИВС-28, широкая вариация интенсивности спектра одного и того же образца, полученного в разные моменты времени, создавали трудности для проведения спектрального анализа. Введение в эксплуатацию генератора «Везувий-2»

позволило решить данные проблемы. Для построения градуировочных графиков во всём необходимом интервале концентраций анализируемых элементов были использованы стандартные образцы (СО) следующих типов:

- Сплав типа АМг, комплект СО с № 1-6;
- Сплав типа АМг, комплект СО с № 20 –25;
- Сплав типа АМЦ, комплект СО с №1– 5;
- Алюминий технический, комплект СО с № 121 – 125;
- Сплав типа В – 95, комплект СО с № 841 – 845;
- Сплав типа Д–16, комплект СО с № 1–6.

В процессе работы выбраны наиболее оптимальные свободные от наложений спектральные линии (табл. 1).

Таблица 1

Линии для спектрального анализа

Элемент	Диапазон концентраций, С (%)	Длина волны линии анализир. элем., $\lambda$ (нм.)	Длина волны линии сравнения АI $\lambda$ (нм.)
Mg	0.19 – 7.07	277.67	226.35
	0.03 – 2.96	277.67	237.84
Cu	0.15 – 4.63	249.21	305.47
	0.01 – 0.35	249.21	305.47
Si	0.093 – 0.49	250.68	266.04
	0.093 – 1.39	251.92	306.42
Cr	0.01 – 0.37	283.56	305.71
Fe	0.11 – 0.88	259.93	305.01
Ni	0.03 – 0.22	341.47	305.01
Mn	0.01 – 1.95	294.92	305.71
Ti	0.01 – 0.20	336.12	266.04

С целью получения корректных и точных результатов анализа по магнию, меди и кремнию исследуемый диапазон содержаний элементов разбит на более узкие интервалы с использованием разных спектральных линий анализируемого элемента и элемента сравнения, а также условий вычисления интенсивности пика (табл. 1). Улучшения градуировочных характеристик, наклона графиков, повышения точности анализа и сходимости результатов позволил добиться также учёт мультипликативных влияний. Наиболее видимый результат проявился для железа, хрома, кремния и магния. В качестве примера приведены графики для железа (рис. 2).

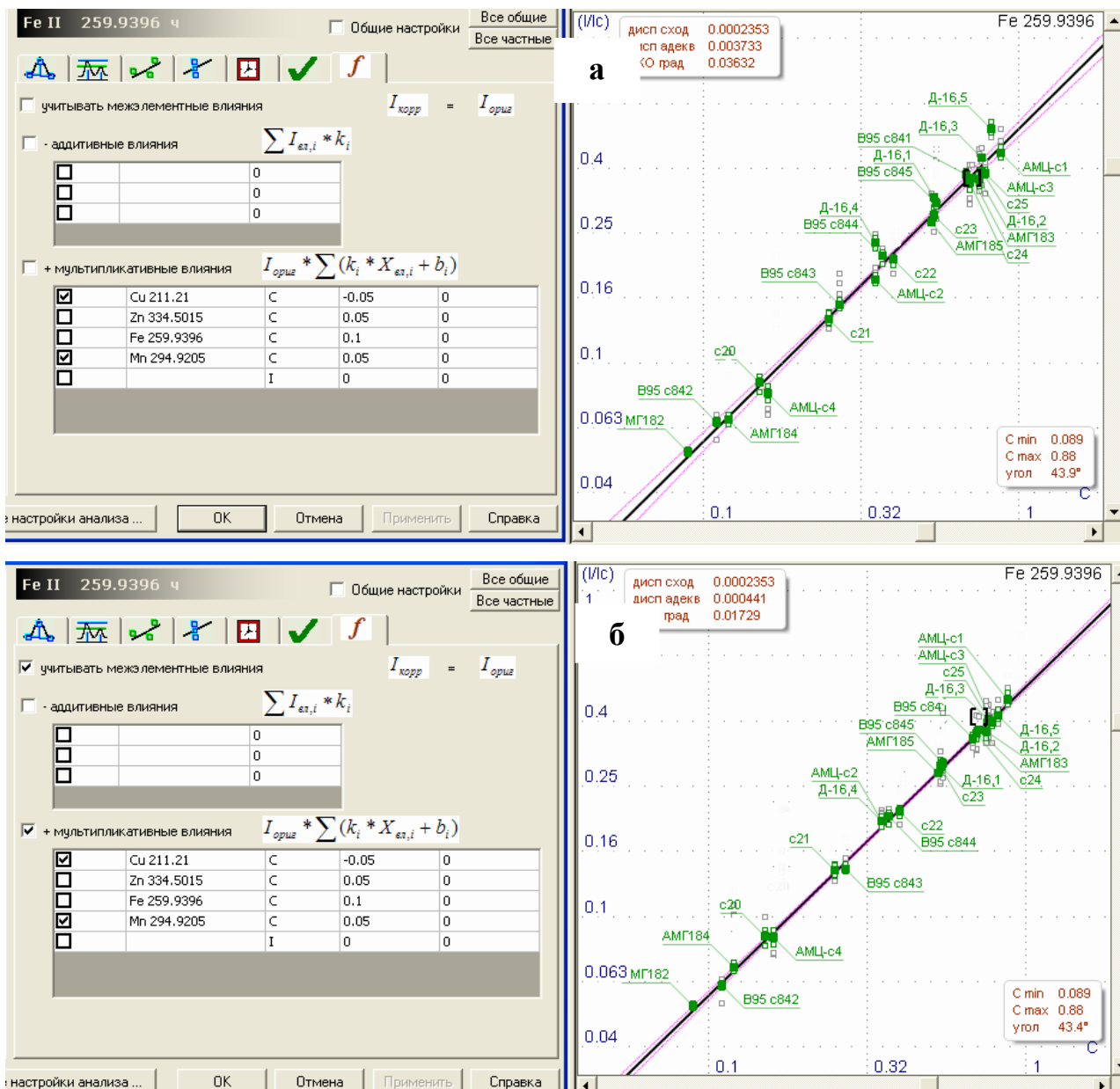


Рис. 2 Градуировочные графики для железа без (а) и с учётом (б) мультипликативных влияний.

В ходе эксперимента обнаружено, что для анализа содержания железа, никеля, титана наилучшие результаты можно получить, используя режим анализа: дуга переменного тока 10А, Ти/Тп=2.0 / 1.0 мс, обжиг 3 с, экспозиция 10 с. Поэтому, были построены дополнительные графики для данных элементов, что представлено на рисунке 3 для никеля. Преимущество такого подхода проявилось в повышении наклона графиков, улучшении градуировочных характеристик, а также сходимости и повторяемости результатов анализа.

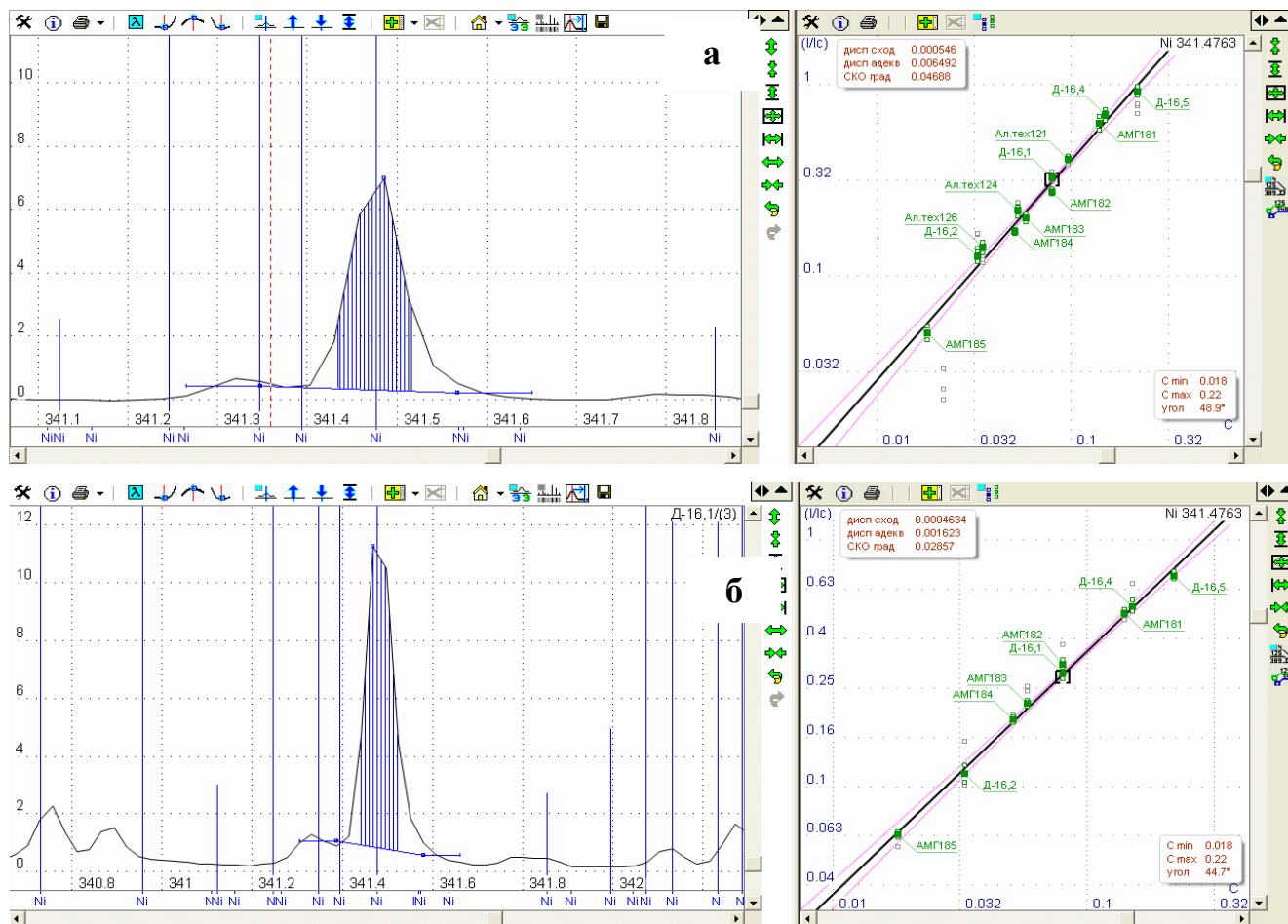


Рис. 3 Градуировочные графики и участки спектров для никеля для режимов:  
 а – дуга прерывистого тока 10А,  $T_{и}/T_{п}=1.0 / 10.0$  мс, обжиг 3 с, экспозиция 10 с;  
 б – дуга переменного тока 10А,  $T_{и}/T_{п}=2.0 / 1.0$  мс, обжиг 3 с, экспозиция 10 с.

#### 4. Сравнительная характеристика генераторов ИВС-28 и «Везувий-2»

Точность и сходимость результатов во многом зависит от стабильности работы оборудования, в частности, источника возбуждения. Генератор ИВС-28, используя воздушные разрядники, формирует неконтролируемый поджиг, что является основным источником нестабильности тока в разряде. Мощность в искровом режиме определяется высоким напряжением на накопительной емкости, создавая высокий уровень наводок при работе разрядников. Современная база электронных компонентов оборудования использует активные регуляторы тока и позволяет создавать компактные приборы, имеющие высокую стабильность в дуговом и искровом разрядах. В рамках проведенных исследований изучены различные вариации дугового разряда для генератора «Везувий-2». На рисунке 4 для сравнения приведены участки спектров для линии магния, полученные на двух генераторах.

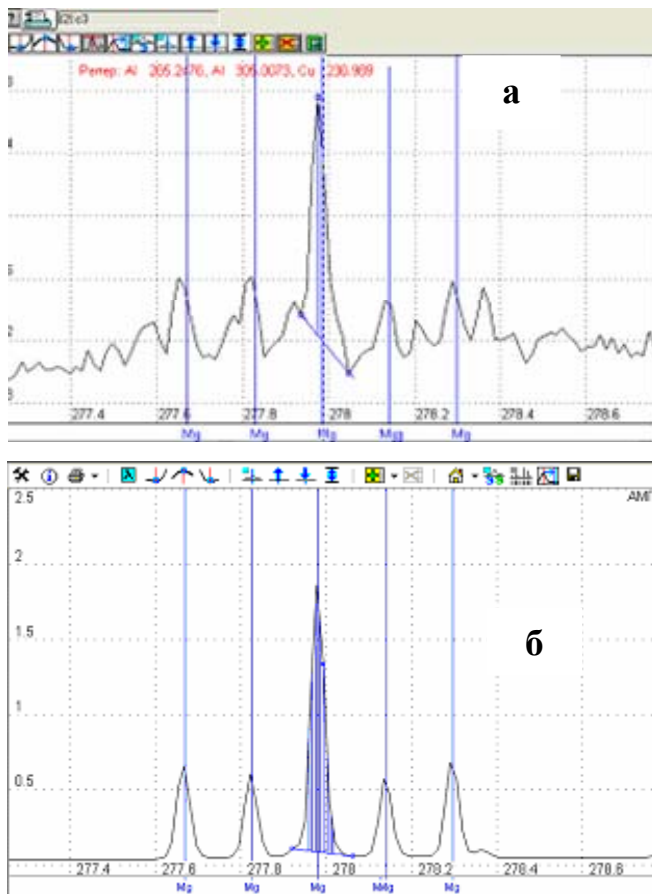


Рис. 4 Участки спектров магния для генераторов: а – ИВС –28; б – «Везувий –2»

Замена источника возбуждения способствует повышению интенсивности, стабильности и чёткости спектра. Более наглядно преимущество использования генератора «Везувий–2» проявляется в улучшении метрологических характеристик анализа. В частности, в ходе проверки приемлемости результатов единичного анализа, получаемых в условиях повторяемости, при работе с генератором ИВС–28 часто фиксировалось превышение установленного согласно ГОСТ 7727–81 предела повторяемости  $d$ , поэтому приходилось расширять выборку дополнительными замерами. В случае генератора «Везувий–2» наблюдается хорошая стабильность и сходимость результатов анализа. Кроме того, наблюдается улучшение градуировочных характеристик (табл. 2).

Таблица 2

Градуировочные характеристики спектрального анализа

Элемент	ИВС–28		Везувий–2	
	СКО градуировки	Дисп. сходимости	СКО градуировки	Дисп. сходимости
Mg	0.0840	0.0058	0.0747	0.0002
			0.0517	0.0012
Cu	0.0305	0.0010	0.0258	0.0003
			0.022	0.0004

Si	0.0274	0.0004	0.0179	0.0001
			0.0224	0.0002
Cr	0.0467	0.0030	0.0300	0.0021
Fe	0.0378	0.0050	0.0183	0.0002
Ni	0.0803	0.0070	0.0207	0.0013
Mn	0.0490	0.0021	0.0448	0.0002

В рамках проверки метрологических характеристик результата анализа проводили оперативный контроль погрешности с использованием трёх контрольных СО с различным содержанием анализируемых элементов. В таблице 3 приведены результаты оперативного контроля для СО типа АМЦ (№2): не выявлено грубых промахов, все результаты удовлетворительны.

Таблица 3

Результаты оперативного контроля погрешности  
(контрольный образец: АМЦ №2)

Элемент	C	СОС	d	C - СОС	Результат
<b>Si 251.9202</b>	0,6256	0,57	0,0627	0,0556	ОК
<b>Cu(2) 249.2146</b>	0,2675	0,27	0,0378	0,0025	ОК
<b>Zn 328.2328</b>	0,1786	0,19	0,0266	0,0114	ОК
<b>Mg(1) 277.669</b>	0,1902	0,19	0,0266	0,0002	ОК
<b>Fe 259.9396</b>	0,3640	0,35	0,049	0,0140	ОК
<b>Mn 294.9205</b>	1,8043	1,95	0,2145	0,1457	ОК
<b>Cu(1) 249.2146</b>	0,2702	0,27	0,0378	0,0002	ОК
<b>Fe 259.8369</b>	0,3286	0,35	0,049	0,0214	ОК
<b>Ti 337.28</b>	0,1576	0,16	0,0224	0,0036	ОК

### 5. Выводы

1. Показано, что использование нового источника возбуждения спектров «Везувий-2» позволило повысить точность и сходимость результатов спектрального анализа.
2. На основе полученных гистограмм выгорания элементов подобраны оптимальные режимы для анализа химического состава сплавов алюминия.
3. Для анализа деформируемых сплавов алюминия построены градуировочные графики для определения содержания магния, меди, кремния, марганца, железа, хрома, никеля, титана.

## Применение многоканального анализатора МАЭС

и генератора «Шаровая молния» при определении примесей в черновой меди

**А.В. Верхорубова, А.В. Каратаева, С.Б. Коршунова**  
**ОАО «Святогор», г.Красноуральск, Свердловская обл., Кирова,2**  
**vav@svg.ru**

Основной готовой продукцией ОАО «Святогор» является медь черновая, для производства которой в последнее время, в связи всеобщим дефицитом медьсодержащего сырья, вовлекаются отходы металлургического производства и концентраты, полученные из полиметаллических руд. Данное сырье характеризуется наличием таких сопутствующих элементов как свинец, мышьяк, висмут, сурьма и никель (табл. 1). Присутствие этих элементов в сырье влияет не только на качество меди черновой и ведение технологии ее получения, но, в последствии, определяет и технологию электролиза катодной меди.

Таблица 1

Контролируемые примеси в сырье черновой меди

Элемент	Диапазон определяемых содержаний, % масс.	Элемент	Диапазон определяемых содержаний, % масс
Мышьяк	От 0,01 до 0,10 вкл.	Висмут	От 0,0002 до 0,015 вкл.
Никель	От 0,01 до 0,90 вкл.	Свинец	От 0,01 до 0,40 вкл.
Сурьма	От 0,01 до 0,30 вкл.	-	-

Примечание: вкл.- включительно.

Медь и медные сплавы относятся к сложным аналитическим объектам, так как при их анализе возникает ряд затруднений связанных с диффузным характером некоторых линий и сильными помехами матричных элементов, что значительно изменяет интенсивность спектральных линий примесных элементов. Поэтому задача устранения помех, а также повышение чувствительности анализа являются для нас актуальными.

Для контроля примесей в черновой меди на ОАО «Святогор» использовался атомно-эмиссионный спектрометр МФС-8 с электронной регистрацией спектров с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). В атомно-эмиссионных спектрах при дуговом возбуждении часто наблюдалось меняющееся от пробы к пробе наложение спектральных линий основы или основных компонентов пробы на аналитические спектральные линии примесей, определяемых на низком уровне. Это приводило, как к увеличению погрешности регистрации аналитических сигналов, так и к снижению достоверности выделения линий аналитов, что в целом негативно сказывалось на полноте использования возможностей спектрального анализа в области концентраций, близких к пределу обнаружения.



Электронная регистрация позволяет применить один из достаточно хорошо изученных способов учёта наложения мешающего спектра: путём вычитания спектра пробы, не содержащей определяемые примеси («пустой» пробы) из спектра анализируемой пробы. Данные спектры должны быть получены в аналогичных операционных условиях анализа. На практике, в ряде случаев, этот способ имеет заметные ограничения и недостатки: внесение дополнительной погрешности в конечный результат за счёт использования спектров дополнительных проб; сложности с подбором «пустых» проб. Кроме того, на результаты анализа оказывает влияние дисперсность порошка пробы и естественная нестабильность дугового разряда.

Самым важным для получения достоверных результатов в атомно-эмиссионном спектральном анализе является оптимальный выбор образцов сравнения для анализируемых проб. Используемые для этих целей ГСО не всегда подходят, так как степень соответствия ГСО анализируемым пробам в значительной мере определяется технологией изготовления. Применяемые для устранения этого недостатка стандартные образцы предприятий в свою очередь не позволяют проводить количественный химический анализ в широком диапазоне определяемых концентраций.

Физический износ блоков системы МФС-8 значительно снижал качество проводимых анализов. Поэтому в 2006 г. было принято решение о проведении модернизации спектрометра. Вместо блока фотоумножителей был установлен многоканальный анализатор МАЭС с программным обеспечением «Атом 3.1» для регистрации и обработки полученных данных.

Для изучения индивидуального характера поступления примесей в плазму разряда, была произведена регистрация кривых выгорания для всех определяемых элементов. С учетом полученных данных были подобраны оптимальные условия регистрации спектра и режим измерения аналитического сигнала (время обжига, регистрации сигнала, количество задействованных пикселей, длины волн для измерения интенсивности фона и спектральных линий аналитов). Для получения достоверных результатов в качестве аналитического сигнала используется интенсивность аналитической линии контролируемого элемента за вычетом фона вблизи неё. Градуировочные графики получаем по стандартным образцам черновой меди, приготовленные и аттестованные метрологической службой ОАО «Святогор», полностью соответствующие фазовому и химическому составу анализируемой пробы и ГСО с различными варьированиями содержания примесей в меди.

Подобран спектроскопический буфер – графитовый порошок, который обеспечивает стабилизацию процессов, протекающих в дуговом разряде. Экспериментально установлено, что наиболее достоверные результаты анализов получаются при разбавлении пробы

графитовым порошком в соотношении 1:1. Проверка правильности получаемых результатов проводилась сравнением с данными полученными методами атомно-абсорбционной спектроскопии и фотокolorиметрии.

После модернизации МАЭС стало реальностью применение в практике анализа статистических методов обработки спектров с целью извлечения из них максимальной информации, позволяющей корректно учесть фон спектра и спектральные наложения на линии аналитов, и тем самым улучшить метрологические характеристики методики анализа. В зависимости от соотношения интенсивностей линий возможна как совместная оценка параметров двух соседних линий, так и оценка индивидуального вклада одной из линий в интенсивность другой. Высокая степень автоматизации поиска и скорость обработки спектров позволяет в режиме реального времени обрабатывать большое количество спектров, получать и обрабатывать большую выборку результатов.

Но, несмотря на модернизацию регистрирующей части спектрального прибора, мы столкнулись с тем, что качество результатов зависит не только от характеристик анализатора спектра, но и от стабильности работы источника возбуждения спектра - генератора УГЭ-4, который обладал рядом недостатков:

- при смене режимов (с дугового на искровой) генератор требовалось выключать, чтобы его перекоммутировать;
- присутствовала нестабильность рабочей силы тока из-за изменения напряжения питающей сети;
- стабильность тока разряда определялась параметрами воздушных разрядников, которые зависят от состояния окружающей атмосферы;
- срок службы водородного тиратрона, который служит для улучшения параметров разряда, был достаточно ограниченный;
- имел высокий уровень шума и большие габаритные размеры.

Поскольку производство генераторов УГЭ-4, и выпуск к ним комплектующих в России был прекращен, самое главное неудобство было связано:

- с бесконечными ремонтами генератора;
- необходимостью постоянного присутствия инженерного персонала во время проведения анализа.

В августе 2007 г., для устранения вышеперечисленных недостатков, был взят на полугодовые испытания универсальный генератор «Шаровая молния». Данный генератор обладает высокой стабильностью характеристик в разных режимах работы и создает высокие возможности выбора условий дугового и искрового возбуждения спектров. Компьютерное управление генератором позволяет оперативно менять любой параметр тока разряда и

комбинировать режимы работы генератора во время экспозиции для получения оптимальных условий возбуждения спектров.

В данный момент с использованием данного генератора аттестована методика количественного химического анализа черновой меди на примесный состав, основанная на испарении пробы из кратера графитового электрода при дуговом возбуждении спектра атомной эмиссии и фотоэлектрической регистрацией спектра с помощью МАЭС.

Расчёт погрешностей и установление нормативов контроля осуществляется на основе метрологической аттестации, которая проводится с учётом требований нормативных документов: ГОСТ ИСО 5725 и РМГ 76. В результате метрологических оценок установлено (табл. 2), что структура погрешности главным образом определяется лишь случайной составляющей, а систематическая составляющая не значима на фоне случайного разброса.

Таблица 2

Сравнительная характеристика методики спектрального определения примесных элементов в черновой меди до (использование фотоэлектронного умножителя – ФЭУ) и после (использование МАЭС) модернизации спектральной установки

Параметр	Свинец		Сурьма		Мышьяк	
	ФЭУ	МАЭС	ФЭУ	МАЭС	ФЭУ	МАЭС
Предел обнаружения	0,01 %	0,003 %	0,01 %	0,0008 %	0,01 %	0,004 %
Предел повторяемости результатов $r$	20 %	12 %	20 %	10 %	35 %	22 %
Предел прецизионности $R_d$	29 %	26 %	25 %	21 %	42 %	35 %
Относительная погрешность результата	28 %	18 %	22 %	15 %	35 %	25 %
Относительная систематическая составляющая	10 %	Не значима	6 %	Не значима	7 %	Не значима
Наклон градуировочной кривой, град.	37	43	36	48	38	47

Таким образом, после модернизации анализатора МАЭС и замены генератора значительно произошло улучшение пределов обнаружения элементов (табл. 2), и повторяемости и прецизионности результатов анализа.

## Применение генератора ШМ-250 на квантOMETре ДФС-51

**Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н.**  
**ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат»**  
**654043 г. Новокузнецк, Шоссе Космическое, д. 16**  
**rszczl@zsmk.ru**

Как сообщалось ранее, нами была выполнена модернизация ДФС-51 путем замены ФЭУ на МАЭС. Это позволило регистрировать весь спектр образца в диапазоне 175–340 нм. Таким образом, становится возможным анализ материалов на различной основе (железо, медь, алюминий и др.). Для реализации этой возможности требуется наличие источника возбуждения спектра, обеспечивающего широкий диапазон режимов разряда. Штатный генератор ИВС-6 показал себя достаточно хорошо. Он обеспечивает режимы анализа чугуна, стали, меди, позволяющие выполнить метрологические требования ГОСТ к спектральному методу анализа этих материалов с фотоэлектрической регистрацией.

Основным его недостатком было ручное переключение режимов посредством переключателей, что затрудняет его внедрение для круглосуточной работы с выполнением анализа лаборантами.

Кроме того, одна из аналитических задач, решаемых на модернизированном ДФС-51 – это входной контроль медного листа из меди марки М1. По ГОСТ анализ данного материала выполняется с использованием дугового разряда.

Исходя из перечисленных задач, возник вопрос замены генератора ИВС-6 другим.

Требования к новому генератору:

- широкий диапазон режимов разряда с возможностью их программного переключения;
- наличие дугового режима для выполнения требований ГОСТ при входном контроле меди марки М1.

Поскольку ООО «ВМК-Оптоэлектроника» производит свои собственные генераторы, то выбирали из них. Выбор остановили на универсальном генераторе ШМ-250, так как он обеспечивает «дуговой» и «искровой» режим. А также из-за того, что он обеспечивает пиковое значение тока близкое к току искрового разряда генераторов, применяемых в приборах других производителей.

После замены генератора столкнулись с рядом проблем.

Во-первых, одним из доводов в пользу его применения, как уже говорилось выше, было то, что он позиционируется производителями как универсальный генератор, обеспечивающий дуговой и искровой режим разряда. Поэтому естественным было желание оценить возможность применения ШМ-250 в дуговом режиме для анализа меди. Однако при использовании его на ДФС-51 в режиме, именуемом производителями «дугой», мы столкнулись с проблемой перехода разряда на металлические части столика штатива. Изменяя скважность, частоту, силу тока разряда был выбран режим анализа, который, в результате, оказался ближе к искровому.

Работа по испытанию генератора велась в тесном содружестве с разработчиком генератора Е. Мандриком, который пытался найти решение возникающих проблем. В результате этой работы в конструкцию генератора последовательно был внесен ряд изменений. Мы поработали с тремя экземплярами генератора ШМ-250.

В первую очередь, разработчиками генератора было сделано предположение, что исключить переход разряда на столик можно изменяя напряжение поджига разряда. В схему генератора была внесена возможность регулировки напряжения поджига. Сначала эта операция выполнялась вручную, в последнем варианте эта операция выполняется программно.

Далее введена возможность установки двух уровней тока разряда: начальный ток (Ток 1) и ток в течение разряда (Ток 2). Изменяя их значение (Ток 1 = 200-250 А, Ток 2 = 10-20 А, длительность 50 - 250 мкс) можно получить форму импульса, сходную с формой импульса традиционных искровых генераторов. Однако на практике оказалось, что при таких параметрах разряда получить хорошую проработку анализируемой поверхности и возбуждение спектра не удастся. Оптимальным является разряд с Током 2 = 150-200 А и длительностью 50-100 мкс.

Другой проблемой первого экземпляра была высокая требовательность к стабильности сетевого питания. Очень часто выдавалась ошибка «Плохая сеть» и разряд отсутствовал.

Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы:

- конструкция штатива ДФС-51 приспособлена для использования искрового разряда. Применение дугового разряда ведет к переходу разряда на столик штатива. Это связано с перемещением ионизированного облака и материала, испарившегося с поверхности образца, потоком аргона. Изменения, внесенные в конструкцию генератора ШМ-250 (регулировка напряжения поджига), позволяют оптимизировать условия разряда для используемой величины аналитического промежутка (расстояние между анализируемым образцом и подставным электродом). Изменяется компактность пятна на поверхности образца и качества его проработки. Тем не менее, это не позволяет полностью исключить переход разряда на столик в дуговом режиме. Для исключения этого эффекта необходимо уменьшение длительности разряда за счет изменения скважности, а также выбор оптимальной частоты следования импульсов таким образом, чтобы разряд прерывался раньше, чем облако проводящего материала достигнет края столика штатива. То есть штативы современных квантометров приспособлены к работе с искровым разрядом. Использование дугового разряда на них не имеет смысла. Необходима разработка и аттестация новых нормативных документов для анализа материалов (таких как медь) с использованием искрового разряда.

- модернизированный генератор более стабилен в работе.

- возможность регулировки начального тока и основного тока разряда позволяет получить проработку анализируемой области образца не хуже, чем с традиционными искровыми генераторами.

## Применение методики прямого анализа водных суспензий порошкообразных материалов к определению примесей в In.

Г.А. Шевелев, Э.Б. Зарубекова

Центр кассовых операций и хранения ценностей (филиал) Государственного учреждения «Национальный Банк Республики Казахстан», г. Алматы, Казахстан

Л.В. Василенко

УК МК АО «Казцинк», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

Известно, что проведение анализов порошкообразных материалов на уровне следов с использованием современной аналитической техники требует сложной пробоподготовки (отбор проб, химическое разложение, наличие достаточного количества стандартных образцов). Для приборов с индукционной плазмой возникают такие проблемы как: ввод образцов в виде порошков в область плазмы, неполное разложение проб, учет матричных эффектов, учет наличия примесей в кислотах и воде, учет влияния минерального состава и физических свойств матрицы на величину сигнала аналита. При дуговом методе возбуждения имеются трудности с подачей пробы в дугу или плазмотрон. Кроме того, интенсивности спектральных линий зависят от тока дуги, скорости потока воздуха, доли испаряемой массы пробы, ее минерального состава и т.д. Однако считается, что метод подачи пробы способом вдувания – просыпки обеспечивает лучшую сходимость измерений, чем полное испарение из канала электрода. В [1] сравниваются различные устройства вдувания – просыпки, их преимущества и недостатки. Такие недостатки - как, неполное сгорание пробы, фракционное испарение, влияние основы, неравномерность подачи пробы и значительные эффекты памяти остаются и влияют на качество измерений.

В настоящей работе описывается способ введения пробы в индукционную плазму в виде водной суспензии, который лишен перечисленных выше недостатков и обладает рядом преимуществ перед способом вдувания – просыпки и испарения из канала электрода. Данный способ применим как для ICP АЭС – спектрометров так и для ICP MS – спектрометров. Суть способа состоит в том, что порошок пробы, истертый до 200 меш. разбавляется деионизованной водой, взбалтывается в мерном стакане, стакан устанавливается в ультразвуковую ванну. При этом происходит непрерывное перемешивание порошка. В стакан опускается капилляр, по которому водная суспензия подается перистальтическим насосом в систему ввода спектрометра и далее через поперечно – потоковый распылитель в горелку. Способ не требует взвешивания пробы, порошок набирается специальной ложкой (масса пробы примерно 0,6 г.). Необходимым условием является знание содержания внутреннего стандарта, например железа или какого-либо другого элемента. Содержание внутреннего стандарта определяется на

рентгенофлуоресцентном спектрометре. Способ допускает два вида калибровки: по стандартным образцам – когда используются порошковые СО с необходимыми аттестованными элементами и с использованием стандартных растворов. Использование внутреннего стандарта позволяет рассчитывать коэффициент разбавления пробы и затем находить содержание всех необходимых элементов от процентов до следовых значений.

В таблице 1 даны аттестованные и измеренные значения концентраций элементов, полученные на порошковых стандартных образцах с применением ICP АЭС – спектрометра, оборудованного фотоэлектронными линейками ООО “ВМК-Оптоэлектроника” и программным обеспечением “Атом”. Результаты, представленные в таблице 1 получены при разбавлении примерно 0,6 г. СО в 50 или 100 мл. воды. Калибровка по всем аттестованным элементам была сделана на стандартных растворах. Из таблицы 1 видно, что расхождение с аттестованными значениями не превышает 10% кроме Cu и Mo. При этом за внутренний стандарт принималось Fe.

Таблица 1.

	5404		5406		3031		3032	
	Атт. %	Изм. %	Атт. %	Изм. %	Атт. %	Изм. %	Атт. %	Изм. %
Al	2.79	2.9	5.18	2.25	2.61	2.41	1.54	1.47
Ti	0.16	0.32	0.19	0.19	0.114	0.117	0.064	0.06
Mn	34.12	33.4	-	-	0.26	0.27	0.54	0.64
Cu	-	-	-	-	3.37	4.36	0.58	0.88
Zn	0.16	0.16	0.018	0.018	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-	0.18	0.3	-	-
Pb	0.15	0.18	0.23	0.21	-	-	-	-

Результаты можно улучшить, если подобрать линии без наложений в каждом конкретном случае. Калибровку можно сделать и по СО, применяя описанную выше схему, но необходимо иметь достаточное количество СО. Относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) в 10 параллельных измерениях при концентрациях до 10% составляет на СО 0,5-3%, при концентрациях менее 1% ОСКО составляет 5-7%. Пределы обнаружения на ICP АЭС получены до 1ppm, на ICP MS составляют порядка 1ppb при степени разбавления 50-100.

Методика также опробована на образцах оксида индия, изготовленного и аттестованного АО «Казцинк». Порошковую пробу оксида индия массой  $\approx 0,5$  г. разбавляли в 50 мл деионизованной воды в специальных пластиковых стаканах. Стаканчики взбалтывали и устанавливали в ультразвуковую ванну. При этом происходило перемешивание водной суспензии, которая подавалась перистальтическим насосом в горелку ICP АЭС или ICP MS. Градуировка приборов производилась на СО водных растворов ионов металлов. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2.

При- месь	Едини- ца изме- рения	8-03-С			10-03-С			Основа		
		аттес- товано	измерено		аттес- товано	измерено		аттес- товано	измерено	
			ICP MS	ICP АЭС		ICP MS	ICP АЭС		ICP MS	ICP АЭС
Fe	ppm	100	104	95	14	18	9	4	3	1
Ni	pm	50	42	59	5	5,5	5	<0,1	<1	<1
Cu	ppm	50	60	59	5	4,6	10	0,15	<1	<1
Zn	ppm	2	2	<1	1,6	0,1	<1	1,7	1,5	<1
Cd	ppm	0,4	0,4	<1	0,5	<1	<1	-	<1	<1
Sn	ppm	110	120	-	12	15	-	0,1	<0,1	-
Hg	ppm	<1	<1	-	<1	<1	<1	-	<0,1	-
Tl	ppm	50	49	-	5	6	-	-	<0,1	-
Pb	ppm	100	100	100	10	10	10	1	1	1
As	ppm	<1	<1	-	<1	<1	-	<0,1	<0,1	-

Из таблицы 2 видно, что результаты, полученные с использованием разработанной методики, отличаются от аттестованных значений в пределах 5 - 20 % при анализе матрицы оксида индия.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о применимости разработанной методики для анализа порошковых материалов с различными матрицами, в том числе составляющими  $\approx 100\%$ .

Данная методика применяется для анализа порошковых рудных проб и любых других порошкообразных материалов (чистый и черновой кремний, силикатные образцы руд и концентратов, оксид индия и т. д.) при содержании компонентов от десятков процентов до следовых значений от Li до U.

#### Литература:

1. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Непомнящих А.И., Спиридонов А.М. Автоматизация и компьютеризация многоэлементного прямого атомно-эмиссионного анализа геологических образцов по способу просыпки с использованием оборудования ВМК-Оптоэлектроника./Материалы VII международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2006.С 53-64.

2. Шевелев Г.А., Сёмочкин В.Е., Касенова Г.К., Зарубекова Э.Б. Методика прямого анализа водных суспензий порошкообразных материалов с применением стандартных образцов и стандартных растворов на ICP AES – спектрометрах и ICP MS – спектрометрах./Тезисы докладов Второй Всероссийской научно-технической конференций с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», Санкт-Петербург, 2008.С 105-106.



## Аналитический контроль в Центральной химической лаборатории ПО «Жезказганцветмет» Корпорации «Казахмыс».

Гл. инженер ЦХЛ ПО «ЖЦМ» И.В. Сергеева

«Корпорация Казахмыс» является крупнейшим производителем меди в Казахстане и находится в первой десятке мировых производителей.

«Казахмыс» - является крупнейшим горно-металлургическим комплексом. Состоит из 4-х крупных производственных объединений:

ПО «Балхашцветмет»

ПО «Жезказганцветмет»

ПО «Карагандацветмет»

ПО «Востокказмедь»

Имеет 20 открытых и подземных рудников, 9 обогатительных фабрик, 2 медеплавильных завода, цинковый завод и завод по производству медной катанки. В составе корпорации имеется собственный железнодорожный, автомобильный и авиационный транспорт, шахтостроительный и строительно-монтажный тресты, комплексный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институты, 2 угольных разреза, 3 тепловых электростанции, необходимая инфраструктура.

Корпорация, кроме меди, производит значительное количество попутно извлекаемых цветных металлов, включая цинк, золото и серебро.

«Казахмыс» по праву считается в Казахстане компанией с самой сильной социальной программой, на которую за 2007г. было выделено около 100 млн. долларов.

На балансе корпорации более 90 объектов социальной сферы, две медико-санитарные части, два лечебно-диагностических центра, 5 профилакториев, 35 дошкольных учреждений, 7 детских оздоровительных комплексов, санаторий в г Железноводске (Россия), оздоровительный комплекс на Черном море ( в Крыму), 8 домов культуры и клубов, 7 дворцов спорта, два гостинично-деловых комплекса, три плавательных бассейна.

Численность работающих в корпорации 67 тысяч человек.

За последние 3 года в развитие объектов корпорации инвестировано 1 миллиард 300 миллионов долларов. Более 20 миллионов долларов направлено на проведение геологоразведочных работ. Корпорация инвестирует немалые средства не только в строительство новых объектов, но и в модернизацию действующих предприятий, в обновление парка оборудования и механизмов.

Центральная химическая лаборатория ПО «Жезказганцветмет» является одним из структурных подразделений Объединения аналитических лабораторий корпорации, территориально находится в г.Жезказгане и выполняет аналитический контроль руд, продуктов их обогащения и металлургической переработки, проводит анализ товарной продукции. Лаборатория выполняет анализы цветных и редких металлов, породообразующих элементов, горючесмазочных материалов, пищевых продуктов. Испытательная лаборатория проводит сертифицированные анализы катодной меди, медной катанки, серной кислоты, купороса медного, аммония рениевокислого. В лаборатории работает 145 человек. В год выполняется 980 тысяч элементопределений. В своей работе

лаборатория применяет более 500 международных ГОСТов и Стандартов РК, также применяется 105 стандартов фирмы.

В лаборатории применяются следующие методы анализа: химические (титриметрические, гравиметрические); физико-химические (фотометрические, колориметрические, спектрофотометрические, полярографические); широко используются спектральные и пробирные методы.

В лаборатории применяются атомно-абсорбционные методы, как вариант пламенной атомизации, так и вариант с электротермической атомизацией образца, атомно-эмиссионные методы с индуктивно-связанной плазмой.

Лаборатория оснащена атомно-абсорбционными анализаторами фирмы «Perkin Elmer»: Aanalyst – 100, Aanalyst – 400, Aanalyst – 600, Aanalyst – 800, атомно-эмиссионными анализаторами: фирмы Thermo Jarell Ach спектрометр «Atomcomp - 81», спектрограф «Atomcomp - 2000 », ИСП- 30, ДФС – 13, атомно-эмиссионными анализаторами с индуктивно-связанной плазмой «Optima 5100» фирмы «Perkin Elmer», «Plasma Spectrovac» фирмы «Baird».

Лаборатория так же оснащена фотоколориметрами КФК, спектрофотометром «Lambda» фирмы «Perkin Elmer», рН – метрами, газоанализаторами кислорода и серы фирмы «Leco», для пробоподготовки применяются мельницы фирмы «Fritsch», весы фирмы «Sartorius»

Центральная химическая лаборатория в 1991 году одной из первых в СССР получила аттестат аккредитации на анализ катодной меди, который неоднократно подтверждался. В настоящее время лаборатория готовится к аккредитации на международном уровне. Центральная химическая лаборатория является членом Международной ассоциации аналитических центров (г. Москва).

Задачами лаборатории являются требования современного производства, заключающиеся в комплексном использовании минерального сырья. Решаются проблемы не только определения элементов до  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  %, но и большое внимание уделяется скорости проведения анализа. Решение этих проблем требует проведение анализов с использованием многоэлементных анализаторов, снижении времени на подготовку пробы и проведение анализа. Эти задачи невозможно решить без внедрения новой, современной, высокочувствительной техники.

Оснащать лабораторию средствами измерений было сложно во все времена, так как оборудование дорогостоящее. Тем не менее руководство корпорации уделяет внимание аналитической службе и вкладывает инвестиции в ее развитие.

До конца 2008г. в лабораторию будут поставлены два атомно-абсорбционных анализатора «Aanalyst – 400», лазерный испаритель «Laser System UP 266 Makko» к плазменному спектрометру «Optima 5100». В лабораторию БЦМ поступит спектральный комплекс фирмы «ВМК- Оптоэлектроника».

Таким образом, лаборатория корпорации находится в постоянном развитии, постоянном внедрении новой техники и новых методик измерения, ведущих к повышению точности анализов и снижению предела обнаружения анализируемых элементов, увеличению скорости проводимых анализов.