

## **Материалы X международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»**

**ООО «ВМК-Оптоэлектроника»**

**Институт автоматики и электрометрии СО РАН**

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

**Новосибирск, Академгородок, 4 – 7 августа 2009 г.**



## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| 1. 150 лет атомно-эмиссионной спектрометрии. Проблемы и перспективы развития метода<br>(Обзор)  |    |
| А.И. Сапрыкин .....   | 5  |
| 2. Многоканальные спектрометры «Гранд». Современное состояние. Вакуумный вариант<br>спектрометра  |    |
| В.А. Лабусов, И.А. Зарубин, В.Г. Гаранин, М.С. Саушкин.....   | 7  |
| 3. Определение состава высоколегированных сталей на вакуумном атомно-эмиссионном<br>спектрометре «Гранд-Эксперт»                                    |    |
| В.Г. Гаранин, И.А.Зарубин .....   | 13 |
| 4. Организация курса «Атомный спектральный анализ» в обучении студентов ВУЗа и<br>специалистов аналитических лабораторий                            |    |
| Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А. ....  | 17 |
| 5. О современных методах аппроксимации экспериментальных данных   |    |
| В.Л. Мирошниченко, Д.О. Селюнин.....  | 22 |
| 6. Анализаторы МАЭС для получения кинетики атомно-эмиссионных спектров с<br>временным разрешением 1 мс  |    |
| Д.О. Селюнин, В.А. Лабусов, В.Г. Гаранин, О.А. Неклюдов, С.М. Пищенюк.....  | 29 |
| 7. Методы обработки кинетики спектров для снижения пределов обнаружения элементов   |    |
| В.П. Косых, И.Г. Шаталов, В.А. Лабусов, О.А. Неклюдов .....   | 34 |
| 8. Современный атомно-эмиссионный анализ и науки о Земле  |    |
| Аношин Г.Н., Заякина С.Б .....  | 40 |
| 9. Определение примесей в трихлорсилане методом атомно-эмиссионной спектрометрии  |    |
| А.А. Джугашвили, И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова .....  | 50 |
| 10. Применение МАЭС для многоэлементного анализа проб разной природы с<br>использованием дуги постоянного тока и двухструйного дугового плазмотрона |    |
| Н.П.Заксас, Л.Н. Комисарова, И.Р. Шелпакова .....   | 51 |
| 11. Применение многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) для<br>совершенствования метода дугового анализа цветных и редких металлов   |    |
| А.М. Петров, В.Б. Барановская.....  | 56 |
| 12. Прямой АЭС анализ оксида вольфрама с использованием генератора «Шаровая<br>молния 25» и анализатора МАЭС  |    |
| Л.Н. Комисарова, Е.П. Моисеенко, А.И. Сапрыкин .....  | 57 |
| 13. Журнал «Аналитика и контроль»   |    |
| А.А. Пупышев. .....   | 59 |
| 14. АЭС анализ триоксида молибдена с предварительным концентрированием примесей<br>отгонкой основы  |    |
| А.Р. Цыганкова, И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин .....   | 60 |
| 15. Разработка методики и анализ субстратов органов человека с использованием МАЭС  |    |
| А.И. Дробышев, А.Е. Аладышкина, А.В.Исакова .....   | 62 |
| 16. Опыт анализа аморфных сплавов на спектрометрах ДФС-51«СЛ» и ДФС-41 с МАЭС   |    |
| С.В. Климов .....   | 64 |

|  |     |
|--|-----|
| 17. Стандартные образцы рудных и нерудных материалов, применяемые в черной металлургии   |     |
| В.В. Степановских .....  | 69  |
| 18. Опыт применения качественного спектрального анализа на предприятии ОАО «ИЭМЗ «Купол»   |     |
| А.В.Горбунова, Н.В.Ситникова .....   | 71  |
| 19. «Экспресс» - универсальный спектрометр для АЭСА.   |     |
| А.Н. Путьмаков, В.А.Попков, В.И Печуркин .....   | 74  |
| 20. Аргоновый штатив «Шмель» как источник возбуждения спектров для воздушных спектрометров.  |     |
| А.Н. Путьмаков, Д.С. Коренев .....   | 76  |
| 21. Десятилетие МАЭС на железных дорогах России  |     |
| Н.Д. Буренко .....   | 78  |
| 22. Двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров для спектрометра «Гранд»  |     |
| Д.В. Смолин, В.Г. Гаранин, В.А. Лабусов.....   | 80  |
| 23. Автоматизированные источники возбуждения спектров для атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб  |     |
| В.Г. Гаранин, Е.М. Мандрик.....  | 85  |
| 24. Моделирование физических и химических процессов в источниках возбуждения спектров  |     |
| А.А. Пупышев .....   | 87  |
| 25. Испытания стандартных образцов состава материалов с применением анализатора МАЭС   |     |
| Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А. ....   | 94  |
| 26. Новые инструменты программы Атом 3.2.  |     |
| З.В. Семёнов, О.А. Неклюдов, В.Г. Гаранин.....   | 97  |
| 27. Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров   |     |
| И.Г. Шаталов, В.А. Лабусов, О.А. Неклюдов .....  | 100 |
| 28. Учет межэлементных влияний при анализе серебряно-палладиевых сплавов   |     |
| М. Д. Лисиенко.....  | 105 |
| 29. Создание интегрированного программного обеспечения для управления результатами атомно-эмиссионного анализа   |     |
| Т. А. Бабкина, П. Ю. Лыткин. ....  | 109 |
| 30. О возможности применения фотодиодных линеек ООО “ВМК-Оптоэлектроника” для идентификации состава образцов по характеристическому рентгеновскому излучению.                        |     |
| Г.А.Шевелев, В.И.Попов, В.А. Лабусов .....   | 112 |
| 31. Вопросы метрологического обеспечения измерений величин, характеризующих содержание компонентов в твердых и жидкых веществах и материалах методами атомных спектральных измерений |     |
| Иванов А.В., Кайдалов С.А., Маленков И.В., Муравская Н.П. ....   | 113 |

# **150 ЛЕТ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДА (ОБЗОР)**

**А.И. Сапрыкин**

*Учреждение РАН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, saprykin@che.nsk.su*

В качестве аналитического метода определения химического состава веществ атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) была впервые предложена и использована учеными Гейдельбергского университета Г. Кирхгофом и Р. Бунзеном в 1859 г. Разработав совместно первые спектроскопы для исследования спектров излучения пламени, они заявили о создании нового метода химического анализа. Учеными была доказана тождественность спектров излучения и поглощения одних и тех же химических элементов и обнаружены новые химические элементы – цезий, рубидий, галлий, таллий и индий. Особо следует отметить, что Г. Кирхгофу и Р. Бунзену удалось запустить промышленное изготовление спектроскопа, который стал первым коммерчески доступным аналитическим прибором.

В первых приборах для АЭС анализа использовались кварцевые призмы, однако после создания Г. Роуландом устройства для нанесения штрихов, с помощью которого была изготовлена решетка с 1720 штрихами на мм, началось активное развитие приборов высокого разрешения. В качества детекторов в 1880 г. были предложены фотографические пластиинки, которые успешно использовались в серийных приборах с различными оптическими схемами более 100 лет. В 20-30 годах XX века стали измерять интенсивность излучения с помощью фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), в те же годы, помимо пламени, для получения спектров твердых веществ стали использовать дуговые и искровые источники возбуждения.

Благодаря развитию теории спектрального анализа, значимую роль в которую внесли советские ученые Г.С. Ландсберг, А.Н. Зайдель и др., использованию дуговых и искровых источников возбуждения, совершенствованию оптических схем приборов и систем регистрации спектров, АЭС анализ стал основным методом количественного химического анализа металлов, сплавов и минерального сырья.

С 80-90 гг. прошлого века, благодаря работам А. Грея и А. Дэйта, доминирующим источником возбуждения в АЭС становится индуктивно связанный плазма (ИСП). Высокая эффективность возбуждения большинства элементов, стабильность аргоновой плазмы, простота градуировки сделали метод ИСП-АЭС одним из наиболее чувствительных и точных методов многоэлементного анализа, успешно конкурирующим с плазменной масс-спектрометрией.

Другим направлением развития метода АЭС стало совершенствование детекторов излучения. На смену фотопластинкам и ФЭУ пришли фотодиодные линейки и матрицы, включающие десятки тысяч последовательно и параллельно расположенных светочувствительных элементов. Этот способ регистрации не только объединил преимущества классических способов регистрации, но и существенно упростил процесс обработки спектральной информации и получения количественных данных. Благодаря разработкам «ВМК-Оптоэлектроника» (Россия) старые спектрографы и спектрометры были оснащены многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС) и получили качественно новые, порой уникальные возможности.

В докладе будут также рассмотрены и обсуждены новые разработки в области развития инструментальной базы АЭС анализа, включая перспективы создания и использования альтернативных ИСП плазменных источников возбуждения, основанных на принципах тлеющего разряда в аргоне: импульсный тлеющий разряд, радиочастотный тлеющий разряд, тлеющий разряд в полом катоде, планарный магнетрон и др.

#### *Используемая литература*

Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология в аналитической химии. – М.: «Академия», 2007.-464 с.

## МНОГОКАНАЛЬНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ «ГРАНД». СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ. ВАКУУМНЫЙ ВАРИАНТ СПЕКТРОМЕТРА

**В.А. Лабусов<sup>1,2</sup>, И.А. Зарубин<sup>1,2</sup>, В.Г. Гаранин<sup>2</sup>, М.С. Саушкин<sup>1,2</sup>**

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

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

В настоящее время спектрометры «Гранд» уже заняли достойное место среди многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС. Как видно на *рис.1*, спектрометры «Гранд» делят 6-е и 7-е места с ДФС-8 по количеству созданных многоканальных спектрометров (по 22 прибора) и немного уступают приборам ДФС-458С и СТЭ-1. Результат можно считать хорошим с учётом того, что это достигнуто за 3-и года. Спектрометр «Гранд» создан по оптической схеме Пашена-Рунге на основе специально разработанной отражательной нарезной неклассической вогнутой дифракционной решётки с 2400 штр/мм, которая обеспечила высокую светосилу при достаточно низких пределах спектрального разрешения в диапазоне 190-470 нм [1,2]. Однако для решения ряда задач требуется регистрация спектральных линий вакуумного ультрафиолета (ВУФ), например, для определения S, P и C в сталях.

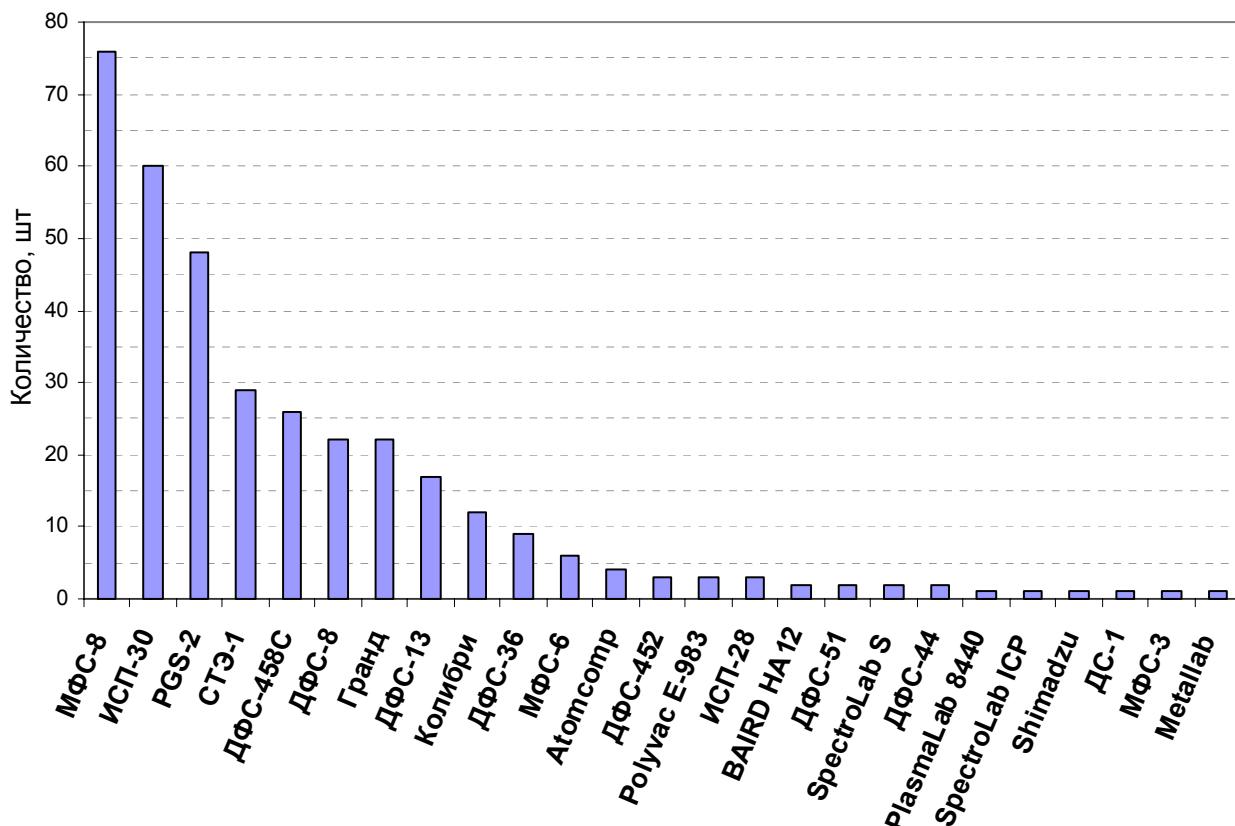


Рис.1. Количество многоканальных спектрометров, созданных на основе различных спектральных приборов

Цель данной работы – сравнить спектрометры «Гранд» по спектральному разрешению и диапазону с другими многоканальными спектрометрами, созданными на основе анализаторов МАЭС, а также информировать специалистов о создании вакуумного варианта спектрометра – «Гранд-Эксперт», имеющего спектральный диапазон 168-450 нм. Спектрометр работает совместно с искровым аргоновым штативом «Шмель».

### *1. Сравнение спектрометра «Гранд» с другими многоканальными спектрометрами по спектральному разрешению и диапазону*

Использование в многоканальных спектрометрах, представленных на рис.1, анализаторов МАЭС в качестве системы регистрации спектров даёт возможность корректного сравнения таких их характеристик, как спектральный диапазон и разрешение. Программа «Атом» в окне «Тест-МАЭС» обеспечивает измерение спектрального разрешения (ширины спектральных линий на полувысоте) при включенной опции «Ширина пиков». Так,

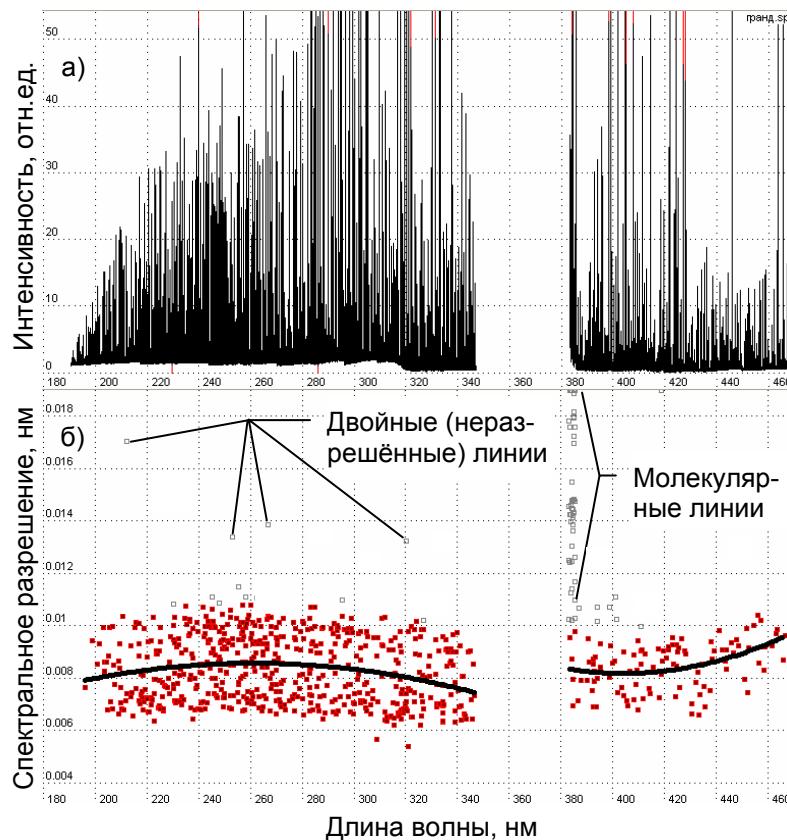
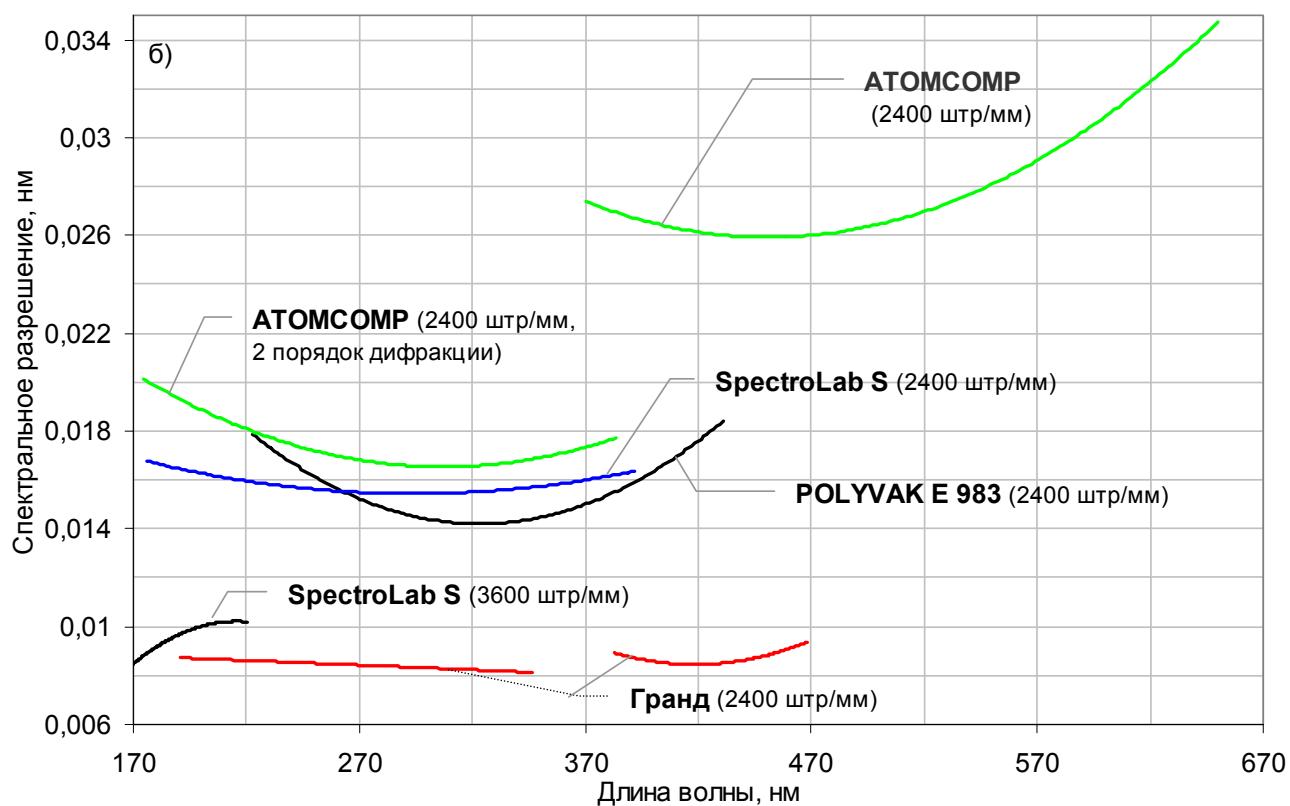
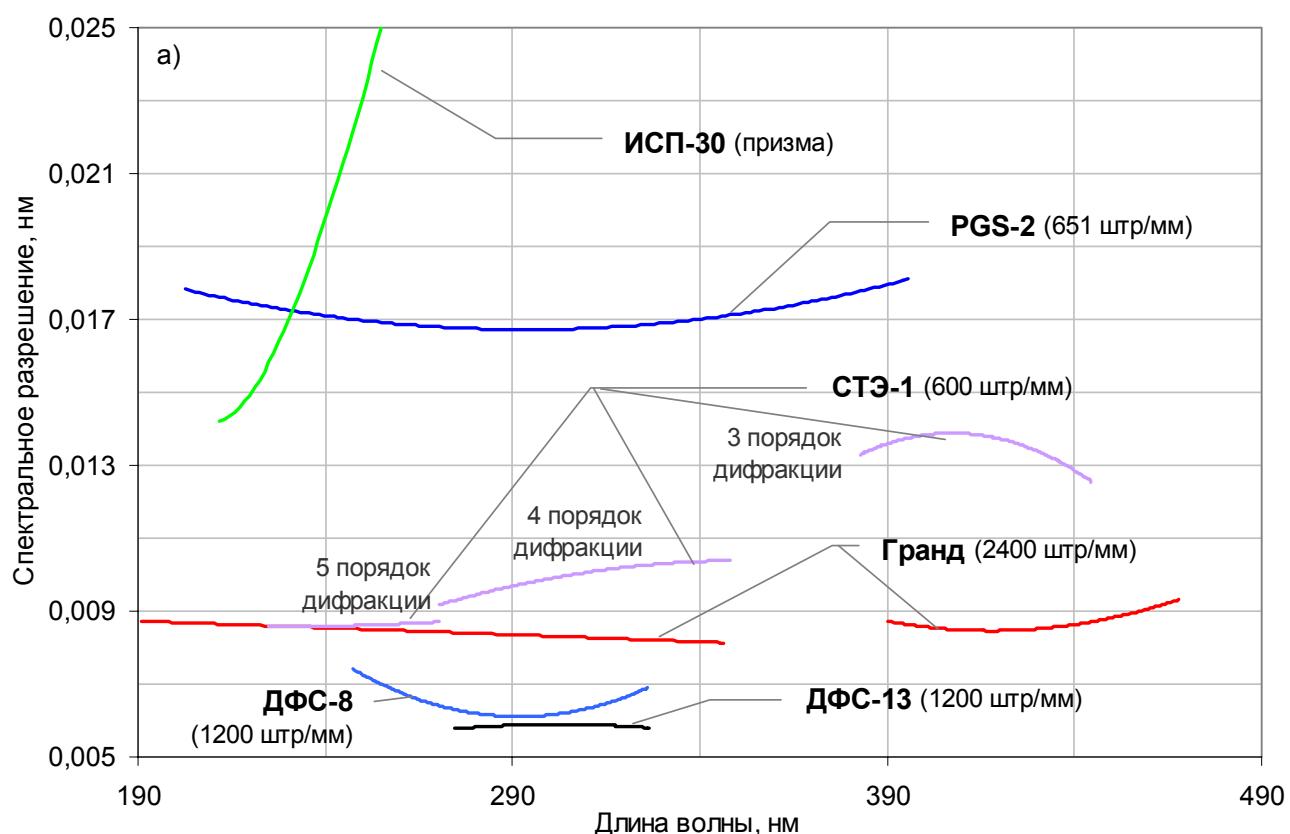


Рис.2. Обзорный спектр металлического вольфрама (а) и ширина его спектральных линий на полувысоте (б)

зависимости спектрального разрешения от длины волны для большого количества многоканальных спектрометров. Из нескольких зависимостей, полученных на спектральных приборах одного типа, выбирался результат с наименьшим пределом спектрального разрешения. Выбранные результаты зависимости спектрального разрешения от длины волны для сравниваемых приборов представлены на рис.3,а-в.

спектр вольфрама, полученный с помощью спектрометра «Гранд» при использовании дугового источника возбуждения спектров, приведён на рис.2,а. На рис.2,б приведена зависимость ширины его спектральных линий от длины волны. Видно, что значения ширины линий лежат в пределах  $0,006 \div 0,011$  нм. Они аппроксимированы степенным полиномом второй степени методом наименьших квадратов (чёрная линия). При этом использовались значения без учёта двойных и молекулярных линий. Таким же образом были получены



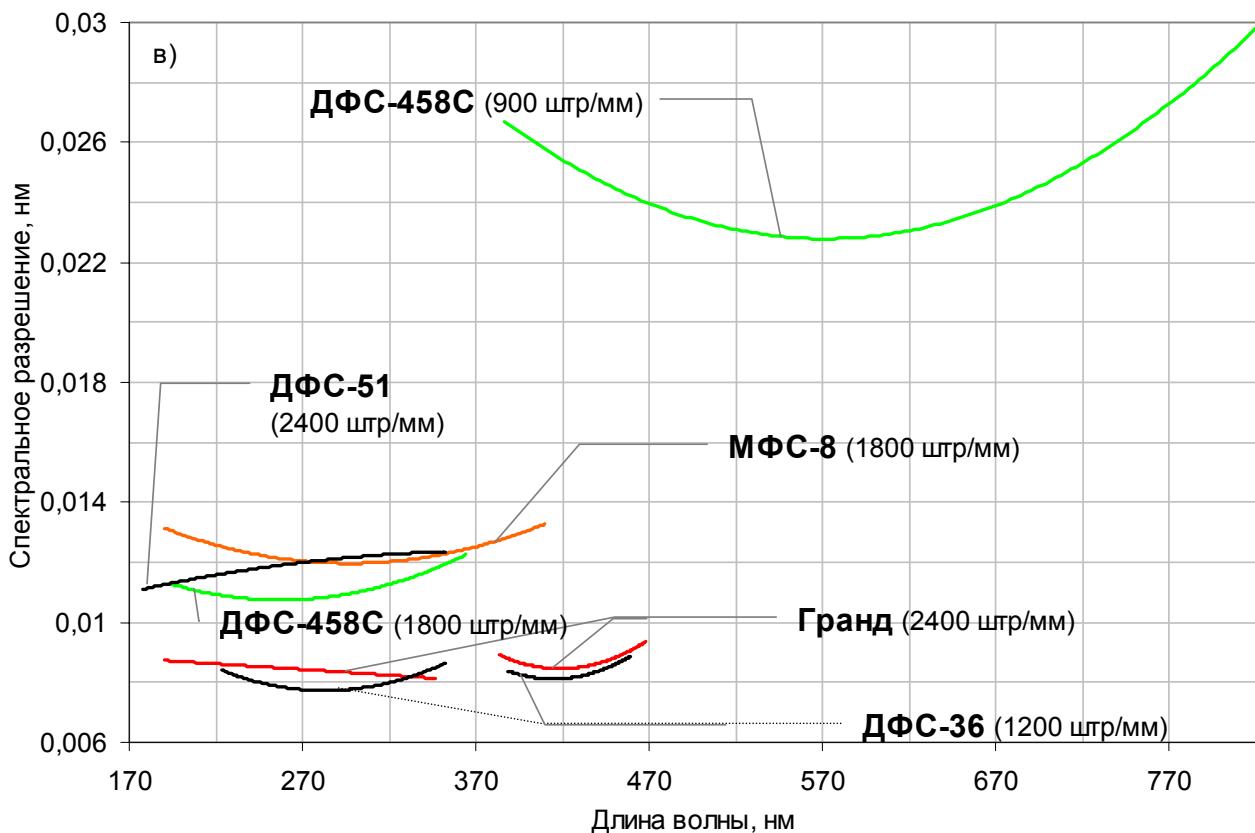


Рис.3. Зависимость спектрального разрешения многоканальных спектрометров от длины волны в сравнении со спектрометром «Гранд»: а – с призмами, плоскими дифракционными решётками и со скрещенной дисперсией; б – зарубежные приборы по схеме Пашена-Рунге; в – отечественные приборы по схеме Пашена-Рунге

На рис.3,а видно, что из всех приведённых спектральных приборов с призмами, плоскими дифракционными решётками и со скрещенной дисперсией спектрометр «Гранд» по разрешению превосходит только ДФС-8 и ДФС-13 (до 1,5 раз), но при этом они имеют в 3-5 раз меньший спектральный диапазон. Все зарубежные и отечественные приборы кроме ДФС-36, построенные по схеме Пашена-Рунге, уступают спектрометру «Гранд» по разрешению (рис.3,б,в). ДФС-36 несколько превосходит спектрометр «Гранд» по разрешению (рис.3,в), но существенно уступает по спектральному диапазону, светосиле и весо-габаритным характеристикам.

Благодаря возможности регистрации атомно-эмиссионных спектров в достаточно широком спектральном диапазоне с низким пределом разрешения спектрометры «Гранд» по количеству одновременно регистрируемых спектральных каналов превосходят представленные многоканальные спектрометры, а значит, и превосходят их по количеству одновременно определяемых элементов в пробах сложного состава.

## 2. Вакуумный многоканальный спектрометр «Гранд-Эксперт»

В настоящее время довольно много анализаторов МАЭС используются в аналитических лабораториях для регистрации спектральных линий ВУФ в таких приборах, как ДФС-51, Polivac и Spectrolab. Возбуждение спектров чаще всего осуществляется искрой в аргоне. Такие спектральные приборы используются, например, для определения S, P и C в сталях, что требует регистрации соответствующих аналитических линий 180,67 нм, 177,435 нм и 193,028 нм (длины волн указаны по воздушной шкале). Опыт эксплуатации этих приборов показал, что находящиеся в их составе форвакуумные насосы создают в вакуумном объёме пары масла, для предотвращения конденсации которых на охлаждённых поверхностях линеек необходимо применять масляные ловушки.

Принимая во внимание, что в настоящее время стали доступными безмасляные спиральные насосы с большим сроком службы и разработана технология вакуумно-плотной сварки алюминиевых сплавов, было принято решение расширить рабочий спектральный диапазон спектрометра «Гранд» в область ВУФ. Такое расширение достигнуто за счёт размещения литой рамы с элементами оптической системы спектрометра в вакуумно-плотном алюминиевом корпусе и использования вакуумной системы, обеспечивающей давление остаточных газов 1 Па. Область спектра 168-350 нм регистрируется многокристальной сборкой из 14 линеек без кварцевого входного окна, а область 390-450 нм – сборкой из 5 линеек со стеклянным входным окном, служащем для исключения спектральных линий второго порядка дифракции. Линейки фотодиодов БЛПП-369 обладают достаточно высокой квантовой эффективностью в области ВУФ. Это видно на *рис.4*, на

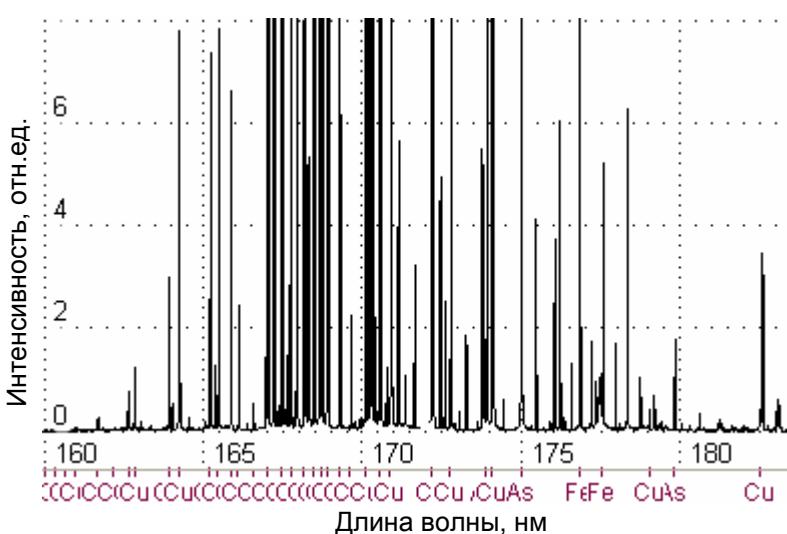


Рис.4. Фрагмент атомно-эмиссионного спектра меди, зарегистрированный линейками БЛПП-369

котором приведён фрагмент спектра в этой области, зарегистрированный вакуумным спектрометром «Гранд-Эксперт». Для исключения конденсации паров масла на охлаждённых поверхностях кристаллов линеек в составе вакуумной системы спектрометра используется безмасляный насос спирального типа. Внешний вид спектрометра показан на *рис.5*.

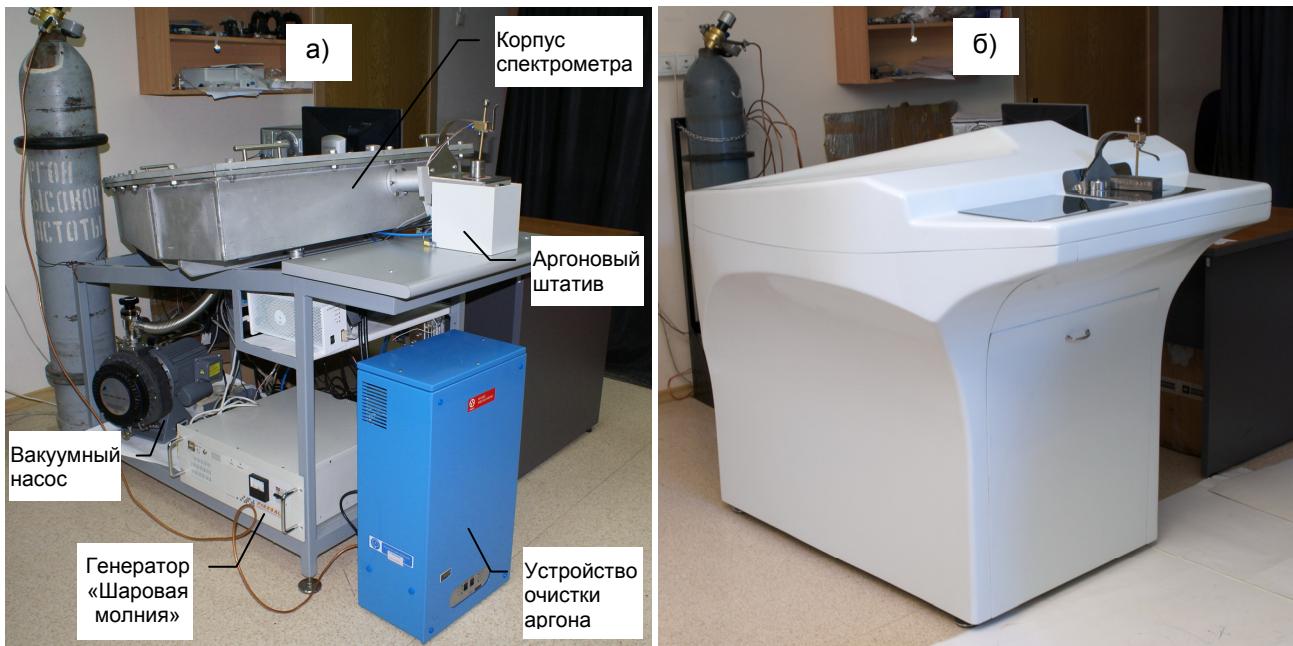


Рис.5. Внешний вид вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт»: а – без корпуса, б – в корпусе

Испытания спектрометра проведены с аргоновым штативом «Шмель» и генератором «Шаровая молния-250», работающим в искровом режиме. Испытания спектрометра показали его пригодность для проведения анализа твёрдых проводящих образцов с использованием аналитических спектральных линий, лежащих в области ВУФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 20 (Постановление Президиума СО РАН № 11 от 15.01.2009 г.).

### **Список литературы**

1. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В. Новый многоканальный спектрометр для атомно-эмиссионного спектрального анализа в диапазоне длин волн 190-450 нм // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 135-140.
2. Лабусов В.А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 4. С. 21-29.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ НА ВАКУУМНОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

В.Г. Гаранин<sup>1</sup>, И.А. Зарубин<sup>1,2</sup>

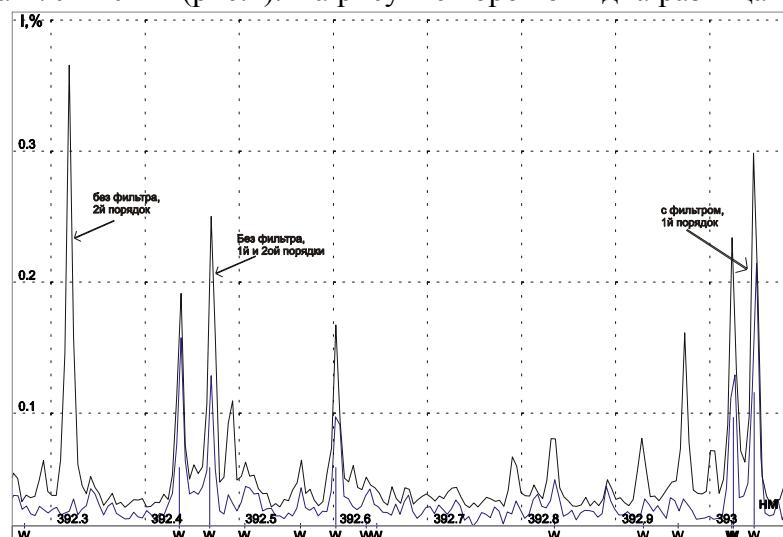
1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск

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

Оперативное определение состава высоколегированных сталей в ходе их выплавки является важным элементом контроля качества продукции. ГОСТ 18895-97 на фотоэлектрический спектральный анализ, будучи ключевой методикой атомно-эмиссионного анализа сталей, не дает информации по нормативам определения содержаний основных легирующих элементов никеля и хрома выше 10 %. Определение таких содержаний никеля, например в легированных и высоколегированных сталях, регламентировано ГОСТ 12352-81 до содержаний 45 % масс (гравиметрический метод). Очевидно, что оперативность при таком анализе практически отсутствует и металлурги будут вынуждены ждать результатов слишком долго.

При условии однородности состава рабочих проб, обеспечиваемым современными методами пробоотбора, спектрометр Гранд-Эксперт может решить задачу одновременного определения примесных и легирующих элементов за несколько минут, из которых основное время уходит на подготовку поверхности исследуемых образцов.

Основу спектрометра составляет вакуумированный полихроматор с рабочими диапазонами длин волн 170-360 и 390-445 нм. Первый диапазон регистрирует открытый анализатор МАЭС с 14 линейками фотодиодов, для второго диапазона используется анализатор МАЭС с 5-ю линейками и стеклянным окном, предотвращающим наложение линий второго порядка из диапазона 170-220 нм (рис.1). На рисунке хорошо видна разница в двух спектрах, спектральные линии из второго порядка обладают заметной интенсивностью и, в условиях анализа материалов с многолинейчатыми спектрами, применение стеклянного окна существенно помогает для снижения количества наложений.



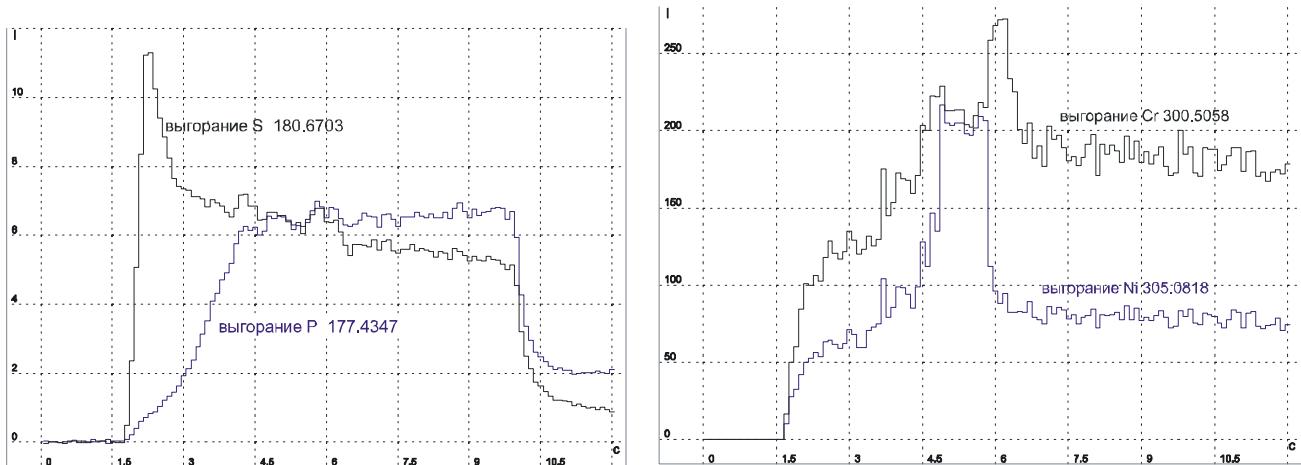
Возбуждение атомно-эмиссионных спектров проводилось с помощью генератора «Шаровая Молния-250» в штативе «Шмель» в атмосфере высокочистого аргона. Выбранный двухступенчатый режим возбуждения обеспечивал первичное интенсивное обыскривание поверхности проб и хорошо воспроизводимое пятно прожига при любом количестве измерений (рис.2).



Для определения времени обжига и экспозиций были проверены несколько режимов, наиболее оптимальные условия обыскривания приведены в табл.1.

| Параметры штатива Шмель             |                               |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| вольфрамовый противоэлектрод        | 6мм, конус с площадкой 2 мм   |
| аналитический промежуток            | 4 мм                          |
| режим подачи аргона                 | 4 л/мин                       |
| Режим генератора Шаровая Молния-250 |                               |
| 1 ступень                           | 200 Гц, 200 А, 200 мкс, 8 сек |
| 2 ступень                           | 200 Гц, 100 А, 100 мкс, 8 сек |

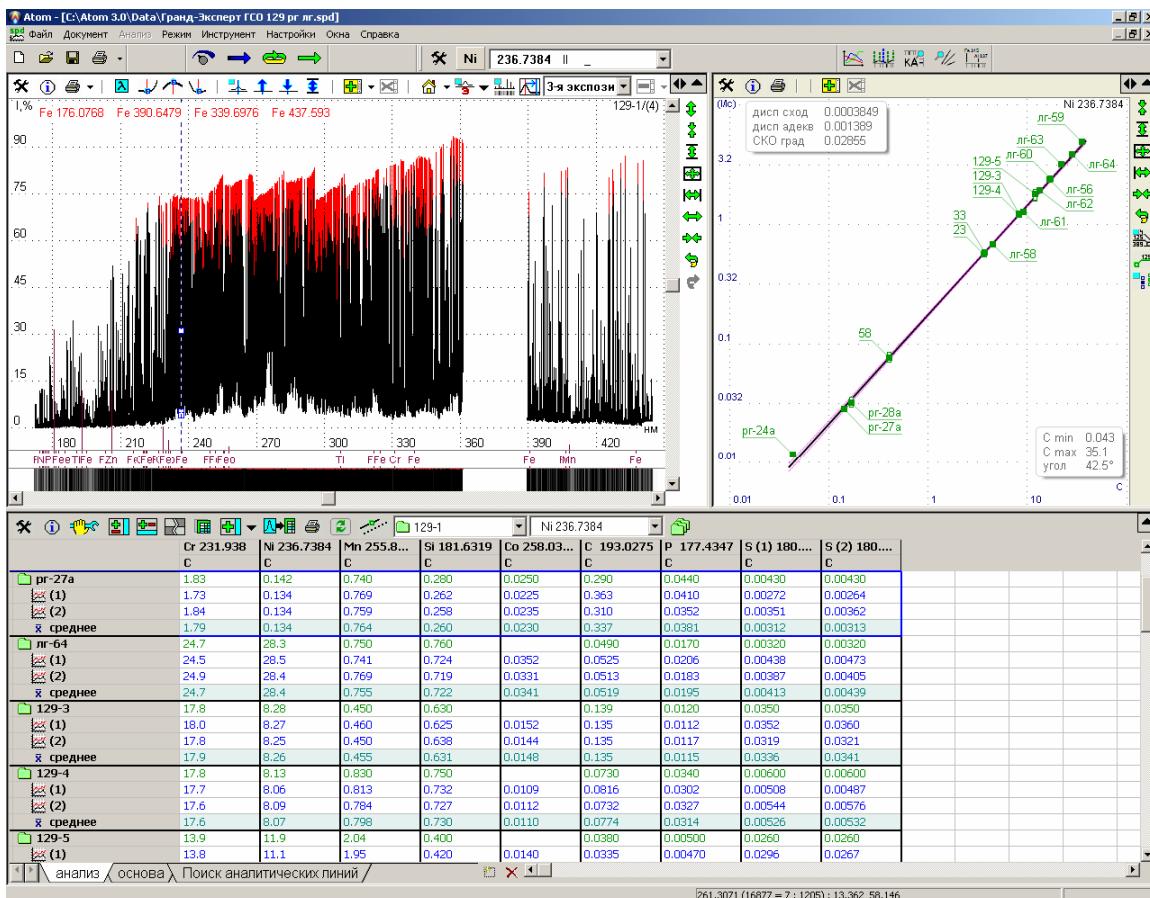
С помощью записи времени поступления разных элементов в плазму разряда были выявлены участки времени, наиболее подходящие для определения концентраций всех элементов. В частности, аналитические линии серы и фосфора наибольшую интенсивность развивают во время первой ступени обыскривания, а линии никеля и хрома во время второй ступени светят наиболее стablyно.



Регистрация спектра была разделена на несколько этапов – продувка 4 сек, обжиг 6 сек, первая экспозиция 3 сек, вторая переходная 3 сек, третья экспозиция 3 сек. Сразу после обжига регистрировался спектр первой экспозиции, по которой проводили расчет для серы и фосфора. Во время переходной экспозиции происходила смена режимов генератора, а по третьей экспозиции рассчитывали все остальные элементы. С помощью образцов ГСО легированных сталей из комплектов РГ, ЛГ и 129 построены градуировочные графики для определения ряда элементов (табл.2).

| Элемент  | ГСО мин | ГСО макс | № экспозиции | Элемент  | ГСО мин | ГСО макс | № экспозиции |
|----------|---------|----------|--------------|----------|---------|----------|--------------|
| хром     | 0,037   | 26,9     | 3            | вольфрам | 0,02    | 4,24     | 3            |
| никель   | 0,037   | 35,1     | 3            | кремний  | 0,017   | 2,36     | 3            |
| углерод  | 0,016   | 0,68     | 3            | титан    | 0,001   | 0,64     | 3            |
| марганец | 0,015   | 2,31     | 3            | алюминий | 0,002   | 1,07     | 3            |
| сера     | 0,0023  | 0,035    | 1            | кобальт  | 0,012   | 0,072    | 3            |
| фосфор   | 0,0027  | 0,044    | 1            | медь     | 0,011   | 0,388    | 3            |

В качестве примера приведен градуировочный график для никеля на весь рабочий диапазон. Большая разница в концентрациях легирующих элементов потребовала



тщательного выбора линий сравнения и аналитических линий. Одной из основных задач, которые мы хотели решить, было определение состава жаропрочных высоколегированных сталей, поэтому несколько линий хрома и никеля, по которым были построены близкие по качеству градуировочные зависимости, были подвергнуты длительным проверкам с помощью нескольких проб сталей типа сильнолегированной и слаболегированной. В течение нескольких дней регистрировали спектры этих проб, проводили зачистку поверхностей, переустановку электродов, чистку штатива и прочие действия, которые обычно приходится выполнять при рутинном анализе металлических проб. В результате был набран большой массив данных, по которому удалось проследить влияние разных факторов на результаты определения концентраций и выбрать самые устойчивые аналитические пары линий. В таблице 2 приведены результаты за отдельные дни, средние значения, нормативы воспроизводимости для двух результатов по ГОСТ 18895-97, (для хрома дана оценка норматива за пределами 10%мас). Сравнение показывает, что нам удалось оставаться в границах допуска по воспроизводимости в условиях одного градуировочного графика, т.е. без переградуировки, в течение нескольких дней (табл.3).

Результаты определения, контроль долговременной стабильности.

|                          | C            | Co           | Cr          | Mn          | Ni          | P            | S             | Si          | Ti            |        |
|--------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|---------------|-------------|---------------|--------|
|                          | 193.027      | 258.032      | 231.938     | 255.861     | 221.318     | 177.435      | 180.670       | 181.632     | 307.298       |        |
| Сталь углеродистая, %мас |              |              |             |             |             |              |               |             |               |        |
| 1                        | 24-06        | 0,629        | 0,0055      | 0,98        | 0,731       | 0,339        | 0,0247        | 0,026       | 0,158         | 0,0017 |
| 2                        | 29-06        | 0,634        | 0,0058      | 0,98        | 0,724       | 0,307        | 0,0262        | 0,029       | 0,150         | 0,0011 |
| 3                        | 30-06        | 0,618        | 0,0056      | 1,00        | 0,691       | 0,310        | 0,0284        | 0,030       | 0,151         | 0,0012 |
| 4                        | 01-07        | 0,618        | 0,0056      | 0,99        | 0,722       | 0,313        | 0,0272        | 0,035       | 0,160         | 0,0013 |
| 5                        | 03-07        | 0,608        | 0,0055      | 0,96        | 0,699       | 0,305        | 0,0278        | 0,032       | 0,140         | 0,0013 |
| 6                        | 04-07а       | 0,635        | 0,0054      | 0,99        | 0,705       | 0,319        | 0,0258        | 0,035       | 0,156         | 0,0015 |
| 7                        | 04-07б       | 0,633        | 0,0063      | 1,05        | 0,730       | 0,309        | 0,0283        | 0,033       | 0,141         | 0,0014 |
| <b>среднее</b>           | <b>0,62</b>  | <b>0,006</b> | <b>0,99</b> | <b>0,71</b> | <b>0,31</b> | <b>0,027</b> | <b>0,032</b>  | <b>0,15</b> | <b>0,0013</b> |        |
| ОСКО, %                  | 0,62         | 2,14         | 1,04        | 0,86        | 1,40        | 1,95         | 3,90          | 1,99        | 5,81          |        |
| размах                   | 0,027        | 0,0009       | 0,09        | 0,041       | 0,034       | 0,004        | 0,009         | 0,020       | 0,0006        |        |
| допуск                   | 0,030        | 0,0050       | 0,10        | 0,100       | 0,040       | 0,010        | 0,010         | 0,025       | 0,0050        |        |
| Сталь легированная, %мас |              |              |             |             |             |              |               |             |               |        |
| 1                        | 29-06        | 0,037        | 0,116       | 17,20       | 0,913       | 9,30         | 0,0207        | 0,0043      | 0,18          | 0,360  |
| 2                        | 30-06        | 0,040        | 0,117       | 17,13       | 0,918       | 9,20         | 0,0211        | 0,0051      | 0,20          | 0,387  |
| 3                        | 01-07        | 0,042        | 0,122       | 17,19       | 0,942       | 9,37         | 0,0224        | 0,0057      | 0,21          | 0,398  |
| 4                        | 03-07        | 0,043        | 0,117       | 17,06       | 0,941       | 9,28         | 0,0211        | 0,0050      | 0,21          | 0,381  |
| 5                        | 04-07        | 0,037        | 0,120       | 17,30       | 0,905       | 9,34         | 0,0213        | 0,0051      | 0,21          | 0,364  |
| <b>среднее</b>           | <b>0,040</b> | <b>0,12</b>  | <b>17,2</b> | <b>0,92</b> | <b>9,30</b> | <b>0,021</b> | <b>0,0050</b> | <b>0,20</b> | <b>0,38</b>   |        |
| ОСКО, %                  | 3,22         | 0,93         | 0,23        | 0,82        | 0,32        | 1,33         | 4,39          | 2,48        | 1,90          |        |
| размах                   | 0,0063       | 0,005        | 0,24        | 0,037       | 0,18        | 0,0017       | 0,0014        | 0,026       | 0,04          |        |
| допуск                   | 0,0100       | 0,020        | (0,30)      | 0,050       | 0,20        | 0,0020       | 0,0020        | 0,040       | 0,06          |        |

Таким образом, были найдены устойчивые градуировочные зависимости для всех определяемых элементов, а более редкое проведение переградуировки по контрольным образцам позволяет сократить время выполнения анализов и расход материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 20 (Постановление Президиума СО РАН № 11 от 15.01.2009 г.).

# **ОРГАНИЗАЦИЯ КУРСА «АТОМНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ» В ОБУЧЕНИИ СТУДЕНТОВ ВУЗА И СПЕЦИАЛИСТОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ**

**Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А.**

*ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»  
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
lisienko@dpt.ustu.ru*

На кафедре физико-химических методов анализа физико-технического факультета ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» с 1964 г. проводится подготовка инженеров-аналитиков. Одним из основных предметов является курс атомного спектрального анализа, включающий 68 ч лекций и 51 ч лабораторных занятий. Целью курса является формирование глубоких знаний о сущности современных методов атомного спектрального анализа, их метрологических, информационных и экономических характеристиках, аппаратурном и методическом обеспечении, особенностях применения в контроле производства материалов новой техники и современной энергетики.

Объем и виды учебной работы по данному курсу представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Объем дисциплины и виды учебной работы

| Вид учебной работы                      | Всего часов |
|---|-------------|
| Общая трудоемкость дисциплины           | 155         |
| Аудиторные занятия                      | 119         |
| Лекции                                  | 68          |
| Лабораторные работы (ЛР)                | 51          |
| Самостоятельная работа                  | 36          |
| Вид итогового контроля (зачет, экзамен) | Э           |

Содержание дисциплины и распределение нагрузки по видам занятий приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Разделы дисциплины и виды занятий

| № п/п | Раздел дисциплины  | Лекции, ч | ЛР, ч |
|-------|--|-----------|-------|
|       | Введение   | 1         |       |
| 1     | Стадии аналитического процесса. Характеристики методов анализа | 2         | 1     |
| 2     | Происхождение эмиссионных спектров атомов и ионов              | 7         | 1,5   |
| 3     | Возбуждение атомов и ионов                                     | 10        | 8,5   |
| 4     | Источники возбуждения спектров                                 | 16        | 6     |
| 5     | Спектральные приборы   | 16        | 13    |
| 6     | Методы спектрального анализа                                   | 3         | 10    |
| 7     | Методы анализа реальных объектов                               | 4         | 7     |
| 8     | Атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный анализы           | 8         | 4     |
|       | Заключение   | 1         |       |

В ходе лекционных занятий на базе квантовомеханических представлений

рассматриваются возникновение и закономерности структуры спектров атомов и ионов, взаимосвязь химических и спекtroаналитических свойств элементов. Классический анализ процессов, происходящих в источниках атомизации и возбуждения спектров - конверсии вещества пробы в плазму, диссоциации молекул и ионизации атомов, возбуждения образующихся атомов и ионов, излучения ими атомно-эмиссионных спектров, позволяет обосновать связь аналитических сигналов - интенсивности или абсорбции спектральной линии атома с определяющими ее величинами – температурой плазмы, концентрацией электронов, составом плазмы, условиями поступления вещества в зону атомизации и возбуждения, зависящими от состава и структуры проб. В итоге подобное рассмотрение позволяет сформировать знания закономерностей образования аналитического сигнала, его зависимости от условий анализа, концентрации определяемого компонента. Важное место занимает изучение особенностей, аналитических характеристик и областей применения основных источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров – пламен, дуговых разрядов различных видов, низковольтного и высоковольтного искровых разрядов, тлеющих (разряд в полом катоде, разряд Гrimma) и высокочастотных разрядов, а также различного рода атомизаторов.

Практическое приложение методов спектрального анализа основывается на детальном изучении приборной базы – способов разложения излучения в спектр, структуры и характеристик спектральных приборов, способов регистрации излучения. Большое внимание уделяется современному состоянию приборного обеспечения методов спектрального анализа, представлены обзоры оборудования, поставляемого на предприятия России зарубежными и отечественными фирмами: LECO, INTERTECH Corporation, HORIBA Jobin Yvon, Perkin Elmer, ВМК “Оптоэлектроника” (Новосибирск), ЗАО “Спектральная лаборатория” (Санкт-Петербург) и др. Отдельный раздел посвящен рассмотрению особенностей спектрального анализа разнообразных материалов – металлов и сплавов, геологических объектов, атомных материалов, растворов.

Лабораторные работы (таблица 3) позволяют студентам приобрести навыки выполнения качественного и количественного анализов. Демонстрируют использование для решения специальных задач визуальной, фотографической и фотоэлектрической регистрации спектров, различные возможности обработки спектральной информации. Следует отметить, что активная форма лабораторных занятий построена на базе аппаратуры, допускающей свободное и, в большей части, ручное управление основными операционными условиями (например, спектрографы PGS-2, оснащенный анализатором МАЭС, и ИСП-30 с фотографической регистрацией спектров, спектрометр AAS-1 и др.). Это позволяет глубже осознать теоретические положения метода, блок-схему прибора, взаимодействие отдельных его узлов. Последнее особенно важно из-за большого числа моделей и типов используемого в лабораториях спектрального оборудования.

С использованием анализатора МАЭС студенты выполняют две лабораторные работы «Количественный спектральный анализ с регистрацией спектров твердотельными детекторами» и «Лазерный микроспектральный анализ на LMA-10». Целью первой работы является знакомство с основными положениями теории атомно-эмиссионного спектрального анализа и их практическая проверка, а именно: выяснение роли и механизма действия спектроскопического буфера, выбор аналитических линий и формирование гомологичных

пар при выполнении анализа растворов методом «сухого остатка». По результатам измерений обучающиеся оценивают пределы обнаружения контролируемых элементов, получают представление о метрологических характеристиках метода.

Таблица 3 - Лабораторный практикум

| №<br>п/п | №<br>раздела<br>дисциплины | Наименование лабораторных работ   |
|----------|----------------------------|---|
| 1        | 4, 5, 8                    | Фотографическая регистрация спектров  |
| 2        | 2, 3, 5, 6                 | Спектры элементов и качественный спектральный анализ                                  |
| 3        | 1, 3, 5, 6, 7              | Количественный спектральный анализ при фотографической регистрации спектров           |
| 4        | 5, 6, 7                    | Визуальный спектральный анализ сталей   |
| 5        | 5, 6, 7                    | Лазерный микроспектральный анализ   |
| 6        | 4, 5, 7                    | Количественный спектральный анализ с регистрацией спектров твердотельными детекторами |
| 7        | 3, 6                       | Изучение зависимости условий возбуждения от характеристик дугового разряда            |
| 8        | 4, 7, 8                    | Пламеннофотометрический и атомно-абсорбционный анализы                                |
| 9        | 4, 5, 6, 7                 | Анализ растворов на спектрометре Optima 2100DVc индуктивно связанной плазмой          |

При проведении микроспектрального анализа студенты изучают влияние параметров абляции и источника возбуждения на интенсивность спектральных линий, знакомятся с особенностями воздействия лазерного излучения на материалы, выполняют качественный анализ различных объектов на основе программного обеспечения «АТОМ». Следует отметить, что в ходе практикума студенты осознают несомненные достоинства анализатора МАЭС по сравнению с традиционными способами регистрации.

На обзорных занятиях студенты знакомятся с новой аппаратурой, полученной университетом по инновационной образовательной программе. В течение 2007/08 учебного года в лабораториях установлены и введены в эксплуатацию эмиссионный спектрометр с индуктивно связанный плазмой Optima 2100 DV, абсорбционный спектрометр Analyst 800, а также оборудование для очистки растворителей и микроволнового вскрытия анализируемых объектов.

Все лабораторные работы подкреплены методическими материалами, в которых описаны краткие теоретические сведения, особенности применяемой аппаратуры, методика работы, задачи, подлежащие выполнению студентами.

Самостоятельная работа студентов заключается в освоении лекционного материала, подготовке к коллоквиумам, предшествующим каждой лабораторной работе, оформлению и защите отчетов о проделанной работе.

О достаточно высоком уровне освоения преподаваемой дисциплины свидетельствуют положительные отзывы специалистов предприятий, на которых работают выпускники нашей кафедры.

Кроме знакомства с работой анализатора МАЭС в ходе лабораторных занятий студенты 4-6 курсов применяют его в учебно-исследовательском практикуме и дипломных работах. Этому предшествует детальное знакомство с принципами работы устройства и его программным обеспечением, что обычно реализуется на примере перевода какой-либо стандартизованной фотографической методики в вариант с использованием анализатора МАЭС. Задача этой части работы – добиться свободного, не требующего постоянного контроля преподавателя, общения с программой «АТОМ». Дальнейшее применение анализатора студентом направлено на высокоэффективное решение с его помощью разнообразных аналитических задач, являющихся составной частью НИР кафедры – разработка или совершенствование методик выполнения измерений конкретных объектов, исследование характеристик (неоднородности, нестабильности, согласованности, взаимозаменяемости) материалов стандартных образцов состава и т.п.

Важным направлением учебной работы кафедры является повышение квалификации специалистов аналитических лабораторий. Особой популярностью в последние годы пользуется модуль курсов «Атомно-эмиссионный спектральный анализ» (объем 72 ч), ориентированный на подробное изучение особенностей регистрации атомно-эмиссионных спектров анализатором МАЭС, программы «АТОМ». Ввиду сложности изучаемого материала и необходимости индивидуального подхода к каждому слушателю для занятий формируются относительно небольшие группы, оптимально по 5-8 человек. Оформление ведется в форме договора с УГТУ-УПИ по предварительной заявке предприятия. Занятия на курсах проводятся 2-3 раза в год во второй половине сентября, января и июня. По окончании курсов слушателям выдается удостоверение о повышении квалификации установленного государством образца. К настоящему времени в УГТУ-УПИ обучение прошли около 100 специалистов из 53 предприятий и организаций России и ближнего зарубежья.

Однако жизнь продиктовала необходимость новой формы в организации обучения персонала – выездные курсы повышения квалификации. В первую очередь это связано с тем, что в соответствии с требованиями к аккредитованным аналитическим лабораториям их специалисты систематически, не менее одного раза в пять лет, должны повышать уровень своей квалификации. Для получения удостоверения государственного образца о повышении квалификации объем занятий должен быть не менее 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 совокупность последних составляющих 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 наш ВУЗ, с просьбой об организации выездных, на территории местных учебных центров, курсов повышения квалификации персонала объемом 72 ч. Несомненно, свою роль в выборе обучающей организации сыграл длительный, в целом успешный, и широко рекламируемый представителями и руководством ВМК Оптоэлектроника опыт проведения в университете курсов повышения квалификации инженерно-технических работников аналитических служб.

Программа курсов формируется на основе предложений предприятия - заказчика. В частности, во всех случаях в нее 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 оформлено в виде Учебного плана.

Конкретное содержание дисциплин и их разделов формировали с учетом специфики деятельности лаборатории предприятий, объектов анализа, имеющегося приборного парка. Например, в курсах на ЗМЗ учитывали, что метод спектрального анализа применяют, в основном, в квантметрическом варианте (приборы фирмы ARL) для анализа металла, «цветные» примеси в стали определяют методом испарения из канала электрода после перевода пробы в оксидную форму при регистрации спектра анализатором МАЭС. Атомно-абсорбционный анализ в пламенном варианте применяют для определения ряда элементов после перевода проб в раствор. В курсах на ЧМЗ особое внимание уделяли методам определения малых и ультрамалых примесей в цирконии и сплавах на его основе методами фракционной дистилляции на приборах с анализатором МАЭС, эмиссионном (Optima 4300) и масс-спектрометрах (ELAN 6000) с индуктивно связанный плазмой. При подготовке раздела «Метрологическое обеспечение деятельности лабораторий» были полностью учтены особенности подхода к методикам выполнения измерений, принятого в Росатоме.

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 СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДАХ АППРОКСИМАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В.Л. Мирошниченко<sup>1</sup>, Д.О. Селюнин<sup>2,3</sup>

*1 – Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, г. Новосибирск*

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

*3 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск*

Экспериментальная информация, получаемая с помощью современных измерительных средств, характеризуется, во-первых, как правило, большим объемом исходных данных; во-вторых, информация часто имеет многомерный характер; и, в-третьих, нередко измерения выполняются с высокой точностью. Перечисленные особенности требуют переосмыслиния классических методов аппроксимации экспериментальных данных и разработки новых методов. При этом очень важно увязывать эти исследования с разработкой надежного программного обеспечения, ориентированного на пользователя, не владеющего, как правило, достаточно изощренным математическим аппаратом, используемым в современных методах аппроксимации. В данной работе рассматриваются вопросы, связанные с аппроксимацией одномерных данных полиномами. Кроме того, дается краткая справка о сплайновых методах аппроксимации. В качестве иллюстрации описанных алгоритмов приводятся результаты об их применении для калибровки измерительных каналов анализаторов МАЭС.

Итак, пусть в узлах сетки  $\Delta : a = x_0 < x_1 < \dots < x_N = b$  заданы (измерены) значения  $f_i = f(x_i)$ ,  $i = 1, \dots, N$  некоторой функции  $f(x)$ . Естественно данные  $f_i$  содержат погрешность и поэтому речь может идти только об их аппроксимации, но не интерполяции. Классическим методом аппроксимации является метод наименьших квадратов на основе полиномов, известный со времен Гаусса. При этом полином  $P_n(x)$  степени  $n \leq N$  отыскивается из условия

$$P_n(x) = \arg \min_{p \in P_n} \sum_{i=0}^N |p(x_i) - f_i|^2,$$

где  $P_n$  – множество всех полиномов степени не выше  $n$ .

Традиционно предлагается (см., например, [1]) искать полином  $P_n(x)$ , который называется полиномом наилучшего среднеквадратического приближения, в виде разложения по степенному базису, т.е.,

$$P_n(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_n x^n.$$

При этом система линейных уравнений для определения коэффициентов  $a_m$ ,  $m = 0, 1, \dots, n$  имеет вид

$$\sum_{m=0}^n a_m u_{km} = d_k, \quad k = 0, \dots, n \quad (1)$$

где

$$u_{km} = \sum_{i=0}^N x_i^{m+k}, \quad d_k = \sum_{i=0}^N f_i x_i^k.$$

Система (1) невырождена и имеет симметрическую положительно определенную матрицу (матрица Грама). Поэтому, казалось бы, её решение не должно вызывать особых затруднений, например, методом Холецкого. И это действительно так, но только при небольших значениях степени искомого полинома  $P_n(x)$ . Уже при  $n > 7$  система (1) может быть настолько плохо обусловленной, что её решение теряет всякий смысл на персональном компьютере даже в режиме двойной точности. Заметим, что плохая обусловленность системы будет обязательно иметь место в случае расположения исходных данных в узлах равномерной сетки. Поэтому изложенный алгоритм метода наименьших квадратов пригоден только в тех случаях, когда количество исходных данных мало и поэтому не требует использования полиномов высокой степени, либо когда экспериментальные данные имеют большую относительную погрешность, что делает бессмысленным их аппроксимацию полиномами высокой степени.

Рассмотрим альтернативный алгоритм метода наименьших квадратов, свободный от указанного недостатка. Алгоритм основан на использовании полиномов Чебышёва в качестве базиса в множестве полиномов. Будем предполагать, что отрезок исходных данных  $[a, b] = [-1, 1]$ . Полиномами Чебышёва называются (см. например, [2,3]) полиномы, определенные следующей рекуррентной формулой

$$T_{m+1}(x) = 2xT_m(x) - T_{m-1}(x), \quad m = 2, \dots, \quad T_0(x) = 1, \quad T_1(x) = x. \quad (2)$$

Отметим, что  $|T_m(x)| \leq 1$ ,  $x \in [-1, 1]$  для всех  $m$ .

Любой полином  $P_n(x)$  степени  $n$  может быть представлен в виде разложения по полиномам Чебышёва

$$P_n(x) = \sum_{m=0}^n \alpha_m T_m(x). \quad (3)$$

Использование такого представления в методе наименьших квадратов приводит к следующей системе уравнений относительно коэффициентов  $\alpha_m$ :

$$\sum_{m=0}^n \alpha_m \tilde{u}_{km} = \tilde{d}_k, \quad k = 0, \dots, n, \quad (4)$$

где

$$\tilde{u}_{km} = \sum_{i=0}^N T_k(x_i) T_m(x_i), \quad \tilde{d}_k = \sum_{i=0}^N f_i T_k(x_i).$$

В силу рекуррентной формулы (2) вычисление коэффициентов системы (4) не вызывает никаких затруднений. По сравнению с системой (1) система (4) обладает замечательным свойством – она хорошо обусловлена даже при очень больших  $n$ , если только количество исходных данных  $N$  существенно превосходит степень полинома  $n$ , т.е. искомый полином не слишком близок к интерполяционному, а именно этот случай естественно рассматривать при использовании метода наименьших квадратов. Таким образом, коэффициенты  $\alpha_m$  в разложении (3) вычисляются устойчивым образом. Кроме того, не вызывает затруднений и нахождение значений полинома  $P_n(x)$  и его производных. Пожалуй, единственное «неудобство» при использовании полиномов Чебышёва связано с необходимостью предварительного приведения отрезка  $[a, b]$  к отрезку  $[-1, 1]$ . Это обстоятельство нужно учитывать при вычислении производных полинома наилучшего среднеквадратического приближения. В целом, использование базиса из полиномов Чебышёва обеспечивает абсолютно надёжную численную и программную реализацию метода наименьших квадратов.

В настоящее время для измерения интенсивности спектральных линий широко применяются многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров (анализаторы МАЭС), созданные на основе многокристальных сборок линеек фотодиодов.

Измерительный канал анализатора МАЭС – совокупность взаимосвязанных элементов его фотоэлектронной системы, обеспечивающая преобразование интенсивности входного излучения, падающего на одну фотоячейку, в выходной электрический сигнал  $U_{\text{вых}}$ , 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.

Структура линеек фотодиодов позволяет электронным способом получить характеристики части схемы измерительного канала (от входной ёмкости усилителя до компьютера), вносящей основной вклад в его нелинейность, и в последующем исключить влияние этой нелинейности на результаты измерения.

Для примера на рис.1 показаны экспериментально полученные в процессе электронной калибровки точки зависимости напряжения  $U$  на входной ёмкости усилителя от выходного сигнала  $U_{вых}$  для одного из измерительных каналов линейки фотодиодов.

На рис.2 показана разность экспериментально полученных значений  $\Delta U(U_{вых})$  и аппроксимирующего их полинома седьмой степени при использовании степенного базиса для одного из измерительных каналов, характеризующая систематическую погрешность аппроксимации. Погрешность составляет  $\pm 0,05\%$ , что на порядок превышает случайную погрешность. И это фактически та предельная точность, которая может быть получена при использовании степенного базиса.

На рис.3 показана разность экспериментально полученных значений  $\Delta U(U_{вых})$  и аппроксимирующего их полинома 37-ой степени, представленного в виде разложения по базису из полиномов Чебышёва. Погрешность аппроксимации составляет  $\pm 0,008\%$ , что лежит в пределах случайной погрешности.

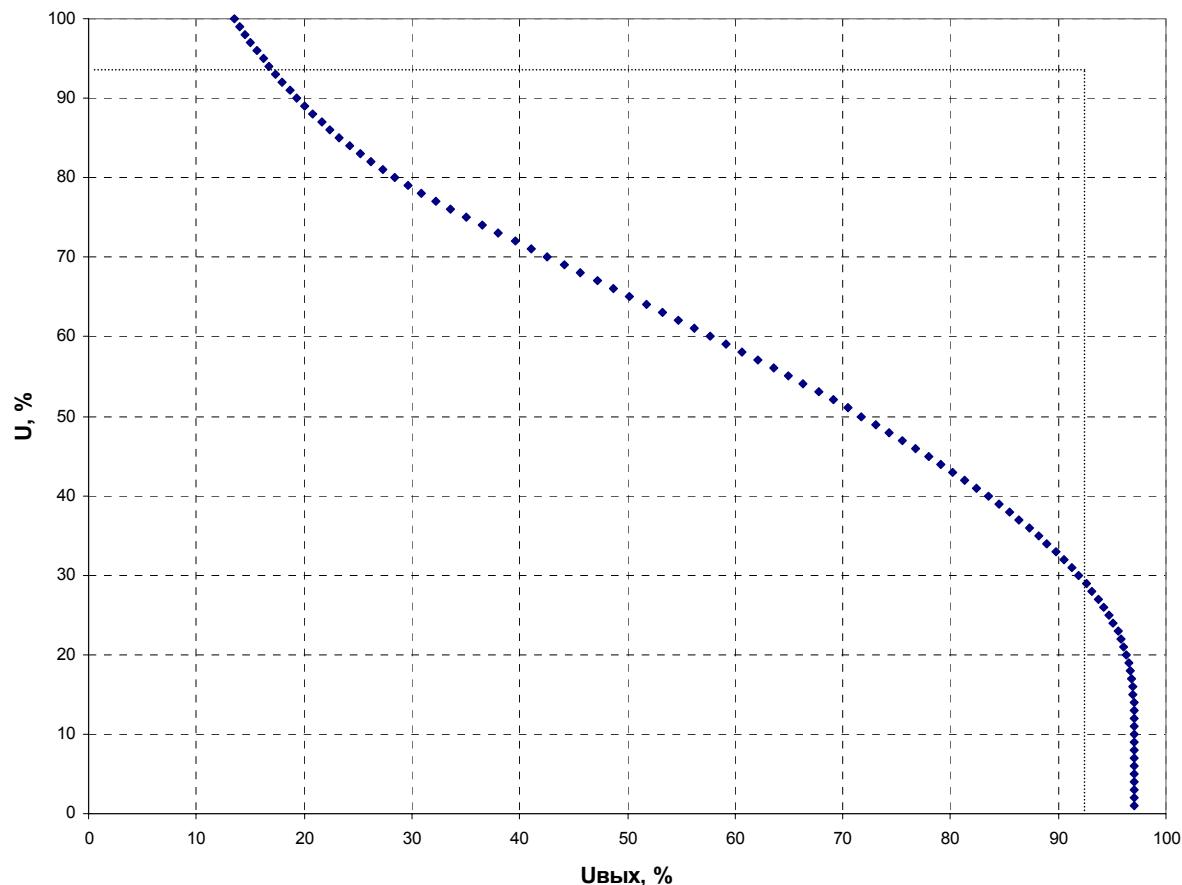


Рис. 1. Зависимость напряжения на входной ёмкости от измеренного выходного напряжения линейки БЛПП-369.

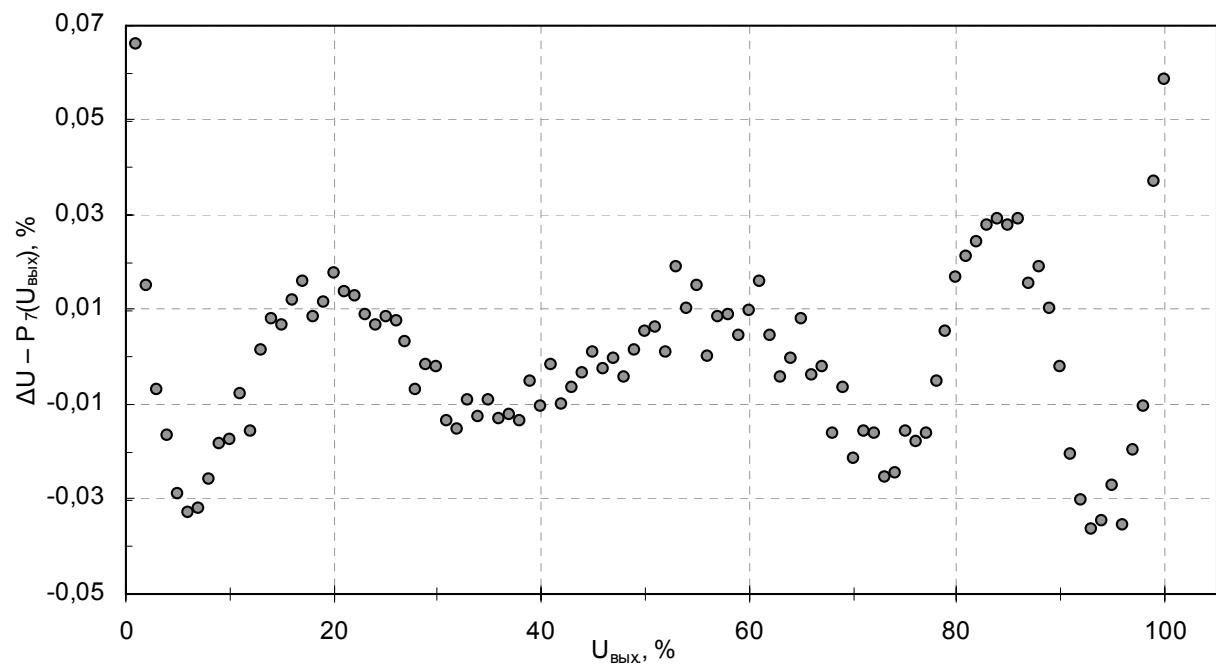


Рис. 2. Ошибка аппроксимации полиномом 7-ой степени в степенном базисе.

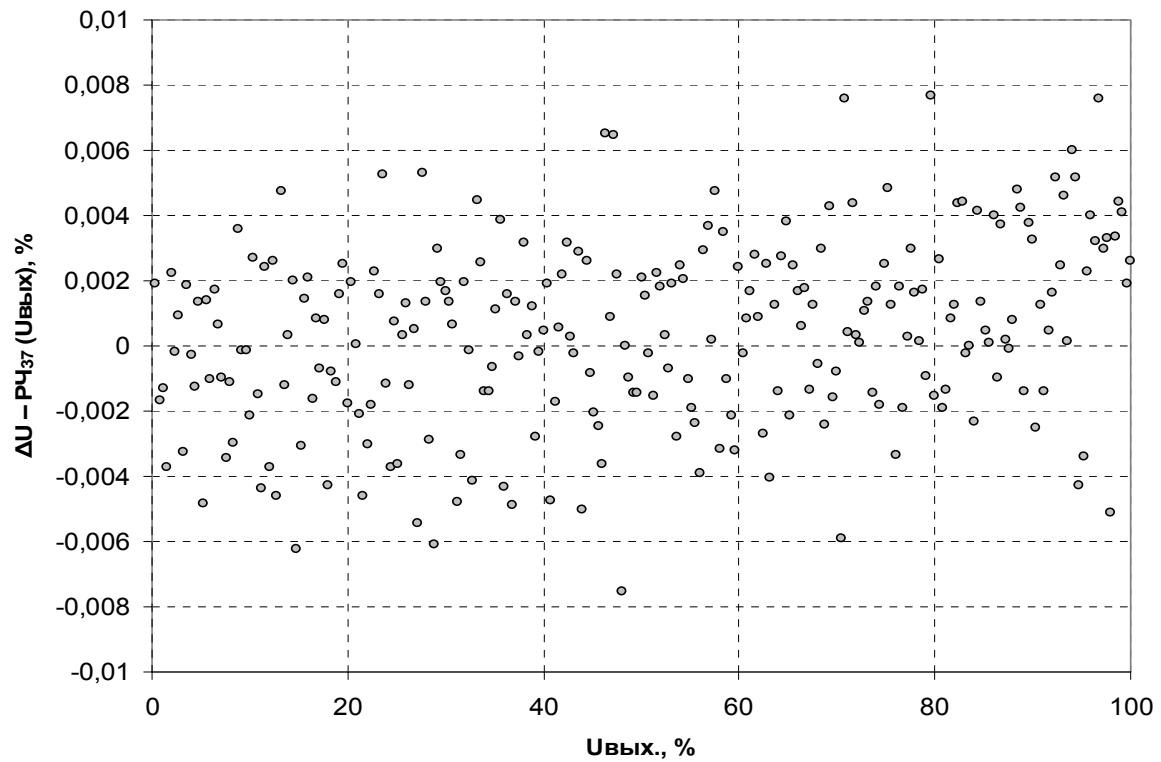


Рис. 3. Ошибка аппроксимации полиномом 37-ой степени в базисе из полиномов Чебышёва.

При практическом использовании метода наименьших квадратов неизбежно возникает вопрос о выборе оптимальной степени аппроксимирующего полинома  $P_n(x)$  с учетом погрешности исходных данных и требований к количественным и качественным характеристикам результирующей аппроксимации. По существу этот вопрос приходится решать методом «проб и ошибок». Некоторые рекомендации по этому поводу имеются, например, в [3]. Однако может случиться, что удовлетворительного ответа на поставленный вопрос не существует. Приведем один из примеров такого рода. Пусть требуется аппроксимировать методом наименьших квадратов функцию  $f(x) = (1 + 25x^2)^{-1}$  на отрезке  $[-1, 1]$  по её значениям (для простоты, точным) в узлах равномерной сетки с шагом  $h = 0.1$ . Таким образом, для степени полинома  $P_n(x)$  возможны значения  $n = 0, 1, \dots, 20$ . В силу чётности исходных данных при аппроксимации методом наименьших квадратов мы получим набор полиномов чётной степени  $P_0(x), P_2(x), \dots, P_{20}(x)$ . Оказывается, среди этих полиномов нет ни одного, который можно было бы считать удовлетворительным решением поставленной задачи. Даже «наилучший» из них – полином десятой степени  $P_{10}(x)$  имеет чётко выраженный осцилирующий характер поведения. Что касается полиномов более высокой степени, то они, проходя с ростом степени  $n$  очень близко к исходным данным (при  $n = 20$  получаем интерполяционный полином Лагранжа), проявляют совершено «дикий» характер в промежутках между узлами сетки. Полиномы же степени меньше десятой не обеспечивают хорошей точности аппроксимации.

Отмеченный принципиальный недостаток метода наименьших квадратов не позволяет считать его достаточно универсальным методом аппроксимации экспериментальных данных. Дальнейший прогресс в этом направлении безусловно связан с использованием сплайновых методов аппроксимации. Сплайны – в простейшем случае это кусочно–полиномиальные конструкции – являются поистине универсальным средством аппроксимации функций, в том числе по экспериментальным данным [4,6,7,8]. Обычно на практике чаще всего используются кубические сплайны класса  $C^2$ . На промежутке  $[a, b]$  с разбиением  $\Delta : a = x_0 < x_1 < \dots < x_N = b$  кубический сплайн  $S(x)$  класса  $C^2$  представляет собой функцию, которая на каждом отрезке  $[x_i, x_{i+1}]$ ,  $i = 0, \dots, N - 1$  является кубическим полиномом, причём эти полиномы соплыкованы в узлах сетки  $\Delta$  до непрерывности второй производной. Широкое распространение получили интерполяционные, сглаживающие (они представляют наибольший интерес при аппроксимации экспериментальных данных) и локально аппроксимационные кубические сплайны.

Не вдаваясь в подробную характеристику сплайновых методов, отметим лишь, что для приведенного выше примера неудовлетворительной аппроксимации функции  $f(x) = (1 + 25x^2)^{-1}$  методом наименьших квадратов при использовании кубического интерполяционного сплайна класса  $C^2$  погрешность аппроксимации на всём отрезке  $[-1, 1]$  не превышает 0.0032. И никаких осцилляций!

Надо заметить, что сплайны прекрасно себя зарекомендовали при решении задач, связанных с аппроксимацией многомерных экспериментальных данных, в том числе, когда данные известны в хаотически расположенных точках. Эта область теории и приложений сплайнов интенсивно развивается в настоящее время [5, 9].

Подводя итог представленным методам, отметим, что в тех случаях, когда удается достигнуть желаемых результатов методом наименьших квадратов на полиномиальной основе, то на этом следует остановиться. И только в тех случаях, когда цель не достижима либо требует очень больших усилий, то следует переходить к более сложным, но и более универсальным методам сплайновой аппроксимации.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 81 (Постановление Президиума СО РАН № 9 от 15.01.2009 г.).

### **Список литературы**

1. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. – М.: Физматгиз, 1962.
2. Рябенький В.С. Введение в вычислительную математику. – М.: Физматлит, 2000.
3. Калиткин Н.Н. Численные методы. – М.: Наука, 1978.
4. Завьялов Ю.С., Квасов Б.И., Мирошниченко В.Л. Методы сплайн функций. – М.: Наука, 1980.
5. Роженко А.И. Теория и алгоритмы вариационной сплайн-аппроксимации. – Новосибирск: Изд. ИВМиМГ СО РАН, 2005.
6. Квасов Б.И. Методы изогеометрической аппроксимации сплайнами. – М.: Физматлит, 2006.
7. Завьялов Ю.С., Леус В.А., Скороспелов В.А. Сплайны в инженерной геометрии. – М.: Машиностроение, 1985.
8. Мирошниченко В.Л. Об интерполяции и аппроксимации сплайнами // Проблемы обработки информации (Вычислительные системы, вып. 100). 1983. С. 83-100.
9. Волков Ю.С., Мирошниченко В.Л. Построение математической модели универсальной характеристики радиально-осевой гидротурбины // Сибирский журнал индустриальной математики. 1998. Т.1, № 1. С. 77-88.

## АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ 1 МС

Д.О. Селионин<sup>1,2</sup>, В.А. Лабусов<sup>1,2</sup>, В.Г. Гаранин<sup>2</sup>, О.А. Неклюдов<sup>2</sup>, С.М. Пищениюк<sup>2</sup>

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

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

Классический атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) даёт информацию о том, какие элементы и в какой концентрации содержатся в пробе исходя из интегральных интенсивностей спектральных линий, полученных в течение всего времени возбуждения пробы. В ряде случаев, например, при оценке месторождений полезных ископаемых, необходимо также знать форму вхождения элемента – в самородном состоянии или в молекулярном соединении он находится, а также распределение элемента в пробе. Эту информацию можно получить при анализе кинетики атомно-эмиссионного спектра, полученной при равномерной подаче мелкодисперсной пробы в плазму. Изменение во времени интенсивностей аналитических линий содержит информацию о составе и свойствах пробы. По частоте появления пиков можно судить о количестве частиц с элементом в пробе, ширина пика характеризует размеры частички, а амплитуда – концентрацию в ней определяемого элемента. Корреляция интенсивностей аналитических линий различных элементов свидетельствует об их совместном нахождении в частицах, что позволяет приблизиться к определению молекулярного состава частиц.

Способ регистрации атомно-эмиссионных спектральных линий благородных металлов отдельных частиц пробы, так называемый сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ, разработан в 60-х годах прошлого века [1]. Аналитическим сигналом здесь является количество вспышек спектральных линий, регистрируемых с помощью ФЭУ. Их амплитуда и длительность практически не используется. Способ не получил достаточного распространения в аналитической практике из-за сложности оборудования и отсутствия серийных приборов.

Развитие систем регистрации атомно-эмиссионных спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения и прогресс в компьютерной технике даёт возможность широкого использования кинетики спектров. Так, в работе [2] предложен интегрально-сцинтилляционный способ регистрации аналитических сигналов на основе сборки ПЗС для снижения пределов обнаружения элементов и определения фазового состава веществ. Автор утверждает, что длительность экспозиции должна быть больше продолжительности вспышки линии и для АЭСА рекомендуется использовать значение

экспозиции равное 100 мс. Такой вывод сделан, по-видимому, из-за высокого шума считывания применяемых линеек ПЗС, который практически не зависит от времени экспозиции при его малых значениях. Это позволяет увеличить отношение сигнал/шум путём выбора времени экспозиции равным длительности вспышки. Однако не ясно как поступать в реальном эксперименте, когда длительность вспышек может изменяться на порядок и более, а также неизвестен момент начала вспышки и невозможна синхронизация с началом экспозиции.

Типовой анализатор МАЭС позволяет регистрировать кинетику спектров в виде «кривых выгорания» со временем экспозиции 100 мс, что часто используется при проведении АЭСА для снижения пределов обнаружения аналитов. По заказу Института геологии и минералогии СО РАН (г.Новосибирск) был изготовлен анализатор МАЭС с минимальным временем экспозиции 5 мс, с помощью которого был разработан и опробован способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы [3], на который получен патент РФ [4]. Однако эксперименты показали, что даже при времени экспозиции 5 мс в ряде случаев не удается разделить вспышки всех частиц, поступивших в плазму разряда.

Цель работы – разработка анализатора МАЭС с многокристальной сборкой из 4-х линеек фотодиодов для спектрографа СТЭ-1 с минимальным временем экспозиции 1 мс, а также регистрация кинетики атомно-эмиссионных спектров образцов созданным прибором с использованием электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» для оценки его аналитических возможностей.

В функциональной схеме типового анализатора МАЭС считывание сигнала с фотодиодных линеек происходит последовательно [5]. Минимальное время экспозиции составляет  $T_{min} = \tau \cdot N \cdot L$ , где  $\tau$  – время аналого-цифрового преобразования,  $N$  – количество линеек,  $L$  – количество пикселей в линейке. Снизить это время, не изменяя схему, возможно только за счёт уменьшения времени аналого-цифрового преобразования. Оно может быть уменьшено до 1 мкс. Минимальное время экспозиции для сборки из 4 кристаллов составит 20 мс. Таким образом, без изменения схемы МАЭС невозможно создать прибор с минимальным временем экспозиции 1 мс, состоящий из сборки 4 фотодиодных линеек.

Минимальное время экспозиции для сборки из одной линейки составит 3 мс (1·2580 мкс). Однако линейка БЛПП-369 позволяет прекратить считывание сигнала с неё в любом месте. Следовательно, можно получить минимальное время экспозиции 1 мс, прочитав сигналы только первой тысячи пикселей. Далее, перейдя от последовательного считывания к параллельному, можно создать прибор состоящий из сборки 4 линеек с временем экспозиции 1 мс (считывая с каждой из них только первую тысячу пикселей).

Новая функциональная схема МАЭС представлена на рис.1. Она состоит из двух частей: многокристальной сборки (МС) и блока электронной регистрации (БЭР). Излучение, падающее на входное окно многокристальной сборки, преобразуется линейками фотодиодов в электрический сигнал. Выходной сигнал каждой линейки усиливается усилителем ( $Y$ ) и преобразовывается в цифровой сигнал посредством отдельного АЦП. Контроллер МС последовательно считывает данные с каждого АЦП; формирует сигналы для формирователя уровней; считывает показания датчиков температуры линеек  $T_l$ , температуры корпуса сборки  $T_k$  и давления газа внутри корпуса  $P_k$  посредством АЦП; передаёт данные с линеек и показания датчиков в блок электронной регистрации; обрабатывает команды блока электронной регистрации. Формирователь уровней управляет экспозицией линеек и считыванием данных с них в соответствии с сигналами контроллера МС. Холодильник Пельтье предназначен для поддержания стабильной рабочей температуры линеек.



Рис.1. Функциональная схема анализатора МАЭС с  $T_{min} = 1$  мс

Контроллер БЭР осуществляет координацию работы прибора в целом, в зависимости от команд, поступающих от компьютера через блок связи с ПК. Он формирует команды для контроллера МС, отправляет данные с линеек в компьютер (используя блок связи с ПК), предоставляет данные для работы блока стабилизации температуры и блока сопряжения с внешними устройствами. Блок стабилизации температуры, получая данные о требуемой и текущей температуре линеек, регулирует ток в холодильнике Пельтье. Блок

сопряжения с внешними устройствами предназначен для подключения кнопки «Пуск» и управления источником возбуждения спектра, шторкой входной щели и другими устройствами.

Для практической проверки высокоскоростной анализатор МАЭС был установлен на спектрограф СТЭ-1, оснащенный установкой для просыпки-вдувания «Поток». Программное обеспечение АТОМ было специально доработано, чтобы записывать временные развертки каждой аналитической линии с требуемой для эксперимента скоростью. Результатом регистрации одного спектра являлись несколько тысяч записей, отражающих поведение небольшого участка спектра с линией и близлежащим фоном (рис.2а и 2б), что позволяло корректно вычислять интенсивность линии, а также учитывать возможные смещения спектров. После расчета мы получали массив данных из нескольких тысяч точек - развертку, отражающую поступление золота в составе пробы в дуговой разряд. Регистрировали спектры нескольких природных порошковых проб с разным общим содержанием золота в наиболее простой его самородной форме, концентрация золота в этих пробах была в диапазоне от 0,2 до 20 г/т. Условия возбуждения спектров были выбраны типовые – графитовые электроды, переменный ток 20 А, частота 100 Гц.



Рис.2а. участок спектра с линией золота с разметкой точек интегрирования и фона. Линия внизу – средний спектр за все время регистрации

Рис.2б. запись «выгорания», красный пунктир соответствует записи рис.2а.

На рис.3 приведены записи разверток с временной разной дискретизацией, т.е. с базовой экспозицией от 2 до 6 мс. Размеры частиц золота в исследуемой пробе варьируются в широком диапазоне, поэтому для сравнения мы подобрали похожие «вспышки», чтобы оценить время свечения, которое обычно составляло от 30 до 50 мс для самых ярких одиночных «вспышек».

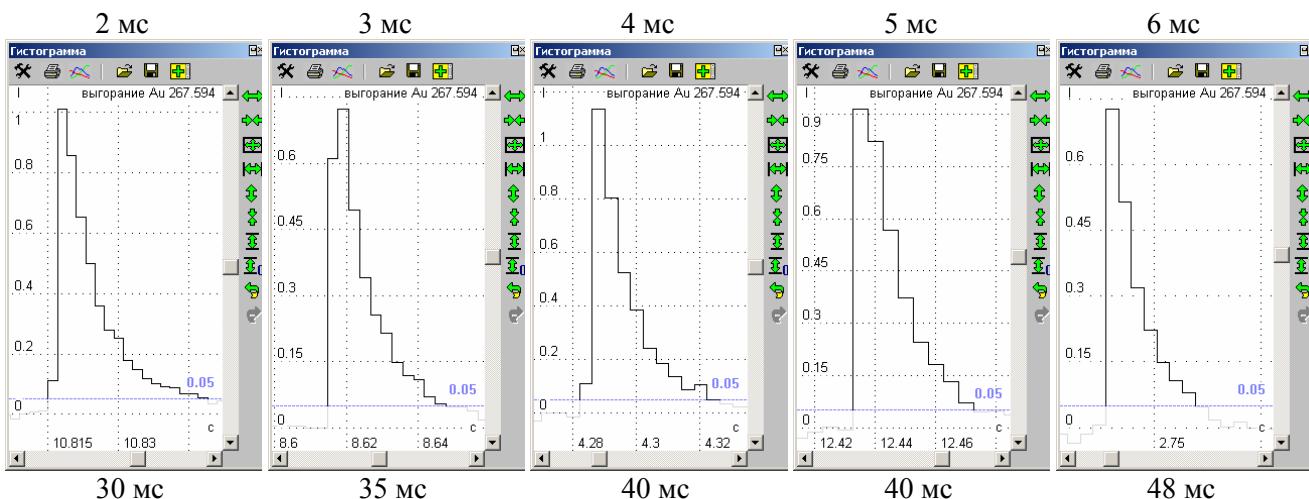


Рис.3 Пример регистрации линии золота 267,594 нм с разной дискретизацией по времени - от 2 до 6 мс.

Эксперимент по регистрации спектров порошковых проб с большим временным разрешением показал, что появляется реальная возможность оценки количества и размеров отдельных частиц, идентификации их состава и определения концентраций составляющих. С помощью современных персональных компьютеров математическая обработка в реальном времени даже больших объемов получаемых данных не представляет труда. Таким образом, появляется реальная возможность снизить пределы обнаружения, оперативно оценивать однородность распределения некоторых определяемых элементов и расширить возможности спектрального анализа без существенных изменений в пробоподготовке.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 20 (Постановление Президиума СО РАН № 11 от 15.01.2009 г.).

### Список литературы

1. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Сиб ГЕОХИ. 1993. 69 с.
2. Аполицкий В.Н. Интегрально-сцинтилляционный спектральный элементно-фазовый метод исследования вещества // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 7. С. 11-17
3. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Веряскин А.Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке с двумя способами регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционным и интегральным // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 100-106.
4. Пат. 2357233 Рос. Федерация. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы / С.Б. Заякина, В.А. Лабусов, Г.Н. Аношин, А.Н. Путьмаков; ООО «ВМК-Оптоэлектроника»: № 2007124240/28; заявл. 27.06.2007, опубл. 27.05.2009. Бюл. № 15. 14 с.
5. 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.

## МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ КИНЕТИКИ СПЕКТРОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПРЕДЕЛОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

**В.П. Косых<sup>1</sup>, И.Г. Шаталов<sup>1,2</sup>, В.А. Лабусов<sup>1,2</sup>, О.А. Неклюдов<sup>2</sup>**

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

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

Кинетики атомно-эмиссионных спектров (спектры выгорания), зарегистрированные с помощью анализаторов МАЭС с временным разрешением до 1 мс, вводятся в программу «Атом» в виде последовательности из нескольких тысяч спектров [1]. В каждом из спектров средствами программы рассчитывается интенсивность искомой линии с учётом фона. Результатом является зависимость интенсивности линии от времени. В этой зависимости наряду с яркими «вспышками» присутствует шум, ограничивающий возможность нахождения слабых «вспышек» и, соответственно, определяющий пределы обнаружения элементов. С другой стороны, кинетика атомно-эмиссионных спектров  $S_{\lambda,t}^0$  может представляться в виде изображения (см. Рис. 1), и поэтому представляется целесообразным использование методов обработки изображений для повышения отношения сигнал/шум (ОСШ) в зависимости интенсивности аналитической линии искомого элемента от времени.

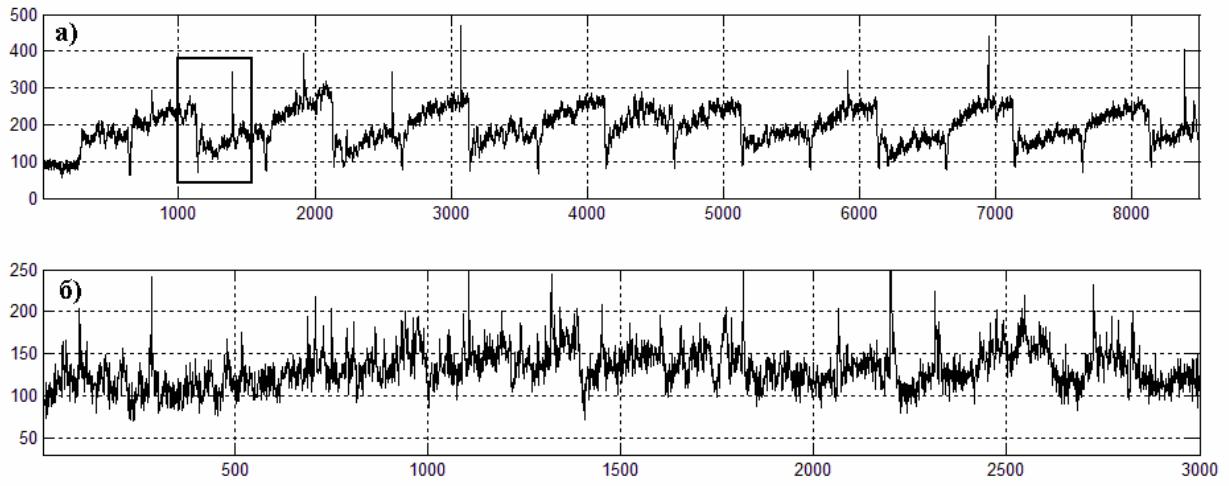
Цель работы – разработка алгоритма обработки спектров выгорания, обеспечивающего снижения предела обнаружения “вспышек” аналитических линий.



**Рис. 1.** Спектры выгорания, зарегистрированные с помощью анализатора МАЭС (по высоте – отсчеты длины волны, по ширине – номера экспозиции).

### 1. Структура алгоритма.

При регистрации спектра в разные моменты времени наблюдается общее изменение фона, являющееся следствием работы генератора и неравномерности подачи пробы. На рисунке 2 представлены сечения аналитических линий золота для разных спектров выгорания. Фон может иметь как ярко выраженный периодический характер, так и нет. На рисунке 2 б, возможно, фон имеет более сложную периодичность, или периоды наблюдаются не так ясно, как на 2 а, по причине большого значения шума по отношению к фону. Размах колебаний фона может быть сравним с высотой «вспышек», являющихся полезным сигналом. Поэтому первой операцией является подавление фона. Затем для увеличения ОСШ используется фильтрация по спектру и времени.



**Рис. 2.** Зависимости интенсивностей линий золота от номера экспозиции, являющиеся сечениями спектра выгорания  $\mathbf{S}_{\lambda,t}^{in}$ .

## 2. Подавление фона

Подавление фона основано на процедурах оценки фона и подавления положительных пиков. Оценивание фона опирается на характерную особенность полезной составляющей сигнала, заключающуюся в том, что она представляет собой узкую спектральную линию, проявляющуюся в виде кратковременных вспышек (см. Рис. 1), тогда как большую площадь зарегистрированной временной развертки спектра занимает фоновая компонента, которую в отсутствие полезного сигнала можно представить в виде

$$\mathbf{B}_{\lambda,t} = a \mathbf{V}_\lambda \mathbf{V}_t^T, \quad (1)$$

где  $\mathbf{V}_\lambda$  – вектор спектральных компонент фона, а  $\mathbf{V}_t$  – вектор, характеризующий изменение фона во времени. Подавление фона заключается в вычитании его оценки из зарегистрированного сигнала.

### i) Операция оценивания фона

Можно показать, что в отсутствие полезного сигнала основанные на методе наименьших квадратов (МНК) оценки векторов  $\mathbf{V}_\lambda$  и  $\mathbf{V}_t$  с точностью до постоянного множителя можно вычислить по формулам 2 и 3:

$$\mathbf{V}_\lambda = \sum_t \mathbf{S}_{\lambda,t}^{in}, \quad (2)$$

$$\mathbf{V}_t = \sum_\lambda \mathbf{S}_{\lambda,t}^{in}, \quad (3)$$

где  $\mathbf{S}_{\lambda,t}^{in}$  – входной сигнал. Обозначив через  $\mathbf{S}_{\lambda,t}$  матричное произведение  $\mathbf{V}_\lambda \mathbf{V}_t^T$  основанную на МНК оценку множителя  $a$  можно представить как

$$a = \frac{\sum_{\lambda,t} \mathbf{S}_{\lambda,t}^{in} \cdot \mathbf{S}_{\lambda,t}}{\sum_{\lambda,t} \mathbf{S}_{\lambda,t} \cdot \mathbf{S}_{\lambda,t}}. \quad (4)$$

Обозначим операцию выделения фона (формулы 1-4) как:

$$\mathbf{B}_{\lambda,t} = F^B(\mathbf{S}_{\lambda,t}^{in}), \quad (5)$$

Большие пики входного сигнала приводят к значительным ошибкам в оценке выделенного фона в окрестности этих пиков, в результате чего при подавлении фона снижается высота полезного сигнала. Чтобы избежать этого, перед оцениванием фона можно попытаться подавить пики полезного сигнала.

### ii) Операция подавления положительных пиков.

Вычитанием фона из входного распределения получаем полезный сигнал:

$$\mathbf{S}_{\lambda,t}^{useful} = \mathbf{S}_{\lambda,t}^{in} - \mathbf{B}_{\lambda,t}, \quad (6)$$

Потом вычисляется порог для фильтрации выбросов:

$$T = \nu_1 + 3 \cdot \sigma, \quad (7)$$

где  $\nu_1$  – среднее значение, а  $\sigma$  – стандартное отклонение полезного сигнала  $\mathbf{S}_{\lambda,t}^{useful}$ :

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \overline{\mathbf{S}_{\lambda,t}^{useful}} = \frac{1}{N_\lambda N_t} \sum_{\lambda=1}^{N_\lambda} \sum_{t=1}^{N_t} \mathbf{S}_{\lambda,t}^{useful}, \\ \mu_2 &= \sigma^2 = \overline{(\mathbf{S}_{\lambda,t}^{useful} - \nu_1)^2} = \frac{1}{N_\lambda N_t} \sum_{\lambda=1}^{N_\lambda} \sum_{t=1}^{N_t} (\mathbf{S}_{\lambda,t}^{useful} - \nu_1)^2. \end{aligned} \quad (8)$$

После этого осуществляется фильтрация входного сигнала  $\mathbf{S}_{\lambda,t}^{in}$  заменой его значений, превышающих порог  $T$ , суммой фона и среднего значения полезного сигнала:

$$\mathbf{S}_{\lambda,t}^{out} = \begin{cases} (\mathbf{S}_{\lambda,t}^{in}) & \text{if } (\mathbf{S}_{\lambda,t}^{useful} \leq T) \\ (\mathbf{B}_{\lambda,t} + \nu_1) & \text{if } (\mathbf{S}_{\lambda,t}^{useful} > T) \end{cases}. \quad (9)$$

Процедуру подавления резких положительных пиков (формулы 6-9) обозначим:

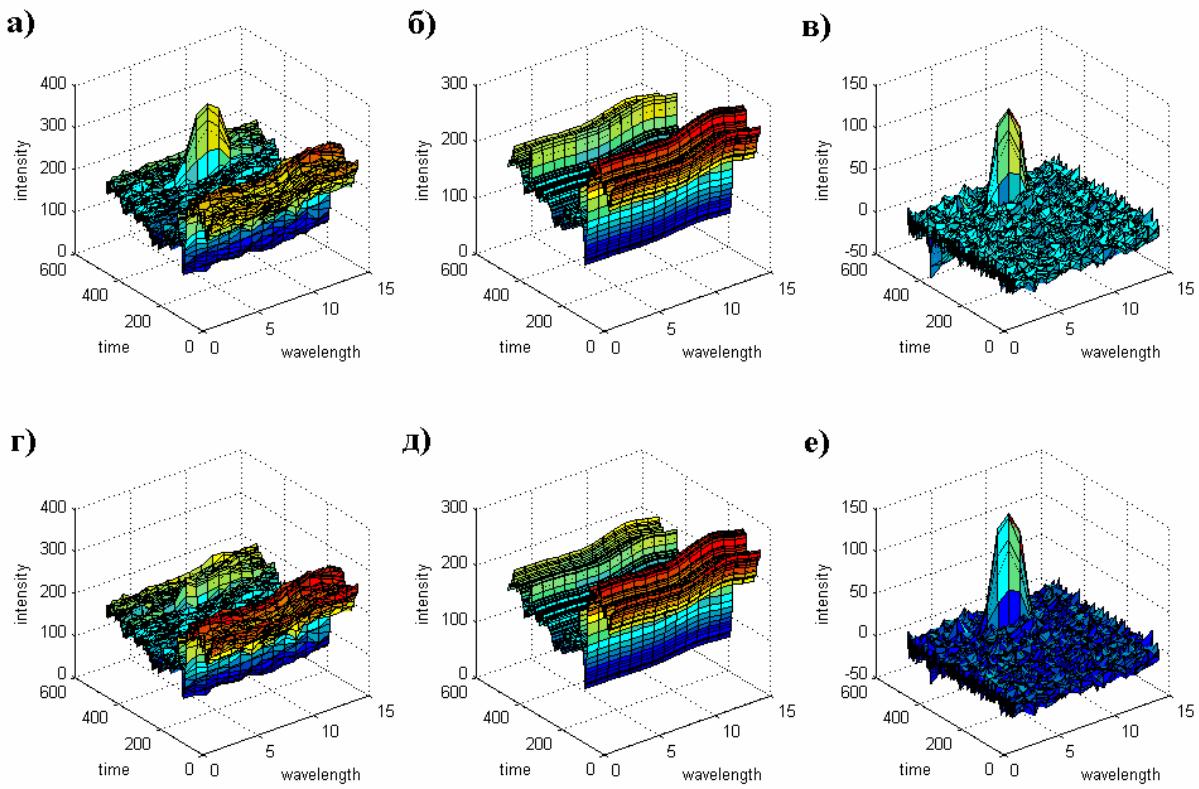
$$\mathbf{S}_{\lambda,t}^{out} = F^S(\mathbf{S}_{\lambda,t}^{in}, \mathbf{B}_{\lambda,t}). \quad (10)$$

### iii) Операция вычитания фона

Вычитание фона производиться по формуле:

$$\mathbf{S}_{\lambda,t}^1 = \mathbf{S}_{\lambda,t}^0 - F^B(F^S(\mathbf{S}_{\lambda,t}^0, F^B(\mathbf{S}_{\lambda,t}^0))), \quad (11)$$

Результаты работы алгоритма вычитания фона показаны на примере функции  $\mathbf{S}_{\lambda,t}^0$ , сечение которой в интересующей нас длине волны изображено на рисунке 2 а. На рисунке 3 а изображен отрезок функции  $\mathbf{S}_{\lambda,t}^0$  с одним пиком «вспышки». Фон, полученный через операцию  $F^B(\mathbf{S}_{\lambda,t}^0)$ , имеет существенный вклад, вызванный размытием пика «вспышки», что привело к снижению полезного сигнала (см. Рис. 3 в и г). Применение операции подавления пиков позволяет уменьшить этот эффект. Конечный результат вычитания фона показан на рисунке 3 е.



**Рис. 3.** а) Начальный сигнал. б) Фон, полученный из сигнала а. в) Результат вычитания б из а (высота пика равна 115.49). г) Сигнал а после подавления пиков. д) Фон, выделенный из г. е) Полезный сигнал полученный вычитанием д из а (высота пика равна 137.68).

### 3. Фильтрация по длине волн

Из рисунка 3 видно, что форма пика выгорания вдоль оси длин волн близка к Гауссовой функции. Учитывая эту информацию можно увеличить ОСШ используя Гауссов фильтр (см. Рис. 4 а). Фильтрация осуществляется в соответствии с выражением:

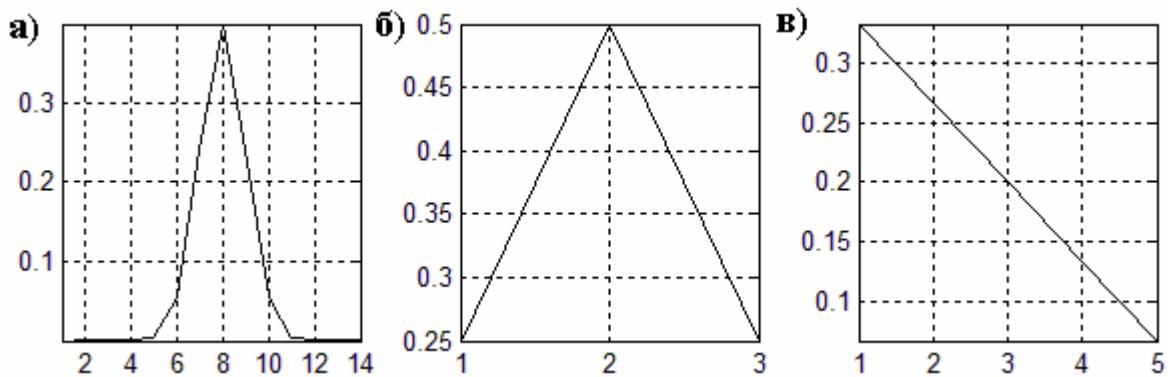
$$F_t = \sum_{\lambda=1}^{N_i} S_{\lambda,t}^1 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{2r_0^2}\right). \quad (12)$$

Результатом фильтрации является одномерная функция, описывающая изменение интенсивности аналитической линии во времени. На рисунках 5 ж, з и и представлен сигнал после выделения фона и его увеличенные фрагменты, а на рисунках 5 к, л и м – тот же сигнал после вычитания фона и фильтрации по длине волн.

### 4. Фильтрация по времени

Для ослабления временной составляющей шума после фильтрации по спектру выполняется свертка  $F_t$  с треугольным фильтром шириной 3 пикселя и треугольным фильтром шириной 5 пикселей со смещенным влево центром (см. Рис. 4 б и в). Первый фильтр подавляет шумы в виде узких всплесков. Второй фильтр выбран так, чтобы его форма походила на пик «вспышки», развернутый по времени, и предназначен для

подавления широких по времени пиков шума. Сигнал после применения первого фильтра изображен на рисунках **5 н, о и п**, а после второго фильтра – на рисунках **5 р, с и т**.



**Рис. 4.** Фильтры: **а)** Гауссов фильтр для фильтрации по спектру, **б)** треугольный фильтр для фильтрации по времени, **в)** широкий треугольный фильтр с центром слева для фильтрации по времени.

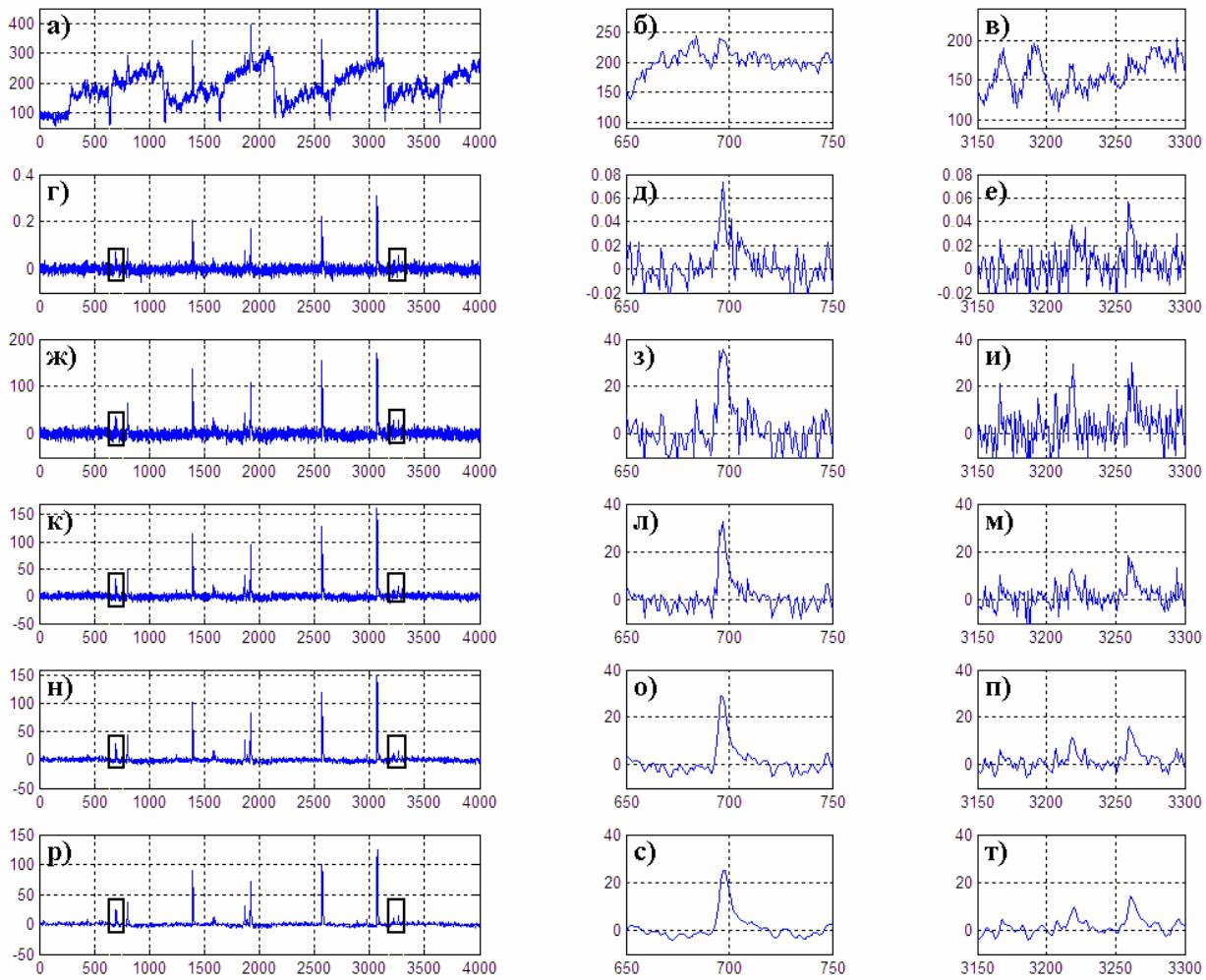
## 5. Оценка результатов

Результаты оцениваются на основе значения ОСШ для определенного пика «вспышки», вычисляемого через отношение амплитуды этого пика к среднеквадратическому отклонению сигнала в области, где отсутствуют пики “вспышки”. Для сравнительного анализа оценка ОСШ производилась на примере пика, изображенного на рисунке **5** в средней колонке. Значения ОСШ для предыдущего алгоритма, реализованного в программе “Атом”, и данного алгоритма соответственно равны 6.07 и 14.37.

## Заключение

В работе создан алгоритм, повышающий ОСШ более, чем в два раза по сравнению с предыдущим алгоритмом, реализованным в программе “Атом”. Разработанный алгоритм является более универсальным и требует меньше настроек. Алгоритм опробован на спектрах выгорания, полученных на спектрографе СТЭ-1 с анализатором МАЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 20 (Постановление Президиума СО РАН № 11 от 15.01.2009 г.).



**Рис. 5.** а, б, в) Изначальный спектр выгорания. г, д, е) Спектр выгорания, после обработки предыдущим алгоритмом программы “Атом” (ОСШ=6.07). Результаты обработки спектра выгорания последовательными процедурами ж, з, и) вычитания фона (ОСШ=5.63), к, л, м) фильтрации по спектру (ОСШ=9.9), фильтрации по времени ж, з, и) узким треугольным фильтром (ОСШ=12.74) и к, л, м) широким треугольным фильтром со смещением влево центром (ОСШ=14.37).

### Список литературы:

- Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Пищенюк С.М. Анализаторы МАЭС для получения кинетики атомно-эмиссионных спектров с временным разрешением 1 мс // Настоящие материалы X Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009. С. 29.

# **СОВРЕМЕННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ И НАУКИ О ЗЕМЛЕ**

**Аношин Г.Н.<sup>1,2</sup>, Заякина С.Б<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт геологии и минералогии им. акад. В.С. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск,  
пр. Коптюга 3, anoshin@uiggm.nsc.ru, zayak@uiggm.nsc.ru*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск-90, ул. Пирогова, д. 2*

Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ, как непрерывно развивающаяся область аналитической химии, является мощным инструментом для определения элементного состава вещества. Из всех наук о Земле геохимия в наибольшей степени связана с аналитической химией [1-3]. Определение состава горных пород, минералов, руд – основное средство решения геохимических проблем и задач, связанных с выявлением закономерностей распределения и миграции химических элементов в природе.

Развитие геохимии неразрывно связано с прогрессом аналитической химии. Становление новых методов анализа вещества, как правило, сопровождалось их испытанием и применением в аналитической геохимии. Типичными примерами в этом отношении могут служить атомно-эмиссионный спектральный анализ, получивший развитие в трудах крупнейших геохимиков (Вернадский, Гольшмидт, Аренс), рентгеноспектральный анализ (Хэвеши, Ноддаки), атомно-абсорбционный анализ, нейтронно-активационный анализ. Характерно в этом отношении высказывание Вернадского [4]: “Перед минералогами и геохимиками стоит и более общая задача упрощения и уточнения количественного химического анализа. Ясным становится, что для решения важнейших вопросов этих отраслей науки обычный химический анализ является орудием по своей громоздкости и трудности столько же мало совершенным, каким является иероглифическое письмо или клинопись по сравнению со звуковым или буквенным написанием. Он должен быть заменен более совершенной формой. Таким решением, по-видимому, может являться развитие спектрального количественного анализа”. Это высказывание актуально и в настоящее время. С развитием геохимических исследований основная задача аналитиков сводится к разработке методик спектрального анализа, обеспечивающих высокую производительность и требуемую точность при одновременном определении содержания большого числа элементов в пробах переменного состава.

Для целей геохимии и экологических исследований интерес вызывают установки, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно в твердой фазе. Современные приборы, использующие индуктивно - связанную плазму (ICP): для эмиссионной спектрометрии ICP-OS и для масс-спектрометрии ICP-MS, предназначены для анализа растворов и имеют существенные ограничения по концентрации примесей. Однако

приборов на основе ICP, позволяющих анализировать конденсированную фазу, пока не нашли широкого применения. В спектральном анализе для этих целей используются традиционная дуга постоянного или переменного тока, в отечественной практике получили распространение дуговые плазмотроны, в плазменный факел которых вдувается измельченная проба.

При геохимических исследованиях анализируемый материал отличается большим разнообразием и о составе исследуемых проб часто не имеется никаких предварительных данных. В этом случае особенно эффективно применение прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа, который по богатству и надежности одновременно получаемой информации не уступает многим современным методам. По высказыванию Вернадского: «Спектральный анализ впервые доказал единство состава Вселенной». Точность и чувствительность атомно-эмиссионного спектрального анализа во многом определяется выбором источника возбуждения спектров, способом подготовки пробы и введения ее в плазму разряда [1-3].

Развитие приборной базы атомно-эмиссионного анализа, применение новых источников возбуждения спектров и внедрение компьютеризации всего процесса анализа и обработки результатов исследования позволяет быстро и надежно решить большинство задач, поставленных перед аналитиками и геохимиками, в частности. Наши исследования, которые начались в начале девяностых годов прошлого века, проходили в тесном контакте с коллективом «ВМК-Оптоэлектроника» во главе с В.И. Поповым и В.А. Лабусовым. В то время этот молодой коллектив был небольшим, но достаточно амбициозным, а в настоящее время по выражению лидера отечественной аналитической химии академика Ю.А. Золотова, он является одной из ведущих фирм в области спектрального анализа в России.

В настоящей работе приведены результаты, полученные с помощью разработанной экспериментальной установки на базе дугового двухструйного плазмотрона (ДДП) новой конструкции, разработанного ООО «ВМК-Оптоэлектроника» в 2005г. и постоянно совершенствуемого. Эта установка позволяет проводить атомно-эмиссионный спектральный анализ геологических и дисперсных технологических проб одновременно двумя независимыми способами: традиционным интегральным и разработанным нами кинетическим, являющимся дальнейшим развитием известного сцинтилляционного спектрального способа. Подобных установок в литературе не описано. На метод КСС получен патент РФ совместно с сотрудниками «ВМК-Оптоэлектроника» В.А. Лабусовым и А.Н. Путьмаковым (приоритет от июня 2007г.).

Автоматизированная установка состоит из двухструйного плазмотрона, факел которого расположен на общей оптической оси двух дифракционных спектрографов ДФС-8

( $\Delta\lambda/l = 0.2$  нм/мм) и ДФС – 458 ( $\Delta\lambda/l = 0.5$  нм/мм). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от матричных элементов, и проводить кинетический спектральный анализ. Для регистрации спектров в кассетных частях спектрографов располагаются многоканальные анализаторы спектральной информации (МАЭС), разработанные «ВМК - Оптоэлектроника».

Модернизируя оборудование и оптимизируя каждый этап анализа, можно существенно снизить пределы обнаружения и повысить точность результатов. Модернизация спектрографа ДФС – 458 [5] создала уникальные возможности для атомно-эмиссионного анализа порошков, так как существенно расширяет регистрируемый диапазон длин волн и, соответственно, круг определяемых элементов. Полный диапазон спектра, регистрируемый после модернизации, увеличился на 58 нм и составил 178 нм: от 190 нм до 368 нм (для решетки 1800 шт/мм). Особенno перспективной оказалась возможность работать в диапазоне длин волн короче 230нм.

Одновременное экспрессное определение золота, серебра и платиновых металлов в различных объектах при проведении геолого-геохимических исследований является крайне важной задачей. Количественное определение кларковых содержаний в геохимических пробах является трудной аналитической задачей, не только потому, что Au, Ag и ЭПГ присутствуют в анализируемых объектах наряду с преобладающим количеством макрокомпонентов, но также из-за физико-химических свойств этих металлов.

Проблема получения достоверных аналитических данных в таких объектах усугубляются тем, что большинство рудных и технологических материалов представлено трудно разлагаемыми минеральными матрицами, а малые количества БМ распределены в этих матрицах очень неравномерно. Именно по этим причинам при подготовке представительных проб требуются или достаточно большие усредненные навески, значительно усложняющие технологию анализа, либо нужно применять инструментальные методы с очень низкими пределами обнаружения и набирать очень большую статистику на небольших, но мало представительных навесках. Использование при проведении анализа одновременно нескольких линий одного элемента позволяет повысить точность определения, так как имеется возможность учитывать возможные погрешности из-за наложения сопутствующих элементов.

Для проверки правильности методики определения золота проанализированы стандартные образцы, содержащие золото: РЗС-2 ГСО1677-79 – кварцевая золото-серебряная руда, СЗР-1 ГСО1789-80 – золотосодержащая руда, СЗХ-1 ГСО 1790-80 -хвосты флотации,

С3Х-2 ГСО 2791-80 – хвосты гравитации. Анализ проводили по трем линиям золота, результаты показали хорошую сходимость (табл.1).

Таблица 1. Контроль правильности определения золота

| Образец | аттестовано   | Au, $\lambda$ , нм |                 |                 | Среднее         |
|---------|---------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|         |               | 201,200            | 242.795         | 267.594         |                 |
| P3C-2   | $5.8 \pm 0.4$ | $5.65 \pm 0.07$    | $5.90 \pm 0.1$  | $6.0 \pm 0.2$   | $5.85 \pm 0.18$ |
| C3Р-1   | $4.5 \pm 0.1$ | $4.65 \pm 0.05$    | $4.80 \pm 0.15$ | $4.70 \pm 0.25$ | $4.72 \pm 0.08$ |
| C3Х-1   | $1.0 \pm 0.1$ | $0.95 \pm 0.05$    | $1.1 \pm 0.1$   | $1.1 \pm 0.1$   | $1.05 \pm 0.09$ |
| C3Х-2   | $2.0 \pm 0.1$ | $1.9 \pm 0.1$      | $2.2 \pm 0.1$   | $2.3 \pm 0.25$  | $2.13 \pm 0.21$ |

Для нового плазмотрона при оптимальных условиях проведения анализа пределы обнаружения в графитовой основе для БМ снижены в 2-3 раза по сравнению с известным плазмотроном ДГП-50-Т [6]. Высокая температура плазмы и выбранные условия проведения анализа позволили существенно уменьшить влияние основы на интенсивности спектральных линий.

Нами изучена возможность определения одновременно с золотом, серебром и платиновыми металлами большой группы сопутствующих элементов. Пределы обнаружения оценивались по 20 параллельным определениям в соответствии с методикой описанной выше. Пределы обнаружения рассчитывались по СО СОГ 24 и СОГ 21. При проведении анализа минерального сырья, аналитические линии выбирались с учетом возможных наложений сопутствующих элементов. Как видно из таблицы, в качестве аналитических линий для многих элементов выбирались ионные линии, а также аналитические линии с  $\lambda < 230\text{нм}$ .

Разработанная нами установка позволяет одновременно из одной навески (100мг) проводить и качественный, полуколичественный анализ макроосновы, и определять примеси на уровне  $n * 10^{-5}$  масс.%. Определение элементов макроосновы черносланцевых (ЧС) пород методами «мокрой химии» связано с большими трудностями, обусловленными повышенным содержанием углеродистого и /или органического веществ (УВ, ОВ). Мы проверили возможность определения макрокомпонентов в ЧС методом прямого атомно-эмиссионного анализа на базе двухструйного плазмотрона [7]. Элементный С, Н, N- анализ выполнен в ИНХ СО РАН. Для определения содержания 9 элементов макроосновы использовали стандартный образец черных сланцев СЧС-1, разработанный в ИрГеохи СО РАН (г. Иркутск), аттестованный по макрооснове и по содержанию микропримесей. Для повышения точности анализ проводили по нескольким «слабым» линиям элемента макроосновы, результат пересчитывали на форму оксида  $\text{EO}_x$ . В таблице 2 приведены данные приближенно-количественного атомно-эмиссионного определения элементов

макроосновы для пяти образцов пород месторождений диктионемовых ЧС пород (Ленинградская область, Котловский участок). Проба 5 представляет собой смесь прослоев глин, содержащих УВ и ОВ с темно-серым алевролитом. Проба 7 - черно-коричневый диктионемовый сланец. Проба 14 взята из закопушки шурфа, представлена брекчированными ожелезненными сланцами (глины с алевролитом). Проба 21-1 представляет «глауконитовый песчаник», а проба 21-3 - темно-серая глина-сланец из скважин.

Таблица 2. Результаты атомно-эмиссионного определения в пересчете на оксиды, масс.%

| Шифр пробы | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO                           | K <sub>2</sub> O      |
|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| СЧС-1      | 61.6±7.6         | 16.8±0.8                       | 9.24±0.46                      | 2.67±0.07                     | 3.74±0.01             |
| 5          | 65.8±3.3         | 16.1±0.7                       | 9.07±0.20                      | 0.84±0.11                     | 4.47±0.30             |
| 7          | 61.0±6.0         | 17.1±0.6                       | 8.49±0.23                      | 1.06±0.08                     | 4.42±0.27             |
| 14         | 61.4±5.2         | 15.2±0.5                       | 8.99±0.10                      | 0.13±0.02                     | 0.85±0.01             |
| 21-1       | 56.4±4.6         | 16.7±1.6                       | 9.09±0.65                      | 0.65±0.05                     | 2.86±0.46             |
| 21-3       | 57.6±6.5         | 17.6±0.4                       | 8.91±0.12                      | 0.58±0.04                     | 3.53±0.27             |
|            | CaO              | Na <sub>2</sub> O              | TiO <sub>2</sub>               | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | сумма ЭО <sub>x</sub> |
| СЧС-1      | 1.14±0.11        | 0.96±0.24                      | 0.92±0.12                      | 0.09±0.02                     | 94.00±9.43            |
| 5          | 0.41±0.02        | 0.63±0.07                      | 1.55±0.14                      | 0.53±0.02                     | 93.90±4.86            |
| 7          | 1.35±0.06        | 0.35±0.04                      | 1.44±0.08                      | 0.081±0.004                   | 83.29±7.36            |
| 14         | 0.12±0.04        | 0.46±0.03                      | 0.43±0.05                      | 0.73±0.03                     | 88.31±9.23            |
| 21-1       | 0.62±0.07        | 0.30±0.02                      | 0.88±0.12                      | 0.76±0.12                     | 88.26±7.56            |
| 21-3       | 0.32±0.01        | 0.35±0.04                      | 0.95±0.16                      | 0.27±0.02                     | 90.11±7.56            |

Ранее по разработанной атомно-эмиссионной методике определено содержание Cu,Co,Cr,V,Ga,Zn. Проведен элементный С, N, H-анализ (ИНХ СО РАН), кроме того проводился обжиг проб в кислороде при 650-800°С. Для проверки правильности методики был подсчитан материальный баланс с учетом данных по сжиганию проб в кислороде (ППП) и с учетом результатов С,N, H-анализа. Результаты показали, что невязка материального баланса не превышает случайных погрешностей результатов определений, что может являться критерием правильности применения приближенно-количественной схемы определения матричного состава.

Перспективность применения плазмотрона ДДП продемонстрирована на анализе различных дисперсных объектов: экологических, геологических – углеродистых (черносланцевых) пород, предполагаемого стандартного образца щелочного гранита СГ-4,

технологических (Li-содержащих материалов, углеродных-фторуглеродных композитных материалов). При проведении экологических исследований важными являются определения тяжелых токсичных металлов в почве, в том числе таких «суперэкотоксикантов» как ртуть и таллий, а также их одновременного определения в модифицированных углеродных сорбентах, применяемых для очистки сточных вод химического производства.

Важной особенностью геологических проб является сложная матрица. В связи с этим при анализе таких проб в ведущих зарубежных странах (США, Франция, Германия, Япония) использовалось большое количество хорошо аттестованных стандартов пород, минералов и руд. Некоторые из них получили статус международных стандартов. В нашей стране в Институте геохимии СО РАН и Институте прикладной физики при ИрГУ (г. Иркутск), начиная с 70-х годов прошлого века была проведена исследовательская прикладная работа по разработке и выпуску отечественных СО основных геологических материалов, которые в настоящее время широко используются в лабораториях нашей страны. Нами проведен анализ образца щелочного гранита, который рекомендуется в качестве СО СГ-4, в дополнение к уже имеющимся СО гранитов СГ-1А и СГ-3.

При проведении ряда геолого-геохимических исследований важно количественное определение бора. Однако определение бора в минеральном сырье является весьма трудной задачей. Использование угольных электродов для атомно-эмиссионного анализа по способу испарения затруднено тем, что бор при температурах  $2500 - 2600^{\circ}\text{C}$  реагирует с углеродом с образованием карбида бора, имеющего температуру кипения  $3500^{\circ}\text{C}$ . В большинстве работ отмечается существенное влияние состава анализируемых проб на результаты определений.

Перспективность применения разработанной нами методики атомно-эмиссионного определения бора в минеральном сырье обусловлена следующим:

- чистотой аналитической зоны. Анализ ведется в атмосфере аргона и материал электродов не содержит бора.
- высокой температурой плазменного факела, которая обеспечивает наиболее полное испарение пробы и ослабляет влияние состава на результаты анализа.

После модернизации спектрографа появилась возможность использовать кроме обычно применяемых при определении бора линий  $\text{B I } 249.6772\text{nm}$  и  $\text{B I } 249.7723\text{nm}$ , также дополнительно  $\text{B I } 208.8891\text{nm}$  и  $\text{B I } 208.9564\text{nm}$ . Определение по 4 аналитическим линиям одновременно повышает точность и достоверность результатов. Коротковолновые линии бора более свободны от наложений сопутствующих элементов. Определение бора по линии  $\text{B I } 249.7723\text{nm}$  затруднено из-за большого числа наложений от сопутствующих элементов, особенно Fe.

Проанализирована большая группа проб силикатных и силикатно-карбонатных пород. Часть проб была проанализирована Национальной геологической службой Израиля. Отмечается хорошее совпадение результатов анализа разработанным нами методом и данных Национальной геологической службы, Израиль. Одновременно с бором методика позволяет определять большую группу элементов.

Широкий круг определяемых элементов и низкие значения пределов обнаружения позволили нам провести ряд экологических исследований [8]. Для аналитического контроля ртути в твердых промышленных пробах разработана методика атомно-эмиссионного спектрального определения с использованием дугового плазмотрона. Интервал определяемых концентраций по группе линии ртути составляет от  $10^{-5}$  - 1 %, т.е. 5 порядков [9-10].

### **Кинетический спектральный способ одновременного определения распределения частиц БМ по массе и концентрации микропримесей**

В настоящее время в физических и химических науках значительные усилия направлены на исследования, связанные с определением и созданием условий и процессов, при которых образуются и стабильно существуют наночастицы благородных металлов. В науках о Земле активно обсуждаются вопросы, касающиеся выявления условий образования и миграции наночастиц в различных геологических процессах [11]. Изучение золоторудных месторождений (Проект РФФИ «Наноминералогия благородных металлов в процессе кристаллизации и стеклования базальтовых расплавов», 05-05-65226-а) показывает, что наряду с золотом различной гранулометрической размерности в значимых количествах присутствуют и субмикронные его формы, находящиеся в дисперсном ультратонком состоянии в сульфидах, так называемое «невидимое» или упорное золото. Проблема упорного золота и элементов платиновой группы тесно связана с проблемой выяснения форм и механизмов их вхождения в сульфидные минералы. Данные о составе и структуре субмикронных частиц, кластеров и наночастиц позволяют получить новую информацию о геохимических процессах и условиях формирования полезных ископаемых.

Способ регистрации атомно-эмиссионных спектральных линий БМ от отдельных частичек пробы, так называемый сцинтилляционный эмиссионный спектральный анализ (СЭСА), разработан в самом начале 60-х г. прошлого века (Б.Бинек., Я. Д. Райхбаум, С.И. Прокопчук и др.). Этот метод является одним из наиболее перспективных и экспрессных способов определения благородных металлов и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах. Основная область

применения при поисковых геолого-геохимических и биогеохимических работах традиционного СЭСА - приближенно-количественные определения. Этот метод по ряду причин не нашел еще широкого применения в аналитических лабораториях, особенно ввиду отсутствия серийных приборов.

Разработанный нами кинетический спектральный способ (КСС) определения распределения частиц БМ по массе и концентрации искомых элементов в дисперсной пробе [12] является дальнейшим развитием метода СЭСА на основе применения новой системы регистрации спектров, которая дает принципиально новые возможности для исследования вещества.

Способ КСС реализован на спектрографе ДФС-8 с решеткой 1200 шт/мм (обратная дисперсия 0,3 нм/мм), в кассетной части которого была установлена фотодиодная линейка [13]. Программа « АТОМ», обеспечивающая проведение атомно-эмиссионного анализа, позволяет по результатам измерений построить «гистограммы» - графики зависимости интенсивности линии определяемого элемента от номера спектра (времени поступления пробы в плазму). Для съемок гистограмм применяли малую скорость расхода пробы (10 мг/с). Скорость транспортирующего газа была равна 1 л/мин. За 1с регистрировали 200 спектров, каждый из которых содержит информацию о содержании элементов в образце массой  $5 \times 10^{-5}$  г.

Отличия разработанного КСС перед традиционным СЭСА [14] состоят в следующем:

- регистрируется весь спектральный диапазон и имеется возможность корректно учитывать фон, что существенно уменьшает влияние основы;
- регистрируется весь диапазон интенсивностей спектральных линий,
- анализ ведется в атмосфере аргона, высокая температура плазменного факела ДДП обеспечивает более полное сгорание частиц пробы и уменьшает влияние размера частиц на результаты анализа;
- регистрация спектрального диапазона, включающего аналитические спектральные линии всех искомых элементов, позволяет вести одновременное определение концентраций этих элементов;
- последовательная регистрация набора спектров пробы (1000 спектров и более) одновременно во всём рабочем спектральном диапазоне обеспечивает регистрацию аналитических спектральных линий всех искомых элементов в течение времени ввода пробы. Время регистрации 1 спектра составляет 5мс, что в 20 раз меньше, чем указанное в патенте RU 2248556 C2 (Аполицкий В.Н., 20.03.2005).

Измерение интенсивности аналитических линий в каждом спектре с учётом фона под линией позволяет построить графики изменения концентраций искомых элементов от

времени поступления пробы в плазму с помощью предварительно полученных градуировочных зависимостей. Использование этих зависимостей с учётом массы пробы, вводимой в плазму за время регистрации одного спектра, позволяет расчётным путём определить массу отдельных частиц БМ и концентрацию искомых элементов в микропорции пробы ( $10^{-5}$ г).

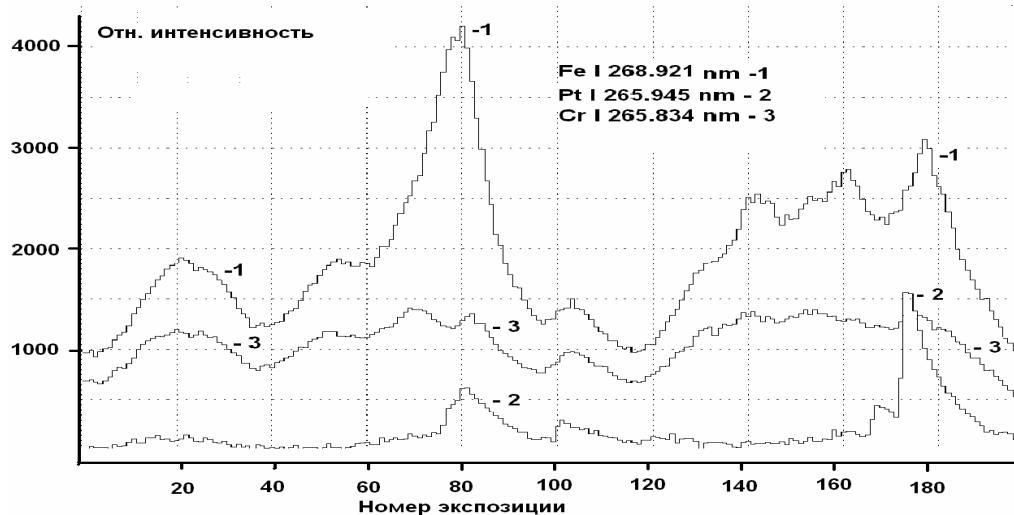


Рис.6. Зависимости интенсивностей спектральных линий Fe I 268.921нм, Pt I 265.945нм и Cr I 265.834 от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму)

Программное обеспечение «Атом» позволяет проследить характер поступления в плазму всех элементов, содержащихся в пробе. На рис.6 приведены кривые изменения интенсивности спектральных линий железа, платины и хрома от времени поступления пробы в плазму. По этим кривым можно выявить корреляцию изменения интенсивности спектральных линий с составом пробы, а также установить минеральную форму вхождения БМ.

Таким образом, предложенный способ регистрации дает инструмент для изучения распределений частиц в исследуемом объекте, по данным гистограммы можно судить о массе частиц и концентрации в них БМ. На разработанный метод КСС получен патент РФ. Одновременная регистрация спектра пробы двумя способами дает мощный инструмент геохимикам не только для определения количественного содержания БМ в пробе, но и информацию о формах нахождения элементов в пробе. Для дальнейшего развития данного способа необходимо разработать новую систему регистрации спектров со временем экспозиции до нескольких микросекунд, а также программное обеспечение метода необходимое для автоматического расчета сигналов от отдельных частиц пробы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05-01130д.

## Литература

1. С.К.Калинин, Э.Е. Файн Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. М.: Недра.1969.248с.
2. А.Н. Зайдель Основы спектрального анализа. М.: Наука.1965.322с.
3. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии /Отв.ред. Я.Д. Райхбаум Новосибирск: Сиб.отд. изд.»Наука»,1976.278с.
4. Вернадский В.И. Избранные сочинения, т. I..М.: Изд-во АН СССР,1954, с.486.
5. Заякина С.Б., Путьмаков А.Н., Аношин Г.Н. Модернизация дифракционного спектрометра ДФС-458С: расширение возможностей атомно-эмиссионного спектрального анализа //Аналитика и контроль, 2005, № 2с.212-21
6. 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. Специальный выпуск С.73 - 79
7. Митькин В.Н., Заякина С. Б., Галицкий А.А., Шубин Ю.В., и др. Разработка схемы экспрессного определения элементов макроосновы в диктионемовых черносланцевых пробах// Всеросс. конф. «Химический анализ». Тез. докл. — М. 2008. — С. 107-109.
8. Заякина С.Б, Конарбаева Г.А Сравнительная оценка методик определения валового таллия на примере почв юга Западной Сибири // Сибирский экологический журнал. 2000, №6,с. .671-677.
9. Заякина С.Б, Левченко Л.М., Митькин В.Н. Атомно- эмиссионный способ определения ртути и широкого круга элементов в углеродных сорбентах, применяемых в технологии очистки сточных вод литиевого производства //Химия в интересах устойчивого развития, 2006 с.127-135
10. Левченко Л.М., Митькин В.Н., Заякина С.Б., Денисова Т.Н., Галкин П.С., Уланов А.В. Определение ртути в технологических литьи содержащих растворах и ртутьсодержащих углеродных сорбентах //Химия в интересах устойчивого развития,2006 №2с.251-258
11. Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Заякина С.Б. и др. Роль наночастиц в геологических процессах рассеяния и концентрации благородных и редких элементов.//Наука и нанотехнологии. Материалы научной сессии Президиума СО РАН. Новосибирск.2007.С. 208-226.
12. Патент РФ. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы /Заякина С.Б., Лабусов В.А., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н.// заявка №2007124240/28(026399) положительное решение от 27.11.2008, дата подачи заявки 27.06.2007
13. Заякина С. Б., Аношин Г.Н., Лабусов В.А., Веряскин А.Ф. Исследование геохимических объектов на новой универсальной установке при одновременном применении двух способов регистрации эмиссионного спектра: сцинтилляционного и интегрального //Заводская лаборатория.2007, Специальный выпуск С.100-106.
14. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии / Отв. ред. Л.Л. Петров. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. —64с.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ТРИХЛОРСИЛАНЕ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

**А.А. Джугашвили<sup>1</sup>, И.Е. Васильева<sup>2</sup>, Е.В. Шабанова<sup>2</sup>**

*1 - ООО "Усолье-Сибирский Силикон"*

*г. Усолье-Сибирское, Иркутская область, п/о 8, а/я 100; nio@silicon.nitol.ru*

*2 - Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН*

*г. Иркутск, ул. Фаворского 1А; shev@igc.irk.ru*

Требования к содержанию примесей в полупроводниковом кремнии определяют качество трихлорсилана (ТХС) – исходного сырья для его получения. Для обеспечения стабильности технологического процесса синтеза ТХС необходимо проведение постоянного контроля элементов-примесей. С этой целью в лаборатории технического контроля успешно применяется метод атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с использованием многоканального атомно-эмиссионного спектрометра "Гранд" в комплекте с программным обеспечением АТОМ, электродуговым генератором "Шаровая молния" и штативом "Глобула".

Для этого оборудования была усовершенствована методика [1] для выполнения измерений массовых долей до 25 элементов-примесей в трихлорсилане методом АЭС с пределами обнаружения  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  мас.%, основанная на предварительном концентрировании примесей на графитовом порошке и анализе концентратов по способу полного испарения из канала графитового электрода (анода) в дуге постоянного тока. При её разработке были исследованы:

- размеры электродов для обеспечения постепенного и полного выгорания пробы. Установлено, что предпочтительней использовать электроды с тонкой стенкой (0,6-0,8 мм) и глубиной не более 5 мм, т.к. объем кратера должен вмещать навеску графитового коллектора 20 мг;
- условия предварительного обжига электродов. По результатам выбора режимов обжига электродов и анализа концентратов потребовалась доработка штатива, т.к. наблюдалось поступление в плазму разряда Fe, Al, Cu, входящих в состав материалов стенок штатива и держателей электродов. После модернизации штатива были достигнуты требуемые пределы обнаружения по большинству элементов, снижена величина контрольного опыта, улучшены метрологические характеристики результатов анализа;
- целесообразность использования добавки NaCl как носителя для стабилизации параметров плазмы и улучшения повторяемости величин аналитических сигналов аналитиков. Введение NaCl исключило возможность определения Na, увеличило риск заражения пробы, и не дало значительного улучшения стабильности параметров плазмы, ввиду того, что электродуговой генератор "Шаровая молния" обеспечивает высокую стабильность разряда, фотодиодные линейки – стабильную регистрацию спектра, а состав концентратов остается достаточно постоянным;
- токо-временные развёртки, позволяющие оптимизировать процесс полного выгорания вещества для учета индивидуального характера поступления атомов примесей в плазму разряда и уменьшения времени полного испарения. Определение легколетучих элементов выполняется по спектрам, зарегистрированным в дополнительные графики [2]. Выбранный режим регистрации позволил увеличить наклон градуировок для легколетучих элементов и снизить нижнюю границу их определения.

## **Литература:**

1. СТП ИГХ-015-01 / Отв. исп. И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, О.А. Пройдакова. – Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 2001. – 25 с.
2. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71, № 10. С. 10-16.

# **ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС ДЛЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ПРОБ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГИ ПОСТОЯННОГО ТОКА И ДВУХСТРУЙНОГО ДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА**

**Н.П.Заксас, Л.Н. Комисарова, И.Р.Шелпакова**

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

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН объектами исследования являются пробы самого разнообразного состава. Это неорганические материалы, объекты окружающей среды, биологические пробы. Среди методов анализа важное место занимает атомно-эмиссионная спектрометрия с разными источниками возбуждения. В первые три десятилетия существования лаборатории основным источником возбуждения спектров была дуга постоянного тока с испарением пробы из кратера графитового электрода и фотографической регистрацией спектров.

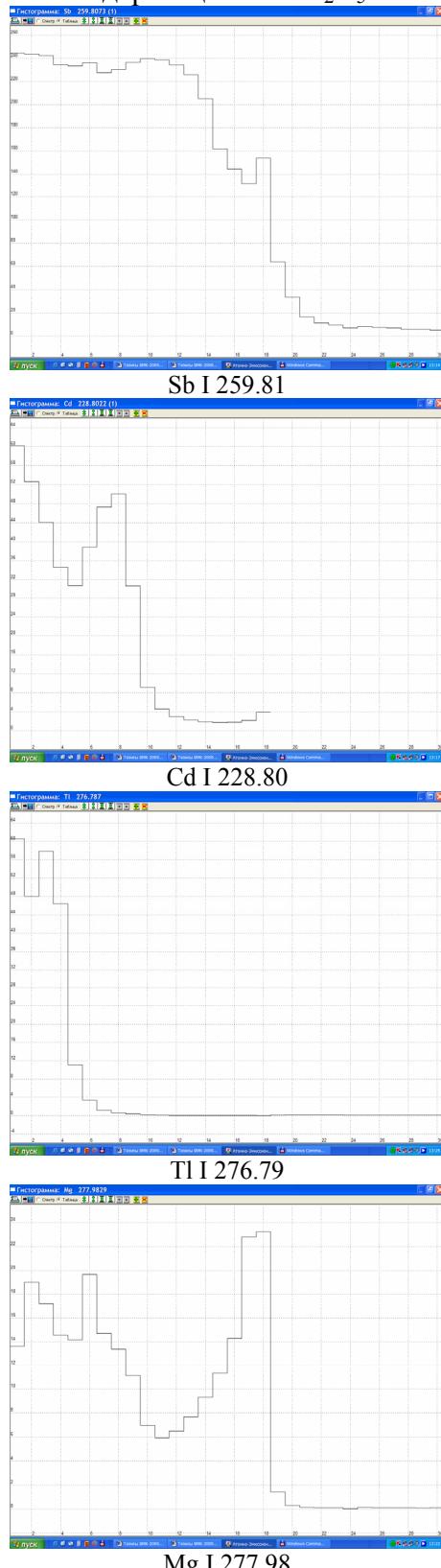
Испытания фотодиодной линейки, разработанной «ВМК-Оптоэлектроника», были впервые проведены в нашей лаборатории. Линейка состояла всего из одного кристалла и позволяла регистрировать спектральный диапазон  $\sim 20$  нм, что делало возможным одновременное определение лишь нескольких элементов. Математическое обеспечение представляло собой пакет программ для организации диалога «Оператор - ЭВМ». Целью исследования было сопоставление пределов обнаружения, полученных при фотографической и фотоэлектрической регистрации. Было показано, что пределы обнаружения Ag, Au, B, Ca, Cu, In, Pt и Sb при использовании фотодиодной линейки не хуже, чем на фотопластинках. Главным преимуществом линейки перед фотопластинкой была возможность регистрации спектров в режиме реального времени и автоматическая обработка спектральной информации. Результаты этой работы были опубликованы в 1994 г. журнале « Заводская лаборатория» [1].

В настоящее время мы используем три анализатора МАЭС, содержащие 8 и 9 кристаллов, что позволяет одновременно определять 40 и более элементов в пробе, и программу «АТОМ» для обработки спектральной информации. Благодаря автоматизации регистрации и обработки спектров, дуга постоянного тока продолжает интенсивно использоваться для прямого анализа проб различного состава.

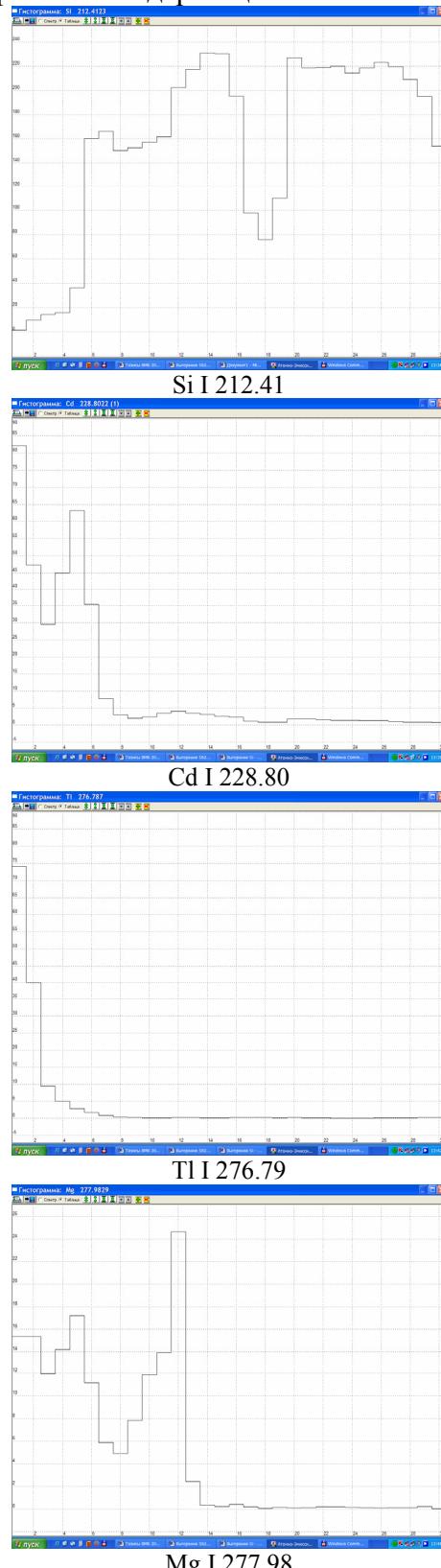
Известно, что в дуге постоянного тока происходит фракционное испарение пробы из кратера электрода. Время полного выгорания элемента зависит от его химической формы и основного состава пробы. На рис.1 (а, б) представлены гистограммы выгорания ( $I_{\text{л}}$  - время, с) Cd, Tl, Mg и Pt, полученные для образцов графитового порошка (ГП), содержащих 1%  $\text{Sb}_2\text{O}_5$

и 1% Si и усиливающую добавку NaCl. Концентрация элементов-примесей – 0.001 мас.%. Кривые выгорания снимали в течение 30 с с интервалом в 1 с.

**Рис. 1а** Гистограммы выгорания элементов из пробы ГП содержащей 1% Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 4 % NaCl

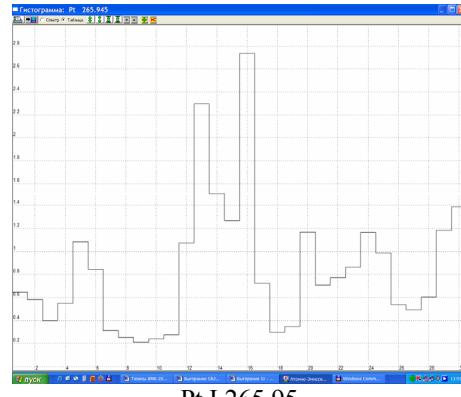


**Рис. 1б** Гистограммы выгорания элементов из пробы ГП содержащей 1% Si и 4 % NaCl





**Рис. 1а** Гистограммы выгорания элементов из пробы ГП содержащей 1% Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 4 % NaCl



**Рис. 1б** Гистограммы выгорания элементов из пробы ГП содержащей 1% Si и 4 % NaCl

Как видно из рис.1а, полное выгорание сурьмы происходит за 20 с, в то время как Cd испаряется за 10 с, Tl – за 7 с, Mg – за 20 с, а всплеск сигнала Pt наблюдается на 17-21 с. Из рис. 1б видно, что 1% Si не выгорает за 30 с, в то время как Cd испаряется за 8 сек, Tl – за 7 сек, Mg – за 15 сек, а Pt также как и кремний не выгорает полностью.

Важным достоинством программы «АТОМ» является возможность установления собственного времени регистрации для каждого исследуемого элемента. Такая возможность отсутствует при многоэлементном анализе с использованием фотопластиинки, где время экспозиции выбирается равным максимальному времени выгорания одного из определяемых элементов.

При разработке методик анализа использование возможности программы «АТОМ» задавать собственное время регистрации для каждого элемента позволяет снизить пределы обнаружения. Регистрация интенсивности аналитических линий легколетучих элементов только в первые секунды горения дуги способствует исключению некоторых спектральных наложений и снижению пределов обнаружения аналитов. Например, применение данного способа регистрации позволило снизить пределы обнаружения Tl и Zn в ГП [2]. Пределы обнаружения Tl и Zn, полученные при использовании собственного времени выгорания, значительно ниже пределов обнаружения, полученных для времени полного выгорания пробы (20с), содержащей 28 примесей (табл. 1).

**Таблица 1** Результаты оценки пределов обнаружения

| Величина                 | Tl 276,787нм,<br>время регистрации |                     | Zn 213.875 нм,<br>время регистрации |                       |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------|
|                          | 5с                                 | 20с                 | 10с                                 | 20с                   |
| C <sub>min</sub> , мас.% | 9· 10 <sup>-7</sup>                | 4· 10 <sup>-6</sup> | 2· 10 <sup>-6</sup>                 | 1.3· 10 <sup>-5</sup> |

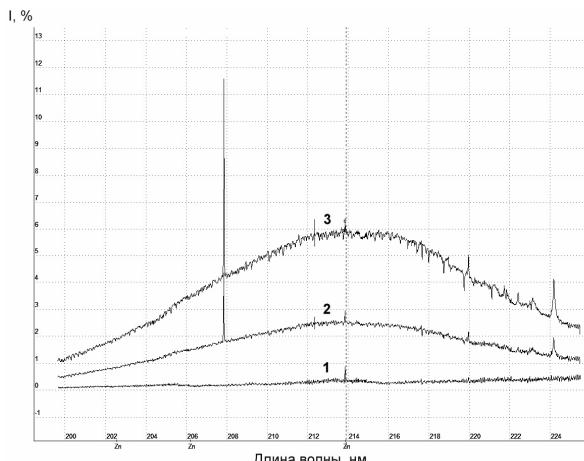
Таким образом, даже при одинаковой чувствительности фотодиодной линейки и фотопластинки можно получить более низкие пределы обнаружения для легколетучих элементов, используя возможности программы «АТОМ».

Другим источником возбуждения, где в качестве регистрирующего устройства используется анализатор МАЭС, является двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП). ДДП является перспективным источником для прямого анализа порошковых проб. Важным преимуществом ДДП являются значительно более слабые матричные влияния, чем в дуге постоянного тока из-за независимости температуры аналитической зоны от состава пробы [3] и существенно меньшей роли фракционного испарения. Слабые матричные влияния делают возможным использование единых образцов сравнения (ОС) на основе ГП при прямом анализе проб разной природы. В нашей лаборатории разработаны ДДП-АЭС методики прямого анализа почв, растений, органов животных, костной ткани, крови, высокочистых веществ. Чтобы нивелировать разницу между пробами и ОС при возбуждении ДДП, пробы разбавлялись спектроскопическим буфером (ГП + 15 % NaCl) в 2-10 раз. Однако в этом случае пробы имеют более сложный спектр из-за присутствия высоких концентраций матричных элементов, что может быть причиной спектральных наложений. Многие наложения могут быть выявлены при использовании спектральных таблиц Зайделя, но далеко не всегда, например, когда речь идет о наложении молекулярных полос. Так, было найдено, что в присутствии 25 мас.% оксида индия в ГП наблюдается систематическое занижение интенсивности аналитической линии Zn при его концентрации в пробе  $5 \cdot 10^{-5}$  мас.%, в то время как влияние на эту же линию при концентрации Zn  $5 \cdot 10^{-4}$  мас.% не обнаруживается (табл.2)

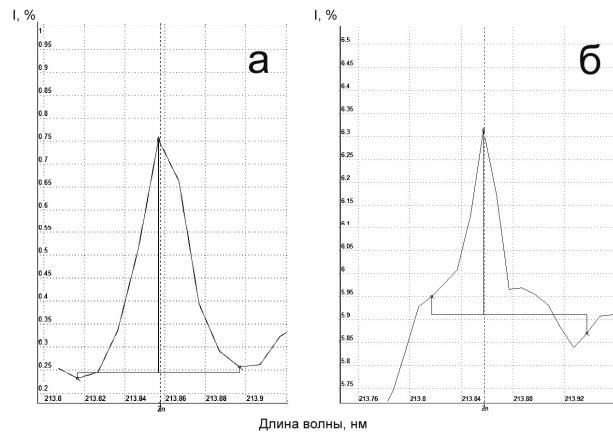
**Таблица 2.** Интенсивности линии Zn I 213,85 в ГП, содержащем разные концентрации индия ( $n=6$ ,  $P=0.95$ )

| Аналит.<br>линия,<br>нм | 0% In         | 10% In        | 25% In          | Концентрация,<br>мас.% |
|-------------------------|---------------|---------------|-----------------|------------------------|
| Zn I 213,85             | $1,4 \pm 0,4$ | $1,2 \pm 0,3$ | $0,77 \pm 0,08$ | $5 \cdot 10^{-5}$      |
|                         | $6,0 \pm 0,5$ | $5,7 \pm 0,4$ | $6,8 \pm 0,7$   | $5 \cdot 10^{-4}$      |

Изучение спектров вблизи аналитической линии Zn I 213.86 показало, что в этой области наблюдается широкая молекулярная полоса, обусловленная присутствием индия (рис. 2). При содержании цинка  $5 \cdot 10^{-5}$  мас. % аналитический сигнал находится на уровне флюктуаций фона, что искажает его форму и вносит систематическую погрешность в измерение интенсивности линии. На рис.3 представлена аналитическая линия Zn I 213.85, полученная для ГП и ГП+25 % In (концентрация цинка в ГП –  $5 \cdot 10^{-5}$  мас. %).



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



**Рис.3.** Аналитическая линия Zn I 213,85:  
а – ГП, б – ГП + 25 % In (концентрация цинка  $5 \cdot 10^{-5}$  %)

Таким образом, использование анализатора МАЭС и программы «АТОМ» позволяет провести детальное изучение контура и окрестности спектральной линии. МАЭС является незаменимым инструментом при разработке методик анализа проб сложного состава, позволяющим получить максимальную информацию о спектральных и неспектральных влияниях матрицы и значительно ускорить процедуру анализа.

1. Заксас Б.И., Корякин А.Б., Лабусов В.А., Попов В.И., Рязанцева Н.П., Шелпакова И.Р. /Заводская лаборатория, 1994, № 9, С. 20-22.
2. Путьмаков А.Н., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. /Аналитика и контроль, 2008, Т.12, № 3-4, С. 120-127.
3. Заксас Н.П., Шелпакова И.Р., Герасимов В.А. / Журн. аналит. Химии, 2004, Т. 5, №3, С. 254-261.

# **ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ (МАЭС) ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДА ДУГОВОГО АНАЛИЗА ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ<sup>1</sup>**

**А.М. Петров, В.Б. Барановская**

*ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Б. Толмачевский пер., д. 5, 119017,  
Москва, Россия.*

Химический состав цветных и редких металлов является важнейшим показателем, определяющим качество и стоимость. Требования к их чистоте постоянно возрастают, что вызывает необходимость значительного совершенствования приборной и методической базы аналитического контроля. Для достижения этих целей разрабатывается и внедряется современное оборудование, модернизируются аналитические методы.

Основным методом анализа цветных и редких металлов на протяжении многих лет является дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия. Дуговой атомно-эмиссионный анализ (ДАЭА) входит в число лидирующих методов твердотельного анализа металловодержащих материалов. Отличительными особенностями этого метода является высокая чувствительность, отсутствие необходимости растворения пробы, широкий линейный диапазон зависимости интенсивности спектральных линий от концентрации, возможность возбуждения спектра материалов с различными физико-химическими свойствами.

Дуговые аналитические приборы активно используются в аналитических лабораториях. Однако большая часть спектрометров представлена поколением приборов с фотографической регистрацией. Этот вид регистрации дает обширную информацию о спектральном составе пробы, но трудоемкость, связанная с проявлением и расшифровкой фотопластинки, низкие метрологические характеристики затрудняют его применение. Приборы с фотоэлектрической регистрацией более экспрессны, но в значительной мере менее информативны.

Разработанный «ВМК-Оптоэлектроника» Многоканальный анализатор Эмиссионных Спектров на основе фотодиодной системы регистрации позволяет на базе классического дугового спектрометра создать новый аналитический комплекс, обладающий улучшенными эксплуатационными и метрологическими характеристиками.

Данная работа посвящена исследованию, разработке и модернизации комплекса методик дугового атомно-эмиссионного анализа с фотодиодной регистрацией применительно к анализу редких и цветных металлов.

Обобщена информация об особенностях, возможностях метода ДАЭА применительно к редким и цветным металлам и предложены пути его модернизации.

Приведены результаты межметодного сравнительного анализа Ga, In, перрената аммония (соединение тугоплавкого рения ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ )), Cu и Al. В качестве метода сравнения использована атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Проведено метрологическое обеспечение разработанных методик в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002.

Показаны возможности применения метода для контроля точности анализа вторичного и техногенного сырья, содержащего ценные компоненты.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ. Грант № НШ-1651.2008.3.

# ПРЯМОЙ АЭС АНАЛИЗ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕРАТОРА «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ 25» И АНАЛИЗАТОРА МАЭС

Л.Н. Комиссарова, Е.П. Моисеенко, А.И. Сапрыйкин

Учреждение РАН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, saprykin@che.nsk.su

Высокочистый оксид вольфрама широко используется в различных областях промышленности, науки и техники. В настоящее время в ИНХ СО РАН ведутся работы по выращиванию оксидных кристаллов, в частности, монокристаллов калий-гадолиниевого вольфрамата  $\alpha\text{-KGd(WO}_4)_2\text{-Nd}^{3+}$  (KGW:Nd), активированных ионами неодима, которые используются для генерации лазерного излучения и сцинтилляционных кристаллов вольфрамата кадмия CdWO<sub>4</sub> (CWO). Оксид вольфрама (VI) служит исходным материалом для синтеза этих монокристаллов. Функциональные свойства этих материалов во многом определяются их примесным составом, поэтому требования к примесному составу WO<sub>3</sub> достаточно высоки. Известно, что примеси Cr, Fe, Mn, Sn и Sb на уровне концентраций  $\sim n10^{-5}$  % мас. и выше влияют на радиационную стойкость, сцинтилляционные и оптические свойства кристаллов CWO. Это обуславливает актуальность разработки многоэлементных методик количественного химического анализа оксида вольфрама (VI), обеспечивающих низкие пределы обнаружения этих примесей.

Целью настоящей работы изучение влияния вольфрама на аналитический сигнал элементов-примесей и выбор оптимальных условий прямого атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа соединений вольфрама. Особое внимание в работе было уделено определению примесей Fe, Sn, Sb в образцах оксида вольфрама (VI), поскольку эти примеси оказывают существенное влияние на качество оксидных монокристаллов и теряются в процессе отгонки основы по разработанной в ИНХ СО РАН методике АЭС анализа оксида вольфрама с предварительным концентрированием [1].

Работа выполнена на спектрографе PGS-2 с дифракционной решеткой 900 шт/мм, спектральным диапазоном 205 - 345 нм. В качестве источника возбуждения использовали универсальный генератор «Шаровая молния 25», позволяющий управлять параметрами разряда (полярностью и амплитудой тока, частотой и длительностью импульсов). Регистрацию спектров осуществляли с использованием МАЭС. При разработке методики анализа оксида вольфрама нами были сняты кривые выгорания примесей в присутствии 0, 4, 10 и 20% мас оксида вольфрама в пробе. Установлено, что 20% WO<sub>3</sub> в пробе на основе графитового порошка с 4% NaCl не влияет на интенсивности аналитических линий: Ag, Al, Ba, B, Be, Bi, Ca, Mg, Fe, Sb, Zn; 10% WO<sub>3</sub> не влияет на линии: Pt, Tl, In, Ga, Cd, Cu, Mn, Pb;

4% WO<sub>3</sub> не влияет на: Ni, Cr, Co, Cu, Sn, но даже 0,1% WO<sub>3</sub> приводит к занижению аналитического сигнала для Mo и Nb в два раза.

С помощью анализатора МАЭС регистрировали 160 спектров за время экспозиции 20с. Программа АТОМ позволяет вычислять интенсивности линий в заданные интервалы времени. С помощью полученных данных нами выбрано индивидуальное время экспозиции для всех определяемых примесей: Ge, Bi - 8с; Ga, Sb, Sn, Zn – 12с; Cd, In Pb - 16с; Pt- с 14 по 20 с; для остальных примесей - 20 с.

В результате были выбраны оптимальные условия для анализа вольфрама и его соединений и предложена АЭС методика прямого анализа оксида вольфрама с дуговым возбуждением спектров, позволяющая определять до 28 элементов-примесей с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-3}$  –  $n \cdot 10^{-5}$  % мас. (таблица 1) и внутрилабораторной прецизионностью 0,15 – 0,30. Правильность методики проверена способом «введено-найдено» и сопоставлением данных независимых методов анализа (AAC, ЛИМС и АЭС с отгонкой [1]).

Таблица 1.

Пределы обнаружения элементов в оксиде вольфрама, % мас.

| Элемент/ линия | Экспозиция, с | Предел обнаружения | Элемент/ линия | Экспозиция, с | Предел обнаружения |
|----------------|---------------|--------------------|----------------|---------------|--------------------|
| Ag I 328,07    | 20            | $3 \cdot 10^{-5}$  | In I 325,85    | 16            | $2 \cdot 10^{-4}$  |
| Al I 308,21    | 20            | $1 \cdot 10^{-4}$  | Mg I 277,82    | 20            | $2 \cdot 10^{-4}$  |
| Ba I 233,52    | 20            | $6 \cdot 10^{-4}$  | Mn I 279,83    | 20            | $5 \cdot 10^{-5}$  |
| B I 249,77     | 20            | $1 \cdot 10^{-3}$  | Ni I 305,08    | 20            | $3 \cdot 10^{-4}$  |
| Be 234,86      | 20            | $3 \cdot 10^{-5}$  | Pb I 283,39    | 16            | $1 \cdot 10^{-3}$  |
| Bi I 306,77    | 8             | $3 \cdot 10^{-5}$  | Pt I 265,94    | с 12 по 20    | $2 \cdot 10^{-3}$  |
| Ca II 315,89   | 20            | $2 \cdot 10^{-3}$  | Sb I 259,81    | 12            | $3 \cdot 10^{-3}$  |
| Cd I 228,80    | 16            | $5 \cdot 10^{-5}$  | Si I 251,61    | 20            | $8 \cdot 10^{-4}$  |
| Cr II 284,32   | 20            | $4 \cdot 10^{-4}$  | Sn I 283,99    | 12            | $2 \cdot 10^{-3}$  |
| Cu I 327,32    | 20            | $3 \cdot 10^{-5}$  | Tl I 276,79    | 20            | $3 \cdot 10^{-5}$  |
| Co I 242,49    | 20            | $4 \cdot 10^{-4}$  | Zn I 213,86    | 12            | $5 \cdot 10^{-4}$  |
| Fe I 302,06    | 20            | $8 \cdot 10^{-5}$  | Ti I 308,80    | 20            | $1 \cdot 10^{-3}$  |
| Ga I 294,36    | 12            | $2 \cdot 10^{-5}$  | V I 318,53     | 20            | $3 \cdot 10^{-4}$  |
| Ge I 265,12    | 8             | $2 \cdot 10^{-4}$  | Zr II 339,20   | 20            | $5 \cdot 10^{-3}$  |

1. А.Р. Цыганкова, Т.А. Чанышева, И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыйкин. АЭС анализ высокочистых оксидов с концентрированием примесей хлорированием основы пробы. //VIII научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Тезисы докладов. Томск, 2008. С. 105.

# **ЖУРНАЛ «АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ»**

**А.А. Пупышев.**

Главный редактор журнала

*ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург*

Научно-прикладной журнал «Аналитика и контроль», выпускаемый с 1997 г. на общественных началах, в августе 2008 г. приобрел официальный статус: учредителем и издателем журнала стал Уральский государственный технический университет - УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург). Был назначен главный редактор и сформирована новая редколлегия журнала, состоящая сейчас из докторов наук, активно занимающихся аналитической химией и аналитическим контролем, представляющих различные регионы России и ближнее зарубежье.

Издание журнала начало финансироваться университетом, что сразу решило основные финансовые проблемы журнала. Был сформирован небольшой штат редакции. В первую очередь были изданы номера журнала за 2007-2008 гг., существовавшие до этого только в электронной форме. Налажен регулярный выпуск печатной версии журнала (по-прежнему, 4 номера в год). Сейчас подготавливается к изданию № 3 за 2009 г.

В декабре 2008 г. журнал был зарегистрирован в качестве научного издания в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия (ПИ № ФС77-34530 от 04 декабря 2008 г.) с правом распространения в России и за рубежом. В апреле 2009 г. журнал получил во Франции международную регистрацию: ISSN 2073-1442 (печатная версия) и ISSN 2073-1450 (On-line версия).

Возобновлены договорные отношения с Всероссийским институтом научно-технической информации (ВИНИТИ). Номера журналов за последние годы вошли в базу данных ВИНИТИ и начато регулярное реферирование статей «Аналитики и контроль».

Полнотекстовая сетевая версия журнала за 2005-2009 гг. также на основе договорных отношений размещена в июне 2009 г. в научной электронной библиотеке eLIBRARY.RU. Для информационной открытости издания, что требуется правилами ВАК, в свободном доступе дополнительно приведены на русском и английском языке аннотации статей, ключевые слова, информация об авторах, пристатейные библиографические списки, что позволяет легко производить поиск необходимой информации. Доступ к полнотекстовым статьям журнала свободный и бесплатный для зарегистрированных читателей библиотеки: <http://www.elibrary.ru>. Ведется подготовка материалов для размещения в данной библиотеке полнотекстовой сетевой версии за 1997-2004 гг.

Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Редакция журнала проводит экспертную оценку рукописей и, для получения более объективной информации, ввела рецензирование каждой рукописи уже двумя специалистами. Авторы статей могут рекомендовать рецензентов (на усмотрение редакции).

Полная информация о журнале и правила для авторов представлены на сайте <http://aik-journal.ustu.ru>. Для переписки с редакцией используется электронный почтовый ящик aik.red@gmail.com. Налажен постоянный контакт с авторами рукописей при проведении рецензирования и верстке. Введена обязательная рассылка авторам статей их копий в электронной форме.

В сообщении приводится информация о наиболее интересных публикациях журнала за последний год, ближайших планах редакции.

Редакция журнала «Аналитика и контроль» приглашает потенциальных авторов статей по различным направлениям аналитической химии и аналитического контроля к сотрудничеству.

# АЭС АНАЛИЗ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ

**А.Р. Цыганкова, И.Р. Шелпакова, А.И. Сапрыкин**

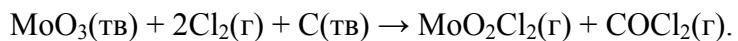
Учреждение РАН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3, *alphiya@yandex.ru*

Высокочистый триоксид молибдена используется в производстве монокристаллов молибдата кадмия CdMoO<sub>4</sub> и молибдата цинка ZnMoO<sub>4</sub>, а также в качестве катализаторов различных органических синтезов, в химической и нефтяной промышленности и других областях. Примесный состав исходного сырья для этих производств существенным образом влияет на свойства конечных материалов. Поэтому необходимы методики количественного химического анализа, позволяющие определять как можно больше примесей на уровне 10<sup>-6</sup> % мас и ниже.

В настоящее время из многоэлементных методов анализа наиболее распространена атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с возбуждением в индуктивно-связанной плазме (ИСП), кроме того не потерял своей актуальности и дуговой источник возбуждения спектров (ДПТ). Однако соединения молибдена достаточно сложный объект для этих методов, так как его спектр эмиссии очень богат, что существенно осложняет определение микропримесей. Поэтому для разработки высокочувствительных методик целесообразно предварительное отделение основы. Отгонка основы – один из наиболее эффективных способов, позволяющих отделить основу на ~ 99,9 % и избежать загрязнений, связанных с использованием реактивов необходимых для переведения пробы в водный раствор.

Цель настоящей работы – разработка методики анализа высокочистого триоксида молибдена с предварительным отделением основы химической отгонкой.

Известно, что молибден образует простые, смешанные и комплексные галогениды, а также оксогалогениды. Соединения молибдена с йодом и бромом имеют высокие температуры кипения, поэтому йод и бром не пригодны для решения поставленной задачи. Основываясь на опыте аналитической лаборатории ИНХ СО РАН, мы использовали хлорирование, как наиболее просто реализуемом способе реакционной отгонки основы. В качестве хлорирующего агента использовали элементарный хлор в присутствии восстановителя (графитовый порошок). Хлор получали электролизом соляной кислоты марки ОСЧ—20-4. Реакция хлорирования идет по схеме:



Процесс проводили в проточном реакторе при температуре 350 °C, основа удалялась в виде оксохлорида - MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (св. желт.). Для обеспечения высокой скорости процесса

отгонки необходимо обеспечить эффективное удаление образующегося диоксидихлорида молибдена, поэтому было предложено использовать газ – разбавитель. В качестве газа – разбавителя использовали аргон, т.к. это инертный газ, что исключает побочные реакции и локальный перегрев/переохлаждение в системе.

Концентрат примесей переносили на графитовый порошок и проводили АЭС анализ с использованием спектрографа PGS-2 с дифракционной решеткой 900 шт/мм, спектральным диапазоном 205 - 345 нм. В качестве источника возбуждения использовали универсальный генератор «Шаровая молния 250», позволяющий управлять параметрами разряда (полярностью и амплитудой тока, частотой и длительностью импульсов). Регистрацию спектров осуществляли с использованием МАЭС. Электрод с концентратом примесей служил анодом дуги (нижний электрод). Между электродами поджигали дугу постоянного тока 13,5 А, расстояние между электродами 5 мм; экспозиция составляла 250 мс, полное время регистрации 20 сек. Для вычисления концентраций микропримесей использовали метод постоянного градуировочного графика с контролем его положения по образцам сравнения на основе ГСО графитового порошка.

Для обеспечения и подтверждения правильности результатов анализа изучали влияние остатков основы пробы после отгонки на найденную концентрацию примесных элементов, поведение примесей при отгонке в условиях разной температуры, в присутствии восстановителя (графитового порошка) и без, а также проводили эксперимент «введенено-найдено» и сравнение с результатами, полученными по независимой АЭС методике и методом лазерной масс-спектрометрии.

Разработанная методика позволяет определять 17 элементов-примесей: Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pt, Zn и Zr в высокочистом MoO<sub>3</sub> с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-6}$  –  $n \cdot 10^{-8}\%$  мас. Внутрилабораторная прецизионность анализа составляет 0,2 – 0,3.

# РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ И АНАЛИЗ СУБСТРАТОВ ОРГАНОВ ЧЕЛОВЕКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

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

<sup>1</sup>Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

<sup>2</sup>Санкт-Петербургское Бюро судебно-медицинской экспертизы

Атомно-эмиссионный спектральный анализ микроэлементного состава субстратов органов, жидкостей и тканей человека традиционно используется в практике судебно – медицинской экспертизы, в частности, для заключения о присутствии в теле "металлических ядов". В последние десятилетия интерес к такого рода анализу проявляется со стороны медицины и физиологии, а также биохимии и экологии. Объясняется это тем, что целый ряд болезней человека связан с повышенным или пониженным содержанием различных элементов в его организме. Причем причиной заболевания могут быть не только элементы, депонированные организмом из окружающей среды и традиционно считающиеся токсическими (например, ртуть, свинец, мышьяк, кадмий), но и эссенциальные элементы, если их содержание заметно отличается от нормы. При этом следует отметить, что в настоящее время само понятие "нормальное содержание элемента" имеет лишь концептуальное определение, в соответствии с которым под нормой понимается содержание элементов в биосубстратах здоровых людей. На практике за норму принимается обычно либо среднее арифметическое значение концентрации элемента, рассчитанное для массива полученных экспериментальных данных о концентрациях в проанализированных образцах, либо интервал концентраций, который также определяется этим массивом данных. Таким образом, очевидна потребность в разработках высокочувствительных и высокопроизводительных методик анализа для проведения с их помощью широкомасштабных работ по определению содержаний микроэлементов в субстратах органов человека.

Целью данной работы являлась разработка методики АЭСА субстратов четырех органов человеческого тела (печень, почка, желудок, тонкий кишечник) с использованием высокоинформационной регистрирующей системы МАЭС, практическое применение этой методики для определения содержаний микроэлементов в указанных объектах, а также разработка новых способов интерпретации полученных экспериментальных данных.

За основу была взята известная в практике судебно-медицинской экспертизы методика АЭСА с фотографической регистрацией возбуждаемого в угольной дуге спектра образцов, представляющих собой не полностью озоленные в муфельной печи соответствующие образцы биосубстратов. Для оптимизации условий возбуждения спектров порошковых недоозоленных проб тканей органов нами были проведены исследования процесса "выгорания" спектральных линий определяемых элементов при различных величинах силы тока дугового разряда. На основании полученных результатов для возбуждения спектра проб (навеска 7 мг) были выбраны следующие условия: сила тока – 17А, расстояние между электродами – 2 мм, время экспозиции спектра – 5 с. При таком коротком времени экспозиции спектра длительность регистрации темнового тока МАЭС была увеличена до 20 с для уменьшения флюктуаций аналитического сигнала, связанных с флюктуациями темнового тока.

Градуировка анализа производилась по государственным стандартным образцам СОГ-24 на основе графитового порошка. В качестве аналитического сигнала для каждого из 12-ти определяемых элементов использовалась интегральная интенсивность его спектральной линии (за вычетом интенсивности фона), а именно: Fe λ302,06 нм, Mgλ277,98

нм, Cu  $\lambda$ 324,75 нм, Mn  $\lambda$ 279,48 нм, Mo  $\lambda$ 317,03 нм, Ni  $\lambda$ 341,47 нм, Pb  $\lambda$ 283,30 нм, Cd  $\lambda$ 228,80 нм, Sn  $\lambda$ 303,41 нм, Ag  $\lambda$ 338,28 нм, P  $\lambda$ 255,32 нм, В  $\lambda$ 249,77 нм. В таблице, в качестве примера, приведены средние арифметические значения содержаний 12 элементов, рассчитанные по результатам анализа образцов печени и почек, изъятых для проведения судебно-медицинской экспертизы у 14 трупов, и интервалы содержаний этих элементов. В этой же таблице приведены результаты, полученные другими авторами. Сравнение представленных данных демонстрирует удовлетворительное согласие, особенно учитывая то, что в [2] и [3] данные получены при анализе субстратов органов жителей Кореи и Италии, соответственно.

Таблица. Экспериментальные данные о "нормальных" содержаниях элементов (ppm).

| Эл-т | Печень                                 |                  |              |                  | Почка                                   |                |              |                  |
|------|--|------------------|--------------|------------------|---|----------------|--------------|------------------|
|      | Данная работа                          | [1]              | [2]          | [3]              | Данная работа                           | [1]            | [2]          | [3]              |
| Mg   | 71<br>20-112                           | 165<br>-         | -            | 113<br>24 -147   | 56<br>20-85                             | 130<br>-       | -            | 90,8<br>66-112   |
| Mn   | 5,1<br>2,1-10                          | 1,3<br>-         | -<br>0,9-2,1 | 0,77<br>0,06-1,4 | 1,95<br>0,7-3,5                         | 0,85<br>-      | -<br>0,7-1,3 | 0,44<br>0,17-0,8 |
| Cu   | 4,4<br>1,4-9,8                         | 8,6<br>-         | -<br>2,8-8,4 | 4,9<br>2,3-17,8  | 2,2<br>1-2,6                            | 2,9<br>-       | -<br>1,3-2,3 | 1,75<br>0,9-2,8  |
| Fe   | 259<br>104-542                         | 185<br>-         | -<br>101-283 | -                | 84<br>34-159                            | 76<br>-        | -<br>48-118  | -                |
| Mo   | 1,34<br>0,3-3,5                        | 1,13<br>-        | -            | -                | 0,48<br>0,22-0,9                        | 0,4<br>-       | -            | -                |
| Pb   | 0,30<br>0,07-1,9                       | 2,0<br>-         | < 0,68<br>-  | 0,54<br>0,14-1,7 | 0,21<br>0,02-1,7                        | 1,24<br>-      | <0,97        | 0,27<br>0,09-1,5 |
| Ni   | 0,18<br>0,04-0,6                       | < 0,1<br>-       | < 0,38<br>-  | 0,16<br>0,03-0,6 | 0,14<br>0,03-0,6                        | < 0,09<br>-    | <0,52<br>-   | 0,1<br>0,01-0,37 |
| Cd   | 1,23<br>0,1-3,7                        | 2,4<br>-         | -<br>0,6-5,4 | 0,83<br>0,13-2,0 | 6,8<br>1,8-14,8                         | -<br>20-92     | -<br>16-50   | 9,3<br>2,5-23,5  |
| P    | 251<br>163-340                         | -                | -            | -                | 158<br>117-202                          | -              | -            | -                |
| B    | 0,91<br>0,17-2,8                       | -                | -            | -                | 0,40<br>0,13-1,0                        | -              | -            | -                |
| Sn   | 0,098<br>0,034-0,26                    | -<br>0,4-<br>0,6 | -            | -                | 0,063<br>0,022-0,10                     | <<br>0,28<br>- | -            | -                |
| Ag   | $7,1 \cdot 10^{-3}$<br>$(5-10)10^{-3}$ | 0,05<br>-        | -            | -                | $4,4 \cdot 10^{-3}$<br>$(3,4-6)10^{-3}$ | < 0,01<br>-    | -            | -                |

### Литература

- Г.Н.Назаров, Т.Ф.Макаренко. Методы спектрального анализа в судебной медицине (Практическое руководство) М.:МНПП "ЭСИ". 1994.
- Youngchan Yoo, Sangki Lee et al. Distribution of Heavy Metals in Normal Korean Tissues. Presented at TIAF 37-th Triennial Meeting. - Cracow, 1999.
- Coni E., Alimonti A. et al. Reference Values for Elements in Human Organs: Criteria and Methods //Acta Chimica Hungarica. 1991. V.128. N4-5. P.563-572.

# ОПЫТ АНАЛИЗА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА СПЕКТРОМЕТРАХ ДФС-51«СЛ» И ДФС-41 С МАЭС

С.В. Климов

ОАО «Ашинский металлургический завод», г.Аша, Челябинской обл.  
*las@amet.ru*

Продукцией электросталеплавильного цеха №1 ОАО «Ашинский металлургический завод» является лента из аморфных и нанокристаллических сплавов и витые магнитопроводы из этой ленты. Лента изготавливается на уникальном высокоточном оборудовании методом формирования и литья плоской струи расплава на поверхность быстро вращающегося охлаждаемого диска. При таком процессе затвердевания не успевает происходить кристаллизация металлической ленты и она имеет аморфную структуру металлического стекла. Такая структура обеспечивает уникальное сочетание физических свойств: широкий спектр магнитных характеристик, высокое удельное электрическое сопротивление, высокую твердость. Аморфные и нанокристаллические сплавы в настоящий момент являются самыми передовыми в прецизионной металлургической технологии и пользуются большим спросом в различных областях мировой промышленности.

При производстве аморфной ленты важнейшим параметром является ее химический состав. В настоящее время наш завод производит более 15 марок сплавов на железной, кобальтовой и никелевой основах. Основные группы сплавов и их химический состав приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные группы сплавов и диапазоны содержаний элементов, %.

| Элемент | Группы сплавов |      |      |       |      |      |      |       |       |      |
|---------|----------------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|------|
|         | I              | II   | III  | IV    | V    | VI   | VII  | VIII  | IX    | X    |
| Si      | 3-9            | <5   | 1-6  | 1-6   | 1-5  | 5-10 | <5   | 2-10  | 2-10  | <1   |
| B       | 1-6            | 5-10 | 1-5  | 1-5   | 1-5  | 1-3  | 5-10 | 1-5   | 1-5   | 5-10 |
| Nb      |                |      |      |       |      | 2-7  |      |       |       |      |
| Cu      |                |      | <1   |       |      | <2   |      |       |       |      |
| Co      | <1             | <1   | <5   | <5    | 7-35 | <5   | <5   | Осн.  | Осн.  | Осн. |
| C       | <0,5           | <0,5 | <0,5 | <0,5  | <0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5  | <0,5  | <0,5 |
| Cr      | 5-20           |      |      | 10-20 |      |      |      | 2-7   |       |      |
| Ni      | Осн.           | Осн. | <2   |       |      |      |      |       | 5-15  |      |
| Mo      |                |      |      |       |      |      |      | 1-5   |       |      |
| Mn      |                |      |      |       |      |      |      | 3-6   |       |      |
| Fe      | 1-10           |      | Осн. | Осн.  | Осн. | Осн. | Осн. | 0,1-7 | 0,1-7 | <1   |
| Ba      |                |      |      |       |      |      |      | <1    |       |      |

Основной особенностью данных сплавов является высокое содержание элементов-аморфизаторов – кремния и бора, а также значительное легирование.

Следует отметить необходимость получения заданного химического состава сплава с минимальным отклонением, так как в дальнейшем даже небольшое отклонение по химическому составу приводит к значительным изменениям электромагнитных и физических характеристик получаемой продукции – ленты и магнитопроводов.

Надежное получение заданного химического состава невозможно без экспресс-анализа сплава на всех стадиях производства - от выплавки в индукционных вакуумных печах до разливки ленты на разливочных агрегатах.

На Ашинском металлургическом заводе с 1990 года анализ аморфных сплавов проводится на спектрометре ДФС-51 с ФЭУ в качестве приемников излучения. Это вакуумный спектрометр, имеющий штатив, продуваемый аргоном. Спектральный диапазон 175-340 нм.

В настоящее время ДФС-51 оснащен электронным регистрирующим устройством ЭРУ «СЛ», программным обеспечением «GRAD» и малогабаритным источником возбуждения спектра ИВС-500-3. Данное оборудование изготовлено ЗАО «Спектральная лаборатория», г. Санкт-Петербург.

Модернизированный спектрометр ДФС-51 «СЛ» имеет хорошие аналитические возможности и надежность. Благодаря широкому динамическому диапазону отпада необходимость переключения питания ФЭУ на разных программах.

Спектральный экспресс-анализ проводится на стадии выплавки сплава и перед разливкой аморфной ленты с корректировкой химического состава по результатам анализа. Это позволяет получать аморфную ленту, имеющую заданный и однородный химический состав независимо от цикла выплавки и разливки.

Были изготовлены комплекты градуировочных образцов по 15 маркам аморфных сплавов, разработана методика количественного химического анализа аморфных и нанокристаллических сплавов фотоэлектрическим спектральным методом НДП МХ-ТП-11-2005.

Проведена большая работа по организации современного технологичного отбора проб. Сложность работы с пробами аморфных и нанокристаллических сплавов заключается в том, что они имеют высокую твердость (HRC 100 и выше), зачастую из-за особенностей химического состава и структуры возможно образование трещин. Вначале пробы отбирались из расплава с помощью металлических ложек и изложниц. Такой способ отбора проб имел массу недостатков, в числе которых различия в размерах проб, их структуре, наличие загрязнений и т.п.

С 2007г. нами внедрена технология пробоотбора из расплава с использованием разовых пробоотборников фирмы Heraeus Electro-Nite L.L.C. (Бельгия) с антиразбрызгивающим покрытием.

Получаемые пробы имеют форму цилиндра диаметром 35мм и высотой 12мм. Структура проб более однородна, отсутствуют трещины, удобнее подготовка пробы к анализу, анализ пробы возможен с двух сторон.

В результате всех вышеперечисленных мероприятий полная погрешность спектрального экспресс-анализа при определении химического состава сплавов не превышает 3%, что соответствует погрешности при анализе аморфных сплавов методами аналитической химии.

Однако, начиная с 2007-2008 г.г., в условиях значительного роста производства аморфных сплавов и увеличения объемов исследовательских работ по оптимизации их составов, возникла потребность в анализаторе с более широкими возможностями.

После анализа всех возможных вариантов было решено в дополнение к уже имеющемуся спектрометру ДФС-51 «СЛ» установить в лаборатории аморфных сплавов квантometer ДФС-41 и модернизировать его. ДФС-41 имеет в отличие от ДФС-51 более широкий спектральный диапазон - от 175 до 380 нм.

Модернизация заключалась в установке вместо ФЭУ многоканального анализатора МАЭС с современным программным обеспечением «АТОМ» (производства фирмы «ВМК-Оптоэлектроника») и источника возбуждения спектра ИВС-500-5 (производства ЗАО «Спектральная лаборатория»).

ИВС-500-5 представляет собой последнюю модель источника низковольтной конденсированной искры с амплитудой напряжения разрядных импульсов 500 В и частотой следования импульсов 100, 200, 300, 400, 500. Источники данного типа хорошо зарекомендовали себя и используются в ЦЗЛ на трех вакуумных спектрометрах как для анализа сталей и чугунов, так и для анализа аморфных материалов.

После установки МАЭС и подбора режимов анализа были созданы аналитические программы по всем маркам аморфных и нанокристаллических сплавов.

Примеры градуировочных графиков по кремнию и бору, полученных на спектрометрах ДФС-51 «СЛ» и ДФС-41 с МАЭС представлены на рис.1.

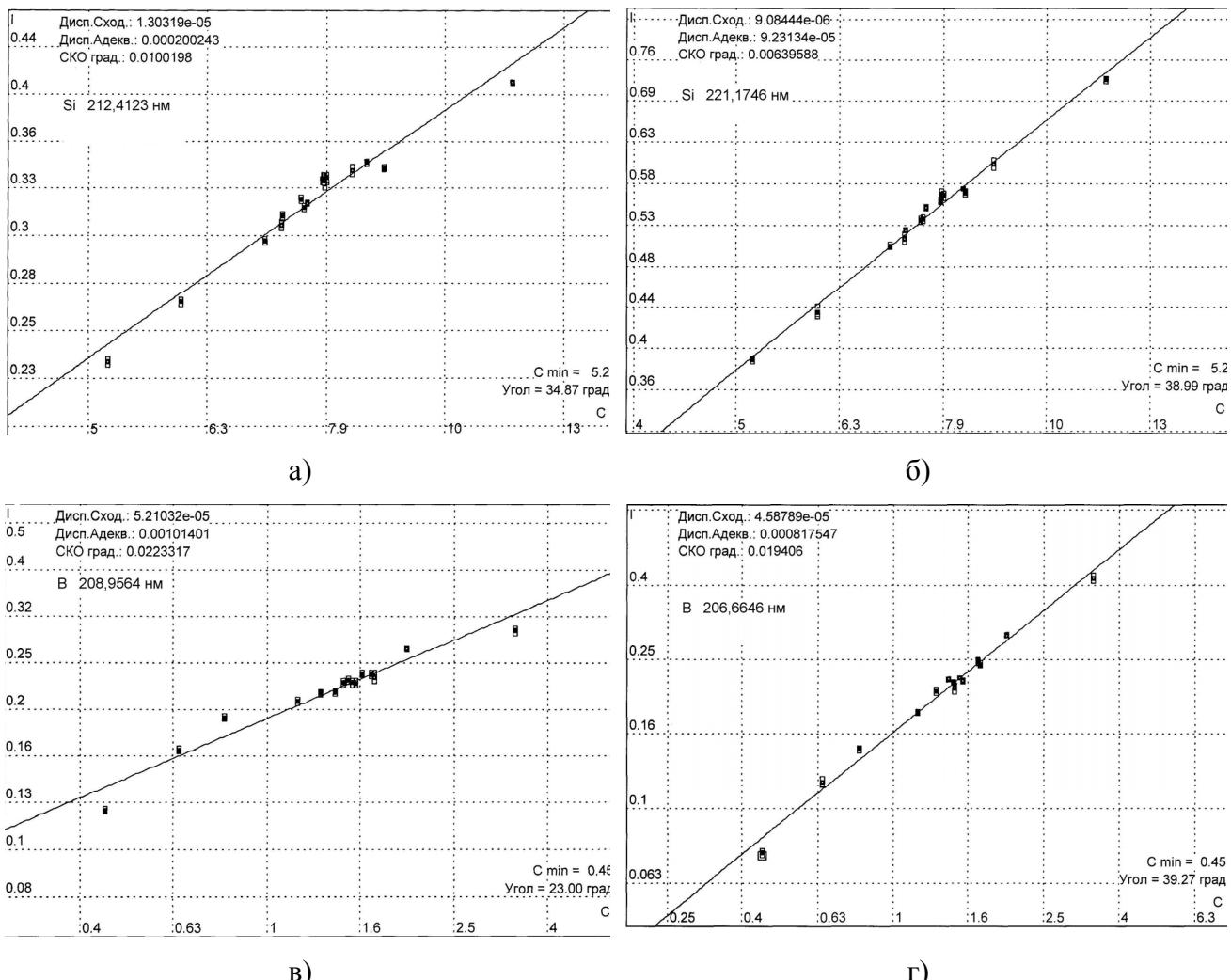


Рис.1 Градуировочные графики: а) Si 212,4123нм (ДФС51 «СЛ»), б) Si 221,1746нм (ДФС41 с МАЭС), в) В 208,9564нм (ДФС51 «СЛ»), г) В 206,6646нм (ДФС41 с МАЭС)

Полученные градуировочные характеристики по этим элементам представлены в таблицах 2-3.

Таблица 2 - Градуировочные характеристики по кремнию

|   | <b>ДФС-51 «СЛ»</b>   | <b>ДФС-41 с МАЭС</b>  |
|---|----------------------|-----------------------|
| Длина волны линии анализируемого элем., $\lambda$ (нм.) | 212,4123             | 221,1746              |
| Длина волны линии сравнения Fe, $\lambda$ (нм.)         | 273,0734             | 228,4085              |
| Диапазон концентраций, С (%)                            | 5,2 – 11,4           |                       |
| Дисперсия сходимости                                    | $1,3 \times 10^{-5}$ | $9,08 \times 10^{-6}$ |
| Дисперсия адекватности                                  | $2 \times 10^{-4}$   | $9,23 \times 10^{-5}$ |
| СКО градуировки   | 0,0100               | 0,0064                |
| Угол наклона, °   | 34,87                | 38,99                 |

Таблица 3 - Градуировочные характеристики по бору

|   | <b>ДФС-51 «СЛ»</b>    | <b>ДФС-41 с МАЭС</b>  |
|---|-----------------------|-----------------------|
| Длина волны линии анализируемого элем., $\lambda$ (нм.) | 208,9564              | 206,6646              |
| Длина волны линии сравнения Fe, $\lambda$ (нм.)         | 273,0734              | 228,4085              |
| Диапазон концентраций, С (%)                            |                       | 0,45 – 3,4            |
| Дисперсия сходимости                                    | $5,21 \times 10^{-5}$ | $4,58 \times 10^{-5}$ |
| Дисперсия адекватности                                  | $1,01 \times 10^{-3}$ | $8,17 \times 10^{-4}$ |
| СКО градуировки   | 0,02233               | 0,0194                |
| Угол наклона, °   | 23,00                 | 39,27                 |

Из полученных данных следует, что углы наклона значительно больше у графиков, полученных на спектрометре ДФС-41 с МАЭС. СКО градуировочных графиков, полученных на этом приборе, несколько меньше, чем у ДФС-51 «СЛ».

Подобная тенденция наблюдается и при построении графиков других элементов по всем маркам аморфных сплавов.

ДФС-41 с МАЭС выгодно отличает возможность широкого выбора аналитических линий с хорошей концентрационной чувствительностью и линий сравнения, за счет чего достигается увеличение углов наклона градуировочных графиков, лучшая линейность. Большинство графиков можно задать полиномами первой степени. Это не всегда удавалось на ДФС-51 «СЛ».

С учетом этого при очередной ревизии вакуумного полихроматора ДФС-51 «СЛ» планируется скорректировать существующий спектр с установкой новых аналитических линий, оптимальных для анализа аморфных сплавов.

Показатели точности и внутрилабораторной прецизионности при экспресс-анализе аморфных сплавов на ДФС-41 с МАЭС не хуже показателей, регламентированных в НДП МХ-ТП-11-2005. В настоящее время на этом спектрометре ведутся разработки методик анализа по некоторым новым сплавам на различных основах.

Следует отметить комфортность работы на данном приборе на всех стадиях работы, как для инженера, так и для лаборантов.

### Выводы

На спектрометрах ДФС-51 «СЛ» и ДФС-41 с МАЭС возможен точный экспрессный анализ химического состава аморфных и нанокристаллических сплавов.

ДФС-41 с МАЭС обеспечивает аналитическую поддержку широкого круга исследовательских работ.

# **СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ РУДНЫХ И НЕРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

**В.В. Степановских**

*ЗАО «Институт стандартных образцов»,  
620057, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а. www.icrm-ekb.ru  
icrm@mail.ur.ru; iso@icrm-ekb.ru*

ЗАО «Институт стандартных образцов» является одним из основных производителей стандартных образцов (СО) сырья и материалов черной металлургии. Номенклатура СО включает свыше 400 типов СО, в том числе более 200 типов СО для спектрального анализа.

Разработанная ЗАО «ИСО» номенклатура СО для спектрального анализа позволяет с использованием наименьшего числа типов СО проводить установление и оценку градуировочных функций и метрологических характеристик средств измерений (СИ) в широком диапазоне варьирования содержания контролируемых методами спектрального анализа элементов.

Комплекты СО (табл. 1.1 и 1.2) охватывают следующие виды анализируемых материалов: чугуны (комплекты СО с индексом ЧГ), углеродистые, низко- и среднелегированные стали (комплекты СО с индексом УГ), легированные стали (комплекты СО с индексом ЛГ) и сплавы на никелевой основе (комплекты СО с индексом НГ). Композиции комплектов СО обеспечивают возможность получения монотонно-возрастающих зависимостей выходного аналитического сигнала СИ от аттестованных значений массовой доли элементов.

Каждый комплект ГСО предназначен для обеспечения анализа определенного перечня марок чугунов, сталей и сплавов.

Таблица 1.1  
Номенклатура СО чугунов и сплавов для спектрального анализа

| Тип материала                | Индекс комплекта СО    | Стандарт на тип материала                    | Количество СО |
|------------------------------|------------------------|--|---------------|
| Чугун передельный и литьевой | ЧГ1-ЧГ6*;<br>ЧГ8-ЧГ11; | ГОСТ 805-95, ГОСТ 4832-95                    | 23            |
| Чугун легированный           | ЧГ24-ЧГ28,<br>ЧЛ1-ЧЛ4  | ГОСТ 1585-85, ГОСТ 7769-82,<br>ГОСТ 28394-89 |               |
| Чугун магниевый              | ЧМ1-ЧМ4;<br>ЧМ5-ЧМ8    | ГОСТ 4832-95, ГОСТ 1585-85                   |               |
| Сплавы на никелевой основе   | НГ1-НГ7                | ГОСТ 5632-72                                 | 10            |
| Сплавы прецизионные          | НГ15-НГ17              | ГОСТ 10994-74                                |               |

Таблица 1.2

## Номенклатура СО сталей для спектрального анализа

| Тип материала                     | Индекс комплекта СО   | Стандарт на тип материала   | Количество СО |
|-----------------------------------|---|---|---------------|
| Сталь углеродистая                | УГ17-УГ21*;<br>УГ29-УГ32;<br>УГ63; УГ69-УГ74  | ГОСТ 380-2005, ГОСТ 1050-88,<br>ГОСТ 1414-75, ГОСТ 1435-99,<br>ГОСТ 14959-79  |               |
| Сталь низко- и среднелегированная | УГ0-УГ9;<br>УГ22-УГ27*;<br>УГ33-УГ37;<br>УГ45-УГ48*;<br>УГ51-УГ53*;<br>УГ57-УГ60;<br>УГ64-УГ68*;<br>УГ75-УГ80;<br>УГ81-УГ86;<br>УГ87-УГ92;<br>РГ24-РГ31 | ГОСТ 801-78, ГОСТ 803-81,<br>ГОСТ 977-88, ГОСТ 2246-70,<br>ГОСТ 4543-71, ГОСТ 5781-82,<br>ГОСТ 5950-2000, ГОСТ 9045-93,<br>ГОСТ 10884-94, ГОСТ 14959-79,<br>ГОСТ 19281-89, ГОСТ 20072-74,<br>ГОСТ 21357-87, ГОСТ 27772-88,<br>ГОСТ Р 51685-2000 | 79            |
| Сталь высоколегированная          | ЛГ1-ЛГ11;<br>ЛГ12-ЛГ20*;<br>ЛГ21-ЛГ26;<br>ЛГ27-ЛГ31;<br>ЛГ32-ЛГ36;<br>ЛГ37-ЛГ43*;<br>ЛГ44-ЛГ48;<br>ЛГ56-ЛГ64;<br>РГ10-РГ18;<br>РГ19-РГ23                | ГОСТ 5632-72, ГОСТ 19265-73,<br>ГОСТ 20072-74   | 70            |

**Примечание.** Звездочкой (\*) в таблице отмечены комплекты СО, имеющие категорию межгосударственных (МСО). Эти стандартные образцы созданы в порядке сотрудничества в рамках СНГ и признаны в соответствии с правилами, установленными Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации.

В докладе представлены данные о метрологических характеристиках разрабатываемых институтом СО и применяемых методах аттестации.

# **ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НА ПРЕДПРИЯТИИ ОАО «ИЭМЗ «КУПОЛ»**

**А.В.Горбунова, Н.В.Ситникова**

*OAO «ИЭМЗ «Купол» г. Ижевск.  
(3412)48-01-91, 012@kupol.ru*

Атомно-эмиссионный спектральный анализ находит широкое применение, в частности, в рамках качественного анализа, поскольку позволяет определять как основной, так и примесный элементный состав проб. Возможности качественного анализа на предприятии ОАО ИЭМЗ «Купол» (г. Ижевск) расширились после модернизации спектрального оборудования многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС с программным обеспечением АТОМ и генератором Везувий-2. В ходе решения ряда производственных работ подобраны способы пробоподготовки анализируемых объектов, возбуждения пробы и порядок расшифровки спектра. В данной работе представлен опыт применения качественного спектрального анализа на предприятии.

## **Пробоподготовка объекта**

Спектральному анализу подлежат объекты, имеющие разное агрегатное состояние. Для анализа металлов и сплавов используется метод зачистки поверхности. Анализ порошков проводится посредством помещения пробы в кратер угольного электрода после предварительного её прокаливания, гомогенизации, смешивания с основой-носителем и внесения необходимых добавок. Для исследования жидкостей предложено получать сухой остаток анализируемой пробы с помощью выпаривания.

## **Режим возбуждения пробы**

Для полного элементного анализа вещества необходим универсальный режим работы генератора, позволяющий в спектре пробы фиксировать спектральные линии максимально возможного количества атомов. Наиболее оптимальным оказались условия: дуга переменного тока в соотношении импульса и паузы 2/5 при силе тока 10 А, время обжига и экспозиции от 1 до 5с.

## **Порядок расшифровки спектра**

В процессе расшифровки спектра используется библиотека спектральных линий, а также инструмент «мешающие линии», позволяющие исключить возможность наложения нескольких линий. В ходе работы также обращают внимание на чувствительность линии.

Качественный спектральный анализ на предприятии «Купол» находит применения в решении следующих вопросов: 1. Анализ причин поломок оборудования; 2. Анализ импортных материалов; 3. Анализ проб неизвестного состава; 4. Проведение экспертных работ; 5. Опытно-исследовательские работы.

## **Анализ причин поломок оборудования**

В результате эксплуатации теплообменника наблюдалось уменьшение толщины и разрушение стенки его медной трубы. На внутренней стороне обнаружены следы бурых пятен и рыхлый чёрный налёт, в составе которого спектральным анализом были найдены: Cu, Fe, а также Ca и Mg. Данные результаты позволили экспертам сделать заключение о том, что разрушение медных трубок – результат коррозии, спровоцированной катионами Fe,

попавшими в теплоноситель из-за воздействия химически-агрессивного компонента, что является грубым нарушением условий эксплуатации данного оборудования.

### **Анализ импортных материалов**

При эксплуатации импортного оборудования возможны поломки отдельных узлов, для восстановления которых требуется подобрать аналог материала деталей. Так, для ремонта немецкого станка проводили анализ химического состава материала покрытия антифрикционного слоя на подшипнике скольжения. Спектральным анализом установлен состав пробы, который идентичен составу оловянного баббита. По данным результатам проведён количественный анализ элементов основы химическим методом, что позволило определить марку баббита Б-83 и восстановить рабочий узел станка.

### **Анализ проб неизвестного состава**

Часто на складах возникает проблема обезличивания химических материалов. Для того чтобы определить класс опасности вещества и утилизировать материал, необходимо знание его качественного состава, что в полном объёме решает спектральный анализ.

### **Экспертные работы**

Одним из направлений деятельности центральной заводской лаборатории является проведение экспертных работ при анализе дефектов деталей и сборочных единиц на разных стадиях производства. Например, на волноводе, изготовленном из меди марки М0б, после термической обработки образовался чёрный налёт неизвестного происхождения. Спектрально в его составе идентифицированы Cu-основа, и Cr. Присутствие хрома обусловлено погружением детали в пассивирующий раствор, а чёрный налёт является результатом окисления меди вследствие отжига по типовому технологическому процессу в воздушной среде. После проведения термистами опытных работ, рекомендовано проводить термообработку данных деталей в вакууме.

### **Опытно-исследовательские работы**

Для совершенствования методики качественного спектрального анализа проведены опытно-исследовательские работы в двух направлениях: создание файла «базы данных» со спектрами материалов одной номенклатуры и разработка метода полуколичественного анализа с использованием синтетических смесей. По первому направлению освоен метод анализа припоев: создан общий файл «база данных» со спектрами образцов подавляющей номенклатуры припоев предприятия: ПОС, ПОСК, Sn, сплава Розе, Вуда и ПОИН (Рис. 1). Теперь в случае анализа неизвестного образца требуется снять его спектр и сопоставить с имеющимися в базе спектрами известных припоев, что исключает необходимость полной расшифровки спектра вновь анализируемого образца.

В рамках второго направления разработан метод полуколичественного анализа, т.е. приблизительного определения количественного состава сложных многокомпонентных смесей, химический анализ которых методами мокрой химии затруднён. Данный метод проходил апробацию на примере определения содержание кадмия в двух гальванических ваннах оловянирования. Для этого аликвоты синтетических смесей, дублирующие состав гальванических ванн с содержанием кадмия в необходимом диапазоне, выпаривали, а полученный сухой остаток подвергали анализу. Используя зависимость интенсивности спектральной линии кадмия от его содержания в синтетических смесях, построен градуировочный график, пользуясь которым вычислено содержание кадмия в ванне №1 5.1 г/л, №2 13.8 г/л.

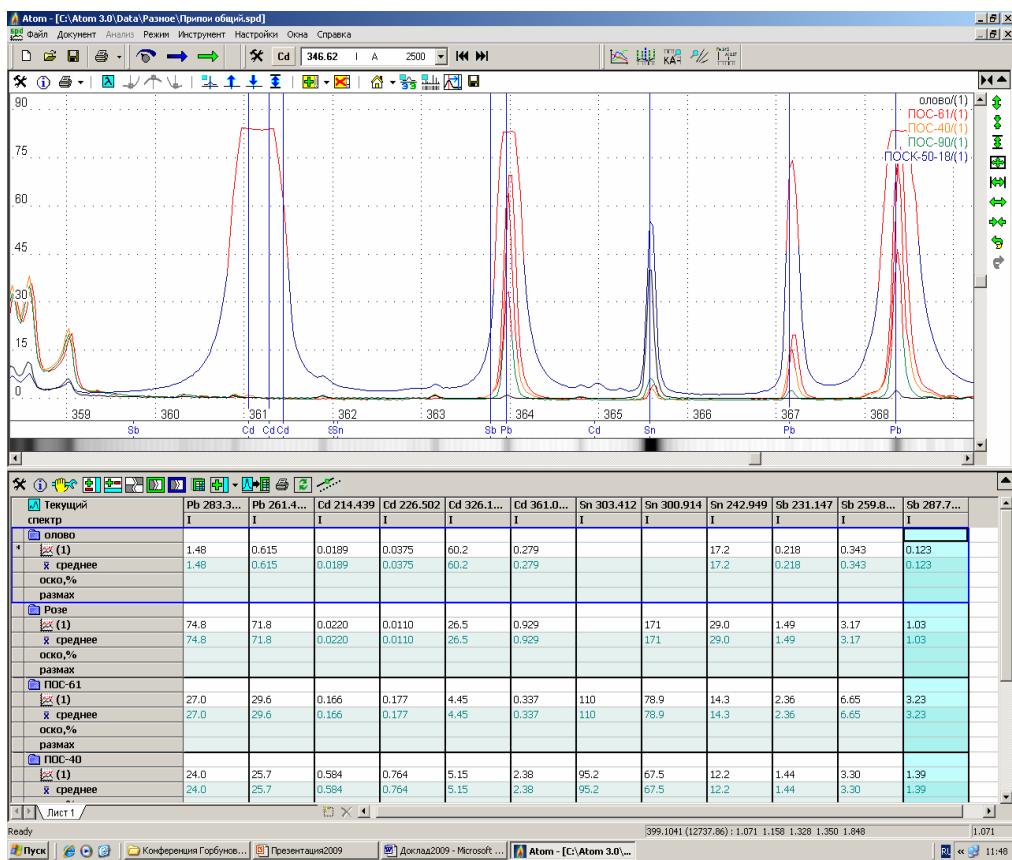


Рис. 1 Участок спектра и таблицы анализа файла-базы для анализа припоев

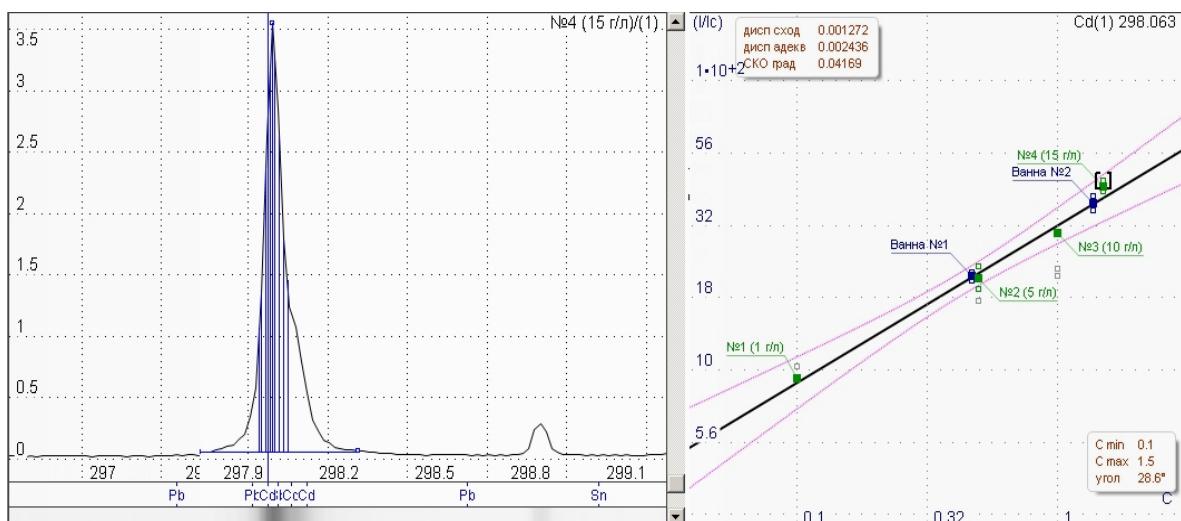


Рис. 2 Участок спектра и градуировочный график для определения содержания кадмия в ванне оловянирования

Таким образом, в ходе данной работы разработана методика качественного спектрального анализа: выбраны способы пробоподготовки образцов, режим возбуждения пробы и механизм расшифровки спектра. Показана возможность использования качественного спектрального анализа в решении производственных вопросов.

# «ЭКСПРЕСС» - УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ АЭСА

**А.Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>, В.А.Попков<sup>1,2</sup>, В.И Печуркин<sup>1,2</sup>**

*1 - ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск*

*2 - Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск*

У разработчиков спектральных приборов для АЭСА наибольшую популярность получила оптическая схема Пашена – Рунге с диаметром круга Роуланда 0.75м и 1 м. Приборы с большим фокусом (1.5 и 2м), хотя и имеют лучшее спектральное разрешение, в настоящее время не производятся из-за больших размеров, массы и большей стоимости. Например, полихроматор квантometра ДФС-36 весит 2400кг. Как правило, при конструировании спектрометров закладывались завышенные требования на стабильность конструкции, так как смещение спектра относительно выходных щелей на 10 – 20мкм, уже требует перекалибровки прибора. Поэтому основная несущая деталь прибора, как правило, изготавливали литьем из чугуна и весь прибор термостатировали.

При использовании для регистрации спектров многоканальных полупроводниковых фотоприемников, когда в компьютере сохраняется весь зарегистрированный спектр, требования к стабильности конструкции спектрометров стали менее жесткими. Программное обеспечение прибора отслеживает сдвиг спектра и корректирует его в процессе регистрации автоматически по реперным линиям. Сегодня на машиностроительных заводах используются станки с программным управлением, которые обеспечивают микронные точности при обработке деталей, а оборудование гидроабразивной и лазерной резки может раскраивать листовой материал размерами до нескольких метров в длину и ширину. Все это позволяет создать спектрометр, в котором отсутствуют массивные литые детали, что ведет к уменьшению габаритов и массы спектрального прибора. При проектировании использовался накопленный в фирме опыт по модернизации и юстировке сотен отечественных и импортных спектрометров. Особое внимание было уделено проработке юстировочных узлов прибора. Для изменения рабочего спектрального диапазона в спектрометре предусмотрена возможность установки любой из следующих дифракционных решеток: 600 штр/мм, 900 штр/мм, 1200 штр/мм, 1800 штр/мм или 2400 штр/мм, в зависимости от решаемой аналитической задачи. В докладе приводится расчетный спектральный диапазон для каждой из перечисленных выше решеток.

В качестве диспергирующего элемента в спектрометре используется вогнутая нарезная неклассическая дифракционная решетка с коррекцией aberrаций с площадью нарезки штрихов  $65 \times 40\text{мм}$ . Коррекция aberrаций достигается за счет нарезки криволинейных штрихов с переменным шагом нарезки /1 /. Решетка имеет сферическую поверхность с радиусом кривизны 1 метр. Она установлена в специально разработанный держатель, в котором предусмотрено всего два винтовых юстировочных элемента для фокусировки спектра на поверхность фотоприемников. Выбор спектрального диапазона производится поворотом держателя с решеткой вокруг оси, проходящей через центр решетки параллельно штрихам в ее центральной части. На передней поверхности держателя решетки

предусмотрена возможность установки специальных рамок для уменьшения рабочей поверхности решетки или шторки закрывающей решетку во время транспортировки прибора, а также при юстировке оптической схемы освещения входной щели. Входная щель, линейки фотодиодов и дифракционная решетка установлены на круге диаметром 1040мм.

Внешний вид спектрометра «Экспресс» с двумя штативами (аргоновым и УШТ-4), генератором Везувий-3 и встроенным компьютером представлен на фотографии.



Такая компоновка прибора позволяет уменьшить площадь, необходимую для размещения прибора в лаборатории. Установка стола на колеса придает спектрометру мобильность, что может стать актуальным при работе в заводских цехах или при работе на больших экспериментальных физических установках. Первые месяцы работы с двумя собранными приборами показали, что стабильность спектрометра не хуже, чем МФС-8, у которого рама выполнена из чугунного литья.

В настоящее время изготовлено два спектрометра с решетками 1800 и 2400шт/мм со спектральными диапазонами: 190 ÷ 367, 390 ÷ 545; 185 ÷ 315, 334 ÷ 447, соответственно. Общее количество измерительных каналов в спектрометре равно 51600.

#### Литература:

1. Материалы V международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» Н.К. Павлычева (КГТУ, Казань) Оптические схемы дифракционных спектральных приборов: новые технологии – новые возможности (стр. 24-34). 2004г.

# АРГОНОВЫЙ ШТАТИВ «ШМЕЛЬ» КАК ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ДЛЯ ВОЗДУШНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

А.Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>, Д.С. Коренев<sup>1,2</sup>

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

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

На заводах черной металлургии использование спектрального диапазона вакуумного ультрафиолета обосновано тем, что там находится ряд сильных аналитических линий углерода (193.027нм), фосфора (177.435нм), серы (180.670нм) и др. При производстве цветных металлов анализ перечисленных элементов не актуален. Тем не менее, на большинстве предприятий цветной металлургии используют вакуумные квантометры, как правило, зарубежных фирм Spectro, ARL, Polivac и др. Объясняется это тем, что разряд в атмосфере аргона препятствует окислению поверхности пробы и, тем самым, обеспечивает лучшую воспроизводимость результатов анализа. Однако вакуумные или газонаполненные спектрометры имеют более высокую стоимость, менее надежны, по сравнению с воздушными, так как имеют в своем составе механические вакуумные насосы, специальные картриджи и печи для очистки газа и расходуют при работе значительные количества высокочистого аргона.

Создание аргонового штатива для комплектования классического воздушного спектрометра позволяет расширить его возможности и решать многие задачи металлургии и машиностроения. Разработанный нами аргоновый штатив, представлен на фотографии. Он имеет ряд оригинальных конструктивных решений:

- смена подставного электрода и калибровка аналитического зазора производится без разборки штатива;
- предусмотрены юстировочные элементы для установки штатива на оптическую ось спектрометра;
- разработана оригинальная конструкция прижима пробы к столику штатива.

Исследования возможностей штатива проведены нами на модернизированном спектрометре ДФС-458, в котором на место кассетного отделения установлена 10-тикристальная сборка линеек фотодиодов. В спектрометре установлены 3 неклассические дифракционные решетки с компенсированным астигматизмом. В данном приборе была заменена дифракционная решетка 900шт/мм на 600шт/мм, что расширило регистрируемый диапазон в длинноволновую область до 1100нм. Для оперативной смены диапазона регистрируемого спектра использовали разработанное нами устройство управления сменой решеток. Для освещения входной щели спектрометра применена 3-х линзовая конденсорная

система. В качестве источника возбуждения использовали универсальный спектроаналитический генератор Везувий-3.

Исследованы аналитические возможности генератора в прерывистом и комбинированном режимах разряда в аргоновом штативе.

Изучены процессы очистки поверхности пробы от кислорода, водорода и азота по регистрации интенсивности их спектральных линий в регистрируемом диапазоне. Анализ проводился по кривым выгорания анализируемых элементов. Высказано предположение, что значительный вклад на процессы в электрическом разряде вносят молекулы газов адсорбированных на поверхности анализируемого металла.

Сняты зависимости аналитических сигналов от величины зазора между пробой и подставным электродом. Одновременно определялась степень загрязнения подставного электрода материалом пробы.

Проверена возможность использования спектра подставного электрода для профилирования спектрометра, а также возможность замены вольфрамового электрода никелевым.

Проведено сравнение чистоты аргона в трех баллонах по интенсивности спектральных линий кислорода, водорода и азота.

Построены градуировочные графики для анализа высоколегированных сталей в дуговом прерывистом и комбинированном режимах генератора Везувий-3.



# **ДЕСЯТИЛЕТИЕ МАЭС НА ЖЕЛЕЗНЫХ ДОРОГАХ РОССИИ**

**Н.Д. Буренко**

*ДХТЛ ЗСЖД, г.Новосибирск*

У нас тоже юбилей - в 1999 году установлен первый МАЭС в Дорожной химико - технической лаборатории Западносибирской железной дороги (ЗСЖД) в г. Новосибирске. Сначала использование ограничивалось анализом сталей, затем действовали более актуальные для железных дорог виды анализа – определение элементов износа в буксовых смазках и дизельных маслах. При этом уже использовался генератор «Шаровая молния». Эффект был очевиден: на одной установке (вместо трех ) выполнялись все в.у. виды анализа а время выполнения анализа сократилось.

Нагрузка на прибор росла, и в 2005 году был приобретен комплекс атомно-эмиссионного спектрального анализа масел смазок и металлов для депо Карасук ЗСЖД, т.е. поставлены были также полихроматор, штатив, генератор, мешалки для масел, станок для заточки электродов.

В этом же 2005 году опыт ЗСЖД по внедрению МАЭС был доложен на ведомственном мероприятии (Сетевая школа по совершенствованию контроля ГСМ в г. Ярославле) где были представлены все 17 дорог ОАО «РЖД» и где были приняты решения и впоследствии приобретены 7 МАЭС и 7 генераторов «Шаровая молния». При этом охвачены были уже 6 дорог из 17 (Московская, Октябрьская, Приволжская, Юго-Восточная, Северокавказская и Западносибирская) .

В 2008 году в связи с проблемами эксплуатации тепловозов новой серии ТЭМ-18 для усиления приборного парка сети дорог были приобретены и поставлены еще два комплекса атомно-эмиссионного спектрального анализа масел, смазок и металлов. Учитывая «нулевую» оснащенность лабораторий (депо Белово ЗСЖД и ДХТЛ Восточно-сибирской железной дороги в г. Иркутске) комплексы поставлялись практически «под ключ», включая образцы сравнения и стартовый запас электродов.

Теперь собственно о выполняемых анализах: дизельное масло анализируется методом вращающегося электрода по ГОСТ 20759-90 «Дизели тепловозов. Техническое диагностирование и прогнозирование остаточного ресурса методом спектрального анализа масла. Общие требования», буксовая смазка по внутреннему в ОАО «РЖД» документу (ЦТЧС-53 Инструкция по контролю качества пластичной смазки из буксовых подшипников локомотивов).

В дизельном масле определяются 7 элементов (Pb, Fe, Si, Sn, Cu, Al, Cr) в диапазоне от 5 до сотен ppm, в буксовых смазках 4 элемента (Fe, Si, Cu, Cr) в диапазоне от 0,01% до 1% для наиболее значимых.

Основная особенность состоит в том, что при прямом анализе проба «коптит» и необходимо использовать специальный штатив с усиленной вытяжкой, обеспечивающий разрежение. Следующая особенность – работать можно только в переменном токе, иначе дуга смещается вытяжкой, а переменный ток с малой скважностью обеспечивает периодический разрыв дуги.

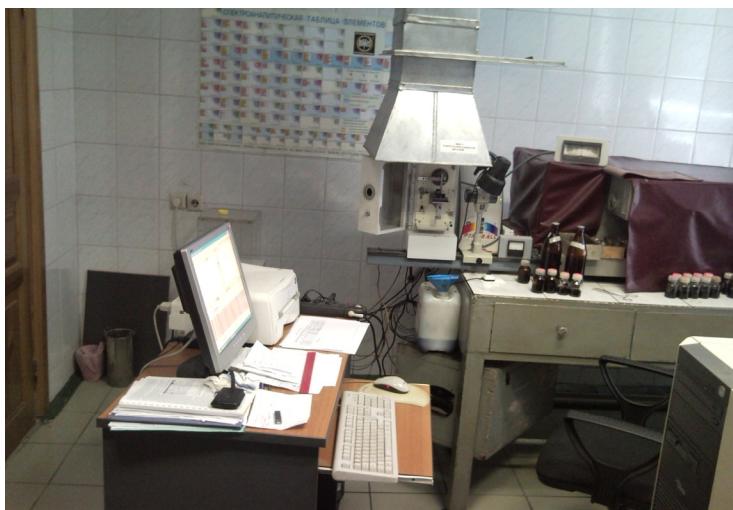
Широкие возможности генератора «Шаровая молния» обеспечили необходимый режим дуги.

В последних двух внедрениях (Белово и Иркутск) инженерами «ВМК-Оптоэлектроника» разработан и поставлен вариант генератора «Шаровая молния» который во взаимодействии со штативом обеспечивает вращение электрода с программно задаваемой скоростью.

В этих же штативах анализируем и металлы. Учитывая малые размеры штатива, ограничиваем размеры пробы (не более 50 x 35 x 30), а ГСО, имеющие форму цилиндра, хорошо вписываются. Количество анализов металлов составляет менее 1% от общего.

Кстати по количеству анализов: если на первом МАЭС выполнялось около 50 анализов в год то теперь на одиннадцати, по всем дорогам около 40000.

На фотографиях показана установка спектрального анализа в лаборатории Новосибирского локомотивного депо ЗСЖД.



общий вид установки спектрального анализа



внутренний вид штатива с пробой в ванночке (1) и врачающимся дисковым (2) и подставным стержневым (3) электродами

Особо хочу сказать о том как в течение этих 10 лет неоднократно проявлялся конструктивный подход ВМК Оптоэлектроника к нашим нуждам: дорабатывали программу под наши нужды, практически расширяли комплект поставки, включая подставки под электроды, точилки, мешалки, доработали типовой штатив в части привода вращения электрода и т.д.

# **ДВУХИМПУЛЬСНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ИСТОЧНИК ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД»**

**Д.В. Смолин<sup>1</sup>, В.Г. Гаранин<sup>1</sup>, В.А. Лабусов<sup>1,2</sup>**

*1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск*

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

Идея использовать лазер в качестве источника возбуждения атомно-эмиссионных спектров возникла в 60-х годах прошлого века сразу после изобретения режима модуляции добротности и получения мегаваттных лазерных импульсов наносекундной длительности. Лазеры такого класса позволили достигнуть плотности мощности лазерного пучка выше 1 ГВатт/см<sup>2</sup>, достаточной для формирования высокотемпературной (более 10000 К) лазерной плазмы. Под воздействием лазерного импульса происходит абляция материала образца, вещество атомизируется, ионизируется, возбуждаются практически все атомные и ионные переходы. На первой стадии, совпадающей по времени с действием на плазму лазерного импульса, на фоне интенсивного сплошного спектра теплового излучения плазмы, появляются спектральные линии, принадлежащие многократно ионизированным атомам. После прекращения лазерного импульса на протяжении нескольких микросекунд плазма расширяется и остывает, и затем она излучает спектры нейтральных и/или одно-, двукратно ионизированных атомов<sup>1</sup>. Первый спектральный анализ с использованием лазера как источника возбуждения спектров был выполнен исследователями во главе с Runge в 1964 году<sup>2</sup>. Первая коммерческая установка была изготовлена в начале 70-х в Carl Zeiss. В нашей стране она широко известна как ЛМА-10. Однако лазерный луч в этой установке используется только для абляции вещества образца, эмиссионный же спектр получается традиционным методом электрического разряда через облако испаренного материала пробы. Значительный технический прогресс, достигнутый за последние десятилетия как в области лазерных источников, так и в системах регистрации, привел к созданию широкого спектра коммерчески доступных, малогабаритных лазерных атомно-эмиссионных спектрометров, пригодных как для качественного так и количественного анализа.

Типичная схема современной установки для лазерного атомно-эмиссионным анализа представлена на Рис.1. В составе таких установок используются многообразные типы лазеров (YAG:Nd, рубиновые, эксимерные и т.п.), излучающие на различных длинах волн в режиме активной или пассивной модуляции добротности.

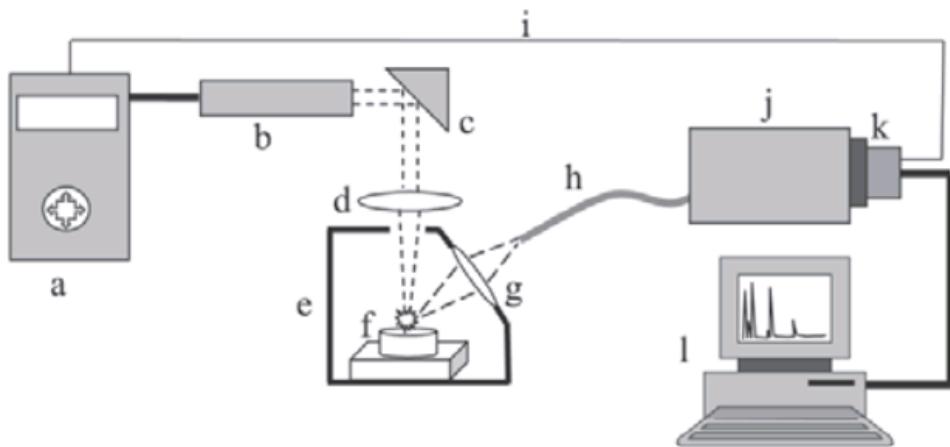


Рис.1 Схема современной установки для лазерного атомно-эмиссионным анализом.

а – источник питания лазера, б – излучатель лазера, в – система доставки лазерного излучения, д – фокусирующая оптика, е – камера для образца, ж – образец, з – оптика, собирающая излучение лазмы и - система доставки, волоконная или на оптической скамье, и – цепь синхронизации, ж – спектрограф к – детектор, л – компьютер

В последние годы наиболее часто стали применять современные двухимпульсные YAG:Nd лазеры. Первый импульс используется для испарения вещества, а второй импульс для ионизации испаренного материала пробы. Это позволяет для многих элементов на порядок повысить чувствительность спектрального анализа при работе в стандартных атмосферных условиях<sup>3-6</sup>. Именно такие лазеры используются в анализаторах LIBS-ELITE американской фирмы New Wave, в LEA-S500 белорусской компании SOLAR TII, в ЛАЭС-МПро российской компании «Спектроскопические системы» и др.



**LIBS-ELITE**



**LEA-S500**



**ЛАЭС-МПро**



**LIBSCAN™ 50**

В Таблице 1 собраны данные по лазерным излучателям, входящим в состав наиболее популярных лазерных атомно-эмиссионных спектрометров, используемые лазеры относятся к одному типу YAG:Nd.

| Название<br>ЛАЭС<br>анализатора | Фирма-<br>производитель                 | Длина<br>волны<br>нм            | Двух-<br>импульсный<br>режим | Максимальная<br>энергия<br>импульса<br>мДж | Максимальная<br>частота<br>повторения,<br>Гц | Длительность<br>импульса,<br>нс | Минимальный<br>размер пятна,<br>мкм |
|---------------------------------|---|---------------------------------|------------------------------|--|--|---------------------------------|-------------------------------------|
| Гранд                           | ВМК-<br>Оптоэлектроника                 | 1064                            | да                           | 2x 300                                     | 60   | <10                             | 300                                 |
| LIBS-ELITE                      | New Wave                                | 1064                            | да                           | 2x 200                                     | 10   | <5                              | 50                                  |
| LEA-S500                        | SOLAR TII                               | 1064                            | да                           | 2x 100                                     | 10   |                                 | 30                                  |
| ЛАЭС-МПро                       | ЗАО<br>«Спектроскопиче<br>ские системы» | 1064                            | да                           | 2x 100                                     | 10   | <15                             | 20                                  |
| LIBSCAN 100                     | Applied<br>Photonics                    | 1064                            | нет                          | 100  | 20   | --                              | --                                  |
| LIPAN 4010                      | LLA Instruments                         | 1064<br>(532 и<br>266<br>опция) | нет                          | 25   | 20   | <12                             | 10<br>(на длине<br>волны<br>266нм)  |
| Spectrolaser<br>4000            | Laser Analysis<br>Technologies          | 1064<br>(532 и<br>355<br>опция) |                              | 90<br>(200 и 300<br>опция)                 | --   | --                              | --                                  |
| PORTA-LIBS-<br>2000             | StellarNet                              | 1064                            | нет                          | 25   | 1  | 5                               | --                                  |
| AvaLIBS                         | Avantes                                 | 1064                            | нет                          | 100  | 20   | --                              | --                                  |

В связи с повышением интереса лабораторий к лазерным источникам возбуждения атомно-эмиссионных спектров [7], для исследований в области лазерного спектрального анализа нами был разработан собственный генератор спектров для использования со спектрометром «Гранд». Он представляет из себя двух-импульсный YAG:Nd лазер с электрооптической модуляцией добротности, работающий на основной длине волны 1064 нм, с длительностью импульса не более 10 нс по полувысоте, энергией до 300 мДж в каждом

импульсе и регулируемой от 0 до 60 мкс задержкой между импульсами, с максимальной частотой повторения до 60 Гц, с изменяемым от 300 до 1000 мкм размером пятна. Визуальное наблюдение и наведение луча на образец осуществляется с помощью интегрированного в систему стереоскопического микроскопа типа МБС-10 (рис.2).

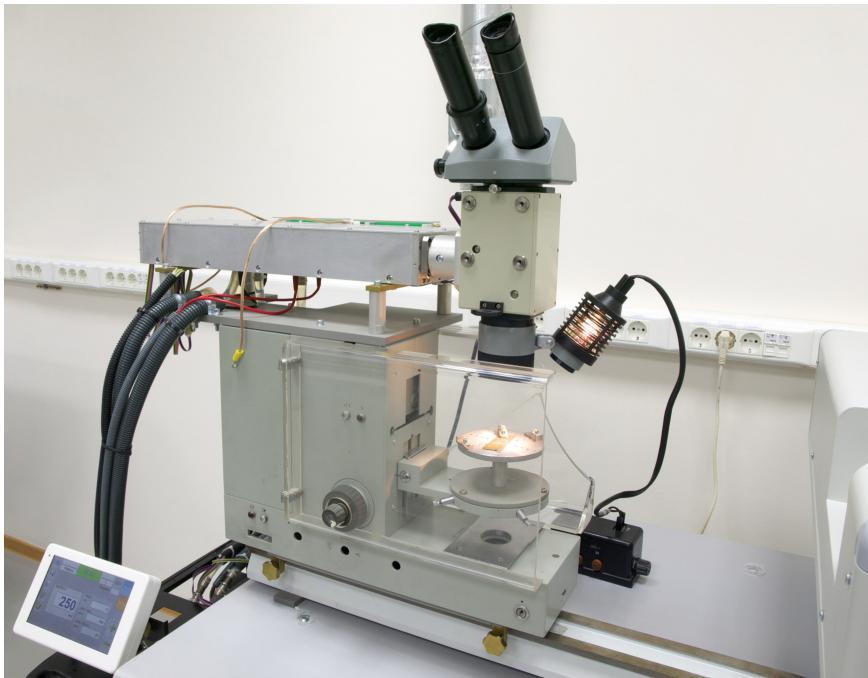


Рис.2. Пилотный двухимпульсный лазерный источник возбуждения атомно-эмиссионных спектров для спектрометра «Гранд»

Несомненным преимуществом лазерного разряда является возможность проведения анализа твердых проб любого типа – металлов, минералов, стекол и т.д., достаточно, чтобы материал поглощал излучение лазера. Другим достоинством является экспрессность и отсутствие специальной пробоподготовки. Способность лазерного луча к фокусировке на участок до 10-100 мкм дает возможность провести микроанализ включений, выполнить двумерное сканирование поверхности с высоким пространственным разрешением или локально проанализировать пробы практически без повреждения поверхности. С другой стороны, локальность анализа увеличивает требования к однородности анализируемых объектов, в случае металлов это условие выполняется почти всегда, а в случае природных объектов следует уделять внимание улучшению их однородности.

Большое количество публикаций, появившихся в последнее время в научной литературе, отражает большой интерес к лазерной атомно-эмиссионной спектрометрии (ЛАЭС). Можно сказать, что метод ЛАЭС переживает второе рождение, хотя чувствительность в анализе с лазерным возбуждением по многим элементам уступает дуговому возбуждению и находится на уровне искровых методик. Большое влияние на аналитические результаты оказывает основной состав пробы, а также температуры

плавления и кипения определяемых элементов и элементов основы. При определении концентраций некоторых элементов может оказаться необходимым учитывать такое количество разных факторов, что результат может оказаться только полукаличественным.

Как инструмент качественного анализа установка с лазерным возбуждением позволяет очень оперативно получить результаты, например, на рисунке показана диаграмма распределения интенсивностей в спектрах самородных золотин. Они легко могут быть отсортированы от кусочков других самородных металлов (меди, свинца и т.д.), а между

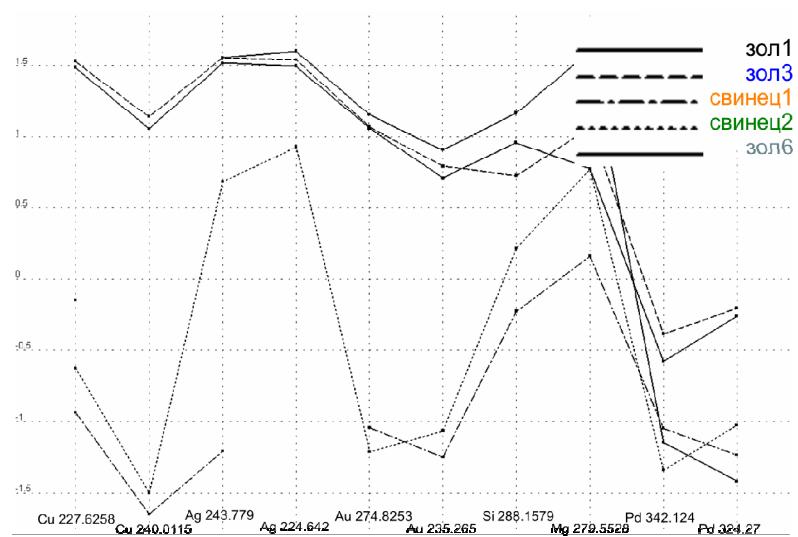


Рис.3. Диаграмма распределения интенсивностей в лазерных спектрах образцов самородных металлов.

собой по наличию в своем составе палладия (Рис.3). Далее можно проводить более сложные анализы по определению количественного состава, но первичный анализ нескольких проб был проведен за 10 минут, включая выбор проб, установку на приборный столик и фокусировку под микроскопом.

## Литература

1. David A. Cremers, Leon J. Radziemski; Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy 2006 John Wiley & Sons, Ltd, 23-26.
2. Runge, E.R.; Minck, R.W.; Bryan, F.R.; Spectrochim. Acta, Part B 1964, 20, 733.
3. Galbacs, G.; Budavari, V.; Geretovszky, Z.; J. Anal. At.Spectrom. 2005, 20, 974.
4. Pearman, W.; Scaffidi, J.; Angel, S. M.; Appl. Optics 2003, 42, 6085.
5. Pu, X. Y.; Cheung, N. H.; Appl. Spectrosc. 2003, 57, 588.
6. Першин С.М.; Квантовая электроника 2009, 1, 63-67.
7. Н.Б.Зоров, Т.А.Лабутин, А.М.Попов Тезисы семинара «Современный атомно-эмиссионный анализ и науки о Земле», Иркутск 2009, 18-19.

# **АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ**

**В.Г. Гаранин, Е.М. Мандрик**

*ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Коптюга, 1*

В настоящее время массовый элементный анализ проб искусственного и природного происхождения чаще всего 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 быстродействие анализа, пределы обнаружения и стоимость элементоопределения. Для прямого определения примесного состава широкого круга материалов используют методики анализа, основанные на испарении твердых проб из кратера графитового электрода в дуге 5-20 А или просыпки-вдувания порошковых проб в дуговой разряд с током 15-35 А.

Для выполнения прямого анализа предназначено современное оборудование производства «ВМК-Оптоэлектроника» - многоканальные спектрометры «Гранд» и анализаторы спектров МАЭС, спекtroаналитические генераторы «Шаровая Молния» и «Везувий», источники возбуждения спектров «Глобула» и «Поток», которое широко применяется в аналитических лабораториях геологоразведочных, горнодобывающих, перерабатывающих предприятий и научно-исследовательских институтов.

Классическая методика определения состава геологических проб путем испарения навески из кратера графитового электрода в токе дуги легко реализуется на спектрометре, укомплектованном автоматизированным штативом «Глобула» и спекtroаналитическим генератором. Длительные экспозиции со ступенчатым изменением тока выполняются по командам с компьютера в четко определенное методикой время. Вертикальное положение держателей электродов задается с помощью шаговых двигателей, а корректировка межэлектродного промежутка выполняется компьютером с помощью видеокамеры и программы, распознающей текущее положение разряда и электродов, что не требует постоянного внимания оператора. Корпус разрядной камеры штатива «Глобула» выполнен из двойных листов нержавеющей стали с продуваемым воздушным промежутком, что обеспечивает эффективное охлаждение корпуса при длительной работе с токами 15-20 А. В новой модели штатива увеличен рабочий объем и добавлена видеокамера для наблюдения за нормальной проекцией разогретых электродов на промежуточной диафрагме, что позволяет оператору наблюдать на одном экране весь ход анализа.

Генератор «Шаровая молния» с усовершенствованной схемой контроля мощности позволяет стабилизировать возбуждение спектров как в начальный период, когда проба в кратере электрода разогревается, так и в ходе остального времени, когда необходимо поддерживать длительное время (иногда до 3-4 минут) рабочий ток дуги 15-20 А.

Для проведения АЭС анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания применяется оригинальная установка «Поток» с встроенным полупроводниковым генератором тока и с управлением параметрами разряда и пробоподачи от компьютера. Оперативность и простота пробоподготовки (фактически только истирание проб до 100-200 меш), малое количество расходных материалов и быстродействие самого метода просыпки-вдувания позволяют выполнять на одной установке до 300-500 анализов за рабочую смену.

Установка «Поток» 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 от 1 до 500 Гц, что обеспечивает реализацию большинства методик анализов геологических проб, экологических объектов, продукции глиноземных и ферросплавных предприятий и др. Для подачи проб в разряд применяется транспортерный механизм с регулируемой скоростью движения ленты. Кварцевая воронка снабжена искровой разрядной секцией для дополнительного взмучивания порошка пробы акустическими волнами. Разрядная камера с принудительным воздушным охлаждением обеспечивает эффективную длительную работу с токами дуги до 40 А.

Применение двигателя постоянного тока с механическим редуктором обеспечило более стабильное движение лента транспортера и позволило устранить вибрации частиц пробы, которое иногда возникало с дискретным шаговым двигателем.

Кроме типовых рутинных анализов на установке «Поток» также возможно применение анализатора МАЭС с временем считывания спектров от 1 мс, что открывает аналитикам дополнительные возможности за счет регистрации спектров отдельных частиц металлов, включений и минералов и реализацию метода сцинтилляции при определении особо низких содержаний благородных металлов (золота, серебра, платины и др.).

# **МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ИСТОЧНИКАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ**

**А.А. Пупышев**

*ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»*

## **Введение**

В традиционных источниках возбуждения спектров атомов, ионов и молекул протекают сложные высокотемпературные процессы, которые характеризуются [1]:

- наличием многофазного рабочего тела с существенным преобладанием газовой фазы;
- изменением температуры и давления рабочего тела в широких диапазонах значений;
- химическими превращениями в газовой и конденсированных фазах;
- наличием сложных газовых потоков;
- изменением параметров состояния рабочего тела на фоне внутри- и межфазного тепло- и массообмена;
- неоднородностью параметров по рабочему объему.

Для изучения высокотемпературных процессов используется моделирование, т.е. формализация объекта оригинала, преследующая цель создания аналога объекта, адекватного ему. При этом исследователь разрабатывает модель, которая является формализованным представлением объектов или систем, служит средством для изучения и прогнозирования их свойств, а также управления ими.

Создание любой модели основано на имеющейся некоторой сумме знаний об объекте-оригинале. Первоначально выдвигаются гипотезы о структуре и функционировании объекта. Это дает возможность сформировать логическую систему взглядов на объект-оригинал, позволяющую внести разумные упрощения для понимания и анализа функционирования объекта. Логическая схема трансформируется в модель.

Применение моделирования обусловлено:

- общей тенденцией расширения и углубления исследования процессов в реальном физическом мире;
- неполнотой данных о реальных объектах;
- сложностью протекания реальных процессов;
- множественностью рассматриваемых подсистем;
- необходимостью проведения большого числа экспериментов;
- экономической нецелесообразностью проведения экспериментов;
- отсутствием условий для исследования объекта-оригинала;
- отсутствием объекта-оригинала.

Модели и виды моделирования можно разделить на следующие основные группы, которые определяются:

1. Характером функционирования объекта (наличие или отсутствие случайных воздействий, стационарность и нестационарность, периодичность функционирования);
2. Средствами моделирования (мысленное и реальное);
3. Типом аналитического описания модели (формализация функционирования объекта путем записи функциональных соотношений, т.е. системы уравнений, при известной физической схеме моделируемого процесса).

Требования к созданной модели практически едины для разных объектов исследований:

- адекватность объекту исследований;
- доступность, простота и понятность пользователю;
- универсальность;
- точность;
- устойчивость и достоверность функционирования в широком диапазоне варьирования рабочих параметров;
- открытость и модульность для последующего развития;
- экономичность (реализация с помощью простых алгоритмов, не требующих больших ресурсов ЭВМ).

В источниках возбуждения спектров конденсированная или газообразная проба подвергается многостадийным высокотемпературным преобразованиям до получения молекул, атомов или ионов в возбужденном состоянии, что обеспечивает возможность регистрации аналитического сигнала эмиссии. Для улучшения аналитических характеристик методов необходимо тщательное исследование всех стадий физико-химических процессов, протекающих в спектральных источниках. Это позволяет [2]:

- изучать фундаментальные основы методов анализа;
- систематизировать накопленную информацию;
- развивать методы атомной спектрометрии;
- повышать эффективность подготовки аналитиков.

Полное теоретическое описание плазменных процессов должно обеспечивать нахождение пространственного и временного распределения плотности, скорости и температуры всех компонентов (электронов, атомов, ионов и молекул). Трудности моделирования:

- неравновесность;
- нестационарность;
- многокомпонентность;
- многообразие возможных сочетаний элементов;
- значительное различие исходных концентраций изучаемых элементов (до 10 порядков величины);
- отсутствие в необходимом объеме справочной информации.

## Пламена

В пламенах реализуются эмиссионные методы пламенной фотометрии, молекулярной эмиссии в полости (МЕСА) и атомно-флуоресцентного анализа. Для пламен создано множество физических и математических моделей, описывающих процессы горения. Они позволяют определять температуры пламен в зависимости от их химического состава, распределения температур и скоростей газовых потоков в факеле пламени, концентрации электронов и основных продуктов горения. Но наиболее ценные аналитические результаты получаются с использованием термодинамического моделирования, дающего возможность изучать поведение любого аналита практически в любом виде сложных по химическому составу проб.

Равновесное термодинамическое моделирование проводится путем анализа термохимического поведения системы на основе расчета ее полного химического состава при заданных параметрах и учете большинства присутствующих индивидуальных веществ.

Стационарный массоперенос вещества и установившийся режим энергообмена позволяют рассматривать пламена как квазиравновесные замкнутые адиабатические термодинамические системы. Исходный состав системы численно равен массовой скорости потоков окислителя, горючего газа, пробосодержащего аэрозоля с учетом эффективности распылительной системы.

Для пламен, также как и для других источников возбуждения спектров, основные рассматриваемые вопросы термодинамического моделирования сводятся к следующему:

1. Разработка типовых алгоритмов моделирования для реальных спектральных источников.
2. Моделирование поведения элементов в различных типах проб для объяснения наблюдаемых экспериментально явлений и систематизации знаний о протекающих процессах.
3. Прогнозирование оптимальных условий определения элементов в реальных спектральных источниках.
4. Теоретическое изучение аналитических возможностей перспективных источников.

Это дает возможность в приложении к пламени определять

- температуры горения;
- концентраций атомов, ионов и молекул;
- степени атомизации элементов;
- степени ионизации атомов;
- зависимости аналитических сигналов от операционных условий анализа и состава реальной пробы - наиболее интересное и плодотворное применение моделирования

Термодинамическое моделирование применимо для различных методов спектрального анализа с использованием пламени [3, 4]. К настоящему времени:

- создан алгоритм проведения термодинамического моделирования термохимических процессов в пламенах, используемых для атомного спектрального анализа;
- получена справочная информация по атомизации и ионизации, абсорбции и эмиссии свыше 60 элементов в различных пламенах при вариации соотношений топливо/окислитель – обоснование для выбора оптимальных операционных условий анализа:

К постоянно решаемым задачам необходимо отнести изучение помех от химического состава любых проб на результаты определений различных элементов. Пламя является наиболее удобным спектральным источником для обучения методу термодинамического моделирования и переходу к изучению термохимических процессов в более сложных системах.

## Дуговые разряды

До последнего времени основным способом высокочувствительного атомно-эмиссионного спектрального анализа являлось испарение пробы в дуговой разряд из электрода или кратера электрода и возбуждение атомных и молекулярных спектров в дуговом электрическом разряде. Но долгое время не существовало удовлетворительной модели термохимических процессов в дуговом разряде. Основные трудности моделирования сводились к следующему:

- существование различных температурных зон и градиентов температур в теле электрода и дуговом разряде;
- неопределенность степени участия в термохимических процессах материала электродов, атмосферы, химических реагентов;

- непрерывное изменение состава пробы и плазмы в процессе испарения, что ведет к изменению температуры и концентрации электронов в плазме разряда;
- множественность возможных этапов термохимического преобразования компонентов пробы при испарении и процессах в плазме.

Я.Д. Райхбаумом с сотрудниками [5] было проведено обширное изучение физических основ преобразования исходной концентрации элемента в аналитический сигнал с учетом процессов массообмена в канале дугового электрода и в газовом разряде и влияние их на интенсивность спектральных линий. При этом использовались математических модели в форме линейных дифференциальных уравнений различного порядка. Корректировка математических моделей осуществлялась по экспериментальным данным для конкретных систем матрица-аналит и фиксированных операционных параметрах. С использованием данных моделей было осуществлено структурное рассмотрение процессов:

- в дуговом разряде с испарением пробы из кратера (нагревание пробы; испарение и парообразование в нестационарных условиях; потери в канале электрода; перенос паров в зоне возбуждения; процессы в зоне возбуждения атомов);
- для способа вдувания аэрозоля в плазму;
- для сцинтилляционного способа анализа.

Данные модели дают хорошее представление о физических процессах в дуговом разряде, но для получения конкретных аналитических рекомендаций необходимо получать экспериментальные данные для рассматриваемой системы «аналит - матрица пробы – химический модификатор – электрод – атмосфера разряда».

В 1994 г. была предложена термодинамическая модель дугового разряда [2], основанная на:

1. Выделении двух термодинамических подсистем: процессы в самом электроде или его кратере и процессы в плазме разряда;
2. Установлении строгих корреляционных зависимостей между парциальными давлениями атомов, молекул и суммарным давлением газообразных компонентов при различных сочетаниях температур для разного вида испаряющихся веществ;
3. Введение эффективной температуры испарения пробы, при которой суммарный эффект испарения компонентов пробы из зон кратера или тела электрода с различной температурой наиболее близко соответствует эксперименту;
4. Принятии допущения, что скорость поступления составляющих конденсированной пробы в плазму дугового разряда прямо пропорциональна их парциальному давлению при эффективной температуре испарения.

Данная модель, опробованная на большом количестве экспериментальных данных многих авторов позволяет выбрать оптимальный режим дугового разряда и химический состав добавок для достижения лучших пределов обнаружения и снижения погрешности определений практически для любого вида проб.

## Тлеющие разряды

Наиболее часто моделирование применяется для описания и изучения физических процессов в различных видах тлеющего разряда [6]. Моделирование выполняют для разряда постоянного тока, высокочастотного и импульсного разряда в приложении к атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии. Модели бывают одномерные, двухмерные и трехмерные (профиль кратера катодного распыления)

Моделирование осложнено отсутствием локального термического равновесия в разряде. Поэтому развиты различные модели (табл.) для описания поведения разных компонентов в плазме разряда.

1. Гидродинамическая модель. Все вещества находятся в гидродинамическом равновесии. Их состояние описывается уравнением непрерывности потока, учитывающем диффузию и миграцию компонентов.
2. Кинетическая (Больцмановская) модель охватывает неравновесные состояния различных компонентов, описываемые уравнением переноса Больцмана.
3. Модель Монте-Карло. Компоненты плазмы рассматриваются последовательно друг за другом. Их траектории описываются законом Ньютона, а столкновения осуществляются случайным образом. Данная модель является наиболее точной.
4. Гибридные модели.

Таблица

Примеры применения разных моделей для различных плазменных компонентов тлеющих разрядов

| Плазменные компоненты   | Используемые модели   |
|---|---|
| Быстрые электроны   | Монте-Карло   |
| Медленные электроны   | Гидродинамическая модель  |
| Ионы аргона   | Гидродинамическая модель и Монте-Карло                                      |
| Быстрые ионы аргона   | Монте-Карло (для катодного темного пространства)                            |
| Быстрые атомы аргона  | Монте-Карло и гидродинамическая модель (для катодного темного пространства) |
| Атомы аргона в возбужденном состоянии                                     | Столкновительно-радиационная  |
| Метастабильные атомы аргона   | Гидродинамическая модель  |
| Распыленные атомы:<br>термализация  | Монте-Карло   |
| Распыленные атомы + ионы в<br>основном состоянии +<br>возбужденные уровни | Столкновительно-радиационная  |
| Распыленные атомы и ионы<br>материала катода                              | Монте-Карло   |

Типичные модельные расчеты для тлеющего разряда позволяют получить следующие фундаментальные характеристики плазмы:

- плотности, потоки и энергии различных компонентов плазмы;
- информацию о столкновительных процессах в плазме (скорости столкновения);
- заселение энергетических уровней;
- параметры катодного темного пространства (длина, ток разряда как функция напряжения и рабочего давления);

- вклад различных механизмов в распыление атомов и ионизацию;
- распределение потенциала и электрического поля в плазме;
- пространственные распределения частиц и излучения;
- характеристики для мощности, тока, напряжения и давления рабочего газа;
- интенсивность оптической эмиссии атомов и ионов;
- степень ионизации элементов;
- различие коэффициентов относительной чувствительности элементов (КОЧ);
- профиль кратера распыления и скорость эрозии материала пробы;
- прогнозирование эффективности геометрии разрядной ячейки;
- характеристики прямого применения для аналитических целей (очень мало).

## **Лазерная искра**

В спектроскопии лазерной искры (LIBS) происходят очень быстрые изменения геометрических и физических характеристик факела во времени (наносекундная и микросекундная шкалы). Взаимодействие лазерного излучения с твердым веществом приводит к:

- плавлению и испарению образца (лазерная абляция);
- расширению паров в лазерном факеле;
- образованию плазмы в плазменном факеле при атмосферном или пониженном давлении (равновесные и неравновесные условия);
- излучению атомов и ионов.

При использовании модели динамической жидкой среды с трехмерными уравнениями, включая двухтемпературное представление и амбиполярную диффузию, кинетическое развитие неравновесной плазмы удалось получить удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических данных по времени разлета плазмы. Сделан вывод, что химические процессы очень сильно влияют на динамику расширения факела.

Для лазерной искры возможно численное моделирование формы и размеров кратера, распределения температуры, концентрационных полей, интенсивности эмиссии анализаторов во времени, отношений ион/нейтрал для плазмы, содержащей одиночные частицы. Но обычно рассматриваются только двух- или трехкомпонентные системы и часто принимается равновесная модель, что не соответствует действительности.

Только в последнее время начали появляться кинетические модели лазерной плазмы, рассматривающие: реакции разложения вещества, взаимодействие с аргоном, ионизацию, реакции ионизированных веществ, возбуждение атомов и ионов, реакции возбужденных частиц. Расчеты позволяют определять кинетику появления различных спектральных линий.

Развитие моделирования для метода лазерной искры считается очень перспективным, так как может открыть дорогу к абсолютному методу анализа с использованием этого перспективного источника возбуждения спектров.

## **Индуктивно связанный плазма**

Для индуктивно связанной плазмы моделирование ведется давно и предложены достаточно надежные физические модели, позволяющие описывать распределение температур и концентраций частиц по факелу. Но чаще всего при этом рассматриваются

мало компонентные модели, что не дает возможности применения этих моделей в аналитической практике.

С использованием термодинамического моделирования возможно изучения термохимического поведения в плазме разряда реальных многокомпонентных проб. Но чаще всего такие модели рассматривают равновесие во всем объеме факела, что не соответствует реальным условиям возбуждения спектров. Такие модели оказываются мало чувствительными к изменению операционных условий анализа.

При допущении наличия локального термодинамического равновесия только в центральном канале факела удалось разработать модель [7], адекватно описывающую экспериментальные данные и чувствительно реагирующую на операционные условия анализа. Основные решаемые задачи с использованием таких моделей:

- прогнозирование оптимальных операционных условий анализа;
- изучение и прогнозирование матричных помех;
- выбор элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии;
- и др.

Дальнейшее развитие эта модель нашла в приложении к методу масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой [8].

Для практического моделирования методов термодинамического моделирования к спектральным источникам можно использовать учебное пособие [9].

## Литература

1. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Крюков В.Г., Наумов В.И. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергосиловых установках. М.: Наука, 1989. 258 с.
2. Пупышев А.А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров. Дис. ... д.х.н. Екатеринбург: 1994. 551 с.
3. Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. 441 с.
4. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009 (В печати).
5. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980, 154 с.
6. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанный плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 202 с.
7. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 75 с.
8. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
9. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в спектральных источниках. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. Электронный ресурс: [http://study.ustu.ru/view/aid\\_view.aspx?AidId=478](http://study.ustu.ru/view/aid_view.aspx?AidId=478) (27.07.2009).

# **ИСПЫТАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АНАЛИЗАТОРА МАЭС**

**Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А.**

*ГОУ ВПО "Уральский государственный технический университет-УПИ  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина"  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
lisienko@ dpt.ustu.ru*

Одним из важных направлений деятельности Аналитического испытательного центра - Российская арбитражная лаборатория (АИЦ-РАЛ) испытания материалов ядерной энергетики, работающего на базе кафедры физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ, является создание ГСО состава, в основном предназначенных для метрологического обеспечения методов атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА) чистых веществ с применением традиционного дугового возбуждения методами фракционной дистилляции и глобульной дуги. На предприятиях широко применяются разработанные в АИЦ-РАЛ ГСО состава материалов атомной техники (урана, циркония, tantalа, бериллия, графита и графитовых коллекторов для химико-спектрального анализа), благородных металлов (платины, иридия, осмия, палладия, родия, рутения) и ряда других. Большинство этих ГСО - дисперсные оксиды или металлы, содержащие большой круг аттестуемых элементов (10-30) в относительно низких концентрациях ( $10^{-5}$ - $10^{-1}\%$ ).

Для обеспечения необходимой достоверности метрологические характеристики СО устанавливают по процедуре приготовления, основанной на использовании таких исходных веществ и способов синтеза материалов, которые обеспечивают возможность расчета концентрации компонентов и оценки погрешности. Основным приемом синтеза является введение дозированных количеств элементов-примесей в виде растворов в специально подготовленные чистые порошкообразные матрицы, термическая обработка полученных смесей, их измельчение и усреднение.

Основные этапы создания СО такого рода включают в себя большой комплекс экспериментальных исследований метрологических характеристик СО, большинство из которых выполняют методом АЭСА. Это, прежде всего, изучение степени неоднородности СО, их стабильности, определение состава матричного материала, оценивание параметров градуировочных зависимостей, воспроизводимых с помощью комплектов СО, сличение комплектов СО между собой и ряд других.

В этих исследованиях результаты измерений концентрации или аналитических сигналов - интенсивности спектральных линий контролируемых компонентов служат базой

для проведения дальнейших статистических расчетов методами корреляционного, регрессионного, дисперсионного анализа.

Существенное ускорение исследований подобного рода, расширение объема информации и повышение качества получаемых методами АЭСА результатов успешно достигается применением анализатора МАЭС, любезно предоставленного в наше распоряжение «ВМК-Оптоэлектроника». Анализатор установлен на спектрографе PGS-2, который работает с генератором UBI-2 в дуговом режиме возбуждения, что позволяет регистрировать эмиссионные спектры порошковых проб методом испарения из канала электрода в весьма широкой спектральной области – от 200 до 800 нм в схеме как однократной, так и двукратной дифракции. Так как за одну экспозицию регистрируется относительно небольшой диапазон спектра – 140 или 70 нм для одно- или двукратной дифракции, то для работы в разных областях спектра меняется угловое положение дифракционной решетки, для каждого из которых выполнено соответствующее профилирование. В результате для измерений оказались доступны ранее практически не используемые области 200-250 нм и 400-800 нм.

Важными достоинствами МАЭС и обслуживающего его программного пакета "АТОМ" являются:

- практически мгновенное получение аналитической информации
- огромные возможности при выборе аналитических линий и линий сравнения
- большой набор способов измерения аналитического сигнала
- корректный учет фонового сигнала
- простота работы с градуировочными графиками
- возможность оперативной оценки условий выполнения измерений
- широкий спектр алгоритмов для первичной статистической обработки данных

Особая ценность программного пакета «АТОМ» состоит в возможности легкого преобразования данных таблицы анализа в электронные таблицы Microsoft Excel, где с данными могут быть совершены практически все необходимые математические, статистические, логические действия.

На примере изучения характеристик неоднородности распределения элементов по объему материала дисперсных стандартных образцов состава показана последовательность работы по выбору условий возбуждения и регистрации спектров исследуемых проб, измерения аналитических сигналов контролируемых компонентов, формирования таблицы результатов анализа и передачи последней в файл Excel. В этом файле создается программа расчетов для выполнения однофакторного дисперсионного анализа и обобщения полученных

результатов в виде итоговой таблицы, которая в дальнейшем непосредственно используется при вычислении метрологических характеристик СО. Ценным достоинством описанной процедуры является автоматическая передача огромного количества данных между отдельными программными блоками, полностью исключающая возможность искажения результатов и возникновения грубых погрешностей.

Аналогичным образом решаются вопросы исследования сегрегационной устойчивости материалов, их временной стабильности и т.д. При этом могут быть применены стандартные процедуры "Анализа данных" Excel: однофакторный и двухфакторный дисперсионный, корреляционный, регрессионный анализ.

Важной задачей при разработке СО является определение состава матричного материала, содержание примесей в котором учитывается при расчете метрологических характеристик. Единственно доступным способом градуировки спектральной аппаратуры в этом случае является метод добавок, причем в качестве проб с известными концентрации введенных компонентов выступают или разрабатываемые СО или специальные аттестованные смеси, приготовленные с применением комплектов ГСО состава графитовых коллекторов микропримесей (например, СОГ-21 ГСО 4519-4523-89, СОГ-24 ГСО 7751-2000, СОГ-13 СОП АИЦ-РАЛ, СОГ-37 ГСО 8487-2003). С использованием такого приема были установлены концентрации аттестуемых элементов в особо чистых металлах платиновой группы, карбонате лития, оксиде никеля и других матрицах СО.

Таким образом, применение анализатора МАЭС и программы "АТОМ" позволяет существенно ускорить и облегчить процедуры исследования метрологических характеристик стандартных образцов для эмиссионного спектрального анализа, одновременно расширяя информационные потоки и повышая надежность заключений о качестве материалов.

# НОВЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ ПРОГРАММЫ АТОМ 3.2.

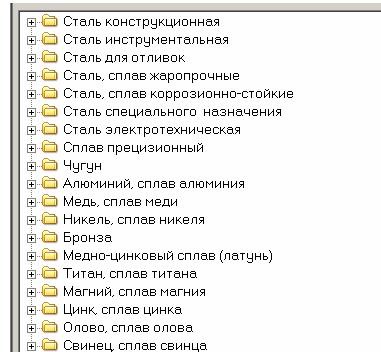
**3.В. Семёнов, О.А. Неклюдов, В.Г. Гаранин**

*ООО «ВМК-Оптоэлектроника».  
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Коптюга, 1*

## Режим «Марочник»

В прошлом году в программный пакет «Атом 3» был добавлен новый режим «Марочник», который сейчас усовершенствован и на данный момент содержит более 1700 марок сплавов. Для каждого сплава присутствует информация:

- о химическом составе;
- физические и механические свойства;
- по областям применения;
- о нормативных документах;
- ссылки на источники информации.



Марочник имеет возможность поиска, как быстрого по названию сплава, так и расширенного, где можно детально определить условия поиска и указать содержания химических элементов. Усовершенствованный интерфейс является интуитивным и удобным в работе.

## Определение марки сплава

Благодаря информации для большого количества сплавов, появилась возможность определять марки сплавов на основе концентраций, найденных в ходе анализа по градуировочным графикам. Для использования этой возможности в таблицу анализа следует добавить столбец «Определение сплава».

Настройки данного столбца позволяют выбрать группу сплавов, среди которых нужно производить поиск и какие из анализируемых химических элементов должны учитываться при определении. По-умолчанию в определении участвуют все элементы, чьи линии присутствуют в анализе и имеют градуировочные графики.

Для химических элементов, которые имеют в таблице анализа более одной спектральной линии, в проверку берется концентрация, вычисленная по правилам модуля «Концентрация по нескольким линиям». Чтобы увидеть значение «среднего по нескольким линиям», добавьте столбец этого модуля и используйте его настройки.

## Редактирование базы спектральных линий

При работе с программой Атом 2й версии пользователи часто сами наполняли или корректировали базу спектральных линий. На момент выпуска в 2003 году программа Атом 3.0 включала в себя самую полную на тот момент информацию о спектральных линиях, редактирование которой пользователями было возможно только в виде текстового файла. В настоящее время создан инструмент для редактирования базы спектральных линий, который позволяет изменять и дополнять длины волн, интенсивности, атрибуты спектральных линий и другую специфическую информацию.

Также данный инструмент позволяет сохранять информацию об интенсивности спектральных линий из спектров анализа. Таким образом, работая с чистыми металлами можно наполнить базу экспериментальной информацией об относительных интенсивностях для различных режимов возбуждения на конкретном спектрометре. Далее, при определении соответствия линий или анализе мешающих линий информация о том, как сильно данный химический элемент «светит» на различных длинах волн может оказаться очень полезной.

## Обновление базы спектральных линий

База спектральных линий, которая использовалась ранее, наполнялась постепенно в течение 15 лет, была собрана из различных справочников и не имела ссылок на источники информации. Требовалось навести порядок в сведениях и сформировать новую, по возможности более совершенную и полную базу спектральных линий.

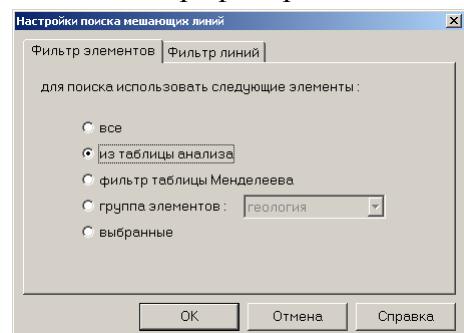
На данный момент одну из лучших баз имеет Государственный Институт Стандартов и Технологии США (далее NIST), их «База Атомных Спектров» содержит информацию о более чем 130 000 спектральных линий. Например, список спектральных линий вольфрама, по которому часто проводится профилирование, содержит в несколько раз больше записей, особенно для диапазона выше 400 нм.

Текущая база спектральных линий программы «Атом 3.1» кроме длин волн содержит много полезной информации об аналитических свойствах спектральных линий – в ней отмечены основные аналитические линии, указаны данные из справочника Н.В.Арнаутова для работы по методу появления линий и т.д. Для сохранения и дополнения имеющихся данных были созданы инструменты переноса информации из базы NIST в формат, совместимый с программой «Атом 3». Также была создана программа для объединения двух произвольных баз спектральных линий, а информация NIST была добавлена в

существующую базу спектральных линий.

В итоге программа «Атом 3.2» использует базу спектральных линий, дополненную сведениями из базы NIST, а также экспериментальными сведениями об интенсивностях спектральных линий для различных режимов возбуждения. Кардинальное расширение списка линий вольфрама обеспечило решение задачи автоматического профилирования.

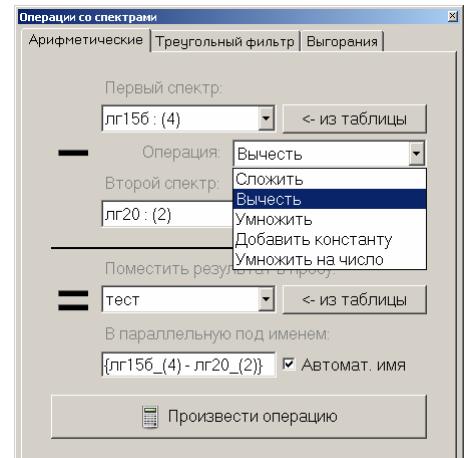
Для того, чтобы облегчить аналитику работу с возросшим количеством спектральных линий были введены дополнительные функции, позволяющие настроить фильтры элементов, линии которых используются для проверки мешающих и в качественном анализе



## Операции со спектрами

Иногда, при решении исследовательских задач, аналитику приходится работать со спектрами разных проб и материалов, например, с целью определения спектральных наложений в многолинейчатых спектрах. Визуально сопоставить несколько спектров можно с помощью «дополнительных графиков», когда в одном окне выводится несколько спектров разным цветом. Однако, сравнение таким способом может потребовать большого опыта и навыков при существенных отличиях в сравниваемых интенсивностях спектральных линий, которая отличия могут быть в два и более раз.

Для решения этой и подобных задач был разработан инструмент экспериментатора «Операции со спектрами». Теперь с его помощью можно сложить два спектра, вычесть один из другого, нормировать (умножать на число) или сложить с числом. Лучшие результаты получаются при операциях со спектрами, снятыми с минимальной разницей во времени. Умножение может понадобиться при работе со спектрами пропускания/поглощения каких-либо фильтров или сред.



Также данный инструмент позволяет применять треугольную фильтрацию к спектрам и записям выгораний, что обеспечивает визуальное «сглаживание» спектральных данных.

Программное обеспечение постоянно совершенствуется, мы стремимся сделать работу аналитиков максимально удобной и будем признательны за все предложения по доработке и улучшениям.

# АВТОМАТИЧЕСКОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ МНОГОКАНАЛЬНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ

**И.Г. Шаталов<sup>1,2</sup>, В.А. Лабусов<sup>1,2</sup>, О.А. Неклюдов<sup>2</sup>**

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

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

При использовании многоэлементных твердотельных детекторов для регистрации спектров на выходе спектральных приборов (например, анализаторов МАЭС) их оцифрованный выходной сигнал поступает в компьютер и после калибровки измерительных каналов (в самом простом случае – вычитания темнового тока) предстаёт в виде зависимости интенсивности излучения от номера фотоячейки  $I(n)$ . В то время как для анализа спектра необходимо представить его в виде зависимости интенсивности от длины волны  $I(\lambda)$ . Очевидно, что для этого необходимо знать функцию  $\lambda(n)$ . Эта функция называется функцией профилирования, а процесс её получения – операцией профилирования или просто профилированием. В настоящее время технология изготовления оптических систем спектральных приборов и многокристальных сборок не обеспечивает требуемую идентичность многоканальных спектрометров, что приводит к необходимости получения для каждого спектрометра индивидуальной функции профилирования.

В программе «Атом» существует окно «Профилирование» для проведения профилирования в «ручном» режиме. Для этого необходимо зарегистрировать один или несколько спектров чистых веществ и установить соответствие спектральных линий полученных спектров линиям из базы данных с помощью манипулятора «мыши», получая, таким образом, экспериментальные значения функции профилирования. В качестве функции профилирования в программе «Атом» используется степенной полином, которым аппроксимируются полученные значения

$$\lambda(n) = c_0 + c_1 n + \dots + c_N n^N, \quad (1)$$

где  $N$  – степень полинома. Для каждого кристалла сборки методом наименьших квадратов (МНК) находятся коэффициенты полинома. Степень полинома задается пользователем путём выбора значения «степень профилирования». Для большинства типов спектральных приборов уже при второй степени полинома погрешность профилирования составляют доли шага фотоячеек линейки (типичные значения  $\pm 0.3$  шага фотоячеек, что соответствует  $\pm 4$  мкм). Исключение составляют призменные спектрографы, имеющие значительную нелинейность дисперсии, например, ИСП-30. Для их профилирования необходимо использовать пятую степень полинома. Однако количество таких спектрографов составляет менее 20 % от общего числа спектральных приборов. Недостатком

существующей операции профилирования являются требование наличия у пользователя специальных навыков по визуальной идентификации спектральных линий и достаточно большие временные затраты (от одного часа и более).

Операцию профилирования, основанную на определении степени совпадения реального спектра с линиями из базы данных, можно проводить программно, так как эта задача относится к достаточно хорошо разработанному разделу науки – распознаванию образов. Изображение спектра одномерно, что существенно упрощает задачу. Более 80 % многоканальных спектрометров построены на основе дифракционных решёток и обладают слабой зависимостью дисперсии от длины волны, что позволяет выбрать в качестве функции профилирования полином (1) второй степени.

Цель предлагаемой работы – ознакомить специалистов с алгоритмом автоматического вычисления коэффициентов полинома второй степени, принятого в качестве функции профилирования, и возможностями нового модуля в составе программы «Атом», реализующего этот алгоритм.

## 1. Общее описание

Для каждой линейки фотодиодов ищется отдельная функция профилирования. Поскольку для профилирования подавляющего большинства приборов достаточно второй степени, то здесь и ниже будем полагать, что  $N = 2$ :

$$\lambda(n) = c_0 + c_1 n + c_2 n^2. \quad (2)$$

Следовательно, для определения функции профилирования необходимо найти значения трех коэффициентов  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ . Автоматическое профилирование основано на подборе этих коэффициентов, обеспечивающих максимальное совпадение линий из базы данных с зарегистрированными спектральными линиями. Определение степени совпадения осуществляется с помощью функции корреляции, которая вычисляется по формуле:

$$K_{12}(\lambda') = \int_{-\infty}^{\infty} S_1(\lambda) S_2(\lambda - \lambda') d\lambda, \quad (3)$$

где  $S_1(\lambda)$  – набор линий выбранного элемента из базы данных “Атом”,  $S_2(\lambda)$  – зарегистрированные спектральные линии  $S_2(n)$ , преобразованные с использованием функции (2) с текущими коэффициентами. Функция  $S_2(n)$  является таблицей, сопоставляющей номер линии и положение ее центра тяжести в номерах диодов. В алгоритме не используется информация об амплитуде и форме линий. Полагается, что высота всех линий равна единице, а форма является прямоугольником шириной 0.5 диода.

## 2. Сканирование коэффициентов

Вводятся начальные данные:

- Обратная линейная дисперсия прибора.
- Пересечение или зазор между линейками фотодиодов.
- Область длин волн  $[\lambda_{min}, \lambda_{max}]$ , в которой должны лежать спектральные линии.
- Начальный кристалл для профилирования. Рекомендуется выбирать кристалл с насыщенным спектром, где отсутствуют линии циановых пакетов.

Как известно функция корреляции отражает степень совпадения двух сигналов при разных сдвигах первого относительно второго. Поэтому для получения функции корреляции задаются только коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$ , а по положению максимума определяется смещение спектральных линий и, следовательно, коэффициент  $c_0$ . Значение максимума корреляционной функции определяет степень совпадения спектральных линий. Алгоритм получения значения максимума корреляционной функции для коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  состоит из шагов:

- 1) Вычисляется начальный коэффициент  $c_{0,0}$ , так, чтобы длина волны первой спектральной линии совпала со значением  $\lambda_{min}$  начала предполагаемой области спектральных линий:

$$c_{0,0} = \lambda_{min} - c_1 n_0 - c_2 n_0^2, \quad (4)$$

где  $n_0$  – номер первого диода линейки фотодиодов. В зависимости от принятого соглашения номера диодов могут считаться относительно первого диода первой линейки или от нуля для каждой линейки.

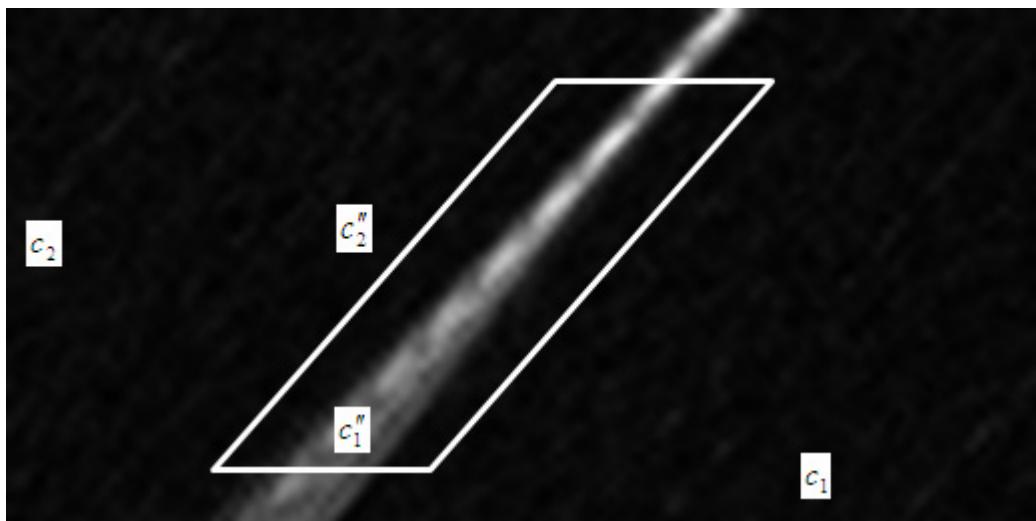
- 2) Вычисляются длины волн спектральных линий через полином с коэффициентами  $(c_{0,0}, c_1, c_2)$ .
- 3) Вычисляется корреляция спектральных линий с линиями из базы данных.
- 4) По положению максимума функции корреляции определяется  $c_{0,max}$ . Тогда значение максимума функции корреляции будет степенью совпадения табличных линий со спектральными линиями для коэффициентов  $(c_{0,0} + c_{0,max}, c_1, c_2)$ .

Используя приведенный выше алгоритм можно построить двухмерную карту максимумов корреляционной функции для коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  в заданной области  $c_{c_1, c_2}$  с шагами  $\Delta c_1$ ,  $\Delta c_2$  (см. Рис. 1). Наибольший из максимумов определяет коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$ , которые являются решением с точностью до заданных шагов. Так как для каждой пары коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  существует уже полученный коэффициент  $c_0$ , связанный с максимумом корреляционной функции, то он существует и для решения.

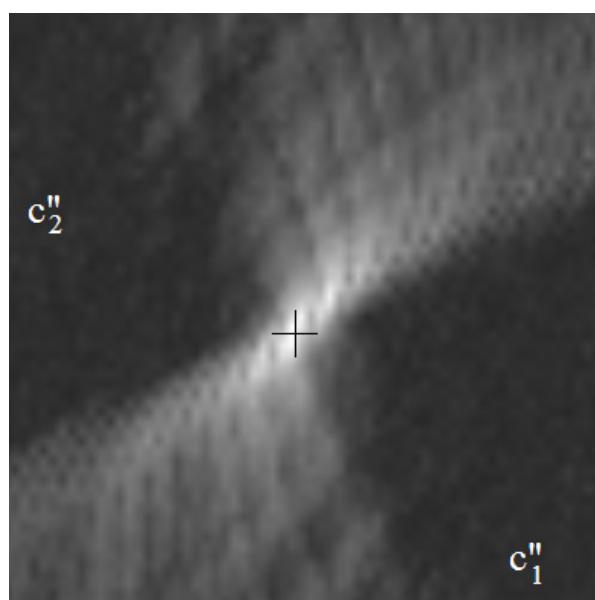
Из рисунка 1 видно, что существует множество близких пар коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  с большим значением максимума корреляционной функций, лежащих на прямой линии, благодаря чему возможно сужение области сканирования. Оно основано на определении положения линии и задании области в форме параллелепипеда с наклоном, совпадающим с углом наклона линии.

Сканирование коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  происходит в два этапа:

- 1) Определение приблизительных значений коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$ , а также области для последующего точного сканирования.
- 2) Точное определение коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  в найденной области.



**Рис. 1.** Карта значений максимумов корреляционной функции для прямоугольной области коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  для второго кристалла устройства МФС-8.



**Рис. 2.** Карта значений максимумов корреляционной функции для наклонной прямоугольной области коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  для одной из линеек устройства МФС-8 (2580 диодов на линейку). Ширина по оси  $c_1''$  равна  $5 \cdot 10^{-3}$ , а по оси  $c_2'' - 3 \cdot 10^{-3}$ . Выделенная точка имеет координаты  $c_1 = 6.0 \cdot 10^{-3}$  и  $c_2 = 2.38 \cdot 10^{-10}$ .

### 3. Сравнение результатов автоматического и “ручного” профилирования.

Алгоритм встроен в программное обеспечение “Атом”, и запускается по нажатию кнопки “Auto” в окне режима “Профилирования”. По результатам определяются коэффициенты функции профилирования  $C_0$ ,  $C_1$  и  $C_2$  и точки соответствия спектральных линий, которые заносятся в таблицу профилирования и отображаются на графике ошибки профилирования.

На рисунке 4 представлены таблица профилирования и график ошибки автоматического профилирования для спектрометра «Гранд-Эксперт». Из рисунка видно, что погрешность профилирования составляет  $\pm 0.3$  диода, что сопоставимо с результатами “ручного” профилирования.

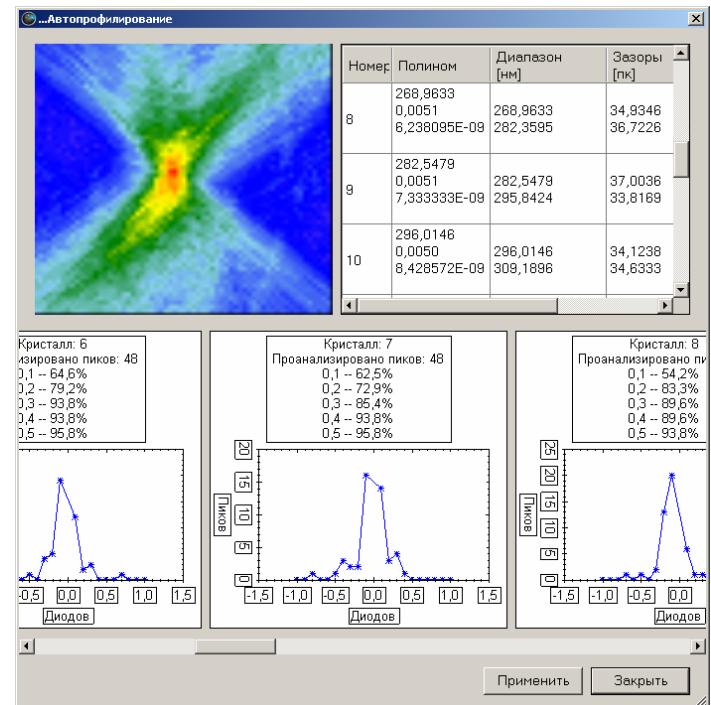


Рис. 3. Окно с результатами автопрофилирования

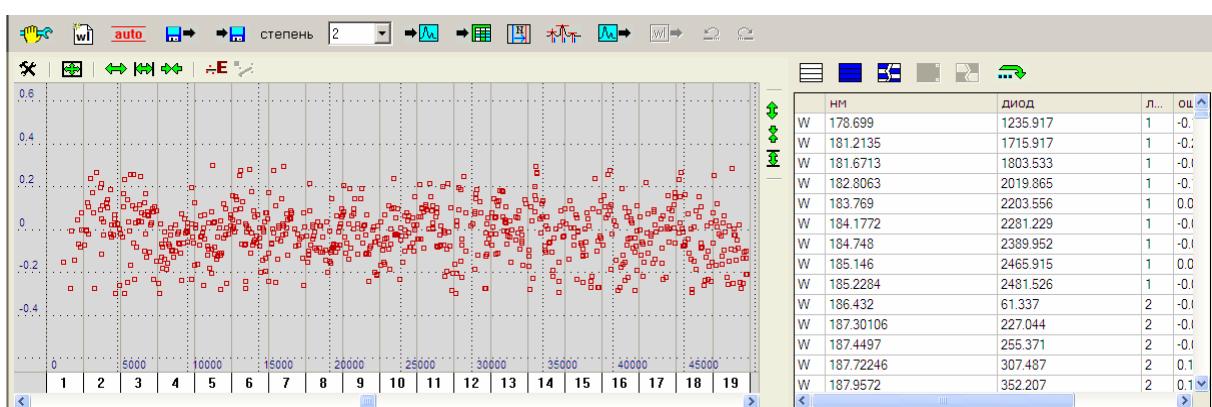


Рис. 4. График отклонений спектральных линий от линий из базы данных после автоматического профилирования для спектрометра «Гранд-Эксперт».

### Заключение.

Разработан алгоритм автоматического профилирования, реализованный в программе “Атом 3.2”. Достигнуто время работы 1-5 минут, что намного меньше времени, необходимого для “ручного” профилирования. При этом результаты автоматического профилирования сопоставимы с результатами “ручного”. Алгоритм опробован для спектров вольфрама.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта по программе Президиума РАН № 20 (Постановление Президиума СО РАН № 11 от 15.01.2009 г.).

# УЧЕТ МЕЖЭЛЕМЕНТНЫХ ВЛИЯНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ СЕРЕБРЯНО-ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

М. Д. Лисиенко

ОАО "Екатеринбургский завод обработки цветных металлов"  
624096 Свердловская область, г. Верхняя Пышма, пр. Ленина, 131, ОАО «ЕЗ ОЦМ»  
E- MAIL: 005@enfmpp.ru

Среди объектов анализа лаборатории спектрального анализа ЦАЛ ОАО "ЕЗ ОЦМ" есть пробы сплавов серебряно-палладиевых, содержащие от 19,5 до 40,5 % палладия. Согласно ГОСТ 6836 в них контролируют примеси, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав серебряно-палладиевых сплавов

| МАРКА      | НД        | Серебро     | Палладий    | ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ                    |        |        |        |
|------------|-----------|-------------|-------------|--------------------------------------|--------|--------|--------|
|            |           |             |             | Сумма платина, иридий, родий, золото | железо | свинец | висмут |
| СрПд 80-20 | ГОСТ 6836 | 79,6 – 80,4 | 19,6 – 20,4 | 0,15                                 | 0,04   | 0,004  | 0,002  |
| СрПд 70-30 |           | 69,5 – 70,5 | 29,5 – 30,5 |                                      |        |        |        |
| СрПд 60-40 |           | 59,5 – 60,5 | 39,5 – 40,5 |                                      |        |        |        |

Анализ проб этих сплавов осуществляли методом глобульной дуги с построением градуировочных графиков по комплектам СОП с макросоставом строго соответствующим составу анализируемых проб.

Задача этой работы - создание унифицированной атомно-эмиссионной спектральной фотоэлектрической МКХА, позволяющей по единому комплекту СО состава в виде литых стержней анализировать серебряно-палладиевые сплавы различных составов. Решение этой задачи позволит уменьшить расход драгоценных металлов и СО состава в процессе анализа, а так же уменьшить время затрачиваемое на анализ партии проб различных марок.

Разработку унифицированной МКХА осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре, в состав которого входили модернизированный МАЭС квантомер МФС-8 с рабочим спектральным диапазоном от 199 до 344 нм, покрываемом восьмью кристаллами твердотельного детектора, и источник возбуждения спектра ИВС-28. Условия возбуждения спектров: дуга переменного тока силой 7 А, фаза поджига 60°, частота 100 Гц, рабочий электрод – литой стержень СрПд-сплава и графитовый противоэлектрод.

Были изучены и сопоставлены кривые испарения примесей из сплавов составов СрПд-20, СрПд-30, СрПд-40. Выбрано оптимальное для анализа время обжига – 20 с и экспозиции – 30 с.

Изучение вида градуировочных зависимостей для определения примесей по трем комплектам СО показало, что по значениям абсолютной интенсивности единую градуировочную зависимость для определения конкретной примеси в сплавах разных составов построить не возможно. Необходим подбор индивидуальных способов преобразования спектральной информации для каждого элемента, позволяющих получать правильные результаты анализа.

Изучены два варианта - метод внутреннего стандарта (элемента сравнения) и использование функции учета межэлементных влияний программы «АТОМ 3.1».

Правильность получаемых результатов оценивали по критерию Стьюдента. Его рассчитывали, руководствуясь п. В.3.2.5 Приложения В РМГ-76, обрабатывая данные, полученные в результате активного эксперимента. При этом градуировочные зависимости строили по СОП состава СрПд-30, анализируемыми пробами считали образцы СОП СрПд-20 и СОП СрПд- 40.

Элементом сравнения в нашем случае может выступать один из основных компонентов сплава, который одновременно является мешающим, так как его концентрация меняется в широких пределах. Поэтому для исключения влияния состава сплава на аналитический сигнал в виде логарифма отношения интенсивности линий аналита и элемента сравнения необходимо, чтобы зависимости интенсивности обеих линий от концентрации мешающего компонента были линейно логарифмическими с одинаковыми угловыми коэффициентами.

$$\lg I_A = a_A + b_A \lg C_A + b_{A,R} \lg C_R;$$

$$\lg I_{R,i} = a_{R,i} + b_{R,i} \lg C_R;$$

$$\lg I_A - \lg I_{R,i} = (a_A - a_{R,i}) + (b_{A,R} - b_{R,i}) \lg C_R + b_A \lg C_A,$$

$$при b_{A,R} = b_{R,i}$$

$$\lg I_A - \lg I_{R,i} = (a_A - a_{R,i}) + b_A \lg C_A$$

где  $I_A, I_{R,i}$  - интенсивности линии аналита и i-ой линии сравнения;

$C_A, C_R$  - массовые доли аналита и элемента сравнения;

$a_A, a_{R,i}, b_A, b_{A,R}, b_{i,R}$  - коэффициенты концентрационных зависимостей.

Правильные результаты анализа были получены при использовании аналитических пар: Pt 265,945 – Pd 292,25; Rh 332,309 – Pd 276,4; Ir 292,479 – Pd 268,63; Bi 306,772 – Ag

309,912; Pb 283,3053 – Ag 309,912, а для золота и железа линию сравнения подобрать не удалось.

Поэтому была изучена возможность применения учета межэлементных влияний. Программа «АТОМ 3.1» позволяет проводить такую коррекцию по уравнениям, коэффициенты которых задает пользователь. Вид уравнения учета мультипликативных влияний -  $I_{kopp} = I_{orig} + I_{orig} \cdot \sum (k \cdot X_{el,i} + b_i)$ , где  $I_{kopp}$  - скорректированное значение интенсивности спектральной линии;  $I_{orig}$  - интенсивность спектральной линии;  $X_{el,i}$  - концентрация влияющего компонента или интенсивность его спектральной линии;  $k, b_i$  - коэффициенты. Такого вида уравнениями попытались учесть влияние палладия на определение примесей в серебряно-палладиевых сплавах и серебра на определение висмута и свинца. Для этого нашли коэффициенты уравнений, решив системы уравнений:

$$\begin{cases} I_{\lambda}^{30} = I_{\lambda}^{30} + I_{\lambda}^{30} \cdot (k \cdot I_{el}^{30} + b) \\ I_{\lambda}^{30} = I_{\lambda}^{20(40)} + I_{\lambda}^{20(40)} \cdot (k \cdot I_{el}^{20(40)} + b) \end{cases}$$

где  $I_{\lambda}^{30}$ ,  $I_{\lambda}^{20(40)}$  - интенсивности аналитической линии определяемого элемента в сплавах состава СрПд-30 и СрПд-20 (или СрПд-40) соответственно при одинаковой концентрации аналита;

$I_{el}^{30}$ ,  $I_{el}^{20(40)}$  - интенсивности спектральной линии влияющего элемента – палладия (серебра) в сплавах состава СрПд-30 и СрПд-20 (или СрПд-40).

Коэффициенты уравнений нашли для двух спектральных линий палладия – 292,249 нм; 276,309 нм и для серебра 309,912.

Функция коррекции межэлементного влияния программы «АТОМ 3.1» позволила скомпенсировать изменение состава сплава для золота и платины по обоим из полученных уравнений коррекции, родия и железа при применении уравнения с коррекции по линии Pd 276,309.

Для условий анализа, в которых были получены правильные результаты, оценили основные показатели прецизионности методики – стандартные отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности, а так же границы абсолютной погрешности в соответствии с ГОСТ 5725-2 и РМГ 76. В случае, если вариантов преобразования спектральной информации было несколько, наилучший выбирали, сопоставляя полученные для них метрологические характеристики. В таблице 2 приведены аналитические пары линий для определения примесей в серебряно палладиевых сплавах при содержании палладия от 19,5% до 40,5 %.

Таблица 2 – Аналитические пары линий

| Определяемый элемент | Длина волны аналитической линии, нм | Длина волны линии сравнения, нм | Уравнение коррекции межэлементного влияния   |
|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|
| Висмут               | 306,772                             | Ag 309,912                      | нет  |
| Железо               | 296,6898                            | нет                             | $I_{\text{korr}} = I_{\text{ориг}} + I_{\text{ориг}} \cdot (-0,005 \cdot I_{\text{Pd}276,309} + 0,9)$    |
| Золото               | 267,594                             | нет                             | $I_{\text{korr}} = I_{\text{ориг}} + I_{\text{ориг}} \cdot (-0,0038 \cdot I_{\text{Pd}292,249} + 0,94)$  |
| Иридий               | 292,479                             | Pd 268,63                       | нет  |
| Платина              | 265,945                             | нет                             | $I_{\text{korr}} = I_{\text{ориг}} + I_{\text{ориг}} \cdot (-0,0022 \cdot I_{\text{Pd}276,309} + 0,391)$ |
| Родий                | 332,309                             | Pd 276,309                      | нет  |
| Свинец               | 283,305                             | Ag 309,912                      | нет  |

В этих условиях по трем независимым комплектам СОП состава серебряно-палладиевых сплавов удалось построить общую градуировочную зависимость для всех изученных примесей.

Предложена унифицированная методика определения платины, иридия, родия, золота, железа, свинца и висмута в серебряно-палладиевых сплавах. МКХА предполагает использование для построения градуировочных зависимостей СОП состава СрПд-30, а для контроля правильности результатов анализа СОП строго соответствующие по макросоставу анализируемым пробам.

# **СОЗДАНИЕ ИНТЕГРИРОВАННОГО ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТАМИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА**

**Т. А. Бабкина, П. Ю. Лыткин**

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

Атомно-эмиссионный анализ по праву занимает ведущее место при выполнении больших объемов аналитических работ по поиску и оценке минерально-сырьевых ресурсах ЗАО «Полюс». За июль 2005-2008 гг. в лаборатории анализа минерального сырья на комплексах «Гранд» фирмы «ВМК-Оптоэлектроника» выполнен анализ более 200 тыс. проб, что составляет около 4 млн. элементопределений. Проведен атомно-эмиссионный спектральный анализ проб около 10 геологических площадей с 25-30 участков.

Правильное управление получаемой информацией, ее обработка, хранение и передача данных является важной задачей в деятельности нашей лаборатории [1]. Для ее решения было разработано программное обеспечение (модуль) для спектрального анализа и проведено интегрирование его в существующую в лабораторную информационную систему.

Лабораторная информационная система является самостоятельной разработкой и помогает упростить выполнение некоторых задач в деятельности лаборатории: создание протоколов испытаний, ведение журналов, подготовка периодической отчетности и т.п. Система представляет собой файл-серверное приложение Microsoft Access с разделенной табличной и интерфейсной частью и языком программирования VBA (Visual Basic for Application). Выбор Access в качестве системы управления базами данных объясняется её широкой доступностью, функциональностью, простоте в освоении, совместимостью с другими форматами: xml-, html-, doc-, xls- и т.д. Файл Access (mdb-формат) хранит в себе таблицы, интерфейс, модули и листинг программы VBA, что позволяет другим пользователям модифицировать и дополнять Access – проекты в соответствии с собственными потребностями.

Разработанный модуль предусматривает следующие функции:

- импорт данных из программы атомно-эмиссионного анализа АТОМ посредством универсального формата XML [2, 3];
- систематизация результатов в соответствии с рабочим процессом;
- автоматизация подготовки протоколов испытаний;
- оперативный поиск результатов по различным критериям;

Для импорта используется функция сохранения в базу данных программы Atom. Промежуточным форматом обмена информацией является xml-файл. Чтение данных из xml-

файла осуществляется с помощью адаптированного алгоритма фирмы «ВМК-Оптоэлектроника» [2, 3].

Систематизация результатов базы данных спектрального анализа осуществляется по анализируемым месторождениям, участкам, партиям проб, датам поступления и другими критериям. Для каждой партии проб есть присоединенный рабочий spd-файл, xml-файл импорта, файл протокола испытаний и соответствующие им результаты анализа в базе данных.

Заполнение протокола испытаний осуществляется модулем подготовки протокола. Данные копируются в файл-шаблон, и добавляются необходимые атрибуты. Протокол регистрируется, и сохраняется в системе.

Поиск результатов измерений анализируемых проб осуществляется по критериям:

- месторождение (участок);
- определяемый элемент;
- наименование пробы (поиск по различным комбинациям символов);
- содержание определяемых элементов.

Создан экспорт результатов в Excel и возможность анализа соответствующих им рабочих файлов программы Atom.

Схематично работа модуля представлена на рис. 1

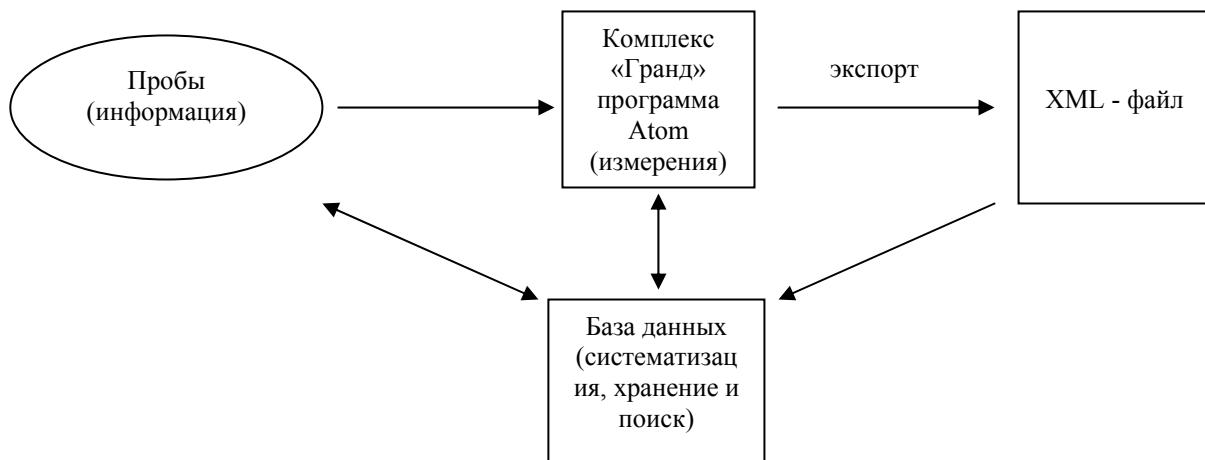


Рисунок 1 – Схема модуля для спектрального анализа.

Созданный модуль проходит этап внедрения и тестирования для выявления ошибок и совершенствования алгоритмов. Тем не менее, по проведенной работе можно сделать предварительные выводы:

- выбранная платформа Microsoft Access существенно упростила разработку программного обеспечения, при этом обеспечивая широкими функциональными возможностями;

- создан механизм импорта и сбора информации по результатам спектрального анализа, проведена систематизация данных, разработан алгоритм поиска и извлечения необходимой информации;
- тестирование системы показало соответствие ее алгоритмов операциям, проводимым в ходе атомно-эмиссионного спектрального анализа проб минерального сырья.

В дальнейшем планируется внедрение модулей внутрилабораторного контроля качества результатов испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2002-6 и РМГ 76-2004.

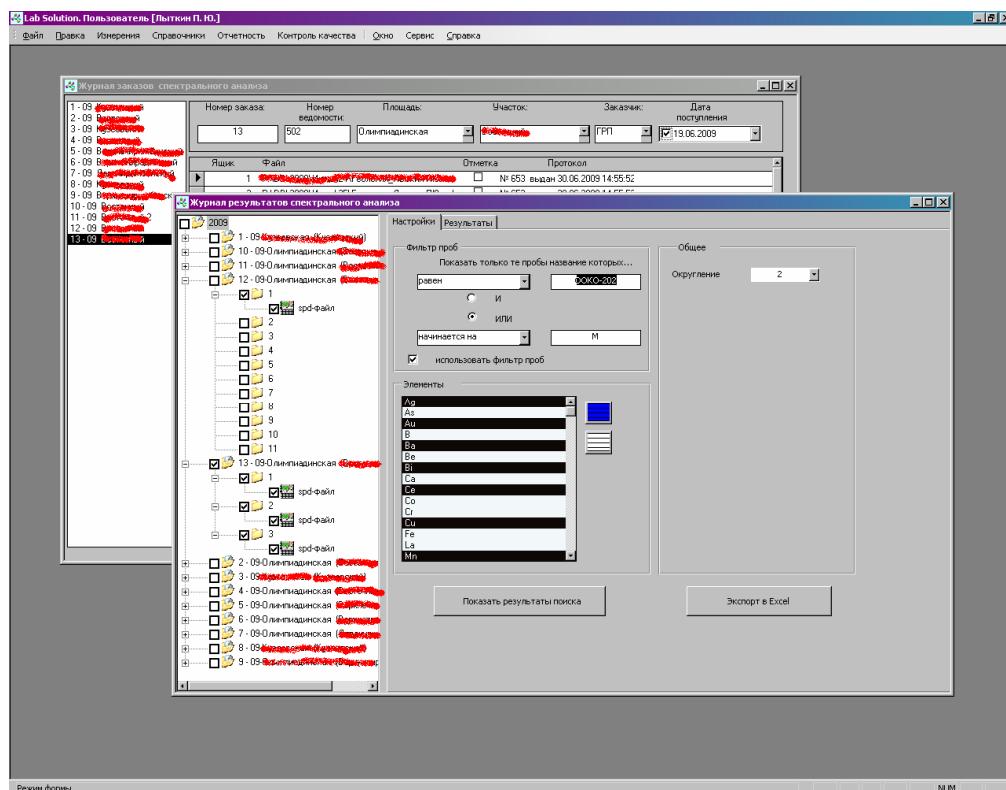


Рисунок 2 – Скриншот журналов заказов и результатов спектрального анализа.

## Литература

1. 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).
2. Лабусов В. А. Комплекс приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометров «Гранд». В. А. Лабусов. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т 74. С 21-29.
3. Гаранин В. Г. Современное программное обеспечение АТОМ для проведения АЭС анализа. В. Г. Гаранин, О. А. Неклюдов, Д. В. Петроченко, З. В. Семенов, Р. Г. Галямов. / Материалы IX Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (Новосибирск, 19-22 августа 2008).

# **О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОДИОДНЫХ ЛИНЕЕК ООО “ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА” ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОМУ РЕНТГЕНОВСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ.**

**Г.А.Шевелев<sup>1</sup>, В.И.Попов<sup>2</sup>, В.А. Лабусов<sup>2,3</sup>**

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

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

*3 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск*

Представлены результаты опытов по регистрации рентгеновского излучения фотодиодными детекторами на основе кремниевого преобразователя БЛПП-369М4 производства ООО “ВМК-Оптоэлектроника” как от рентгеновской трубки, так и вторичного характеристического излучения различных образцов. Опыты проводились на рентгеновском спектрометре Спектро Х-тест фирмы Спектро Аналитикал Инструментс.

Показано, что при облучении фотоприемников прямым излучением рентгеновской трубки через щель при энергии 30кВ и токе 1mA наблюдается перегрузка фотодиодов.

Исследована зависимость отклика фотоприемника (интенсивности сигнала) от энергии характеристического излучения, возбуждаемого сплошным спектром рентгеновской трубки спектрометра Спектро Х-тест в различных образцах при постоянной геометрии.

Получена кривая зависимости чувствительности фотоприемника от энергии на K и L-линиях на различных элементах. Показано, что наибольшая чувствительность фотоприемника соответствует энергии 10 кВ для K-линий и 9-10 кВ для L-линий, однако интенсивность сигнала на K-линиях выше в 3 раза, чем на L-линиях.

Опыты показывают, что при неизменной геометрии и соответствующей градуировке можно идентифицировать состав образцов по чистым металлам. Для идентификации более сложных образцов требуется провести опыты с более мощным первичным излучением (при токах до 100mA).

# **ВОПРОСЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ВЕЛИЧИН, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ СОДЕРЖАНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВАХ И МАТЕРИАЛАХ МЕТОДАМИ АТОМНЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ**

**Иванов А.В., Кайдалов С.А., Маленков И.В., Муравская Н.П.**

*ФГУП "Всероссийский НИИ оптико-физических измерений"  
Москва, 119361, ул. Озерная, 46*

Несмотря на более чем вековую историю своего развития, атомные спектральные измерения в настоящее время являются одним из наиболее перспективных и широко применяемых видов оптико-физических измерений, выполняемых для целей аналитического контроля, оценки и подтверждения соответствия продукции в соответствии с требованиями международных соглашений и стандартов на основе новой законодательной базы по техническому регулированию и обеспечению единства измерений в Российской Федерации.

Анализ отчетов о международных ключевых сличениях эталонных образцов содержания компонентов в твердых и жидкых веществах и материалах (Reference value CCQM), проводимых под эгидой Консультативного Комитета по количеству вещества (CCQM) МБМВ и Европейского метрологического сообщества (EUROMET), проведенный ВНИИОФИ, показал, что одной из важнейших задач метрологического обеспечения измерений величин, характеризующих содержание компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на текущий момент, является подготовка к участию в международных сличениях на основе комплекса государственных первичных эталонов единиц величин, характеризующих концентрацию как физическую величину, определяющую термодинамическое состояние системы: «Концентрация – величина, характеризующая относительное содержание данного компонента в многокомпонентной термодинамической системе».

Массовая концентрация и массовая доля содержания компонентов являются одними из важнейших параметров состава веществ и материалов, точное знание которых позволяет в процессе технологических процессов получать многокомпонентные структуры, металлы, сплавы и изделия с заданными составом, свойствами и качеством, а в сфере юридических и экономических отношений обеспечивает возможность объективного и справедливого решения спорных вопросов.

Однако, концентрация как физическая величина имеет ряд метрологических особенностей. В частности, единица концентрации может быть выражена в виде нескольких производных единиц на основе использования единиц трех величин: массы (m), объема (v) и числа молей (n). Наиболее часто используемые единицы: массовая концентрация; массовая доля, молярная доля, молярная концентрация.

В последние годы для решения задач обеспечения единства измерений на основе первичных эталонов, воспроизведения и передачи размера единицы концентрации в международной и отечественной метрологической практике используется концепция прослеживаемости (traceability) и неопределенности (uncertainty in measurement). В соответствии с Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ: «прослеживаемость - свойство эталона единицы величины или средства измерений, заключающееся в документально подтвержденном установлении их связи с государственным первичным эталоном соответствующей единицы величины посредством сличения эталонов единиц величин, поверки, калибровки средств измерений».

Схема реализации концепции прослеживаемости для целей обеспечения единства измерений массовой концентрации и массовой доли компонентов в твердых и жидкых средах методами атомных спектральных измерений предусматривает последовательность решения следующих метрологических задач:

- установление размеров исходных единиц СИ и производных единиц концентрации;
- исследование и разработка методов и эталонных комплексов абсолютных и прецизионных спектральных измерений, а также методов и средств измерений для аттестации чистых веществ;
- исследование и разработка методов испытаний стандартных образцов состава веществ и материалов;
- исследование и разработка рабочих эталонов и эталонных мер в виде смесей и сплавов, предназначенных для передачи размеров единиц концентрации, поверки и калибровки средств измерений;
- испытания, поверка и калибровка рабочих средств измерений;
- разработка и стандартизация государственной поверочной схемы;
- исследование, разработка, аттестация, утверждение и стандартизация методик выполнения измерений;
- аккредитация испытательных лабораторий (центров);
- повышение квалификации персонала.

В докладе рассматриваются результаты работ по обеспечению единства измерений в соответствии с национальным стандартом ГОСТ Р 8.649-2008 «Государственная поверочная схема для средств атомных спектральных измерений содержания компонентов в твердых и жидких средах в диапазоне длин волн от 0,19 мкм до 1,0 мкм». (Поверочная схема приведена на рис.1).

Особое внимание в проводимых работах уделяется вопросам разработки и испытаний стандартных образцов. Сегодня стандартные образцы (СО) повсеместно

признаны в качестве специальных средств измерений, позволяющих решать сложнейшие задачи обеспечения единства измерений при определении состава и свойств обширной номенклатуры веществ и материалов в условиях движения общества к более высоким технологиям.

Особая роль стандартных образцов проявляется в метрологическом обеспечении оценки и подтверждении соответствия продукции, так как только их правильное применение позволяет объективно получать сопоставимые результаты в разных местах разными операторами. Как известно, МОЗМ в документе МД 1 «Элементы закона по метрологии» отнес стандартные образцы к эталонам, используемым для установления прослеживаемости измерений (глава I, п. I.3) и рекомендовал включать систему стандартных образцов в систему национальных эталонов (глава II, п. II.3).

Методическое руководство в области подтверждения соответствия сопоставимости аналитических измерений и прослеживаемости результатов сегодня осуществляют две международные организации: ЕВРАХИМ (Европейское общество по аналитической химии) и СИТАК (Сотрудничество по международной прослеживаемости в аналитической химии).

Нормативная база в области метрологического обеспечения измерений величин, характеризующих содержание компонентов в твердых и жидкых веществах и материалах на основе СО в Российской Федерации до принятия закона «Об обеспечении единства измерений» (ФЗ № 102 от 26.06.08г.) основывался на четырех документах:

1. EURACHEM/CITAC Guide: Traceability in Chemilab Measurement, A guide to achieving comparable results in chemical measurement, 2003. (Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК, Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сопоставимых результатов химического анализа. Перевод ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», г.С-Петербург, 2005).
2. Рекомендации Р50.2.058-2007 «ГСИ. Оценивание неопределенности аттестованных значений стандартных образцов».
3. ИСО 34-2000 «Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов».
4. ИСО 35-2005 «Стандартные образцы. Общие и статистические способы аттестации».

В настоящее время нормативная база актуализируется, т.к. на основе Соглашения о взаимном признании измерительных возможностей и сертификатов калибровки согласно рекомендациям Объединенного Комитета региональных метрологических государственных организаций и МБМВ включает в соответствующую базу данных МБМВ калибровочные возможности на основе стандартных образцов.

Методология решения задач обеспечения прослеживаемости измерений, лежащих, в основе аттестованных значений стандартных образцов состава, основана на решении следующих задач:

- описание измеряемой величины;
- выбор подходящего метода оценивания искомого значения;
- аттестация методики выполнения измерения;
- определение относительной важности каждой влияющей величины;
- выбор и применение соответствующих исходных эталонов (реперных точек);
- оценивание неопределенности.

Применительно к стандартным образцам состава компонентов в жидких и твердых веществах и материалах перечень измеряемых величин можно представить следующим образом:

|                        |                                     |
|------------------------|-------------------------------------|
| мольная доля:          | моль/моль, %                        |
| массовая доля:         | кг/кг, %                            |
| объемная доля:         | м <sup>3</sup> / м <sup>3</sup> , % |
| молярная концентрация: | моль/ м <sup>3</sup>                |
| массовая концентрация: | кг/ м <sup>3</sup>                  |
| объемная концентрация: | м <sup>3</sup> / м <sup>3</sup>     |
| молаяльность:          | моль/кг                             |

Для определения концентрации компонентов на основе количества вещества и известной связи между массой (m), количеством вещества (n) и молекулярной массой (M) вещества (B) возможно использовать расчетное соотношение:

$$n(B) = \frac{m(B)}{M(B)}$$

В принципе такая концепция может быть принята в ряде случаев, однако более перспективным в теоретическом плане и практических приложениях, представляется подход к обеспечению сопоставимости результатов измерений в условиях сравнения с использованием некоторого «первичного стандарта» известного состава (с известным количеством вещества) на основе широкого использования оптико-физических методов, основанных на метрологии фундаментальных физических констант, свойств квантовых объектов и нового поколения «теоретических» расчетных эталонов.

## Приложение А (обязательное)

Государственная поверочная схема для средств атомных спектральных измерений содержания компонентов в твердых и жидкких средах в диапазоне длин волн от 0,19 до 1,0 мкм

