

Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Институт автоматики и электрометрии СО РАН

Новосибирский государственный технический университет

Новосибирск, Академгородок, 14 – 17 августа 2012 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Попов В.И. Приветствие генерального директора компании «ВМК-Оптоэлектроника».....	5
Карпов Ю.А. Проблемы обеспечения качества аналитического контроля.....	7
Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г. Новые оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС.....	8
Дворкин В.И. Неопределенность и прослеживаемость в химическом анализе.....	9
Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А. Объем знаний, необходимый для квалифицированного использования МАЭС и программного обеспечения «Атом».....	23
Отмахов В.И., Петрова Е.В., Бабенков Д.Е., Аношкина Ю.В. Автоматизация рабочего места химика спектроскописта при создании методик анализа различных объектов.....	24
Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е. Определение благородных металлов в горных породах и рудах методом атомно-эмиссионной спектрометрии.....	26
Малюгин М.С., Гребиновская Л.В. Применение установки «Поток» для анализа руд урановых месторождений восточной Сибири, Бурятии, Якутии и Забайкалья.....	28
Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Забанов Ю.А. Некоторые приёмы математической обработки информации в атомно-эмиссионной спектрометрии.....	34
Неклюдов О.А., Гаранин В.Г., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В. Атом 3.3. Важные «мелочи».....	42
Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Метод корреляции в решении задачи качественного анализа вещества.....	43
Сазонов Б.А., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Семёнов З.В. Визуальный анализ последовательностей атомно-эмиссионных спектров для контроля качества работы алгоритмов их обработки.....	56
Ващенко П.В., Лабусов В.А. Восстановление формы одиночной спектральной линии в дуговых атомно-эмиссионных спектрах.....	61
Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Семёнов З.В. Идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС, и их использование.....	62
Гаранин В.Г., Борисов А.В. Современное оборудование для спектрального анализа металлической меди.....	72
Ощепкова Е.В., Ситникова Н.В., Трофимова Е.Г. Разработка методики определения химического состава латуни методом атомно-эмиссионной спектроскопии.....	76
Багаев Д.В., Мазгалин С.В., Самарцева Т.В. Опыт применения спектрометра МФС-8 с анализатором МАЭС для анализа катодной меди, катанки медной.....	82
Сарычева Н.А., Уткин В.В., Лосева Л.А., Кондрашева М.Е. Модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac e980 (Hilger Analytical) с помощью анализатора МАЭС и генератора «Шаровая молния-250». Спектральный анализ высоколегированных сталей.....	84
Кириянюк В.Г., Радченко Е.О., Мальцев А.В., Путьмаков А.Н. Расширение возможностей спектрального оборудования для анализа благородных металлов на ОАО «НАЗ».....	90

Шевелев Г.А., Зубкова Е.А., Семочкин В.Е. Применение искрового стенда компании «ВМК-Оптоэлектроника» для анализов драгоценных металлов.....	96
Петров А.М., Дальнова О.А., Климова О.И., Семенова М.С., Карпов Ю.А. Определение Se, Te и As в индии и галлии атомно-эмиссионным методом с МАЭС с применением сорбционного концентрирования.....	98
Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Студенок В.В. Разработка методик анализа гафниевых материалов.....	99
Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бокк Д.Н. Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс».....	100
Пустьмаков А.Н., Курилко С.С., Боровиков В.М., Лабусов В.А. Экспериментальный комплекс для многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа.....	105
Борисов А.В., Гаранин В.Г., Пустьмаков А.Н., Речкин Г.В. Внедрение приборов компании «ВМК-Оптоэлектроника» в лабораториях России и стран СНГ.....	112
Фоменко С.В., Пак А.С., Лабусов В.А. Обеспечение качества продукции компании «ВМК-Оптоэлектроника».....	117
Буренко Н.Д. Анализатор МАЭС в лабораториях РЖД.....	121
Субботина Т.И. Применение многоканального анализатора эмиссионных спектров в судебной экспертизе.....	123
Ляпина Е.Е., Аношин Г.Н. Определение фоновых (кларковых) содержаний ртути в различных компонентах окружающей среды на примере томского региона (с использованием ртутного газоанализатора РГА-11).....	126

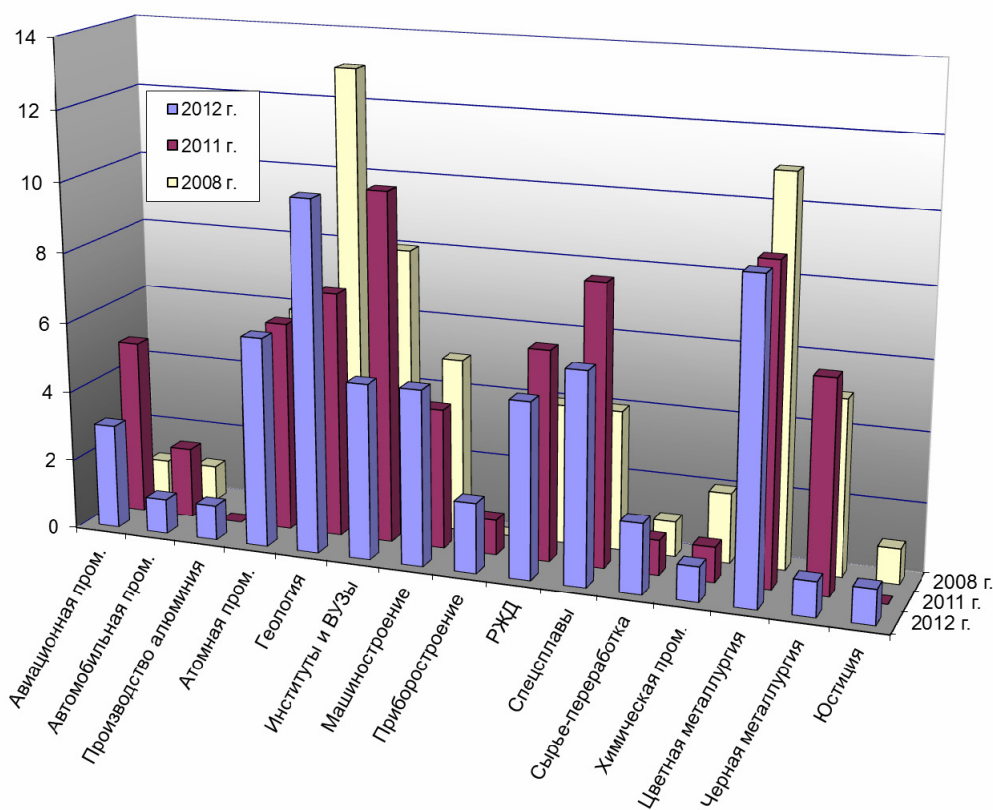
ПРИВЕТСТВИЕ ГЕНЕРАЛЬНОГО ДИРЕКТОРА КОМПАНИИ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

Дорогие коллеги!

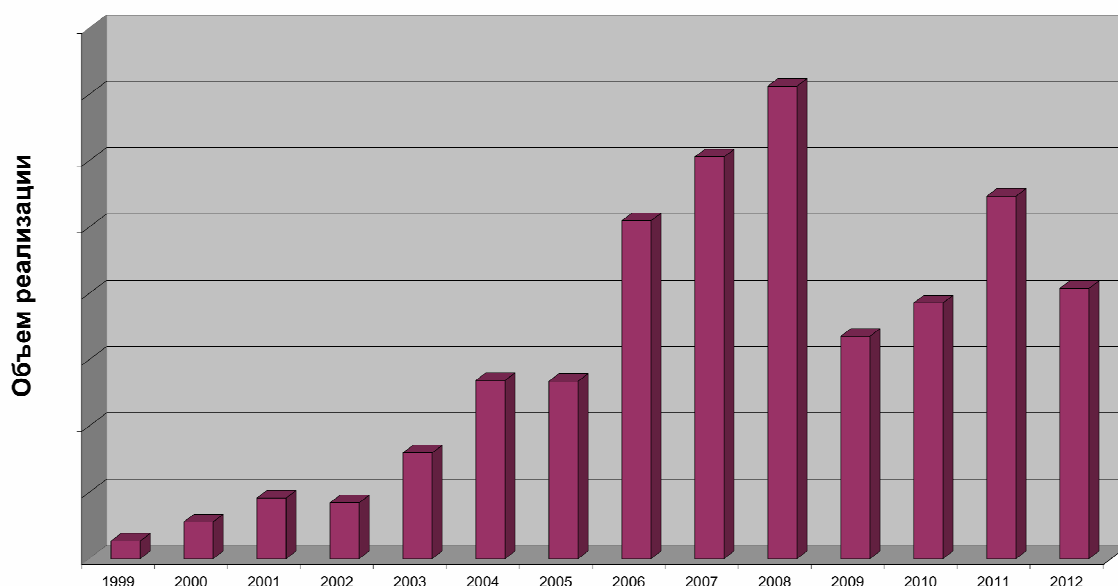
Двенадцать лет назад наше предприятие, производившее анализатор МАЭС, ощутило необходимость прямого обсуждения с потребителями продукции проблем аналитического контроля с применением МАЭС как важнейшего фактора для определения направления своего развития.

Ежегодное проведение симпозиумов предоставило возможность общения специалистов спектрального анализа различных отраслей промышленности от геологии до машиностроения, применяющих свои особенные методики определения элементов таблицы Менделеева. Совместное обсуждение проблем элементного анализа оказалось полезным не только для специалистов спектрального анализа, но стало важным фактором развития номенклатуры производимых предприятием изделий.

Представительство по отраслям



Темы и проблемы, обсуждаемые специалистами спектрального анализа во время работы симпозиумов, легли в основу новых разработок, фактически сформировали стратегию оптимального развития предприятия. За прошедшие 12 лет номенклатура продукции претерпела не только количественное, но и качественное изменение. Поэтапно разрабатывая узлы атомно-эмиссионных спектрометров, мы перешли к производству атомно-эмиссионных комплексов различного назначения. Это в свою очередь позволило существенно расширить область применения продукции, придало новый импульс роста её производства.



Увеличение количества потребителей стало основой стабильного и устойчивого развития предприятия. Достигнутые нами результаты считаем прямым следствием работы симпозиумов и экономической поддержки потребителями выпускаемых нами изделий. В то же время реализацию продукции мы рассматриваем как экономическую основу для дальнейшего развития предприятия, развития номенклатуры производимых и разрабатываемых нами приборов. В плане идеологии развития предприятия мы возлагаем большие надежды на работу XII симпозиума.

Искренне Ваш,
В.И. Попов

ПРОБЛЕМЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Ю.А. Карпов

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Б. Толмачевский пер., д. 5, стр.1,
119017, Москва, Россия. E-mail: karpov@giredmet.ru

Качество веществ и материалов (т.е. первоосновы окружающего мира – природной среды, промышленных товаров, транспорта, связи, информатики, пищи, лекарств и многого другого) кардинально зависит от их химического состава. Химический состав (элементный, вещественный, молекулярный, изотопный) устанавливают методами аналитического контроля. Но сам аналитический контроль не становится автоматически достоверным. Он включает в себя разнообразные приборы – от самых простых до самых сложных, многочисленные методики анализа, процедуры пробоотбора и пробоподготовки, методы и средства метрологического обеспечения, международные, национальные и корпоративные стандарты и, наконец, человеческий фактор. Поэтому успешный аналитический контроль – это целая система обеспечения его качества. Не случайно фирма “ВМК-Оптоэлектроника” – крупный производитель отечественных аналитических приборов, уделяет большое внимание не только возможностям и качеству самих приборов, но и инфраструктуре для их использования – методическому, метрологическому и информационному обеспечению.

В данном докладе делается попытка краткого освещения разнообразных сторон аналитического контроля, обеспечивающих, в конечном счете, его качество.

Прежде всего, следует отметить, что аналитический контроль – это многоэтапная процедура, в которую входят – отбор представительной пробы, пробоподготовка к анализу, собственно анализ, метрологическое сопровождение анализа, обработка полученных результатов, заключение по данным аналитического контроля. Каждая из этих процедур должна выполняться по документированным методикам с указанием неопределенности, которую данная процедура вносит в суммарную неопределенность контроля.

По вопросам метрологии, стандартизации и обеспечения качества аналитического контроля написан ряд учебников и монографий, последняя из которых – Э. Причард, В. Барвик “Контроль качества в аналитической химии”, пер. с англ. изд-во “Профессия”, 2011 – представляет наибольший интерес, т.к. отражает современное состояние проблемы во всем ее многообразии. Отдельные направления и особенности аналитического контроля отражены в отечественной и зарубежной нормативной литературе – правовых актах, стандартах, положениях, описаниях. В докладе приводятся комментарии к этим источникам информации. Отдельно рассмотрено состояние дел со стандартизацией методов анализа.

Значительное внимание в докладе уделено основополагающим метрологическим характеристикам анализа – прослеживаемости, правильности, пределам обнаружения и определения.

Показана особая роль аккредитации аналитических лабораторий в оценке их компетентности и получении достоверных результатов анализа. Отмечены проблемы и нерешенные вопросы в этом виде деятельности.

Главный вывод доклада заключается в том, что аналитический контроль – это комплексная проблема, включающая наряду с анализом обязательное рассмотрение вопросов метрологии, стандартизации, аккредитации, ряда организационных проблем. Эта работа требует специального обучения, повышения квалификации, участия в соответствующих семинарах и конференциях, использования современных информационных систем, включая научные журналы аналитического профиля.

НОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС

В.А. Лабусов^{1,2,3}, А.Н. Путьмаков^{1,2}, И.А. Зарубин^{1,2}, В.Г. Гаранин²

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

e-mail: labusov@vmk.ru

Новые многоканальные спектрометры «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Экспресс» и «Аспект» созданы по оптической схеме Пашена-Рунге с отражательными неклассическими вогнутыми дифракционными решётками [1]. Такая схема является оптимальной при использовании в качестве системы регистрации спектров анализаторов МАЭС, в которых фотоэлектрическое преобразование спектра осуществляется многокристалльными сборками линеек фотодиодов. Спектрометры «Гранд», «Экспресс» и «Аспект» предназначены для использования с источниками возбуждения спектров эмиссии анализируемых веществ в воздухе. Поэтому коротковолновая граница их рабочего спектрального диапазона определяется пропусканием УФ излучения воздухом и составляет 190 нм. В отличие от них корпус спектрометра «Гранд-Эксперт» вакуумирован, а его источником возбуждения спектров является искровой разряд в аргоне. Поэтому его коротковолновая граница определяется необходимостью регистрации аналитических линий элементов в области ВУФ и в настоящее время достигает 140 нм. В состав каждого из спектрометров «Гранд», «Гранд-Эксперт» и «Экспресс» входит специальный стол для размещения штатива, генератора, автономной системы охлаждения и другого оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-8.

Таблица. Характеристики новых многоканальных спектрометров

Наименование	Гранд	Гранд-Эксперт		Экспресс	Аспект
		Вакуумный полихроматор	Воздушный полихроматор		
Количество измерительных каналов	52240	36568	26120	52240	26120
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 ÷ 350, 385 ÷ 470	170 ÷ 360	360 ÷ 700	190 ÷ 367, 390 ÷ 545	190 ÷ 445
Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, нм	0,012		0,04	0,016	0,022
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4		1,0	0,55	0,8
Вогнутая дифракционная решётка:	нарезная		нарезная	нарезная	голограммная
– частота штрихов, штр/мм	2400		900	1800	2400
– радиус кривизны, мм	1000		989	1000	500
– направление угла блеска, нм	220		550	260	220
– размер заштрихованной области, мм	60 × 50		66 × 40	66 × 40	50 × 40
Минимальное время экспозиции, мс	80	100		70	70
Габариты, мм	1700×750×920	1655×930×1150		1230×750×1400	700×490×120
Вес, кг	80	275		110	26

Литература

1. Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Гаранин В.Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 7-13

НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ И ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В.И. Дворкин

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
E-mail: dvorkin@ips.ac.ru

В последние годы происходит интенсивное развитие метрологии химического анализа - дисциплины, объединяющей различные методы исследований в аналитической химии. В России эти изменения в целом определяются приобщением к общемировым тенденциям – до начала 2000-х годов российская метрология развивалась в значительной мере изолированно. Важнейшим способом внедрения в нашей стране новых понятий и методов является использование документов международных организаций, зачастую даже вводимых как национальные с малосущественными изменениями и дополнениями (см., например, [1-3]).

Двумя относительно новыми понятиями, появившимися в ходе этого процесса являются прослеживаемость измерений и неопределенность их результатов. Хотя эти понятия подробно рассмотрены в метрологической литературе, они с трудом встраиваются в мышление отечественных аналитиков. В докладе на XI Международном симпозиуме «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» делается попытка упрощенного рассмотрения этих вопросов.

ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

Кратко рассмотрим этот вопрос, в целом следуя [4,5].

Прослеживаемость (метрологическая прослеживаемость) есть свойство измерений, посредством которого результат измерения может быть соотнесен с опорой сравнения через документированную непрерывную цепь калибровок. Фактически речь идет о реализации второй аксиомы метрологии («измерение есть сравнение»). Для того, чтобы что-то измерить, необходимо сравнить измеряемую величину с другой, принятой за точку отсчета. Заметим, что принципиальной новизны в этом нет – лишь появились новые термины и более четкие формулировки. Фактически прослеживаемость (хотя ее так и не называли) лежит в основе национальной системы обеспечения единства измерений путем передачи размера физических величин от первичного эталона к образцовым и рабочим средствам измерений. Однако прослеживаемость в химическом анализе имеет свою специфику.

Вообще говоря, возможны три вида реперов («опорные основы»), к которым прослеживается результат измерений:

- единица измерения, воспроизводимая по ее определению;
- [образцовая] методика измерения, которая полностью определена и согласована на международном уровне;
- эталон, например, аттестованный стандартный образец.

К сожалению, при КХА в большинстве случаев воспроизведения единицы измерения недостаточно, и требуется другие точки отсчета, такие как методика измерения. При этом опорные основы используются в комбинации.

Результат измерения, вообще говоря, должен быть всегда прослежен до соответствующей опорной основы, и лаборатория должна быть способна продемонстрировать это. Лаборатория может вывести свою собственную цепь прослеживаемости, изучая документацию для своих рутинных методики, оборудования и калибраторов.

Казалось бы, нет проблем с воспроизведением количества вещества: моль определен как количество вещества, которое содержит столько же элементарных частиц вещества, сколько атомов содержится в 0.012 килограмма углерода 12 и реализовать моль можно путем взвешивания. Количество вещества n в чистом веществе измеряют путем определения массы m в пробе и ее деления на молярную массу M в соответствии с уравнением $n = m/M$. Это возможно только в том случае, если химический объект или объекты, охарактеризованные в измеряемой величине, могут быть определены. В противном случае могут быть избраны другие величины, например, масса, которые не требуют характеристики частиц.

На самом деле осуществление и демонстрация метрологической прослеживаемости в химии часто оказывается непростой задачей. Это связано с особенностями метрологии химического анализа [6], приводящими к использованию нескольких способов получения результата измерения для одной и той же измеряемой величины. Сложный состав исследуемого материала означает, что часто требуется сложная предварительная обработка и очистка пробы, что делает затруднительными прямые сравнения между эталонами и исследуемыми пробами. Особые проблемы создает наличие скрытых систематических погрешностей. В результате, хотя основными опорными основами оказываются чистые вещества и стандартные образцы состава, последние в большинстве случаев, в свою очередь, аттестуются методом межлабораторного эксперимента. При этом опорной основой в конечном счете оказывается та или иная методика измерений, лишь в той или иной степени «привязанная» к чистым веществам через процедуру градуировки.

Изучение цепочки прослеживаемости и возникающих при этом погрешностей может быть необходимо, в частности, при оценке неопределенности результатов измерений.

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Наряду с понятием погрешности в последние годы все шире используется понятие «неопределенность». Неопределенность и связанные с ней величины (стандартная неопределенность, расширенная неопределенность и т.д.), часто применяются при представлении результатов измерений, особенно в европейских странах. То же происходит и в России - эти термины (и соответствующие величины) применяются все чаще. Так, понятие неопределенности фигурирует в ряде нормативных документов (например, в [1, 7-8]), причем стандарт [1] прямо требует от лабораторий оценивать неопределенность результатов измерений.

ЧТО ТАКОЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ

Понятие «*неопределенность*» (англ. «Uncertainty»), появилось более 30 лет назад.

Фундаментальным понятием классической теории измерений является *погрешность* $\delta_i = X_i - \mu$ - отклонение результата измерения X_i от истинного значения измеряемой величины μ . Погрешность возникает из-за несовершенства процесса измерений. Хотя погрешность не может быть точно известна (из-за неизвестности истинного значения), это понятие удобно использовать для статистического описания процесса измерений. Распределение погрешности δ совпадает с распределением результатов измерений X с точностью до начала координат (см. рис. 1).

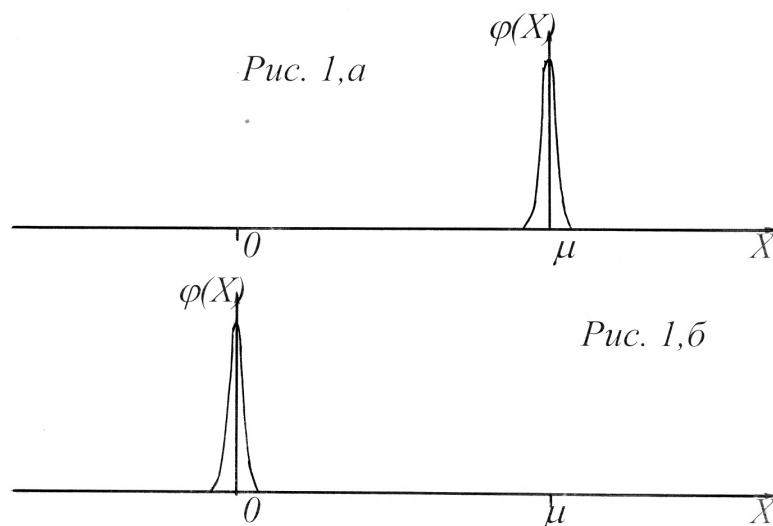


Рис. 1. Распределение измеряемой величины X (1,а) и погрешности измерений $\delta = (X - \mu)$ (1,б). $\varphi(X)$ - плотность распределения

Рассмотрим теперь, как определяется неопределенность. Согласно [9, 10], это «Параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. ... Этим параметром может быть, например, стандартное отклонение (или кратное ему число) или ширина доверительного интервала».

Очевидно, данное определение не является исчерпывающим (что за параметр? как именно связанный?), и ему соответствуют и другие величины, кроме указанных – например, размах выборки $R = (X_{max} - X_{min})$ при фиксированном числе параллельных измерений. Очевидно, для практического использования приведенное определение недостаточно и нуждается в уточнениях. Сравним понятия «погрешность» и «неопределенность», следуя [11-13].

Неопределенность можно определить как «параметр центрированной случайной величины, представляющей собой разность между истинным значением измеряемой величины и результатом измерений, то есть величины, совпадающей по модулю с погрешностью измерений, но противоположной ей по знаку». Другими словами, это параметр распределения величины $(\mu - X_i)$. Такое распределение зеркально по отношению к распределению погрешности измерений (рис. 2а) и, следовательно, они совпадают друг с другом при симметричной функции распределения (рис. 2б), с которыми почти всегда имеем дело. Правда, и здесь не сказано однозначно, что именно это за параметр. Таким образом, фактически исчерпывающего определения неопределенности нет и нам приходится работать с величинами, определяемыми в значительной степени посредством примеров - так как приведенных выше определений недостаточно.

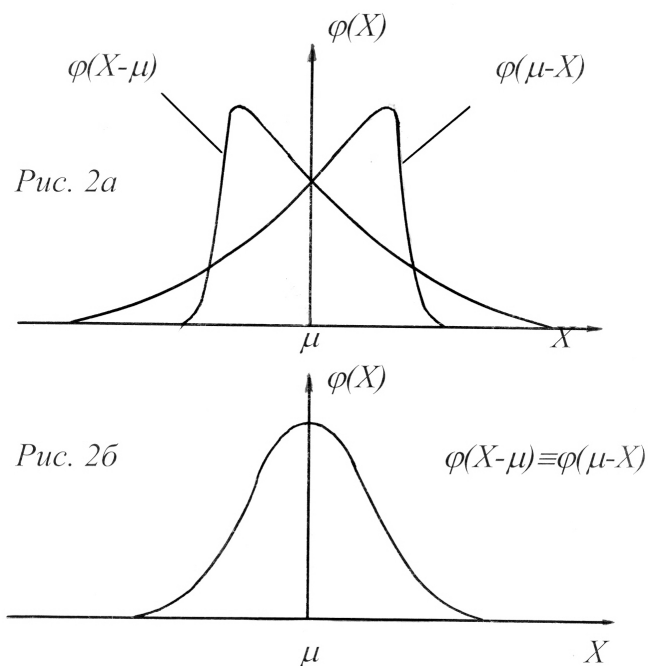


Рис. 2. Распределения погрешности результата измерений $\delta = (X - \mu)$ и величины $(\mu - X)$.
2a – несимметричное распределение измеряемой величина, 2б – симметричное

Рассматривая подробнее имеющиеся литературные данные можно сказать, что во всех случаях в связи с неопределенностью рассматриваются симметричные распределения результатов измерений (результаты измерений рассматриваются как выборка из нормально распределенной генеральной совокупности), а в качестве параметра, упомянутого в определении неопределенности, всегда рассматриваются стандартные отклонения. Очевидно, что между описанием результатов измерений с использованием погрешности и с использованием неопределенности имеется полное соответствие. В табл. 1 приведены основные термины, используемые при описании результатов измерений с помощью неопределенности, и аналогичные величины при использовании погрешности.

Таблица 1.

Описание результатов измерений с использованием:		Описание характеристики
НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	ПОГРЕШНОСТИ	
Среднее значение или медиана	Среднее значение или медиана	Результат измерения (точечная оценка)
Стандартная неопределенность $u(X)$	Стандартное отклонение результатов измерений	Разброс, характеризующий результаты измерений
Суммарная стандартная неопределенность $u_c(X)$	Стандартное отклонение полной (суммарной) погрешности	Разброс, характеризующий все виды ошибок вместе
Расширенная неопределенность $U = ku_c(X)$, k -коэффициент охвата (см. ниже)	Полуширина доверительного интервала, рассчитанного с учетом стандартного отклонения полной (суммарной) погрешности	Полуширина интервала, в котором лежит измеряемая величина при единичном измерении

Приведенные в табл. 1 величины рассчитываются по-разному в разных случаях. В табл. 2 даны формулы для расчета погрешности и неопределенности для случая, когда они определяются только случайным разбросом измерений и погрешностью (неопределенностью) стандартного образца (предполагается, что результаты измерений $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N$ распределены нормально).

Таблица 2. Сравнение расчетных формул

Расчетные формулы, применяемые при описании результатов измерений с использованием:	
НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	ПОГРЕШНОСТИ
Среднее значение: $\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$	Среднее значение: $\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$
Стандартная неопределенность: $u(X) = + \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$	Стандартное отклонение результатов единичных измерений: $s_r = + \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$
Суммарная стандартная неопределенность: $u_c(X) = + \sqrt{u^2(X) + u^2(\delta) + \sum_{j=1}^J c_j^2 u^2(z_j)}$	Стандартное отклонение полной (суммарной) погрешности: $s_{\text{сумм}} = + \sqrt{s_r^2 + \frac{(\Delta C)^2}{3}}$
Расширенная неопределенность: $U = k u_c(X),$ где k - коэффициент охвата	Полуширина доверительного интервала для стандартного отклонения полной (суммарной) погрешности $k s_{\text{сумм}}$, где k – величина, по аналогичная коэффициенту охвата
Интервал, в котором лежит истинное значение: $\{\bar{X} \pm U\} = \{\bar{X} \pm k u_c(X)\}$	Доверительный интервал: $\{\bar{X} \pm k s_{\text{сумм}}\}$

Использованы следующие стандартные обозначения:

- ΔC - полуширина интервала, в котором лежит принятое опорное значение для стандартного образца;
- $u^2(z_j)$ и C_j^2 – соответственно неопределенность, характеризующая распределение -го мешающего компонента и коэффициент, учитывающий его вклад в неопределенность определения аналита;
- величина $u^2(\delta)$ учитывает неточность аттестации стандартных образцов и равна $\frac{(\Delta C)^2}{3}$;
- Член $\sum_{j=1}^J c_j^2 u^2(z_j)$, описывающий вклад неопределенности, обусловленной матричными эффектами, в отечественной литературе обычно не рассматривается (полагают, что эти эффекты малы);
- **Коэффициент охвата $k = u(\bar{P})$** , где $\bar{P}$ - доверительная вероятность, для расширенной неопределенности выбирают равным **2** или **3**, что соответствует $\bar{P} = 0.954$ и $\bar{P} = 0.997$. Иногда используют и другие значения k , например, $k = 1.96$ соответствует $\bar{P} = 0.95$. Если стандартная неопределенность оценивалась по небольшому числу измерений ($N \leq 8$), k выбирают равным процентной точке распределения Стьюдента для $\bar{P} = 0.95$.

Как видно из табл. 2, расчетные формулы для соответствующие друг другу величин, используемых при описании результатов измерений с использованием погрешности и неопределенности, практически совпадают.

ПРИЧИНЫ ВВЕДЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ И НЕОБХОДИМОСТЬ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Основные причины, по которым вводится понятие «неопределенность», следующие.

1. При использовании понятия «погрешность» отсчет доверительного интервала, по определению, должен был бы вестись от математического ожидания μ ¹, а величину $\bar{X}$ берут не от хорошей жизни – истинное значение неизвестно, а $\bar{X}$ есть наилучшая оценка для μ [14]. Применять понятие «неопределенность» более естественно - в определениях всех рассчитываемых параметров фигурируют только наблюдаемые величины. Запись интервала в форме (среднее значение $\pm$ расширенная неопределенность) выбирается лишь из соображений удобства.

2. Способы оценки интервала, в котором (с принятой доверительной вероятностью) лежит истинная величина, весьма разнообразны и детально прописаны в [10] и других документах, использующих понятие «неопределенность»². В частности, учитываются реально имеющие место, но зачастую игнорируемые в отечественных нормативных документах скрытые, или не выявленные, систематические погрешности.

3. Использование неопределённости позволяет наглядно решать вопрос о соответствии (несоответствии) измеренной величины установленным нормам. Если значение нормы не перекрывается расширенной неопределённостью результата измерения, то, основываясь на этом результате можно делать надёжное заключение о соответствии (несоответствии) объекта испытания этой норме. Правда, то же относится к корректно рассчитанному доверительному интервалу.

4. Понятие «погрешность» исходно не являлось на Западе настолько же привычным, как в России. Поставленные перед необходимостью оценивать интервал, в котором лежит истинное значение, зарубежные специалисты за основу взяли «неопределенность» - у них был выбор.

Необходимость применения понятия «неопределенность» в России несомненна.

Неопределенность рассчитывают в лабораториях, работающих в экспортно-ориентированных областях - представление сведений о неопределённости результата является требованием зарубежных партнёров. Но и для многих других отечественных лабораторий использование понятия «неопределенность» постепенно становится фактически обязательным. Это справедливо, прежде всего, для аккредитованных лабораторий. В настоящее время практически все Российские системы аккредитации основываются на требованиях документа [1], в котором установлено, что «испытательные лаборатории должны иметь и применять процедуры оценки неопределенности измерений». О том же говорят документы ряда международных организаций ILAC, EURACHEM, CITAC и т.д. Из термина, которым ранее оперировал узкий круг метрологов, «неопределенность» превратилась в понятие, неотъемлемое от результата любого измерения. Другими словами, используя неопределенность, мы говорим на одном языке с остальным миром.

Неопределенность должна оцениваться во всех случаях, за исключением качественного анализа (да и то только до выхода соответствующего Руководства ILAC) [15]. При этом требование о представлении оцененной неопределенности является обязательным в следующих случаях:

- если этого требует Заказчик;
- если из-за отсутствия в протоколах сведений о неопределенности возможна неправильная интерпретация результата;
- когда неопределённость превышает рассчитанную по данным, приведенным в методике измерений. Например, лаборатория выявила для каких-то объектов матричные эффекты, не отмеченные в методике.

В то же время стандарты [1, 15] указывают, что в некоторых случаях представление в протоколах испытаний сведений об оцененной неопределённости не является обязательным. Так, лаборатория может не приводить в протоколах испытаний сведения о

¹ В отсутствие систематических ошибок истинное значение совпадает с математическим ожиданием генеральной совокупности.

² Схожие формулы справедливы и при использовании понятия «погрешность».

неопределённости, если заказчик измерений отказался от получения этой информации. Также не обязательно представлять сведения о неопределённости в случаях, когда результаты получены по широко известной стандартной методике, содержащей значения оцененной неопределённости для этих результатов, и применение методики конкретной лабораторией не изменяет эту неопределённость. Однако следует иметь в виду, что *приведение в протоколах результатов измерений сведений о расширенной неопределенности есть признак хорошего тона.*

СПОСОБЫ ОЦЕНКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ КХА

Известно несколько способов оценки неопределенности результатов измерений. Как и метрологические характеристики, оцениваемые при аттестации методик, *оценки неопределенности имеют смысл только в применении к конкретной методике КХА.*

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПО ИЗВЕСТНЫМ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Если методика аттестована (это подразумевает выполнение исследований правильности и компонент прецизионности методики в целом), то неопределенность можно оценить с использованием алгоритма, представленного на рис. 3 [16].

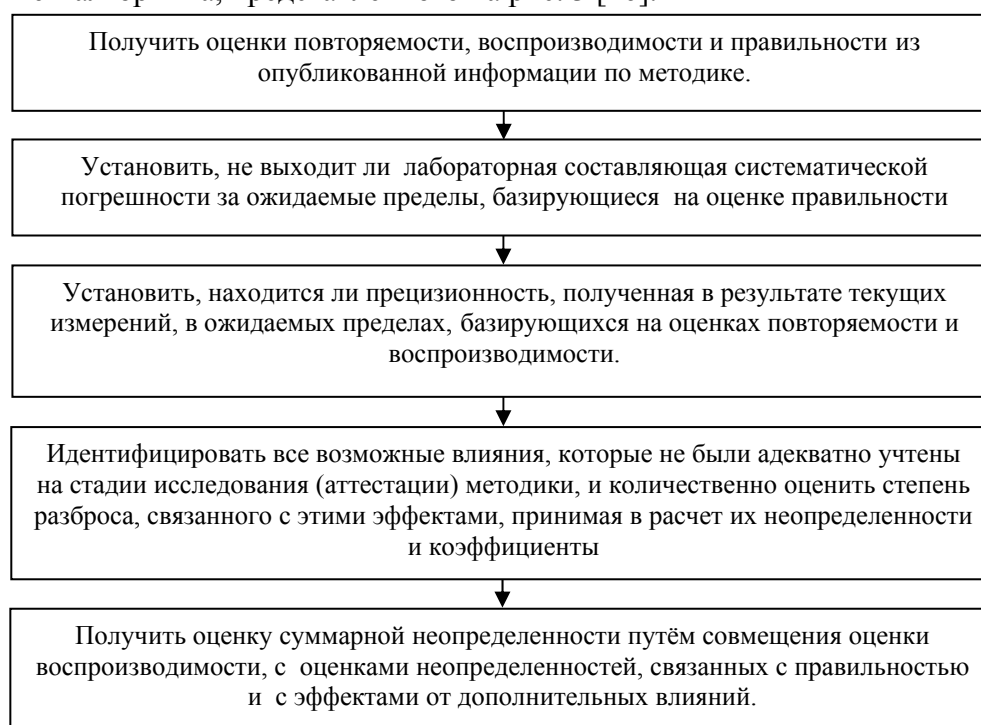


Рис. 3. Алгоритм оценки неопределенности, рекомендованный [16]

Вначале выясняют, имеется у методики достоверно зафиксированная систематическая погрешность (п. 1 на рис. 3). Если методика корректно исследована и аттестована в соответствии с [17], то такой погрешности она не имеет. Если постоянная систематическая погрешность выявлена, например, при валидации методики в лаборатории, ее можно учесть, внося соответствующую поправку в результаты измерений (при этом необходимо будет учесть неопределенность самой этой поправки). Если поправка не вносится, придется учитывать вклад систематической погрешности в суммарную стандартную неопределенность.

Далее берут оценки повторяемости (сходимости) и воспроизводимости методики, полученные в ходе ее аттестации. В большинстве случаев эти оценки содержатся в тексте методик КХА (п. 2 на рис. 3).

Затем рассматривают методику с точки зрения наличия еще каких-то факторов, которые могут вносить вклад в неопределенность результатов и не учтены в методике КХА

(п. 3 на рис. 3). Это могут быть, например, не учтенные в методике матричные эффекты (см. Пример 3). Если такие факторы выявлены лабораторией, их вклад в суммарную стандартную неопределенность придется учесть, что можно сделать либо на основе экспертной оценки (как в Примере 3), либо методами, изложенными ниже (п. 4 на рис. 3).

Для абсолютного большинства широко используемых методик вкладом систематических погрешностей и неучтенных в методике факторов в погрешность (неопределенность) результатов можно пренебречь и все определяется воспроизводимостью методики. **В таком случае расширенная стандартная неопределенность равна стандартному отклонению воспроизводимости методики s_R .**

Ниже даны примеры оценки расчета неопределенности и корректного представления результатов измерений, соответствующие рекомендациям [15, 16] и приближенные к реальной практике.

Пример 1. Лаборатория определяет pH молока по ГОСТ 26781-85 [18]. В тексте стандарта указано, что «предел возможных значений погрешности измерений = $\pm 0.04 \text{ pH}$ для принятой [доверительной] вероятности $\bar{P} = 0.95$ ». Понятно, что эта величина и есть расширенная неопределенность, и дополнительные оценки и расчеты не нужны.

Пусть измеренное значение $\text{pH} = 6.96$ [единиц pH]. Тогда результат может быть записан либо как **6.96**, либо как **6.96 ± 0.04** [единиц pH].

Пример 2. Лаборатория проводит определение кинематической вязкости мазута по ГОСТ 33-2000 [19]. В документе указано, что «воспроизводимость» для мазутов составляет 7,4% (относительных). Известно, что при аттестации этой методики был проведен межлабораторный эксперимент, и нет оснований считать, что при этом не были учтены какие-либо дополнительные источники неопределенности. Поэтому для оценки расширенной неопределенности результатов достаточно использовать только сведения о воспроизводимости. Из п. 14.3 стандарта ясно, что в нем приведены сведения о пределе воспроизводимости R . Так как $R = 2.77s_R$, стандартное отклонение воспроизводимости (норматив) $\sigma_R = 2.64\%$ (правильнее записать «*о.с.о. воспроизводимости* = $s/\bar{X} = 2.64\%$ »).

Такова же суммарная стандартная неопределенность $u_c(X)$, а расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ составляет $U = ku_c(X) = 2 \cdot 2.64\% = 5.28\%$. Другими словами, стандартная неопределенность $u_c(X)$ равна **$0.0264\bar{X}$** , а расширенная неопределенность **$U = 0.0528 \bar{X}$** ($\bar{X}$ - результат измерения в %).

Предположим, результат измерения вязкости составил **$270 \text{ мм}^2/\text{с}$** . Тогда $u_c(X) \cong 7.1 \text{ мм}^2/\text{с}$ и $U \cong 14.2 \text{ мм}^2/\text{с}$. Поскольку при представлении результата допускается использование как стандартной неопределенности, так и расширенной неопределенности, записать его можно двумя способами, либо:

«Кинематическая вязкость: **$270 \text{ мм}^2/\text{с}$** при стандартной неопределенности **$7 \text{ мм}^2/\text{с}$** », либо:

«Кинематическая вязкость **$(270 \pm 14) \text{ мм}^2/\text{с}$** (при коэффициенте охвата **2**)».

Предпочтительным – более наглядным – является второй вариант.

Пример 3. Лаборатория проводит определение объемной доли бензола в бензине для широкого круга заказчиков по методике ГОСТ Р 51930 [20]. В тексте методики отсутствуют сведения о неопределенности результатов, но имеются следующие данные, по которым можно провести её оценку:

- окончательно приводимый результат есть результат единичного измерения;
- диапазон определения объемной доли бензола от **0.1** до **5.0%**;
- предел повторяемости $r = 0.08\%$ (абсолютных);
- предел воспроизводимости $R = 0.18\%$ (абсолютных);
- «тяжёлые ароматические соединения» оказывают мешающие воздействия на результат определения бензола;

- требуются специальные меры для обеспечения стабильности образца в процессе хранения и анализа;
- правильность результатов в межлабораторном эксперименте не оценивалась.

Как указано, сведения о пределах повторяемости и воспроизводимости приведены в абсолютных величинах. Для вычисления неопределённости перейдем от пределов повторяемости и воспроизводимости к соответствующим стандартным отклонениям. Получаем $\sigma_r = r/2.77 = 0.029\%$ и $\sigma_R = R/2.77 = 0.065\%$.

Если бы воспроизводимость охватывала бы все возможные источники неопределённости (погрешности), то её значение являлось бы собственно неопределённостью и можно было бы сразу переходить к вычислению расширенной неопределённости U , как это было сделано в Примере 2. Тогда мы получили бы следующие величины в крайних точках диапазона определяемых величин (при коэффициенте охвата $k = 2$):

Содержание бензола (в %)	$u_c(X) = \sigma_R$	$U = 2u_c(X)$	Запись результата (в %)
0.1	0.065	0.13	0.10 ± 0.13
5.0	0.065	0.13	5.00 ± 0.13

Интересно, что в методике содержится противоречие – концентрацию бензола на нижней границе определяемых концентраций достоверно измерить невозможно. Заметим также, что если бы методика предусматривала два измерения для каждой рутинной пробы ($N = 2$), неопределенность была бы практически такой же:

Содержание бензола (в %)	$u = \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2(1 - 1/N)}$	$U = 2u_c(X)$	Запись результата (в %)
0.1	0.062	0.12	0.10 ± 0.12
5.0	0.062	0.12	5.00 ± 0.12

Это иллюстрирует тот факт, что почти всегда увеличение числа измерений для рутинной пробы не приводит к сколько-нибудь заметному снижению неопределённости, а если выполняют несколько измерений – то для того, чтобы иметь возможность устранять влияние грубых промахов на окончательно приводимый результат (путем проверки приемлемости).

Однако в данном случае расчет неопределенности на этом не заканчивается. В методике отмечено влияние нестабильности образцов и матрицы проб (присутствие тяжёлых ароматических соединений) на результаты анализа. Влияние матрицы предлагается учитывать, анализируя пробу холостого опыта - идентичную анализируемой пробе, но без бензола. К сожалению, это невозможно, если лаборатория исследует пробы различного (и, как правило, неизвестного) состава. При аттестации методики влияние вариации матрицы пробы на результаты измерений не учитывается - используются однородные контрольные материалы одного состава, и величина s_R не учитывает этот фактор.

К сожалению, количественные данные по влиянию нестабильности проб и матричных эффектов на результаты анализа (и на их неопределенность) отсутствуют. Можно попытаться оценить влияние этих факторов на неопределенность с использованием экспертных оценок («профессиональных суждений», [10]). Такие оценки дают $u_{матр} = 0.1X$ для неопределенности, определяемой матричными эффектами, и $u_{нест} = 0.02X$ для неопределенности, связанной с нестабильностью проб (X – результат измерения).

Поскольку неопределенность по своей природе есть стандартное отклонение, для расчета суммарной неопределенности при нескольких факторах, определяющих неопределенность, используются правила сложения погрешностей. В данном случае имеем три независимых фактора ($u_R = s_R$, $u_{матр}$ и $u_{нест}$), и суммарная неопределенность равна

$u_c(X) = \sqrt{u_R^2 + u_{\text{метр}}^2 + u_{\text{вещ}}^2}$. Получаем следующие результаты на концах диапазона определяемых концентраций.

Содержание бензола (в %)	u_R	$u_{\text{метр}}$	$u_{\text{вещ}}$	$u_c(X)$	$U = 2u_c(X)$	Запись результата (в %)
0.1	0.065	0.01	0.002	0.066	0.132	0.10 ± 0.13
5.0	0.065	0.5	0.1	0.595	1.190	5.0 ± 1.2

Как и следовало ожидать исходя из принципа пренебрежения малыми погрешностями, вкладом нестабильности можно пренебречь.

При низких концентрациях бензола дополнительные (неучтённые в процессе аттестации методики) факторы практически не влияют на неопределённость результата. При высоких концентрациях бензола их вклад в неопределённость результата резко возрастает. Таким образом, игнорирование дополнительных факторов может привести к переоценке качества результатов, и, как следствие, к ошибочному заключению о качестве бензина.

Описанный способ основан на том, что корректно полученные оценки правильности и компонент прецизионности методики КХА в целом включают большинство составляющих неопределённости. Если такие оценки (чаще всего полученные в ходе ее аттестации) отсутствуют, приходится использовать другие способы.

ОЦЕНКА СУММАРНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ КАК СУММЫ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ ВСЕХ ЭТАПОВ ВЫПОЛНЕНИЯ МЕТОДИКИ КХА

Такой подход лежит, в частности, в основе руководства [10]. Для его применения необходимо теоретически или экспериментально оценить все составляющие неопределённости и просуммировать их по правилам сложения погрешностей. Заметим, что этот способ - едва ли не единственно возможный при оценке неопределённости эталонов высших разрядов.

Для оценки неопределённости по данному способу необходимо прежде всего детально проанализировать методику измерений и найти все возможные источники неопределённости. В метрологии это называют построением *модели измерений*. Для КХА такой анализ обычно делается последовательно: выделяют этапы выполнения анализа (пробоотбор, пробоподготовка, измерение аналитического сигнала и т.д.), и уже для каждого этапа определяют составляющие неопределённости. Именно отсутствие *полной* модели измерений наряду с трудностями оценки составляющих неопределённости затрудняет нахождение суммарной неопределённости как суммы неопределённостей всех этапов выполнения методики. Другими словами, поскольку мы очень часто не знаем всех основных источников неопределённости, достаточно точно рассчитать таким способом общую неопределённость для таких сложных измерений, как химический анализ, не всегда удается.

Модель измерений представляют в разных формах: словесное описание, диаграммы «причина-следствие» и т.д. Далее необходимо все выделенные составляющие неопределённости представить количественно в унифицированной форме – как стандартные отклонения.

При этом пользуются следующим набором правил.

1. Если неопределённость, вносимую каким-либо фактором оценивали, выполняя многократные измерения, стандартное отклонение результатов этих измерений и есть соответствующая стандартная неопределённость. Рекомендуются выполнять не менее 8 измерений (хотя, конечно, лучше больше 15 или более). Если же число измерений невелико ($N < 8$), результат необходимо разделить на M_v - момент отношения s/σ . Как правило, для последующих вычислений рассчитывают как стандартное отклонение s , так и относительное стандартное отклонение $\sigma.c.o. = s/\bar{x}$.

Пример. Для оценки вклада неопределенности титрования одним лаборантом в одних условиях было выполнено $N = 7$ измерений. Рассчитанное стандартное отклонение составило **0.0242** мл при среднем значении **5.224** мл. Разделив **0.0242** на 0.959, получаем несмещенную оценку $s = 0.0252$ и *о.с.о.* = $0.0252/5.224 = 0.00482$. Это и есть стандартная неопределенность.

2. Если известен интервал, в пределах которого лежит истинное значение измеряемой величины, и никакой дополнительной информации нет, случайную величину полагают равномерно распределенной в этом интервале. Такова, например, ситуация с мерами и со стандартными образцами.

Пример. Необходимо оценить неопределенность, вносимую при проверке правильности методики стандартным образцом (СО) водного раствора катиона свинца. В паспорте СО указано, что концентрация свинца (опорное значение) составляет **10.0 г/дм³**, а относительная погрешность равна 1% при $\bar{P} = 0.95$. Другими словами, известно, что истинное значение концентрации катиона свинца лежит в интервале **(10.0 ± 0.1) г/дм³**, и никакой другой информации нет, поэтому принимаем распределение концентрации в образце равномерным в этом интервале. Соответственно дисперсия равна $s^2 = \frac{\Delta^2}{3} = \frac{(0.1)^2}{3} = 0.00333 \text{ (г/дм}^3\text{)}^2$, стандартное отклонение $s = \sqrt{0.00333} = 0.0577 \text{ г/дм}^3$. Это и есть стандартная неопределенность. Относительная стандартная неопределенность равна $0.0577/10 = 0.00577$.

3. Часто бывает, что интервал, в пределах которого лежит измеряемая величина, известен, и мы знаем также, что истинное значение находится ближе к центру, чем к краям интервала. В таком случае предполагают треугольное распределение случайной величины в этом интервале. Так обстоит дело, в частности, с дозирующими устройствами – пипетками, мерными колбами и цилиндрами.

Пример. Необходимо оценить неопределенность, определяемую неточностью объема мерной колбы при приготовлении водного раствора. Используется мерная колба класса А объемом **50 мл** с погрешностью **0.06 мл**. Известно, что при калибровке мерных колб целевое значение **50.00 мл** скорее лежит ближе к середине интервала, определяемого погрешностью, чем к его краям. Поэтому принимаем случайную величину имеющей треугольное распределение в интервале **(50.00 ± 0.06) мл**. Ее дисперсия равна $s^2 = \frac{\Delta^2}{6} = \frac{(0.06)^2}{6} = 0.0006 \text{ (мл)}^2$, стандартное отклонение (оно же стандартная неопределенность) $s = \sqrt{0.0006} = 0.0245 \text{ мл}$, а относительное стандартное отклонение *о.с.о.* = $s/\bar{X} = 0.0245/50 = 0.000490$ (относительная стандартная неопределенность).

4. Если достоверно выявлена постоянная систематическая погрешность Δ_c , возможны следующие варианты действий:

- при расчете результатов измерений вводить соответствующую поправку. Если такая поправка вносится, при оценке неопределенности результата измерений необходимо учесть неопределенность оценки величины Δ_c .
- не вносить поправку на систематическую погрешность, просто указывая при представлении результатов оценку величины Δ_c и ее неопределенность – пусть заказчик сам разбирается;
- заменить систематическую погрешность на случайную. Для этого вместо систематической погрешности Δ_c , не внося поправки в результат измерений, при расчете суммарной неопределенности добавляют в качестве стандартную неопределенность $u_c(X) = k\Delta_c$. Другими словами, в суммарную неопределенность вносится псевдослучайная составляющая, заведомо «поглощающая» систематическую погрешность. Величина коэффициента k

выбирается в диапазоне между 1 и 2 и зависит от неопределенности оценки величины Δ_c . Чаще всего $k = 1.4 \div 1.7$.

Последний вариант весьма популярен. Конечно, при его применении могут получиться слегка завышенные оценки суммарной неопределенности, зато впоследствии не будет дополнительных операций, связанных с учетом систематической погрешности при каждом измерении.

СЛОЖЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ

Вначале рассмотрим вопрос в общем виде. Предположим, что имеется случайная величина X , и эта величина есть функция нескольких других взаимно независимых случайных величин $Z_1, Z_2, \dots, Z_N$:

$$X = \varphi(Z_1, Z_2, \dots, Z_N) \quad (1)$$

Если величины $Z_1, Z_2, \dots, Z_N$ взаимно независимы, связь дисперсий этих случайных величин описывается следующей формулой:

$$\sigma_X^2 = \left(\frac{d\varphi}{dZ_1}\right)^2 \cdot \sigma_{Z_1}^2 + \left(\frac{d\varphi}{dZ_2}\right)^2 \cdot \sigma_{Z_2}^2 + \dots + \left(\frac{d\varphi}{dZ_N}\right)^2 \cdot \sigma_{Z_N}^2 \quad (2)$$

Рассмотрим вначале простейшие случаи, когда случайная величина есть а) сумма (разность) двух случайных величин (аддитивный случай) или б) произведение либо частное двух случайных величин (мультипликативный случай). Например, результат взвешивания жидкости есть разность масс полной и пустой колбы (аддитивный случай); результат объемного анализа есть произведение объема титранта на чувствительность методики (мультипликативный случай).

Тогда имеем:

$$\text{если } X = Z_1 \pm Z_2, \text{ то } \sigma_X^2 = \sigma_{Z_1}^2 + \sigma_{Z_2}^2; \quad (3)$$

$$\text{если } X = Z_1 \cdot Z_2 \text{ или } X = \frac{Z_1}{Z_2}, \text{ то } \left(\frac{\sigma_X}{X}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{Z_1}}{Z_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Z_2}}{Z_2}\right)^2. \quad (4)$$

Другими словами, для сумм и разностей (аддитивный случай) суммируются дисперсии абсолютных погрешностей, а для произведений и частных (мультипликативный случай) - дисперсии относительных погрешностей.

Формулы (3, 4) легко интерполируются на случай любого числа величин Z . Для стандартных отклонений имеем:

$$\text{- если } X = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_N, \text{ то } \sigma_X = \sqrt{\sigma_{Z_1}^2 + \sigma_{Z_2}^2 + \dots + \sigma_{Z_N}^2}; \quad (5)$$

$$\text{- если } X = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot \dots \cdot Z_k}{Z_{k+1} \cdot Z_{k+2} \cdot \dots \cdot Z_N}, \text{ то } \sigma_X = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{Z_1}}{Z_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Z_2}}{Z_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\sigma_{Z_N}}{Z_N}\right)^2} \quad (6)$$

Поскольку выше речь шла о случайных величинах, т.е. о генеральных совокупностях, а квадрат стандартного отклонения (дисперсия) выборки есть оценка дисперсии соответствующей совокупности, выражения (3-6) приближенно справедливы и для величин s_f^2 . А именно, если результаты измерений величины X - $X_1, X_2, \dots, X_N$ - имеют стандартное отклонение s_X и определяются аддитивно несколькими факторами $Z_1, Z_2, \dots, Z_N$, для каждого из которых оценены стандартные отклонения $s_{Z_1}^2, s_{Z_2}^2, \dots, s_{Z_N}^2$, то

$$s_X \approx \sqrt{s_{Z_1}^2 + s_{Z_2}^2 + \dots + s_{Z_N}^2} \quad (7)$$

Пример. Предположим, мы измеряем концентрацию какого-либо вещества фотометрическим методом, и известно, что погрешность этого измерения определяется погрешностями стадий анализа - взятия навески, растворения вещества и фотометрирования, причем эти погрешности аддитивны. Известно, что погрешность, вносимая на стадии растворения и другими факторами, пренебрежимо мала. Мы можем оценить:

- стандартное отклонение результатов анализа в целом $s_{\text{общ}}$, выполнив несколько измерений одной и той же пробы;
- стандартное отклонение взвешивания $s_{\text{взв}}$, проведя несколько взвешиваний;

- стандартное отклонение фотометрирования s_{Φ}^2 , многократно измерив оптическую плотность раствора какой-либо пробы.

Если наши предположения верны, будет приближенно выполняться равенство

$$s_{\text{общ}} \approx \sqrt{s_{\text{ЭВ}}^2 + s_{\Phi}^2} \quad (8)$$

Аналогична ситуация для мультипликативного случая, когда суммируются квадраты *относительных* стандартных отклонений: если $X = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot \dots \cdot z_k}{z_{k+1} \cdot z_{k+2} \cdot \dots \cdot z_N}$, то

$$s_X \approx \sqrt{\left(\frac{s_{z_1}}{z_1}\right)^2 + \left(\frac{s_{z_2}}{z_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{s_{z_N}}{z_N}\right)^2}. \quad (9)$$

Для зависимостей, включающих как суммирование, так и умножение (деление) величин, проще всего разбить их на отдельные выражения, для каждого из которых справедливы либо формулы (3, 5, 7), либо формулы (4, 6, 9). Например, если

$$X = \frac{(z_1 + z_2)}{(z_3 + z_4)}, \quad (10)$$

то это выражение надо разбить на две части $(z_1 + z_2)$ и $(z_3 + z_4)$, для каждой из них применить формулы (3, 7), а к результатам применить формулы (4, 9). В более сложных случаях приходится непосредственно использовать формулу (1).

Формулы сложения дисперсий и применяются при расчете суммарных неопределенностей результатов измерений.

Литература

1. ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».
2. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность методов и результатов измерений». Ч. 1-6.
3. ГОСТ Р 54360-2011 Лабораторные информационные менеджмент-системы (ЛИМС). Стандартное руководство по валидации ЛИМС.
4. *Barwick V.J., Prichard E. (Eds), Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 (2011). ISBN 978-0-948926-29-7.* Имеется русский перевод: Терминология аналитических измерений. Введение в ВИМ 3 //ред. В.В.Меньшиков. - М.: Лабора, 2012. 64с.
5. *Ellison S. L. R., King B., Rösslein M., Salit M., Williams A., Eurachem/CITAC Guide: Traceability in chemical measurement – A guide to achieving comparable results in chemical measurement, 2003.*
6. *Дворкин В.И.* Метрология химического анализа (статья). Большая российская энциклопедия. Т. 20. С. 147-148.
7. Рекомендации по метрологии Р 50.2.028-2003. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). ИПК Издательство стандартов, 2003.
8. Рекомендации по метрологии Р 50.2.028-2003. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). ИПК Издательство стандартов, 2003.
9. International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology. ISO, Geneva, 1993. ISBN 0-948926-08-2
10. EUROCHEM/CITAC Guide “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements”, Second Ed., 2000. Имеется русский перевод: Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК "«Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», второе издание. Пер. с англ.

Р.Л.Кадиса, Г.Р.Нежиховского, В.Б.Симины под ред. Л.А.Конопелько. Санкт-Петербург, 2002 г. 141 с.

11. Кузнецов В.П. Измерительная техника. 2003. № 8. С. 21-27.
12. Дворкин В.И., Болдырев И.В. Понятие неопределенности и его использование в лабораторной практике. Заводская лаборатория. 2006. т. 72. № 4, с. 55-61
13. Нежиховский Г.Р. Неопределенность измерений в количественном химическом анализе: трудности переходного периода // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. - Т. 74. № 6. С. 70-75.
14. Cochren W.G. Sampling Techniques (2nd Ed.) J. Wiley & Sons, New York, 1963.413 p.
15. ILAC G 17: 2002 "Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IFS 17025". www.ilac.org
16. ISO/TS 21748:2004 "Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation".
17. ГОСТ Р 8.563-2009. «ГСИ. Методики (методы) измерений» М.: Стандартиформ. 2010 г. 26 с.
18. ГОСТ 26781-85 «Молоко. Метод измерения pH.» М., Издательство стандартов, 1994
19. ГОСТ 33-2000 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчёт динамической вязкости», М., ИПК Издательство стандартов, 2001.
20. ГОСТ Р 51930-2002 «Бензины автомобильные и авиационные. Определение бензола методом инфракрасной спектроскопии», М., ИПК Издательство стандартов, 2002.

ОБЪЕМ ЗНАНИЙ, НЕОБХОДИМЫЙ ДЛЯ КВАЛИФИЦИРОВАННОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАЭС И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ «АТОМ»

Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, e-mail:lisienko@dpt.ustu.ru

В течение длительного периода времени на кафедре физико-химических методов анализа физико-технологического института УрФУ действуют курсы повышения квалификации сотрудников спектральных лабораторий предприятий России и ближнего зарубежья. Вся программа курсов посвящена ознакомлению с возможностями анализатора МАЭС и освоению рациональных приемов использования программного обеспечения (ПО) «Атом». Многолетний опыт обучения показал, что освоению ПО «Атом» должна предшествовать значительная теоретическая подготовка, без которой квалифицированное применение анализатора невозможно. В настоящее время теоретическая часть включает следующие разделы:

1. Происхождение атомных эмиссионных спектров. Зависимость характера эмиссионного спектра элемента от его положения в периодической системе.
2. Возбуждение и эмиссия атомных спектров. Конверсия пробы в плазменное состояние. Элементарные процессы в плазме. Интенсивность спектральных линий, зависимость ее от характеристик плазмы и свойств элементов. Резонансные линии, фикс-пары, гомологичные линии. Самопоглощение в плазме. Зависимость интенсивности излучения от концентрации элемента в пробе. Уравнение Ломакина - Шейбе. Градуировка в спектральном анализе. Особенности градуировочных графиков. Влияние состава и структуры на результаты измерений, способы учета.
3. Источники возбуждения атомных спектров. Процессы в источниках, способы введения вещества, спектроаналитические характеристики и области применения.
4. Спектральные приборы. Узлы приборов и оптические схемы. Характеристики приборов. Регистрация излучения в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Визуальный, фотографический и фотоэлектрический методы.
5. Твердотельные приемники (CID, CCD, PDA). МАЭС как APDA, особенности работы анализатора, алгоритмы обработки первичной информации в ПО «Атом».
6. Методы спектрального анализа. Качественный анализ. Выбор условий проведения качественного анализа. Последние и контрольные линии. Полуколичественный анализ методами появления линий. Качественный анализ с применением ПО «Атом». Количественный анализ. Выбор аналитических линий, элемента сравнения и его линии. Метод постоянного графика.
7. Особенности аттестации методик количественного анализа.

Характеристики аналитических методов. Метрологические характеристики методов анализа. Диапазон определяемых содержаний. Прецизионность измерений. Законы распределения случайных погрешностей. Повторяемость (сходимость) и воспроизводимость анализа. Оценка случайной погрешности результатов анализа. Промежуточные показатели прецизионности. Правильность анализа, критерий правильности, способы доказательства незначимости систематической погрешности. Точность анализа, полная погрешность анализа. Контроль качества выполнения измерений. Контрольные карты и их применение. Информационные характеристики методов. Предел обнаружения. Экономическая эффективность аналитических методов.

В докладе на конкретных примерах обоснована необходимость освещения указанных вопросов в процессе повышения квалификации спектроскописта-аналитика.

АВТОМАТИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО МЕСТА ХИМИКА СПЕКТРОСКОПИСТА ПРИ СОЗДАНИИ МЕТОДИК АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, Д.Е. Бабенков, Ю.В. Аношкина

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

E-mail: otmahov2004@mail.ru

Для оптимизации условий проведения АЭС с МАЭС анализа различных объектов на основные и примесные элементы создана структурно-модельная схема создания методик атомно-эмиссионного спектрального анализа (рис.1). Данная схема предполагает цикл мероприятий направленных на создание высокоэффективных методик для различных объектов методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. В основу разработки положены статические и динамические подходы к поиску решений по оптимизации проведения спектрального анализа [1-10]. Данная структурно-модельная схема реализована в виде программного комплекса, который предусматривает создание и введение необходимой базы данных о составе, структуре и свойствах исследуемых объектов, для которых будут создаваться методики.

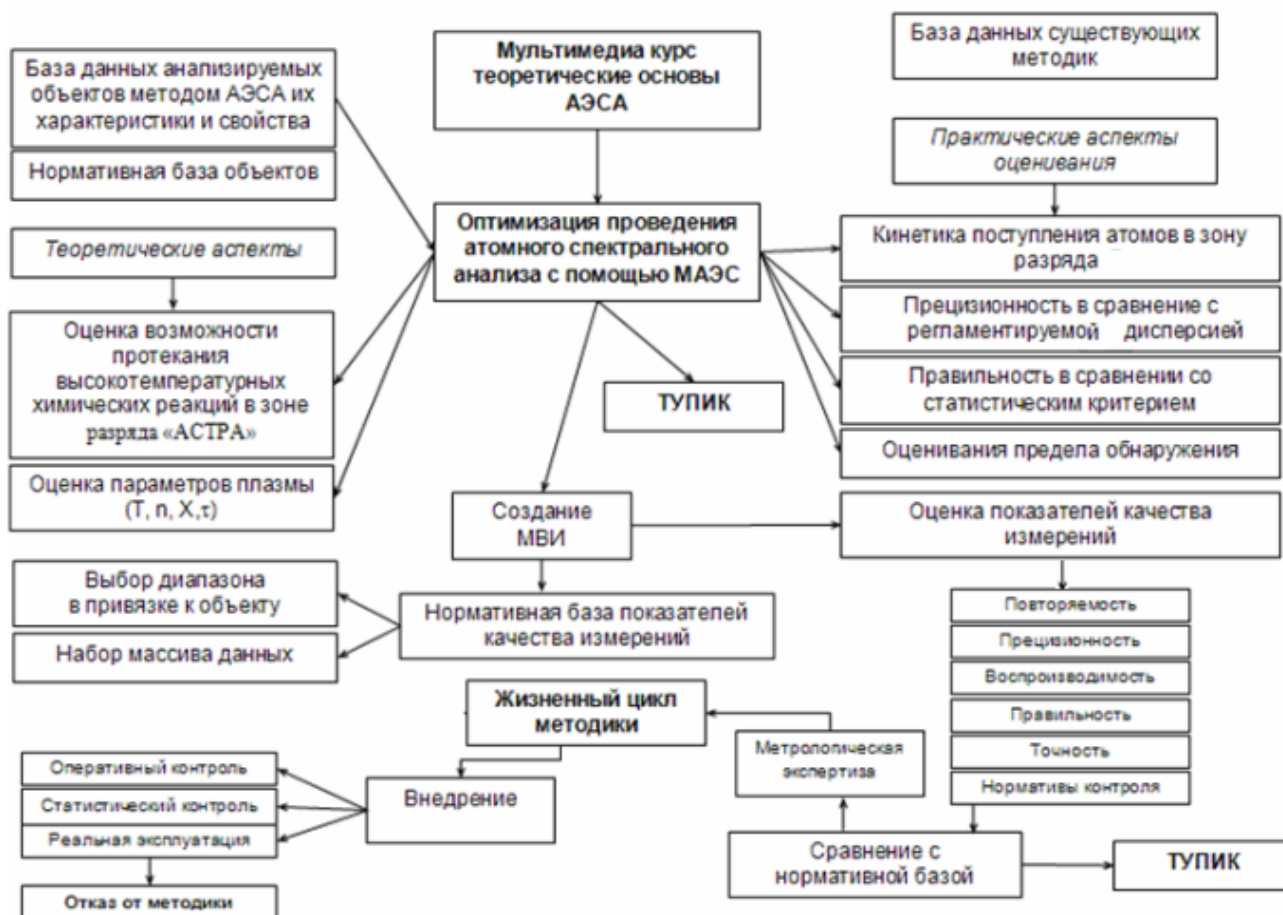


Рис. 1. Структурно-модельная схема создания методик спектрального анализа для различных объектов

В программном комплексе особое внимание уделяется геологическим объектам, как наиболее сложным и многокомпонентным системам. Программный комплекс предусматривает проведение предварительных теоретических исследований с помощью оценки возможности протекания тех или иных высокотемпературных реакций в зоне разряда, оказывающих существенное влияние на формирование аналитического сигнала. Для

расчетов параметров плазмы создан специальный раздел хемометрики, позволяющий на основе закономерностей и классических представлений о природе эмиссионного спектрального анализа, по преобразованным формулам, проводить оценку возможности стабилизации электрических разрядов в источниках возбуждения. Программный комплекс предусматривает тупиковые пути, выход из которых осуществляется с помощью динамического режима поиска решений. Из программного блока поиска оптимизации проведения спектрального анализа осуществляется переход в блок метрологической аттестации методик, в соответствии с алгоритмами рекомендованными (РМГ 61-2003, ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 76-2004).

На завершающем этапе программный комплекс оснащен блоком, с помощью которого осуществляется оценка жизнеспособности методики в условиях ее функционирования. Предлагаемый программный комплекс дополняет и хорошо согласуется с выведенными, в настоящее время, на рынок аналитических услуг компьютерными программами.

Литература

1. *Отмахов В.И.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ бакоровых огнеупоров // «Аналитика и контроль» .– 2002.– т. 6, № 3.– с. 247–252.
2. *Отмахов В.И., Петрова Е.В.* Атомно-эмиссионный анализ биологических объектов с целью проведения экомониторинга районов Томской области и горного Алтая // Известия ТПУ № 1, том 307, 2004. с. 73-77.
3. *Отмахов В.И., Кульков С.Н., Абакумова Е.П., Марьянов Б.М.* Материаловедческий подход к разработке прямого атомно-эмиссионного анализа корундовой нанокерамики // Огнеупоры и техническая керамика № 4, 2004 с. 39-45.
4. *Отмахов В.И.* Методические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и Контроль.– 2005 – т.9, № 3, С.245–249.
5. *Отмахов В.И., Кульков С.Н., Абакумова Е.П.* Атомно-эмиссионный анализ циркониевой нанокерамики // Огнеупоры и техническая керамика № 3, 2006 с.9-13.
6. *Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В.* Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2008, № 8, с.15-17.
7. *Отмахов В.И., Петрова Е.В., Отмахова З.И., Лапова Т.В.* Химико-атомно-эмиссионный анализ атмосферных и промышленных аэрозолей на содержание тяжелых металлов // Оптика атмосферы и океана, 1999. Т.12. №4. с. 341-344.
8. *Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Аношкина Ю.В.* Оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа циркониевой и корундовой нанокерамик путем моделирования физико-химических процессов, протекающих в источниках возбуждения спектров. ЖАХ, 2011. Т. 66. № 9. С. 931–935.
9. *Отмахов В.И., Петрова Е.В.* Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2012, №1 часть 2. Том 78 С. 82-85.
10. *Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Аношкина Ю.В.* Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа оксидно-силикатных материалов // ЖАХ- 2012, том 67, № 8 с.799-804.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, А.Е. Бусько

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук (ИГХ СО РАН),
г. Иркутск, e-mail: vasira@igc.irk.ru

Драгоценные или благородные металлы (БМ) – золото, серебро, а также платина и другие металлы платиновой группы (МПГ – родий, рутений, палладий, осмий, иридий) называются так потому, что запасы их невелики, а свойства – уникальны. От других металлов БМ отличает инертность к коррозии и окислению. Большинство стран мира, часть своих валютных резервов хранит в виде драгоценных металлов (золото, серебро, платина). Цены на эти металлы поддерживаются высоким спросом в нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, микроэлектронике, энергетике, медицине, ювелирном деле и пр.

Несмотря на то, что в природе БМ находятся в самородном виде, только серебро и золото образуют собственные месторождения. Геологоразведочные работы на БМ являются наиболее капиталоемкими. При их проведении на этапах поисков и разведки вследствие природной неоднородности распределения БМ требуются высокий выход керна при бурении и измельчение проб большой массы. Низкие содержания, разнообразие минеральных фаз (самородные, интерметаллиды, сульфиды, теллуриды, селениды и пр.) и их размеров являются причинами трудностей определения БМ в природных и техногенных образцах. Развитие методов анализа минерального сырья связано с повышением информативности и достоверности данных, как при определении валовых содержаний, так и при определении состава и размера отдельных фаз или форм присутствия элементов в пробах. Эти же характеристики необходимо устанавливать при разработке и аттестации стандартных образцов состава благороднометалльных пород и руд.

Традиционно для определения БМ в природных и техногенных образцах используются различные методы анализа: пробирный и нейтронно-активационный анализ; атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная, рентгенофлуоресцентная и масс-спектрометрия, электрохимические методы и др.

В докладе обсуждаются прямые и комбинированные методики атомно-эмиссионного определения БМ в геологических образцах (породы, руды, осадки, почвы и др.). Рассматриваются источники погрешностей результатов анализа проб на БМ при использовании методик атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом (АЭС-ДР):

методики прямого определения Au, Ag и МПГ в геологических пробах и нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по способам испарения из канала графитового электрода и вдувания-просыпки [1-3]; методик сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения Au, Ag, Pt и Pd [4]; методики сорбционно-атомно-эмиссионного анализа БМ с использованием кремнийорганического сорбента ПСТМ-3Т [5]. Проведено сравнение аналитических возможностей этих методик и других методов при анализе геологических проб и стандартных образцов состава руд месторождений Сухой Лог, Аксакал, Наталка, Дегдекан, Светлое, Белая Гора, Майское и др.

Показана эффективность комплексирования нескольких методик АЭС-ДР и других аналитических методов при решении конкретных геохимических задач (поисковое картирование, разбраковка проб на этапе оценки запасов, экологический мониторинг, отработка технологии обогащения руд и пр.) и для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред.

Литература

1. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Прямое атомно-эмиссионное определение серебра и золота в геологических образцах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 10. С. 10-16.
2. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №1(II). С. 14-24.
3. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Развозжаева Э.А.* Благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно-эмиссионного анализа // Геохимия. 2012. Т. 50. № 9. С. 860-866.
4. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №1(II). С. 24-33.
5. *Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А.* Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием кремнийорганического сорбента ПСТМ-3Т // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 1. С. 16-24.

ПРИМЕНЕНИЕ УСТАНОВКИ «ПОТОК» ДЛЯ АНАЛИЗА РУД УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ, БУРЯТИИ, ЯКУТИИ И ЗАБАЙКАЛЬЯ

М.С. Малюгин, Л.В. Гребиневская

Центральная аналитическая испытательная лаборатория
Байкальский филиал «Сосновгеология» ФГУПП «Урангеологоразведка» МПРиЭ РФ
E-mail: malugin@irk.ru

В статье рассмотрено применение оборудования компании «ВМК – Оптоэлектроника» для анализа урановых руд основных месторождений России. В сравнении с классическим ПКАЭА показаны преимущества его использования. Выбраны наборы аналитических линий элементов, обеспечивающих качество результатов, удовлетворяющее требованиям нормативных документов (НД).

Приближенно-количественный метод эмиссионного спектрального анализа является основным при поисках любых рудных месторождений [7]. Основные трудности анализа геологических образцов рассмотрены в работе И.Е. Васильевой и Е.В. Шабановой [2,3]. ЦАЛ БФ «Сосновгеология» в применении классических способов метода достигла определенных успехов. В 1970-1980-е годы начальником спектральной лаборатории ЦАЛ являлась И.Е. Васильева. Работая в ЦАЛ, она внесла большой вклад в развитие спектральной лаборатории, методик анализа и способов и приемов для оценки качества получаемых результатов. В 1986-1987г.г. под руководством И.Е. Васильевой, одним из авторов, в сотрудничестве с Ищенко А.Т., была создана первая в СССР двух-транспортная установка для введения проб в разряд по способу вдувания-просыпки с раздельной компоновкой камеры разряда и блока управления, существенно превосходящая по производительности, созданные ранее. Наиболее распространенные аппараты для введения проб в дуговой разряд по способу просыпки-вдувания приведены в [3]. В этот же период изготовлена установка для сцинтилляционного определения концентрации золота, крупности и количества его частиц – «Золото», («Полус-2» – двух-транспортный аппарат для введения проб в дуговой разряд и «Золото», выпущены БФ «Сосновгеология» для нужд полевых лабораторий и сторонних заказчиков достаточно крупной серией – более 30 приборов).

В 1989 г. в ЦАЛ «Сосновгеологии», в сотрудничестве с Куклиным Е., была создана первая в СССР установка для фотоэлектрической регистрации спектров на основе ПЗС-линеек - «Пульсар-7000». В последующий период, в результате исследований, которые проводились в начале 90-х годов, авторами, совместно с И.Е. Васильевой, разработан ряд конкретных методик определения элементов (фтора, рения, калия в кварцитах и ПКАЭА) с применением установки «Пульсар-7000» и основные принципы и алгоритмы привязки спектра, поиска аналитических линий и создания баз данных ОС и аналитических линий, составивших основу дальнейших работ И.Е. Васильевой для разработки пакетов программ для приближенно-количественного спектрального анализа [4,5]. Составлен атлас спектров, удобный для интерпретации при этом способе регистрации сигнала и уточнены положения линий отдельных элементов. Однако, ввиду отсутствия финансирования поисковых работ на уран и других объективных обстоятельств, эти работы в «Сосновгеологии» были свернуты.

В работе Васильевой И.Е. и др. [3] показаны, преимущества применения МАЭС для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа. Для обработки дуговых атомно-эмиссионных спектров предлагается применять многомерный статистический анализ данных. В ней так же рассматриваются проблемы измерения аналитического сигнала, выбор способов учета фона, выбор вида градуировочной зависимости. Разработанные авторами идеи реализованы в программном пакете SABPI, который вместе с интегрированным

программным пакетом АРДЭС составляет основу разработанных методик анализа для геохимических исследований. На стадии поисково-оценочных геологоразведочных работ требования к точности определений не так высоки, как при геохимических исследованиях.

Учитывая личный опыт по разработке оборудования для спектрального анализа при решении задач в геологии и опыт других организаций по применению оборудования компании «ВМК - Оптоэлектроника» для решения аналогичных задач, авторами были сделаны выводы:

1. В условиях, когда ЛОМО и КазОМО прекратили выпуск спектральных приборов, а так же прекращен выпуск вспомогательного оборудования для спектрального анализа, в настоящее время компания «ВМК-Оптоэлектроника» является единственным, производящим широкий спектр оборудования для спектрального анализа геологических и др. объектов, особенно это касается приборов, применяемых для введения проб в разряд различными способами и позволяющих выполнять исследования по элементному, минералогическому, составу проб.
2. Надежность и высокая производительность выпускаемого оборудования подтверждается опытом его многолетнего использованием для решения стоящих задач.
3. Оборудование компании «ВМК-Оптоэлектроника» обеспечивает качество выполняемых анализов в соответствии с требованиями НД, действующих в геологической отрасли.

После приобретения комплекта оборудования для спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника» установки для введения проб по способу «вдувания-просыпки» «Поток» и анализатора МАЭС для СТЭ-1, ЦАЛ, имеющая большой опыт (более 40 лет) выполнения ПКАЭА с визуальной интерпретацией спектров и опыт работы с установкой «ПУЛЬСАР-7000», возобновило работы по применению фотоэлектрической регистрации спектра и автоматизированной их обработке при определении состава руд месторождений урана России.

Содержание урана в исследуемых образцах составляет от 0,0002 % и до 10 % и более. Общеизвестно, что уран имеет чрезвычайно многолинейчатый спектр. Это обстоятельство, вместе с присутствием в исследуемых рудах редкоземельных и редких элементов и тория, создает проблемы при определении состава геологоразведочных проб, выборе условий анализа и параметров регистрации спектров проб.

Используя накопленный опыт анализа подобных объектов с фотографической регистрацией спектра и их визуальной интерпретацией, авторами выбраны наборы аналитических линий, каждого из определяемых элементов, минимально подверженные влиянию наложений линий урана и др., присутствующих в пробах элементов с многолинейчатыми спектрами. Определены условия регистрации спектров проб и параметры, характеризующие спектральные аналитические линии элементов. Созданы базы данных для стандартных образцов различного состава, построены градуировочные графики для расчета содержаний элементов. Определен перечень элементов, которые могут быть проанализированы на данном комплекте оборудования при данном способе введения проб в разряд тока.

При определении состава проб в ЦАЛ использованы: установка для введения проб по способу «вдувания-просыпки» «Поток», спектрометр СТЭ-1 с анализатором МАЭС и коммерческое программное обеспечение «Атом». К используемому оборудованию была адаптирована, разработанная в ЦАЛ, методика прямого многоэлементного ПКАЭА и визуальной интерпретации спектров [6], использующаяся в работах И.Е. Васильевой. Оптимальность выбора условий оценивалась по величинам случайных и систематических погрешностей анализа.

На рис. 1 приведены условия работы установки «Поток». Условия регистрации спектров МАЭС показаны на рис. 2. Для сопоставления результатов анализа определяемых элементов с целью исключения систематических ошибок при переходе на новое

оборудование было проанализировано большое число проб различного состава, ранее проанализированных на установке «Полюс–2»–СТЭ-1 с регистрацией спектров на фотопластинку и последующей их визуальной интерпретацией. Ограниченные возможности не позволяют привести все результаты. Малая часть из них приведена в табл. 2.

Рис. 1. Условия работы генератора

Рис. 2. Условия регистрации спектров

В качестве примера на рис. 3 приведен градуировочный график для определения сурьмы в горных породах и рудах. Как следует из графика, стандартные образцы различного состава хорошо ложатся на одну прямую. Подобная картина наблюдается для практически всех определяемых элементов. Этот факт делает возможным определение элементов по единым градуировочным графикам в отличающихся по составу пробах.

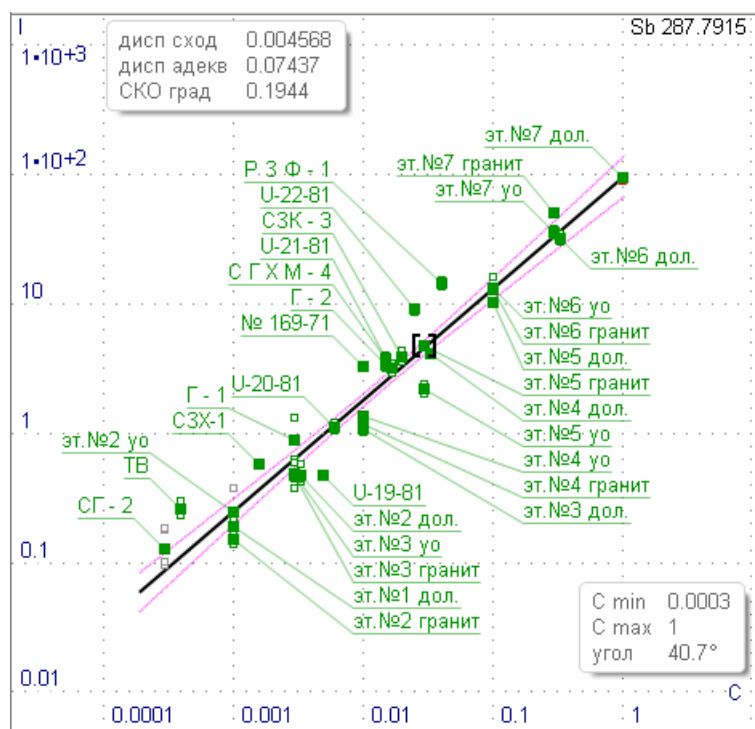


Рис. 3. Градуировочный график определения сурьмы, Sb 287,7915 нм.

Аналитические возможности методики оценивались путем регистрации спектров более чем 140 стандартных образцов состава горных пород, руд, в том числе и урановых, почв и отраслевых стандартных образцов Бронницкой ГГЭ, приготовленных на основах, имитирующих щелочной гранит, ультраосновную породу и доломит. Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа стандартных образцов состава

Наименование СО	Содержание элемента, $n \cdot 10^{-3}$ % масс.														
	о	а	о	а	о	а	о	а	о	а	о	а	о	а	оско
	Ni	Ni	Co	Co	V	V	Cr	Cr	Cu	Cu	Pb	Pb	U	U	%
Г-1	1,6	1	1,2	0,7	2,7	2	2,6	2	1,1	0,9	3,8	4	24	20	17
Г-2	3,5	3	1,8	1,5	7,3	5	2,0	1	4,5	3,5	240	300	46	50	20
В-1	22	15	6,3	4,5	25	20	7,2	8	3,9	3,5	0,8	1	19	30	18
СГ-2	0,78	1,1	0,4	0,3	3,8	2,8	1,4	1,7	3,7	3,2	2,5	2,3			16
СГ-1а	0,66	1,1	0,1	0,1	0,4	0,5	1,2	1,2	3,4	3,1	24	23	5,4	6	12
СА-1	7,5	6,1	2,3	2,1	23	17	8,8	9,6	5,2	4,1	4,3	2,1			8,6
СГД-1а	4,1	5	4,5	4,0	28	24	5,4	5,2	5,2	6,8	1,5	2			15
СТ-1а	12	9	7,3	4,6	45	32	18	14	17	22	0,5	0,6			12
U-18-81	1,2	0,8	1,2	0,7	6,3	5	0,7	1	2,1	1,5	10	6	34	45	17
U-19-81	1,2	0,8	1,2	0,5	6	5	0,8	1,5	5	5	23	19	59	98	6
U-20-81	1,2	0,8	1	0,7	5	5	0,5	1	3,4	3	27	24	270	439	11
U-21-81	1,5	1,5	1,5	1,0	5,4	6	0,5	1	5,7	5	63	62	0,84%	1,14%	14
U-22-81	1,6	1,2	1,3	1,3	3,4	5	1,3	1	5,3	4	100	88	2,7%	3,2%	15

Примечания: о – определено экспериментально «Поток» с МАЭС;

а – аттестованное значение.

Сопоставление результатов, полученных с применением установки «Поток» с МАЭС и результатов, полученных по классической схеме [7] показывает, что систематических

расхождений между ними не обнаружено (табл. 2). Относительное СКО результатов определения при визуальной интерпретации и достаточно большом опыте работы спектроскописта составляет от 10 до 40 % отн. При применении оборудования компании «ВМК-Оптоэлектроника» прецизионность анализа характеризуется величиной ОСКО (табл. 3), не превышающей 20 % отн. В целом, результаты удовлетворяют требованиям действующих НД. При этом, при выполнении анализа, устраняется ряд субъективных факторов, таких как, эмоциональное состояние спектроскописта, состояние его здоровья и т.п.

Таблица 2. Сопоставление результатов анализа на установке «Поток» с МАЭС с полученными визуальным методом [6] в пробах Торгойского участка

Номер пробы	Содержание элемента, $n \cdot 10^{-3}$ % масс.														Сх-ть рез.
	о	а	о	а	о	а	о	а	о	а	о	а	о	а	
	Ni	Ni	Mo	Mo	Cu	Cu	Pb	Pb	Cr	Cr	As	As	V	V	
Л/х 2058	2	2	10	10	100	100	150	150	100	100	10	6	15	8	Удов.
Л/х 2059	0,8	0,6	20	20	150	200	60	60	30	10	30	50	300	>100	Удов.
Л/х 2060	2	2	15	8	200	200	200	300	100	100	10	10	150	80	Удов.
Л/х 2061	1,5	0,8	15	8	200	200	150	80	40	15	150	80	300	100	Удов.
Л/х 2062	1,5	1	6	4	400	400	500	600	60	30	80	50	350	100	Удов.
Л/х 2063	1/5	0,8	4	3	300	200	300	150	30	15	30	10	100	60	Удов.
Л/х 2064	0,8	0,4	10	6	60	60	80	50	30	30	80	50	500	>100	Удов.
Л/х 2065	0/8	1,5	0,4	0,8	100	200	20	30	3	5	-	-	60	50	Удов.
Л/х 2066	1	2	0,4	0,8	8	10	6	8	4	5	-	-	150	100	Удов.
Л/х 2067	0,4	0,2	20	0,5	3	5	15	4	60	50	2	5	100	50	Удов.
Л/х 2068	0,6	0,5	1,5	2	100	100	8	10	20	40	10	5	40	60	Удов.
Л/х 2069	0,3	0,2	100	60	30	60	600	400	8	5	2	6	20	20	Удов.

Примечания: о – определено экспериментально «Поток» с МАЭС;
в – результат визуального определения «Полнос – 2».

Степень влияния матричного состава на результаты определения оценивалась путем сопоставления с результатами, полученными по способу полного испарения пробы из канала угольного электрода и визуальной интерпретацией спектров, сопоставлением с результатами анализа проб другими методами (табл. 3) и анализом стандартных образцов различного состава (табл. 1). Для всех сопоставлений получены, исходя из требований НД отрасли, удовлетворительные результаты.

Таблица 3. Сопоставление результатов анализа на установке «Поток» с МАЭС с результатами, полученными по способу полного испарения пробы из канала угольного электрода и визуальной интерпретацией спектров и результатами анализа урана методом РСА.

Номер пробы	Содержание элемента, $n \cdot 10^{-3}$ % масс.														
	о	в	о	в	о	в	о	в	о	в	о	в	о	в	РСА
	Ni	Ni	Co	Co	Cu	Cu	Pb	Pb	Cr	Cr	Zn	Zn	U	U	U
2171036	0,6	1	0,3	0,3	1,5	2	2	3	2	4	6	5	7,7	-	12,5
2171037	0,8	1	0,3	0,4	1	1,5	4	4	3	4	6	6	11,0	20,0	16,1
2171038	1	1	0,3	0,2	1,5	1,5	10	8	3	3	3	5	0,9%	1%	1,2%
2171039	0,6	1	0,3	0,2	2	3	2	2	3	5	6	6	5,8	-	2,7
2171040	1,5	2	0,4	0,3	1,5	2	2	3	4	6	6	6	6,7	-	3,9
Предел обнаруж.	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,3	1	1	2	5	5,0	10	0,2

Примечания: о – определено экспериментально «Поток» с МАЭС;
в – результат визуального определения методом испарения из канала электрода;
РСА – результат определения урана рентгеноспектральным методом.

Оборудование, которое выпускает компания «ВМК-Оптоэлектроника» с коммерческой программой «Атом», вполне соответствует требованиям, предъявляемым к качеству аналитических исследований в геологической отрасли, и, может использоваться при изучении даже таких сложных руд, как урановые.

За период с февраля 2012 г. по июль 2012 г. выполнены анализы более 4000 проб урановых руд месторождений России.

Проведено сопоставление результатов анализа с данными других методов и получены удовлетворительные результаты сходимости при определении 22 элементов.

Результаты определения урана в геологоразведочных пробах методом ПКАЭА на установке «Поток» с анализатором МАЭС по способу просыпки, как наиболее экспрессного аналитического метода, могут быть использованы на стадии поисковых работ.

Литература

1. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л.* Применение МАЭС для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. №2. С.150-156.
2. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Матер. XI междунар. симпоз. « Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 16-19 августа 2011г. С. 24-32.
3. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Непомнящих А.И., Спиридонов А.М.* Автоматизация и компьютеризация многоэлементного прямого атомно-эмиссионного анализа геологических образцов по способу просыпки с использованием оборудования «ВМК-Оптоэлектроника» // Матер. VII междунар. симпоз. « Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 15-18 августа 2006г. С. 53-65.
4. *Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Кузнецов М.П., Польский Г.М., Малюгин М.С., Гребиневская Л.В.* // Отчет по опытно-методическим исследованиям за 1991-1993 г.г. по теме «Разработка алгоритмического и программно-математического обеспечения для интерпретации атомно-эмиссионных спектров геологических образцов и объектов окружающей среды», зарегистрированных прибором «Пульсар-7000». Книга 4. «Программно-математическое обеспечение. Описание применения». Иркутск. 1994.
5. *Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Кузнецов М.П., Польский Г.М., Малюгин М.С., Гребиневская Л.В.* // Отчет по опытно-методическим исследованиям за 1991-1993 г.г. по теме «Разработка алгоритмического и программно-математического обеспечения для интерпретации атомно-эмиссионных спектров геологических образцов и объектов окружающей среды», зарегистрированных прибором «Пульсар-7000». Книга 3. «Алгоритмическое и методическое обеспечение разработки». Иркутск. 1994.
6. СТП ПГО-007-83, КС УКАР. Методика массового полуколичественного сокращенного спектрального анализа. / Отв. исп. И.Е. Васильева. Иркутск: ПГО «Сосновгеология». 1983.
7. *Лонцх С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В.* Спектральный анализ при поиске рудных месторождений. Л.: Недра, 1969. 296 с.

НЕКОТОРЫЕ ПРИЁМЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева, А.Е. Бусько, Ю.А. Забанов

Институт геохимии им. А.П. Виноградова ОС РАН, г. Иркутск, e-mail: shev@igc.irk.ru

Сегодня понимание природы невозможно без использования понятий, сформированных геохимиками на основе информации, полученной и получаемой с использованием атомно-эмиссионного анализа (АЭА) – одного из первых спектральных методов [1]. За последнее время число публикаций по АЭА заметно снизилось, однако количество продаваемых приборов говорит о востребованности его результатов [2]. В зависимости от способов обработки спектров результаты АЭА по точности могут соответствовать качественным, полуколичественным или количественным. Одной из тенденций в спектральном анализе является постепенное уменьшение различий между двумя основными типами анализов – количественным и полуколичественным. Было установлено, что совершенствование приёмов полуколичественного анализа при фотографической регистрации спектров приводит к повышению точности, которая при малых концентрациях становится сопоставимой с точностью количественного определения [3]. Компьютеризация анализа позволила создать принципиально новые подходы к анализу [2], и сегодня в большинстве аналитических методов используется компьютерное управление процессами получения и обработки спектров. В современных приборах для АЭА применение компьютерной обработки спектральных данных ограничивается простейшими вычислительными линейными моделями (формула Ломакина-Шейбе). Эти модели применимы в случае, когда используемые градуировочные образцы адекватны по составу исследуемым пробам. Для выполнения этого условия проводят физико-химическое моделирование вещества: буферирование, введение внутренних стандартов, разведение проб общей основой, химические реакции в электроде и т.п. Улучшение точности результатов анализа сопровождается увеличением затрат на его выполнение и снижением информативности (уменьшается количество одновременно определяемых элементов, диапазоны определяемых содержаний).

В 2002 году [4, рис. 3] предложена концептуальная схема функционирования системы интерпретации атомно-эмиссионных спектров в прямом анализе, не предусматривающем физико-химическое моделирование вещества. Схема отражает взаимодействие справочных и экспериментальных спектральных данных (база данных) и методических приёмов и правил (база знаний), последовательности их применения и оценивания качества полученной информации на каждом этапе выполнения анализа вплоть до метрологической оценки результата. Так как схема является концептуальной, то ряд существенных моментов не нашли в ней отражение, например, зависимость приёмов обработки спектральной информации от используемого источника возбуждения атомов, способов введения образца в плазму или регистрации спектров. В настоящее время для определения элементного состава геологических образцов распространены варианты АЭА с возбуждением атомов пробы: в дуговом разряде; в индуктивно связанной плазме или лазерным излучением. Выбор источника обычно связан с физическим состоянием исследуемого вещества:

- дуговой разряд для определения элементного состава и фазового нахождения элементов в порошковых пробах пород и почв – навеска порошкообразного образца может варьировать от 5 до 150 мг;
- индуктивно связанная плазма для определения валового элементного состава или представленных индивидуальными фазами элементов в растворах (вода, вытяжки форм элементов) – объём раствора варьирует от 3 до 50 мл;
- лазерное излучение для анализа порошковых проб состава растений, пород и почв – навеска порошкообразного образца изменяется от 3 до 20 нг.

Источник возбуждения атомов, способы введения вещества в плазму и регистрации излучения определяют особенности спектральной информации, заложенной в спектре, которая зависит от валового химического и минерального состава исследуемой пробы, крупности частиц порошка или концентрации солей в растворе. Их сочетание влияет на ключевое для анализа соотношение сигнал/шум. В конечном счёте, от способа декодировки аналитических сигналов зависят величины случайной и систематической погрешностей результатов анализа, связанные с матричными и спектральными влияниями; круг одновременно определяемых элементов и пределы их обнаружения. Например, для дугового разряда при непрерывном введении порошка вещества в плазму (способ вдувания-просыпки) влияние химического и минерального состава сказывается сильнее, нежели при импульсном введении (испарение пробы из канала электрода) [3]. При сцинтилляционном (импульсном) способе регистрации излучения пределы обнаружения могут быть улучшены в 100-1000 раз [5].

На вопросы: «Какой использовать способ обработки измеренного аналитического сигнала?» или «Какой тип градуировочной зависимости является наилучшим в конкретной методике?», коммерческое программное обеспечение не даёт ответов. Совокупность классификационных и вычислительных задач, сформированных в этих вопросах, в концептуальной схеме решается с помощью нечёткой логики. Из-за отсутствия теоретической основы для построения физических моделей связей между интенсивностями линий, процессами плавления и испарения вещества, массопереноса и возбуждения атомов в источнике возбуждения атомов перспективно использовать модели управления. Общие вопросы управления развиты хорошо, но трудности в применении возникают при попытке учёта специфики предметной области, т.е. используемый математический аппарат требует настройки на конкретные задачи [6].

В разных спектральных методах для обработки аналитических сигналов применяются следующие подходы: сглаживающие фильтрационные методы (Кальмановский фильтр, метод Савицкого-Голая и т.д.), преобразование Фурье, методы численного дифференцирования, Вайвлет разложения, метод моментов, хемометрические способы. Вычисление градуировочных зависимостей сопровождается: внесением поправок в найденные коэффициенты градуировочных зависимостей или в результат анализа, использованием методов многомерного статистического анализа данных (проеекционные, генетические, регрессионные, классификационные, нейросетевые методы и т.д.). Решение классификационных задач (методических) по определению оптимальных аналитических параметров и типов градуировок, а также составлению обучающих и тестовых выборок данных основывается на: нечёткой логике, методах прикладной статистики объектов числовой и нечисловой природы, факторном анализе и т.д.

Концептуальная схема применена при разработке методик дугового атомно-эмиссионного анализа с разными способами введения вещества в плазму и вариантами регистрации получаемых спектров:

- определение бора и фосфора в продуктах производства кремния;
- определение 20 элементов по способу вдувания-просыпки;
- определение фтора в геолого-геохимических образцах;
- сцинтилляционное определение золота, серебра, платины и палладия.

Все методики ориентированы на использование приборов компании «ВМК-Оптоэлектроника». Запись спектров и вычисление аналитических параметров проводится в коммерческом ПО «Атом» [7]. Нахождение оптимальных параметров аналитических линий определяемых элементов, построение многомерных градуировок и выбор наилучших типов градуировочных зависимостей для каждого аналита выполняется в ИПП АРДЭС [8].

Определение бора и фосфора в продуктах производства кремния [9]. Определение двенадцати элементов (Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Mn, Ni, V, Cr, Cu, Zr и B) в природных кварцитах, кварце, обогащённой кварцевой крупке и кристаллическом кремнии различных сортов,

включая поликристаллический кремний для солнечных батарей, выполняется без предварительной химической пробоподготовки и зафиксировано в аттестованной методике СТП ИГХ-015-01 [10]. Приёмы, используемые в методике, такие как:

- снижение аналитической навески до 5-10 мг,
- добавка к образцам буфера в соотношении 1:1,
- полное испарение пробы из канала графитового электрода;
- использование токо-временной развёртки с регистрацией полного спектра в три дополнительных спектра,
- программный учёт величины контрольного опыта,

позволяют получить нижнюю границу определения бора, равную $1,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %. При этом допустимая погрешность результата при выполнении двух-трёх независимых определений для каждой пробы, рассчитанная как отношение $C_{\max}/C_{\min}$, не превышает 1,8. Определение более низких содержаний бора невозможно без специальной обработки спектров из-за спектральных наложений линии Fe I 249,6533 нм на линию В I 249,6771 нм и кантов молекулярной полосы SiO на аналитические линии бора. Определение фосфора по методике [10] не проводится из-за наложений линий железа на линии фосфора. Хотя в исследуемых объектах необходимо определять фосфор на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ мас. %, при содержании железа $\geq 0,01$ мас. % нижняя граница определения фосфора составляет только $2 \cdot 10^{-3}$ мас. %. При содержании железа менее 0,001 мас. % в условиях выполнения прямого АЭА [10] в некоторых образцах появлялась возможность определения фосфора с $2 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Выявленные матричные влияния и спектральные наложения учитываются с помощью построения многомерных градуировок в ИПП АРДЭС. Результаты обработки одних и тех же спектров в программах «Атом» и АРДЭС, а также результаты определения бора и фосфора другими спектральными методами показаны в табл. 1. Использование многомерных градуировок обеспечило улучшение нижней границы определяемых содержаний бора и фосфора на порядок и более, а, следовательно, и пределов определения, по сравнению с коммерческой программой «Атом». Результаты прямого АЭА при обработке спектров с помощью многомерных градуировок хорошо согласуются с данными ИНАА, а также методов ИСП-МС, спектрофотометрии, сорбционно-атомно-эмиссионного анализа, для выполнения которых необходимо переведение твердых образцов в раствор с применением дорогостоящих особочистых реактивов.

Определение 20 элементов по способу вдувания-просыпки. В соответствии с методикой КХА ФР.1.31.2008.05150 [10] в геолого-геохимических образцах можно определять 17 элементов (P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, Mo, Sn, Pb, Cu, Zn, Ag, Au, Sb, As, Ge). Градуировочные зависимости для всех элементов, кроме золота, строятся в ИПП АРДЭС. Способ вдувания-просыпки порошков в дуговой разряд наиболее рационально применять при определении элементов легкой и средней летучести, поэтому круг определяемых элементов расширен Li, W, Tl, Bi, Cd, In и Hg. Для них, как и при разработке ФР.1.31.2008.05150, снижение систематических погрешностей достигается использованием оптимальных многомерных градуировочных зависимостей для каждого аналита, которые содержат аналитические параметры линий макроэлементов, линий-аналогов мешающих элементов и группы линий аналита (одновременно атомные и ионные спектральные линии). В табл. 2 показаны результаты определения некоторых аналитов в стандартных образцах горных пород, руд, осадков, почв и золы ТЭС. При применении коммерческого ПО «Атом» результаты прямого АЭА проб разнообразного состава характеризуются большими систематическими погрешностями из-за разнообразия минерального и гранулометрического состава вещества, матричных влияний и спектральных помех даже для элементов, которые полностью успевают испариться из поступающей в разряд аналитической навески (Ag, As, Bi, Ge и др.). При точном измерении интенсивности аналитических линий с использованием МАЭС результаты анализа, по-прежнему, являются полуколичественными. Использование многомерного градуирования обеспечивает улучшение правильности результатов анализа.

Таблица 1. Результаты определения бора и фосфора (10^{-4} % мас.) в стандартных образцах (обозначены курсивом) и пробах разнообразного состава

Элемент	Образец		Аттестованное значение	Прямой АЭСА		Сорбционно-АЭА, АТОМ	ИСП-МС	ИНАА*	СПФ
	Тип	Название		АТОМ	АРЭС				
В	Кварцит	<i>Кс-1</i>	$2,4 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,7$	–	$1,5 \pm 0,1$	–	Метод не используется для определения бора
		<i>ЮТА ST</i>	$0,08 (0,10)^{**}$	< 2	$0,09 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,01$	–	
	Кварцевая кружка	<i>РС-1</i>	$0,025 \pm 0,005$	$2,4 \pm 0,7$	$0,032 \pm 0,002$	–	–	–	
		Кв-1г	–	< 2	$0,36 \pm 0,16$	$0,88 \pm 0,15$	$0,85 \pm 0,12$	–	
		БС	–	< 2	$0,16 \pm 0,05$	–	$0,35 \pm 0,20$	$0,25$	
		Ушгобе	–	5 ± 2	$0,23 \pm 0,03$	–	$0,23 \pm 0,17$	–	
Р	Кремний	Si-1	–	> 50	380 ± 57	–	370 ± 90	–	Метод не используется для определения бора
		Si-2	–	20 ± 5	24 ± 1	–	26 ± 9	–	
	Нижняя граница определения			2	0,02	0,05	0,05	–	
	Кварцит	<i>Кс-1</i>	$0,9 \pm 0,1$	< 20	$3,5 \pm 1,4$	$2,0 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,2$	–	
		<i>ЮТА ST</i>	0,2	< 2	$0,25 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,17$	$0,17 \pm 0,05$	–	
	Кварцевая кружка	<i>РС-1</i>	не аттестован	< 2	$0,22 \pm 0,02$	–	–	–	
		Кв-1г	–	< 2	$0,62 \pm 0,30$	$1,1 \pm 0,3$	$0,48 \pm 0,10$	–	
		БС	–	< 2	$0,24 \pm 0,10$	–	$0,30 \pm 0,20$	$0,30$	
		Ушгобе	–	< 2	$1,6 \pm 0,5$	–	–	–	
	Кремний	Si-1	–	30 ± 5	45 ± 10	$2,5 \pm 5$	36 ± 9	–	
		Si-2	–	< 20	23 ± 2	–	21 ± 6	–	
	Нижняя граница определения			2 (20)	0,1	0,1	0,05	–	0,1

Примечания: * – анализ выполнен в Курчатовском центре, г. Москва; остальные результаты получены в ИГХ СО РАН, г. Иркутск;

** – в скобках указано максимально допустимое значение содержания (по сертификации); прочерк (–) указывает на отсутствие данных для конкретного аналитического метода.

Таблица 2. Результаты определения (г/т) некоторых аналитов в стандартных образцах с помощью различного программного обеспечения

Тип	Образец Название	Li				P				B				V			
		S _{ант}	S _{ардэс}	S _{атом}	S _{ар}	S _{ардэс}	S _{атом}	S _{ар}	S _{ардэс}	S _{ардэс}	S _{ар}	S _{ардэс}	S _{атом}	S _{ар}	S _{ардэс}	S _{атом}	S _{атом}
Породы	СА-1	58 ± 7	51 ± 1	54 ± 11	790 ± 44	790 ± 10	830 ± 170	87 ± 21	76 ± 7	73 ± 8	170 ± 30	130 ± 10	178 ± 40				
	СТ-1А	390 ± 20	390 ± 60	550 ± 10	60 ± 13	61 ± 1	73 ± 1	10 ± 1	13 ± 1	4,0 ± 0,1	5 ± 1	4,0 ± 0,3	7 ± 1				
	СТД-2	12 ± 2	12 ± 1	< 15	4500 ± 85	4100 ± 70	3550 ± 150	15	17 ± 1	18 ± 0,3	250 ± 24	250 ± 120	196 ± 50				
	СИ-1	2,5	< 10	15 ± 5	65 ± 17	47 ± 2	194 ± 10	—	6,5 ± 0,4	4 ± 0,03	23 ± 7	21 ± 1	48 ± 1				
	СКД-1	30 ± 4	29 ± 3	20 ± 2	740 ± 44	710 ± 3	611 ± 60	46 ± 8	41 ± 1	47 ± 2	96 ± 10	100 ± 5	101 ± 3				
Руда	СТ-1А	14 ± 2	14 ± 1	< 15	910 ± 44	1000 ± 20	939 ± 60	15 ± 2	13 ± 1	15 ± 0,3	320 ± 20	290 ± 20	273 ± 40				
	СЗК-3	10	< 10	99 ± 37	1500	1400 ± 100	1280 ± 500	40	37 ± 2	22 ± 1	—	110 ± 2	35 ± 1				
Осадки	БИЛ-1	37 ± 4	39 ± 2	45 ± 4	1500 ± 65	1700 ± 70	2780 ± 190	34 ± 6	40 ± 1	34 ± 1	110 ± 11	99 ± 3	124 ± 10				
	СТХМ-3	20 ± 5	20 ± 3	53 ± 8	7900 ± 218	5800 ± 10	3400 ± 20	13 ± 4	13 ± 1	9,0 ± 0,5	70 ± 10	64 ± 1	58 ± 5				
Зола	ЗУК-2	9	< 10	< 15	100	100 ± 10	146 ± 20	70	100 ± 1	115 ± 10	63 ± 7	53 ± 1	18 ± 1				
	СКР-1	50 ± 10	45 ± 2	38 ± 2	440 ± 44	430 ± 20	550 ± 40	60 ± 20	67 ± 5	71 ± 6	180 ± 30	130 ± 2	204 ± 10				
Почвы	СЧТ-1	23 ± 3	30 ± 3	48 ± 19	790 ± 87	920 ± 30	1290 ± 20	56 ± 4	67 ± 7	71 ± 7	78 ± 7	110 ± 10	120 ± 10				
Породы	W																
	СА-1	1,1	1,1 ± 0,1	1,7 ± 0,3	—	2,1 ± 0,7	1,9 ± 1,0	—	0,7 ± 0,2	< 1	—	0,7 ± 0,2	< 1				
	СТ-1А	2,3 ± 0,4	2,3 ± 0,3	2,2 ± 0,2	0,7	1,3 ± 0,1	< 1,5	3	3,7 ± 1,0	3,9 ± 0,4	0,2 ± 0,002	< 0,5	< 1				
	СТД-2	0,7	0,7 ± 0,4	1,0 ± 0,1	—	1,5 ± 0,1	< 1,5	—	0,5 ± 0,1	< 1	—	1,0 ± 0,2	1,9 ± 1,0				
	СИ-1	—	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,03	—	< 0,5	< 1,5	—	0,9 ± 0,04	3,2 ± 0,1	—	1,1 ± 0,2	< 1				
	СКД-1	—	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,8	0,8 ± 0,1	2,0 ± 0,5	—	0,6 ± 0,1	< 1	—	< 0,5	< 1				
	СТ-1А	0,7 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1	1,2 ± 0,2	1,9 ± 0,8	—	0,5 ± 0,1	< 1	0,1	< 0,5	1,0 ± 0,4				
	СЗК-3	20	17 ± 7	20 ± 2	200 ± 20	210 ± 50	155 ± 10	1,5	2,3 ± 0,1	7,9 ± 0,5	5	6,6 ± 0,5	3,6 ± 0,5				
	БИЛ-1	4,3	3,6 ± 0,1	2,5 ± 0,3	0,95	1,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	—	1,2 ± 0,2	1,6 ± 0,03	—	< 0,5	< 1				
	СТХМ-3	25 ± 7	30 ± 5	12 ± 1	—	3,6 ± 0,1	7,0 ± 0,1	—	4 ± 0,3	5,8 ± 0,12	—	2,1 ± 0,1	1,4 ± 0,2				
Зола	ЗУК-2	1,4	1,5 ± 0,3	< 0,7	3 ± 0,5	3,6 ± 0,2	1,9 ± 0,1	0,5	0,9 ± 0,02	< 1	0,2	0,5 ± 0,1	< 1				
	СКР-1	—	3,0 ± 0,4	3,1 ± 0,2	—	0,9 ± 0,2	2,9 ± 0,1	—	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,07	0,1 ± 0,03	< 0,5	< 1				
Почвы	СЧТ-1	—	2,6 ± 0,2	3,2 ± 1,0	—	2,1 ± 0,3	1,5 ± 0,1	—	0,6 ± 0,1	< 1	0,1 ± 0,02	< 0,5	< 1				

Примечания: прочерк (—) указывает на отсутствие аттестованного (рекомендованного) значения.

Определение фтора в геолого-геохимических образцах. Методика применяется для установления массовых долей фтора в диапазоне от 0,0050 до 5,50 мас. % в пробах горных пород, почв, речных, озерных и терригенных осадков и руд, измельчённых до 75 мкм. Проба и буфер насыпаются на разные транспортные ленты установки «Поток» (способ вдувания-просыпки). Измерения интенсивности и фона выполняются на четырёх кантах молекулярной полосы CaF^+ с длинами волн 529,11; 529,29; 529,86 и 531,48 нм. Атомно-эмиссионное определение фтора является экспрессным по сравнению с потенциометрией или спектрофотометрией, так как не предусматривают переведение порошковых проб в раствор. В то же время предел обнаружения и точность определения фтора существенно зависят от состава исследуемых проб, присутствия третьих элементов и других факторов. Поэтому для анализа в ПО «Атом» необходимо строить индивидуальные градуировки: (1) горных пород и руд; (2) почв, речных, озерных и терригенных осадков. Применение ИПП АРДЭС позволяет работать по единой многомерной градуировке. Результаты определения фтора в ПО «Атом» и ИПП АРДЭС для стандартных образцов разного состава приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты определения фтора в стандартных образцах с помощью различного программного обеспечения.

Стандартный образец		Содержание, г/т		
Тип	Наименование	Аттестовано / рекомендовано	$C_{\text{АРДЭС}}$	$C_{\text{АТОМ}}$
Долерит	DNS-1	66	68 ± 6	71 ± 3
W-руда	1711-79	4800	4700 ± 100	4600 ± 550
Грейзен	GnA	33000	32000 ± 2800	30700 ± 3900
Базальт	BM	265	270 ± 20	260 ± 15
Сиенит	STM-1	910 ± 50	950 ± 20	860 ± 95
Базальт	MBL-1	600	510 ± 50	460 ± 80
Гранит	MGT-1	1100	1050 ± 100	870 ± 20
щелочной	ОШБО-1,2	12500	12800 ± 1600	11000 ± 1100
Гранит альбитизированный	СГ-1А	3000 ± 300	3100 ± 140	3030 ± 105
Гранит аляскитовый	СГ-2	300 ± 100	280 ± 40	270 ± 60
Гранит щелочного агпаитовый	СГ-3	620 ± 50	650 ± 40	620 ± 25
Сиенит	СНС-2	2000	2150 ± 140	1600 ± 210
Святоносит	ССВ-1	820	802 ± 20	590 ± 60
Трапп	СТ-1А	250 ± 50	240 ± 20	280 ± 40
Байкальский ил	БИЛ-1	600 ± 60	660 ± 30	680 ± 110
Донные отложения	БИЛ-2	380	385 ± 50	350 ± 50
Карбонатносиликатные рыхлые отложения	СГХМ-3	1900	2010 ± 240	1980 ± 400
Курский чернозем	СП-1	260	230 ± 20	285 ± 50
Прикаспийская светлокаштановая почва	СП-3	360	370 ± 20	390 ± 65

Многомерное градуирование обеспечивает более точное определение содержаний фтора и узкий доверительный интервал для любого состава образцов, несмотря на то, что для градуировки одновременно используются образцы горных пород, почв и осадков.

Сцинтилляционное определение золота, серебра, платины и палладия [5]. Снижение пределов обнаружения за счёт увеличения отношения сигнала-шуму достигается делением интегрального аналитического сигнала (продолжительность 10-100 с) на кратковременные (10^{-4} - 10^{-3} с) импульсы, для которых на определённой длине волны

интенсивность спектрального фона мала. Для регистрации кратковременных импульсов по 4 мс в течение 16 с предложены две методики определения валовых содержаний и описания распределений частиц Au и Ag, Pt и Pd по крупности в пробах горных пород, осадков, почв, руд и продуктов их переработки. Полученные пределы определения валовых содержаний Au – 0,004 г/т, Pd – 0,0013 г/т, Ag – 0,05 г/т и Pt – 0,03 г/т, сопоставимы с пределами обнаружения методов, широко используемых в анализе минерального сырья, таких как: экстракционно-атомно-абсорбционная, сорбционно-атомно-эмиссионная или экстракционно-атомно-эмиссионная спектрометрия. Рассчитанные метрологические характеристики оценок размеров частиц и валовых содержаний (табл. 4) показали, что результаты сцинтилляционного анализа являются полуколичественными при удовлетворительной сопоставимости с данными пробирного анализа, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектрометрии. Несмотря на то, что переводение проб в раствор и отделение БМ от макрокомпонентов пробы не требуется, возможно прямое определение золота, серебра и платиновых металлов в трудноискриваемых горных породах и рудах сложного состава.

Таким образом, использование оптимальных способов обработки измеренного аналитического сигнала и наилучших многомерных градуировочных зависимостей обеспечивает улучшение точности результатов анализа, расширение диапазонов определяемых содержаний элементов благодаря учёту матричных и спектральных влияний.

Литература

1. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1 (II). С. 14-24.
2. *Золотов Ю.А.* Аналитическая химия в начале XXI века // Заводская лаборатория. 2002. Т. 68. № 1. С. 14-21.
3. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии / Под ред. Я.Д. Райхбаума. – Новосибирск: Наука, 1976. 280 с.
4. *Васильева И.Е.* Дуговой АЭА твердых образцов как задача искусственного интеллекта // Аналитика и контроль. 2002. Т.6. № 5. С. 512-526.
5. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1 (II). С. 24-33.
6. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Васильев И.Л.* Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67, № 5. С. 60-66.
7. Журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 4-40.
8. Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров» (ИПП АРДЭС) / Реестр программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ.
9. *Шабанова Е.В., Васильева И.Е.* Использование многомерных градуировок для атомно-эмиссионного определения бора и фосфора в продуктах производства кремния / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 3. С. 353-362.
10. СТП ИГХ-015-01. Мультикремний, кремний кристаллический, диоксид кремния, кварц и трихлорсилан. Методика выполнения измерений массовых долей примесей методом атомно-эмиссионного анализа. – Иркутск: ИГХ СО РАН, 2001. 25 с.
11. ФР.1.31.2008.05150. Методика КХА. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. – Иркутск: ИГХ СО РАН, 2007. 24 с.

Таблица 4. Содержание золота, серебра, платины и палладия в СО тестовых выборок, среднее количество Au-и Ag-, Pt- и Pd-частиц и их распределение по диаметрам (число единичных определений n=4-12)

СО	Содержание, г/г			Среднее количество зарегистрированных частиц по единичным определениям	Распределение частиц по диаметрам (мкм), % отн											
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано		Найдено	Au				Ag						
						Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag			
СТД-2А	0,004	0,008 ± 0,003	0,09	0,07 ± 0,01	10 ± 2	2836 ± 172	100	0	0	0	99,7	0,26	0,04	0	0	
ЗСХ-2	0,13 ± 0,05	0,13 ± 0,03	28,17 ± 0,69	30,4 ± 1,4	21 ± 4	3927 ± 345	81,8	9,1	5,55	2,9	0,65	0,37	0,43	2,4	14,4	82,4
СЗХ-1	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,31 ± 0,05	0,39 ± 0,03	43 ± 3	1901 ± 60	63	20,4	10,2	4	2,4	97,3	2,3	0,35	0,04	0,01
СЛг-1	2,5 ± 0,3	2,5 ± 0,3	0,47 ± 0,08	0,35 ± 0,07	45 ± 7	1668 ± 86	45,5	20,4	15	9,5	9,6	95,9	3,2	0,57	0,24	0,09
СЧС-1	0,10 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,13 ± 0,02	17 ± 2	3646 ± 174	74,2	8,8	9,2	5,5	2,3	99,5	0,38	0,09	0,02	0,01
СЗР-2	4,6 ± 0,2	3,7 ± 0,6	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	203 ± 27	1761 ± 82	66,5	24	6,3	2	1,2	30,5	65,5	3,71	0,26	0,03
ГСО 8634-2004	6,4 ± 0,7	17,6 ± 1,9	17,0 ± 0,9	19,2 ± 1,5	795 ± 46	1932 ± 52	48,1	32,8	14,6	3,3	1,2	0,5	1,4	12,2	42,9	43
НР-4	9,6 ± 1,5	10,2 ± 0,9	4,23 ± 0,61	2,25 ± 0,17	148 ± 8	1589 ± 94	42,4	22,8	17,6	10,1	7,1	25,2	57,9	13,8	2,2	0,9
	Pt		Pd		Pt	Pd			Pt					Pd		
СЧС-1	0,00122 ± 0,00049	<0,03	0,00130 ± 0,00026	0,0017 ± 0,0005	15 ± 12	8 ± 5	100	0	0	0	0	93,4	4,0	2,6	0	0
СЛг-1	0,0022 ± 0,00046	<0,03	0,00230 ± 0,00056	0,0027 ± 0,0006	10 ± 9	8 ± 4	100	0	0	0	0	97,3	0	2,7	0	0
ПФ СОП 1-90	91 ± 6,4	95 ± 12	0,9	1,1 ± 0,2	147 ± 32	435 ± 37	70,9	2,8	3,1	5,9	17,3	42,7	43,3	12,1	0,8	1,1
Ж-3	1,16 ± 0,11	1,35 ± 0,25	5,64 ± 0,3	5,7 ± 0,6	96 ± 28	2370 ± 94	99,6	0,1	0,3	0	0	1,2	3,4	25,8	35,3	34,3
ВП-2	2,64 ± 0,34	1,93 ± 0,31	6,63 ± 0,45	6,0 ± 0,3	172 ± 23	2467 ± 15	93,5	0,3	0,6	2,4	3,2	1,7	5,1	17,1	26,3	49,8
КМ-1	8,58 ± 0,35	8,4 ± 1,2	37,6 ± 4,2	34,4 ± 5,6	409 ± 100	1735 ± 70	88,8	1,2	0,9	0,7	8,4	3,1	16,7	14,5	11,4	54,3

Примечание: для стандартных образцов, выделенных курсивом, среднее количество зарегистрированных частиц рассчитано для массы 600 мг, для остальных СО – 300 мг.

АТОМ 3.3. ВАЖНЫЕ «МЕЛОЧИ»**О.А. Неклюдов¹, В.Г. Гаранин¹, Д.В. Петроченко¹, З.В. Семёнов^{1,2}, С.В. Панкратов^{1,2}**

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

E-mail: info@vmk.ru

Текущей версии программы присвоен номер «3.3» и темой этого года разработки была **«надежность»**. Для достижения поставленной задачи пришлось отказаться от крупных изменений и целиком сконцентрироваться на выявлении и исправлении мелких ошибок и недочетов. Целью данного сообщения является попытка донести мысль о том, какими важными и большими являются на самом деле «мелочи». Современное состояние программного обеспечения «Атом» изложено в [1].

Основными источниками больших и маленьких неприятностей в программах являются:

- Изменения, вносимые разработчиками при реализации новых функций или исправлений старых. Именно поэтому для того, чтобы повысить надежность программы нужно прекратить вносить новое и только исправлять существующее.
- Изменения в операционных системах. Например, переход на следующую версию Windows.
- Изменения в инструментах разработки, связанные с выходом новых версий библиотек, «фреймворков», «тулкитов» и т.п. - предположительно, более совершенных.
- Сложности взаимодействия между разработчиками, когда они работают над одной программой и совместно используют некоторые части исходного кода.
- Неверное конфигурирование программы.
- Информация об ошибке может быть искажена или не донесена до разработчиков или утеряна впоследствии.

Для повышения надежности программы мы действовали по всем указанным направлениям:

- Переход на Visual Studio 2010, .NET 4.0, MFC 9.0, C++ 0x в начале года.
- Тестирование, исправления, тестирование, ... на нескольких виртуальных машинах на разных версиях Windows.
- Разработан новый инсталлятор программы.
- Утилиты диагностики и конфигурирования – программы «Configurator» и «Checker».
- Перевод проекта на репозиторий исходного кода программы.
- Система учета требований.

Большое количество «мелких» исправлений было направлено на улучшение внешнего облика программы и повышение удобства работы. Подробности желающие смогут узнать из доклада.

Литература

1. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 69-74.

МЕТОД КОРРЕЛЯЦИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

С.В. Панкратов¹, В.А. Лабусов^{1,2,3}, О.А. Неклюдов²

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

e-mail: labusov@vmk.ru

Аннотация

Сообщается об эффективности применения корреляционного метода при решении задачи автоматического определения наличия элементов в пробе по ее атомно-эмиссионному спектру. Метод позволяет численно оценить соответствие табличных и зарегистрированных данных, с помощью чего определяется наличие элемента без участия человека. Метод реализован в программе «Атом».

Качественный атомно-эмиссионный спектральный анализ обычно выполняется с помощью сопоставления спектральных линий, обнаруженных в спектре вещества, с заранее известными линиями элементов таблицы Менделеева из атласов спектральных линий [1] или баз данных, например, базы данных спектральных линий программы «Атом» [2]. Идентификация линий – трудоемкая задача, и здесь важную помощь оказывают специальные программные инструменты. В программе «Атом» такой инструмент основан на подсчете совпадающих линий из спектра вещества и из базы данных. В большинстве случаев этот метод находит присутствующие элементы, однако большое количество случайных совпадений приводит к завышению количества найденных элементов, что, в свою очередь, требует ручной проверки каждого результата. С другой стороны при разработке процедуры автоматического профилирования спектрометров [3] для определения качества профилирования хорошо зарекомендовала себя функция корреляции линий элемента из базы данных и линий зарегистрированного спектра того же элемента. Кажется целесообразным её использование для определения присутствия элемента в спектре неизвестной пробы. При этом достаточно использовать только положения спектральных линий, так как соотношения их интенсивностей сильно варьируются в зависимости от используемых источников возбуждения спектров и спектрометров.

Целью настоящей работы является анализ возможностей корреляционного метода в решении задачи автоматического определения наличия элементов в пробе, а также разработка инструментария, реализующего эти возможности.

Принцип работы корреляционного метода

Исходными данными метода являются зарегистрированный атомно-эмиссионный спектр пробы, содержащий множество пиков интенсивности, и совокупность спектральных линий для каждого элемента таблицы Менделеева из базы данных спектральных линий программы «Атом». Здесь и далее для ясности спектральные линии в зарегистрированных спектрах называются пиками.

Для построения корреляционной функции необходимо иметь две исходных функции – $I_1(\lambda)$ должна представлять пики из спектра вещества, $I_2(\lambda)$ должна в том же виде представлять спектральные линии искомого элемента из базы данных. Вид этих функций должен совпадать в том смысле, что если в спектре присутствуют только линии рассматриваемого элемента в полном своем составе, то ожидается увидеть два одинаковых или очень похожих графика.

Каждый пик интенсивности в спектре имеет множество характеристик. Ключевым из них является его положение (длина волны) λ . Кроме положения имеется форма пика; фон, на котором «лежит» этот пик; интенсивность пика. Последние характеристики варьируются в очень широких пределах и имеют существенную погрешность определения. На данном этапе желательно, чтобы каждое совпадение пика и линии давало приблизительно одинаковый вклад в результат. По этой причине решено использовать только информацию о положениях пиков в спектре.

Таким образом, подготовка спектра для расчета имеет следующие этапы:

1. распознавание пиков в спектре;
2. определение положения центров пиков;

3. замена каждого пика на шаблон, в качестве которого выбран меандр. Ширина меандра является важным параметром и должна отражать погрешность в измерении центра пика.

На рис. 1 показан результат подготовки спектра. В левой части рисунка показан фрагмент реального спектра и местоположения распознанных в нем пиков интенсивности, в правой части рисунка – результат замены пиков на шаблоны.



Рис. 1. Замена пиков зарегистрированного спектра на набор меандров

В базе данных программы «Атом» для каждого элемента таблицы Менделеева есть информация о длинах волн его спектральных линий, их интенсивности для различных источников возбуждения спектров и предназначение (аналитическая, качественная и др.). Для расчета корреляционной функции необходимо представить линии из базы данных в том же виде, что и пики из спектра. Для этого на месте каждой линии искомого элемента, размещается такой же шаблон, как и в случае с пиками. Шаблон имеет единичную интенсивность и ту же ширину, что и шаблон пика. На рис. 2 показано представление линий железа, которые присутствуют в базе данных для того же участка спектра, что и на рис 1. Можно заметить, что обе линии присутствуют в зарегистрированном спектре в виде пиков интенсивности излучения (рис. 1).

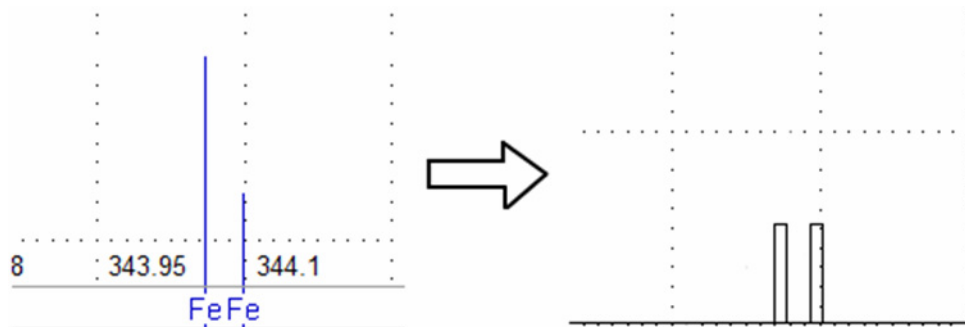


Рис. 2. Замена спектральных линий из базы данных на набор меандров

Для подготовленных данных рассчитывается их функция корреляции:

$$K_{12}(\lambda') = \int_{-\infty}^{\infty} I_1(\lambda) I_2(\lambda - \lambda') d\lambda$$

При типичной ширине пика порядка нескольких фотодиодов, имеет смысл вести расчет в диапазоне порядка ± 10 диодов (для спектрометра «Гранд» это соответствует $\pm 0,05$ нм) для того, чтобы полностью охватить корреляционный пик, если такой будет, и участок корреляционной функции без пика, на фоне которого корреляционный пик должен быть заметен. На рис. 3 показана функция корреляции для данных, приведённых на рис. 1 и рис. 2. Каждая пара пик-линия вносит в результат строго определенный результат – свертку их представлений (в данном случае, для двух меандров это треугольник), смещенную относительно нуля на ту же величину, на какую они смещены в исходных данных. Два хороших совпадения пик-линия дают треугольник высотой две единицы около нуля, остальные пары пик-линия выглядят на этом графике в виде единичных треугольников, удаленных от нуля.

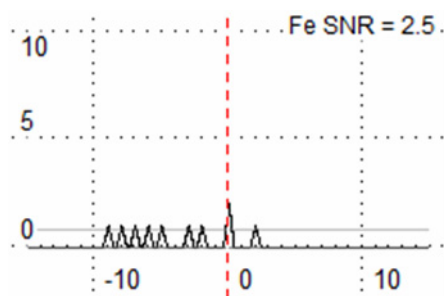


Рис. 3. Корреляционная функция для данных, представленных на рис. 1 и 2

В результате плохо совпадающие пары пик-линия создают на корреляционном графике некоторый уровень фона, в то время как совпадающие образуют пик в окрестности нуля, как показано на рис. 4 для реального спектра железа.

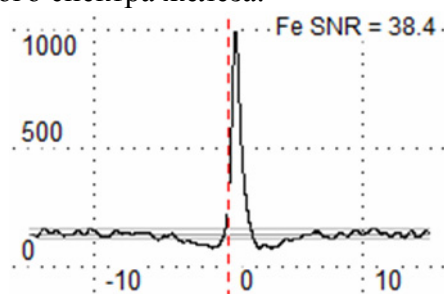


Рис. 4. Корреляционная функция с хорошо выраженным пиком около нуля для зарегистрированного спектра железа

При большом количестве пиков элемента в зарегистрированном спектре корреляционный пик достаточно устойчиво наблюдается даже в случае плохой калибровки прибора по длине волны (тогда пик становится шире), а так же в случае смещения линий на одинаковое расстояние за счёт температурного дрейфа (тогда пик смещается относительно нуля).

В случае, если в спектре нет пиков, принадлежащих искомому элементу, корреляционный график в окрестности нуля ничем не выделяется среди других участков этого графика. Выраженный пик отсутствует, а весь график подобен случайному шуму – корреляция пиков из спектра и линий исследуемого элемента отсутствует (рис. 5).

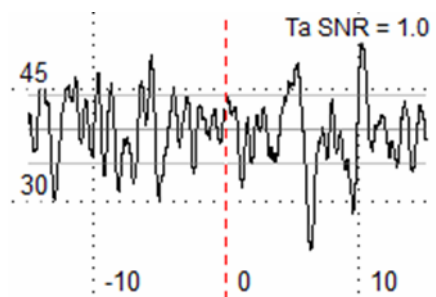


Рис. 5. Корреляционная функция без выраженного пика около нуля для тантала и зарегистрированного спектра железа

Анализ корреляционного графика

Для автоматического определения присутствия или отсутствия корреляционного пика на зашумленном графике необходима численная оценка, например, малому числу соответствует слабовыраженный или отсутствующий корреляционный пик, большому числу – хорошо выраженный пик. Пик будет считаться выраженным а элемент, которому он принадлежит – присутствующим, если оценка будет выше некоторого выбранного порогового значения. Для оценки выраженности пика было выбрано соотношение сигнал-шум (Signal-to-noise ratio (SNR)):

$$\text{SNR} = (I_{\text{пика}} - I_{\text{фона}}) / \sigma ,$$

где $I_{\text{пика}}$ – абсолютный максимум корреляционного графика, $I_{\text{фона}}$ – средний уровень фона вокруг корреляционного пика, σ – шум этого фона.

Для точного вычисления уровня фона $I_{\text{фона}}$ с помощью простого усреднения значений корреляционной функции необходимо знать, какие точки графика принадлежат фону, а какие корреляционному пику. Чтобы не решать эту дополнительную задачу, была выбрана другая оценка уровня фона: медианное значение всех точек графика. Для вычисления этого значения все точки графика сортируются по возрастанию корреляционной функции в этих точках, и в качестве уровня фона $I_{\text{фона}}$ берется средняя точка полученного массива. Данная оценка не отличается от среднего значения при работе на графиках случайного шума, однако при появлении резких выбросов (таких, как корреляционный пик и его окрестность) не меняет своего значения и существенно точнее отражает уровень фона.

В качестве уровня шума σ было выбрано среднеквадратическое отклонение значений корреляционной функции от среднего уровня фона $I_{\text{фона}}$ по всему графику, за исключением корреляционного пика.

Реализация корреляционного метода

Корреляционный метод реализован в виде инструмента в программе «Атом» и обладает следующей функциональностью:

- выбор искоемых элементов таблицы Менделеева;
- регулировка основных параметров вычисления корреляционной функции: ширина шаблона, диапазон расчета корреляционной функции, шаг вычисления;
- вычисление корреляционных функций преобразованного зарегистрированного спектра и линий искоемых элементов;
- оценка качества корреляционных пиков для искоемых элементов с помощью SNR;
- построение графиков корреляционных функций и их сортировка в порядке убывания SNR.

Инструмент выполнен в виде модуля, подключаемого к программе «Атом». Внешний вид его окна представлен на рис. 6. На рисунке показан результат поиска элементов геологической группы в атомно-эмиссионном спектре сплава никеля и меди. Выведено 12

корреляционных графиков с наиболее выраженным корреляционным пиком, указано значение SNR для каждого из них. Кроме никеля и меди в образце обнаружен вольфрам, железо, кальций.

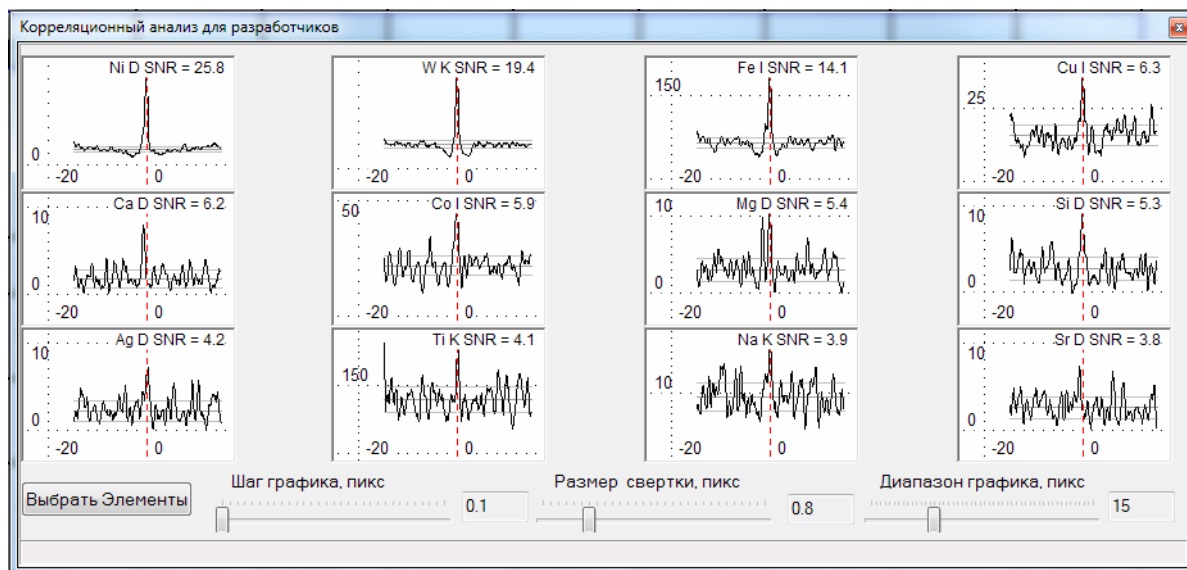


Рис. 6. Внешний вид инструмента «Корреляционный анализ для разработчиков», запущенный на спектре сплава никеля и меди

Тестирование инструмента

Химические элементы имеют очень разные по характеру наборы спектральных линий. Некоторые из них абсолютно не видны на большинстве приборов, некоторые имеют малое количество сильных или слабых спектральных линий, другие имеют богатый набор самых разных по интенсивности линий.

Элементы с богатым и качественным спектром

К элементам с насыщенным качественными линиями спектром относятся железо и вольфрам. Благодаря относительно равномерному покрытию всего атомно-эмиссионного спектра от вакуумного УФ до видимой области большим количеством спектральных линий, эти элементы используются для калибровки приборов и являются наиболее просто обнаруживаемыми.

На рис. 9 показан результат работы инструмента для вольфрама. Стоит отметить следующие моменты:

- случайные совпадения пиков и линий образуют некоторый достаточно равномерный уровень фона под корреляционным пиком;
- корреляционный пик хорошо заметен на уровне фона. Значение SNR лежит в пределах от 20 до 50, что является очень большим значением отношения высоты пика к уровню шума и достоверно говорит о присутствии элемента;
- в окрестности корреляционного пика наблюдается аномальный провал на графике.

Провал на графике рядом с пиком связан с особенностями распознавания пиков интенсивности в спектре: на фоне больших пиков интенсивности, присущих рассматриваемым элементам, небольшие пики становятся незаметными и не обнаруживаются.

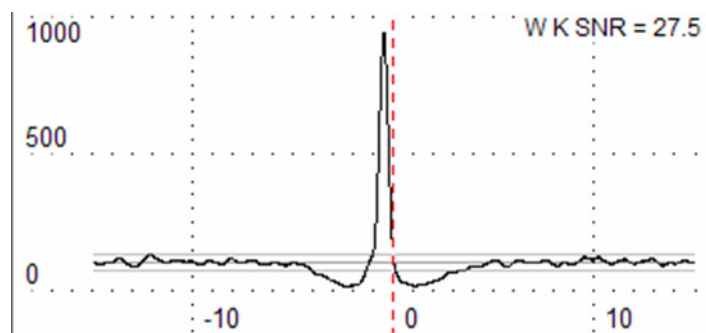


Рис. 9. График корреляционной функции для чистого вольфрама

Элементы с бедным спектральным составом. Весовая функция

Некоторые химические элементы в принципе не обнаруживаются с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа. В их числе те, которые в наиболее часто используемой области спектра (200-350 нм) не имеют различимых спектральных линий.

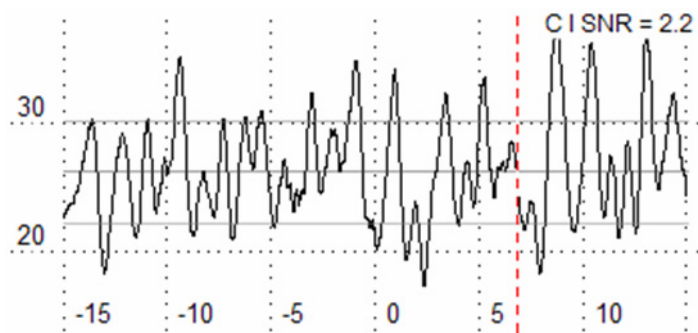


Рис. 10. Корреляционный график углерода, имеющего 1 линию в области 200-350 нм

Есть элементы, у которых в регистрируемой области находятся одна-три спектральных линии. Обычно пики, соответствующие этим линиям, имеют высокую интенсивность, благодаря чему опытный исследователь может уверенно определить наличие такого элемента. Для этого он должен убедиться, что:

1. эти линии отмечены в базе данных как наиболее качественные в данном диапазоне;
2. нет других близких по качеству линий из этого диапазона, которые отсутствуют в спектре;
3. рассматриваемые пики не принадлежат другим элементам;
4. из дополнительной информации о спектре ясно, что данный элемент действительно может присутствовать в пробе.

Корреляционный график таких элементов совершенно не отражает их наличия в пробе (рис. 10.) Таким образом, корреляционный метод дает хорошие результаты, если элемент имеет большое количество пиков и линий, а при малом их количестве – плохие.

Отдельно стоит рассмотреть набор химических элементов, которые при небольшом (от четырех до десяти) количестве наблюдаемых в спектре линий хорошо обнаруживаются ручным методом. Можно отметить следующие особенности анализа таких элементов:

- низкое количество линий в базе данных, линии помечены как качественные, и для них указана высокая предполагаемая интенсивность;
- высокая интенсивность пиков, соответствующих этим линиям;
- корреляционный график (рис. 11) таких элементов отражает их наличие и, как правило, находится на грани различимости.

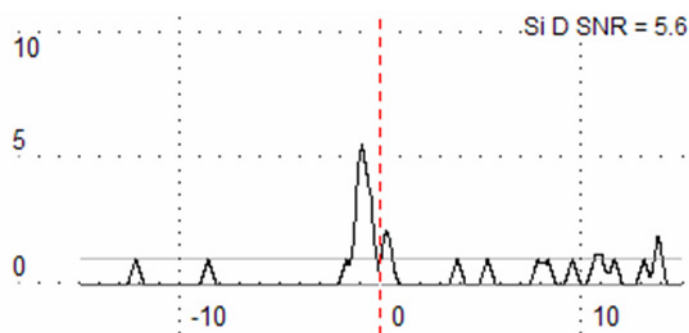


Рис. 11. Корреляционный график кремния

Неуверенное определение наличия таких элементов корреляционным методом вполне предсказуемо. Небольшое количество случайных совпадений пик-линия является обычным случаем, и график корреляции как раз призван отличить случайные совпадения от статистически значимых. Однако в данном случае есть характерная особенность: пики в спектре и линии в базе данных имеют высокую интенсивность, поэтому исследователь при анализе оказывает им существенно больший уровень доверия.

Таким образом, использование знаний об интенсивности пиков и линий способно повысить информативность корреляционного графика. Решено изменять амплитуду каждой свертки (вес) в зависимости от интенсивности соответствующего ей пика и линии. Исследования показали, что оптимальным является использование весов в диапазоне от 1/3 для пары «слабый пик – слабая линия» до 3 для пары «сильный пик – сильная линия». Использование весов помогает существенно повысить качество «настоящего» корреляционного пика (рис. 12), а качество «ложного» пика остается на прежнем уровне.

Примесные элементы

Важной задачей качественного анализа является поиск примесей в спектрах, имеющих «яркую» основу. В этом случае возникают следующие особенности анализа:

- примесь имеет низкую концентрацию и, следовательно, невысокое количество слабых пиков в спектре;
- основа имеет высокое количество пиков любой интенсивности.

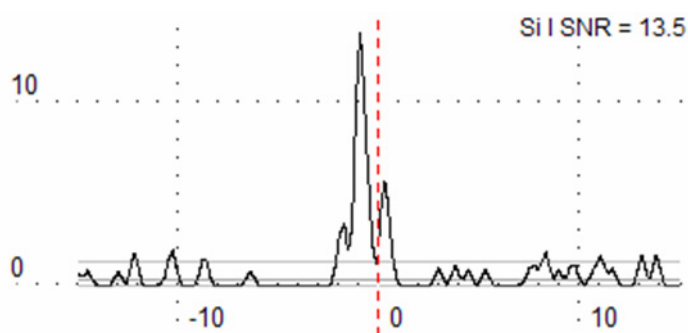


Рис. 12. Корреляционный график кремния с использованием веса для каждой пары пик-линия. Корреляционный пик хорошо выражен

Вторая особенность вызывает различные сложности при ручном и при корреляционном анализе. В первом случае многие пики, предположительно принадлежащие примеси, на самом деле оказываются принадлежащими основе, что затрудняет анализ. Во втором случае график оказывается сильно зашумленным, что затрудняет поиск корреляционного пика (рис. 13).

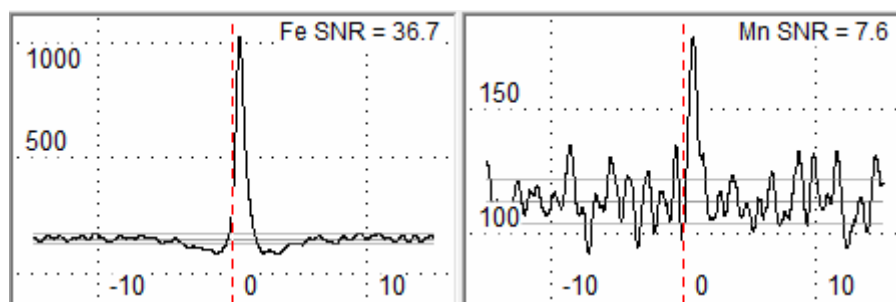


Рис. 13. Корреляционный график марганца, являющегося примесью в железе

Решением проблемы в нашем случае может являться отказ от использования в расчетах пиков интенсивности, предположительно принадлежащих «яркой» основе («подавление» основы). При этом неизбежно потеряется часть пиков, которые на самом деле не относятся к основе. По рис. 13 можно оценить, какое количество не используемых пиков действительно принадлежит основе, а какое – другим элементам. Уровень фона составляет около 100 единиц на графике, а площадь корреляционного пика – около тысячи. Всего в данном спектре около 2000 пиков интенсивности. Таким образом, подавление основы в 2 раза снизит количество пиков, при этом «выбросив» 100 из 1000 пиков, не принадлежащих основе. Высота корреляционного пика примеси должна сократиться приблизительно на 10%, а уровень шума – в $\sqrt{2}$ раз. На рис. 14 показан эффект от реализованного подавления основы, оценка SNR корреляционного пика марганца выросла приблизительно на треть.

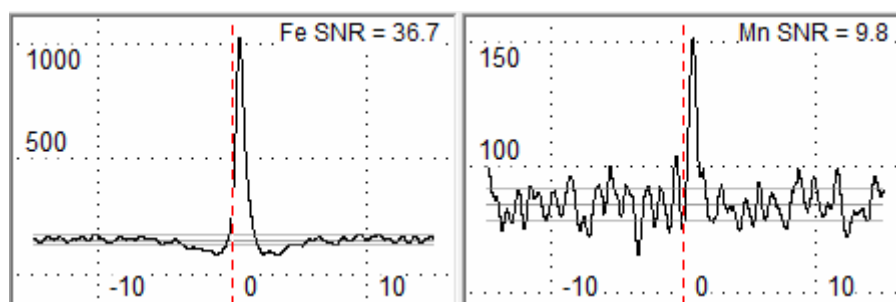


Рис. 14. Корреляционный график марганца после подавления линий основы

Другим способом снижения уровня шума на графиках примесей является фильтрация используемых для расчета линий. Для наиболее используемых в атомно-эмиссионном анализе линий элементов в базе данных программы «Атом» указана их относительная интенсивность для различных источников возбуждения. Эту информацию нельзя считать точной, но она активно и успешно применяется при ручном анализе: наиболее интенсивные и качественные линии обычно первыми появляются в спектре при повышении концентрации элемента и в последнюю очередь исчезают при снижении его концентрации.

Отказ от использования в расчетах самых слабых линий элемента (фильтрация линий) в случае, если в спектре действительно присутствуют лишь сильные линии, понизит уровень шума на графике, при этом не влияя на высоту корреляционного пика. На рис. 15 последовательно показаны корреляционные графики железа и примеси марганца, при различной детализации используемых линий. Сверху приведены графики, полученные с использованием всех доступных линий (высокая детализация), ниже – с использованием всех линий, для которых доступна информация об их интенсивности (средняя детализация), внизу – с использованием лишь наиболее применяемых в ручном качественном анализе линий (низкая детализация). Можно отметить, что видимость корреляционного пика примеси при понижении детализации многократно повышается.

Использование численной информации об интенсивности так же позволяет использовать любую детализацию ниже «средней», отбрасывая линии с наименьшей интенсивностью. На этой основе реализован механизм динамического подбора детализации, обеспечивающий для каждого элемента такую детализацию, при которой его корреляционный пик наиболее выражен (SNR максимален).

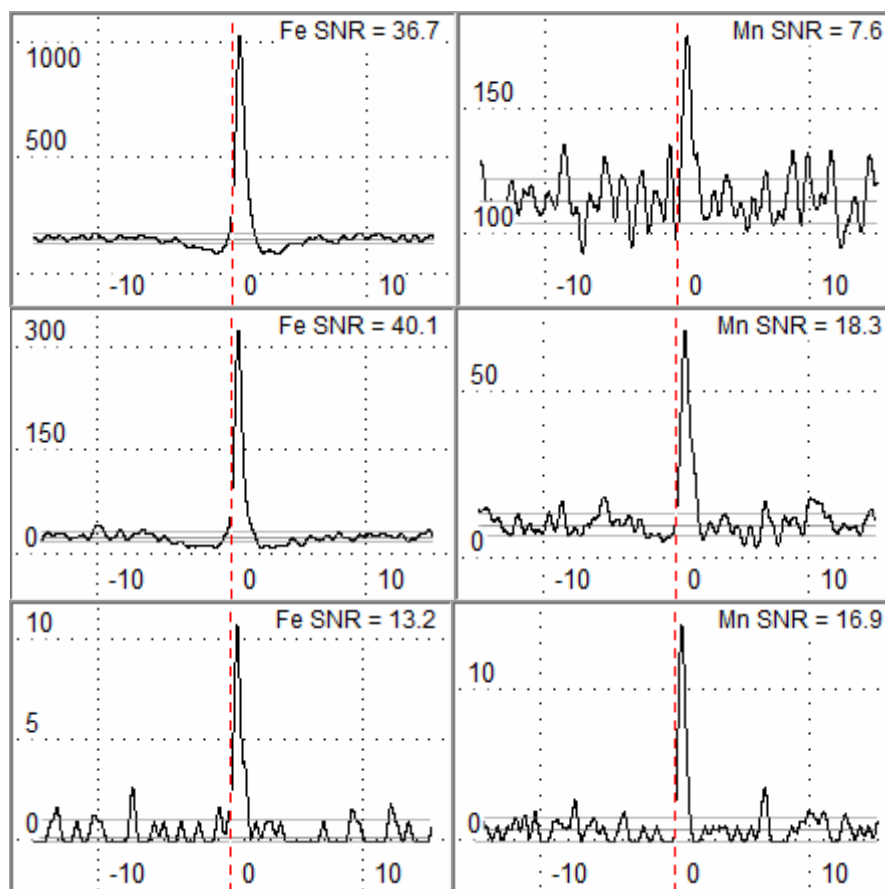


Рис. 15. Корреляционные графики основы – железа и примеси – марганца при высокой, средней и низкой детализации используемых линий (сверху вниз)

Элементы с самопоглощёнными спектральными линиями

Существует отдельный класс элементов, качественный анализ которых плохо поддается автоматизации. Некоторые элементы при определенных условиях интенсивно поглощают излучение приблизительно на той же длине волны, на какой излучают, в результате чего форма пиков интенсивности может быть испорчена вплоть до невозможности распознавания. Используемый алгоритм распознавания пиков в большинстве случаев определяет этот пик как два различных. В результате, корреляционный график выглядит как на рис. 16. Корреляционный пик сильно уширен и плохо обнаружим.

Решением проблемы самопоглощенных линий является глубокий анализ формы спектральных линий. Однако эта тема выходит за рамки данной работы. Модуль распознавания пиков выполнен отдельно от модуля корреляционного анализа, и в случае, если в первый будет внедрено распознавание самопоглощенных линий, модуль корреляционного анализа не потребует внесения изменений.

Тем не менее, обнаружение элементов с самопоглощением необходимо для реального применения разрабатываемого инструмента, поэтому выполнена попытка обнаружения самопоглощенных линий эвристическим методом. Большинству двойных пиков, соответствующих самопоглощенной линии, присущи следующие признаки:

- левой границе правого пика и правой границе левого пика соответствует один и тот же фотодиод;
- интенсивность обоих пиков достаточно близка между собой и высока относительно других пиков.

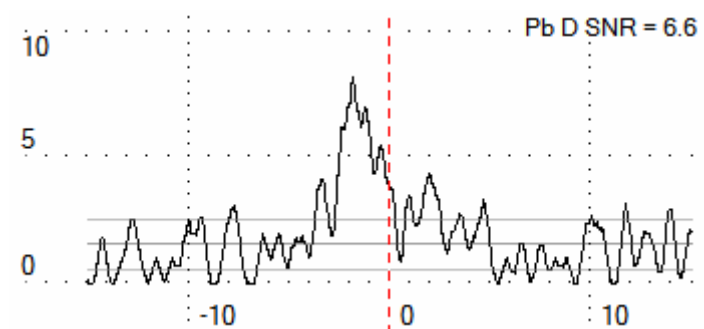


Рис. 16. Корреляционный график спектра, в котором ярко выражено самопоглощение спектральных линий свинца

Создан алгоритм поиска самопоглощенных пиков, заменяющий все пары соседних пиков, подходящих под эти признаки, на один. Количество случайных срабатываний в процессе работы этого алгоритма достаточно велико. В среднем корреляционный пик становится от этого на 10-20% хуже. Однако в случае, когда форма сильно испорчена самопоглощением, алгоритм существенно улучшает эту форму (рис. 17 сверху). Другой особенностью такого корреляционного пика является то, что он в основном составлен из пар пиков и линий с высокой интенсивностью. По этой причине, применение весов сверток далее существенно улучшает выраженность корреляционного пика (рис. 17 снизу).

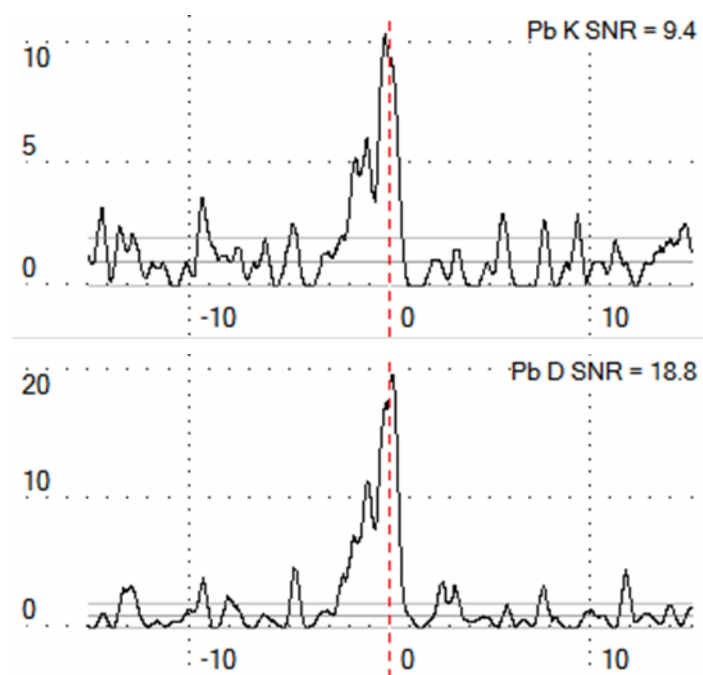


Рис. 17. Корреляционные графики свинца после применения поиска самопоглощенных линий (сверху) и после применения весов свертки (снизу)

Версия программы для разработчиков

Требованиям разработчиков удовлетворяет инструмент, основное окно которого показано на рис. 18. В нём доступны все необходимые настройки алгоритма.

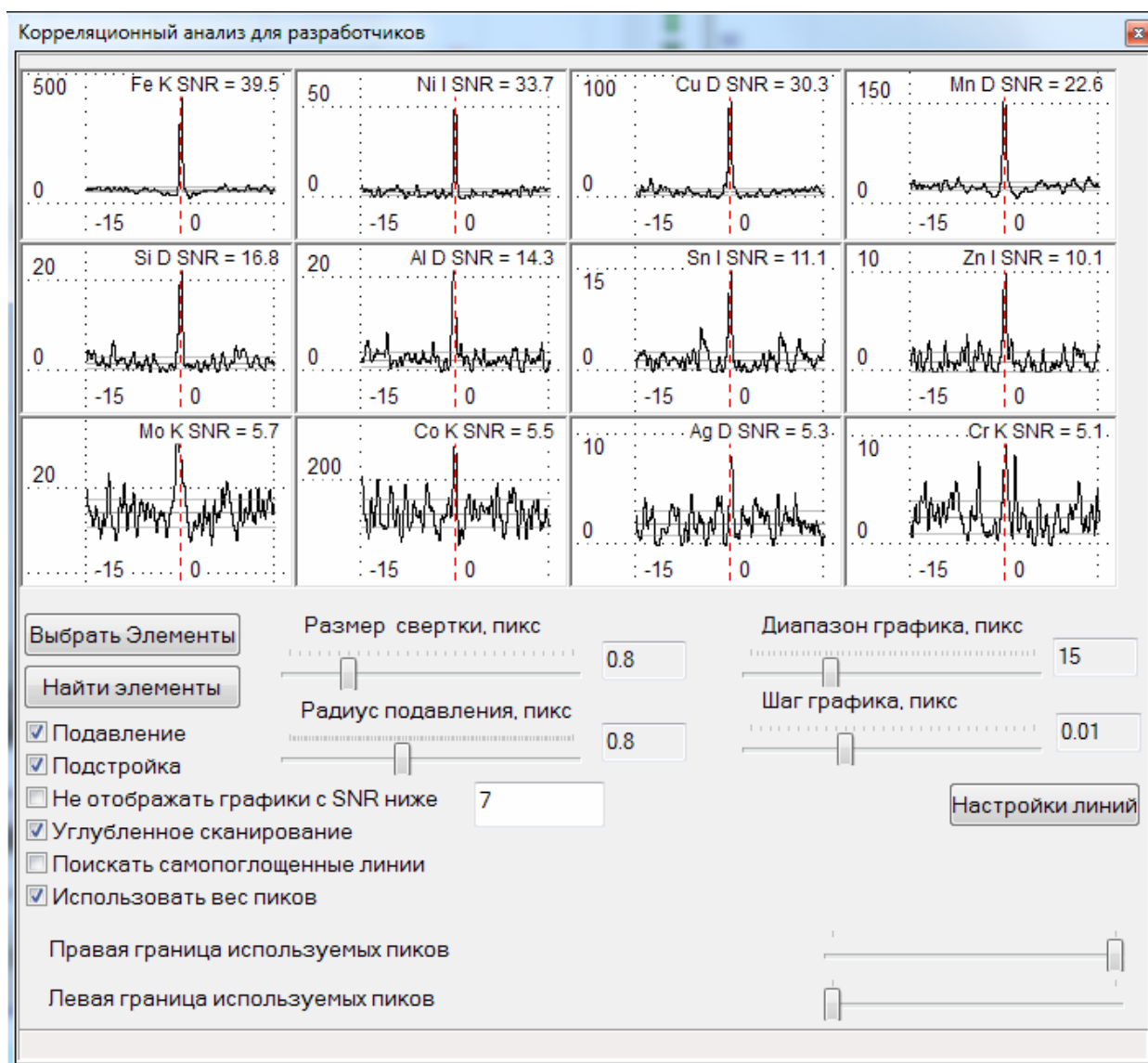


Рис. 18. Интерфейс версии для разработчиков в работе на спектре бронзы

Ниже приведено краткое описание настроек алгоритма:

- **Выбрать элементы.** При нажатии на эту кнопку вызывается окно, на котором представлена таблица Менделеева. С помощью этого окна возможно выбрать любое множество анализируемых элементов.
- **Размер свертки.** Данный параметр регулирует ширину треугольника свертки, представляющей на корреляционном графике пару пик-линия. Параметр задается в «пикселях».
- **Диапазон графика.** Пределы, в которых ведется построение корреляционного графика.
- **Шаг графика.** Шаг, с которым ведется построение корреляционного графика. При диапазоне ± 15 пикселей и шаге в 0.01 пикселя график будет состоять из 3000 точек.
- **Подавление, радиус подавления.** Включает алгоритм подавления линий основы и задает окрестность, в которой рядом с линией основы будут исключаться пики из спектра.
- **Подстройка.** При включенном подавлении линий вычисляется смещение корреляционного пика основы относительно нуля. Во время исключения пиков вводится соответствующая поправка.

- Не отображать графики с SNR ниже x . Выводить на экран только графики с достаточно выраженным корреляционным пиком. Задается необходимое значение SNR.
- Настройки линий. Вызывается окно с детализацией используемых линий из базы данных. Задается источник значений интенсивностей этих линий.
- Углубленное сканирование. Параметр включает динамический подбор оптимальной детализации линий.
- Поискать самопоглощенные линии. Параметр позволяет запустить алгоритм поиска и замены самопоглощенных линий.
- Использовать вес пиков. Параметр включает учет интенсивностей линий и пиков в виде весов свертки.
- Правая и левая граница используемых пиков. Параметры позволяют исключать из расчетов наиболее сильные и наиболее слабые пики интенсивности.

Версия программы для пользователей

Для вывода перечня обнаруженных элементов в версии для пользователей выбрана таблица, показанная на рис. 19. В эту таблицу попадают элементы, у которых корреляционный пик на графике имеет значение SNR выше 7 (экспериментально подобранное значение). Необходимость ввода параметров устранена, т.к. некоторые параметры зафиксированы, а другие автоматически подбираются. Время выполнения анализа по всей таблице Менделеева занимает менее одной секунды.

Корреляционный анализ	
Название элемента	Концентрация
Железо (Fe)	***
Никель (Ni)	**
Медь (Cu)	**
Алюминий (Al)	*
Марганец (Mn)	*
Кремний (Si)	*
Титан (Ti)	*
Рубидий (Rb)	*
Цинк (Zn)	*
Железо (Fe) Элемент имеет соотношение сигнал/шум более 40. Очень вероятно, что он составляет основу пробы	

Рис. 19. Интерфейс пользовательской версии программы в работе на спектре бронзы

Заключение

Разработан инструмент качественного атомно-эмиссионного анализа, использующий корреляционную функцию зарегистрированного спектра и спектральных линий из базы данных спектральных линий программы «Атом». Инструмент протестирован на 300 атомно-эмиссионных спектрах. Найдены случаи, в которых он выдает неудовлетворительные результаты. Помимо элементов, не имеющих спектральных линий в регистрируемой

области, он не обнаруживает элементы с малым (1-3) количеством линий и элементы с большим количеством самопоглощенных линий. В случае элементов с невысоким (от четырех до нескольких десятков) количеством присутствующих в спектре линий, а так же в веществах с большим содержанием элемента, имеющего большое количество спектральных линий, элементы обнаруживаются на пределе. При работе с элементами, имеющими большое количество спектральных линий инструмент отлично справляется с их обнаружением.

Найдены методы улучшения работы алгоритма. Качество корреляционного пика для элементов с невысоким относительным количеством линий увеличивается в несколько раз при снижении детализации используемых линий. Элементы с невысоким абсолютным количеством линий лучше обнаруживаются при придании интенсивным линиям и пикам более высокого веса. Элементы с большим количеством самопоглощенных линий обнаруживаются при использовании алгоритма поиска и восстановления таких линий.

Разработаны два варианта представления инструмента: для конечных пользователей и для разработчиков алгоритма. Пользовательский инструмент скрывает все настройки и выдает перечень присутствующих в пробе элементов менее чем за секунду. В варианте для разработчиков реализовано максимальное полное управление настройками алгоритма и вывод корреляционных графиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-8.

Литература

1. *А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славнин, Е.Я. Шрейдер* Таблицы спектральных линий. Справочник. Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1977. 782 с.
2. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В.* Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 69-74
3. *Шаталов И.Г., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Панкратов С.В.* Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 74-77

ВИЗУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА РАБОТЫ АЛГОРИТМОВ ИХ ОБРАБОТКИ

Б.А. Сазонов¹, В.А. Лабусов^{1,2,3}, О.А. Неклюдов², З.В. Семёнов^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: info@vmk.ru

В настоящее время расширяется применение метода сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб по способу вдувания-просыпки. Это связано с разработкой высокоскоростных анализаторов МАЭС [1,2], способных регистрировать последовательности из нескольких тысяч спектров с временем экспозиции около 1 мс за время ввода пробы, а также большим интересом исследователей [3-6], достигших существенного снижения пределов обнаружения благородных металлов с использованием таких анализаторов. Такое снижение достигнуто также благодаря специальному алгоритму обработки последовательностей спектров, реализованному в программе «Атом» [7]. Однако, при использовании данного алгоритма обработки было замечено, что на некоторых наборах данных, алгоритм работает некорректно. Из-за большого объема информации в последовательностях атомно-эмиссионных спектров требуется специальный программный инструмент для анализа эффективности работы алгоритмов. Кажется целесообразным использовать визуальный анализ результатов обработки.

Целью данной работы является разработка программного модуля для проведения визуального анализа последовательностей атомно-эмиссионных спектров с целью контроля качества работы алгоритмов их обработки.

Алгоритм обработки последовательностей спектров

Атомно-эмиссионные спектры, зарегистрированные с помощью анализаторов многоканального атомно-эмиссионного спектрометра (МАЭС), вводятся в программу «Атом» в виде последовательности из нескольких тысяч спектров (спектры выгорания). В каждом из спектров средствами программы рассчитывается интенсивность искомой линии с учетом фона. Результатом является зависимость интенсивности этой линии от времени. В этой зависимости наряду с сильными (по амплитуде) «вспышками», присутствует шум, ограничивающий возможность нахождения слабых «вспышек» и, соответственно, определяющий пределы обнаружения элемента.

Простейший подход к обработке атомно-эмиссионных спектров состоит в сложении полученных интенсивностей спектральных линий по времени: $S_{\lambda} = \sum_t S_{\lambda,t}$, где S_{λ} — итоговая интенсивность спектральной линии λ для данной пробы, а $S_{\lambda,t}$ — интенсивность спектральной линии λ в момент времени t . Однако, при таком подходе, на результаты измерений будет оказывать значительное влияние спектральный фон. Это отрицательно сказывается как на точности измерений, так и на пределах обнаружения элементов.

По этой причине в программное обеспечение «Атом», предназначенное для получения, анализа и обработки атомно-эмиссионных спектров, встроен модуль, повышающий отношение сигнал-шум. Подробно с существующим алгоритмом можно ознакомиться в [7].

Программа визуализации последовательностей спектров

Так как объективные однозначные критерии качества работы таких алгоритмов на

данный момент не разработаны, единственный надежный способ анализа алгоритма - проверка результатов человеком. С другой стороны, последовательность атомно-эмиссионных спектров и промежуточные данные, с которыми работает алгоритм, являются двумерной функцией $S_{\lambda,t}^0$, аргументами которой являются длина волны и время. Эта функция может быть представлена в виде изображения. Поэтому представляется целесообразным использование методов обработки изображений для повышения отношения сигнал-шум (ОСШ) в зависимости интенсивности аналитической линии искомого элемента от времени.

Для отладки различных вариаций алгоритма обработки была разработана инженерная программа визуализации последовательностей спектров, которая позволяет на различных этапах работы алгоритма проанализировать функцию $S_{\lambda,t}^0$, представленную в виде изображения и гистограммы. Программа представлена на рис. 1.

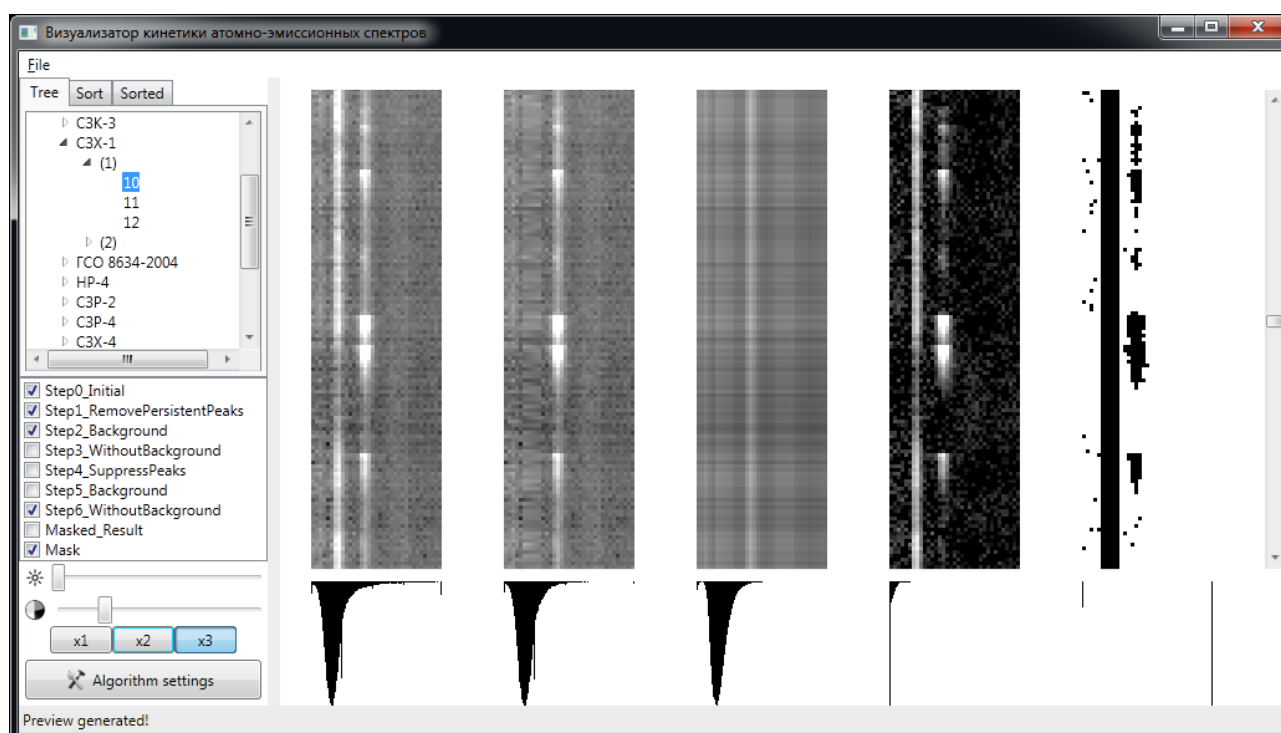


Рис. 1. Основное окно программы визуализации последовательностей спектров

Основную рабочую область программы занимает визуализация этапов обработки последовательностей спектров, представленных в виде изображений, где по вертикали отложены измерения (что соответствует изменению времени), а по горизонтали отложены диоды фотоприёмника (что соответствует изменению длины волны).

Программа поддерживает возможность фиксированного масштабирования, изменения яркости и контраста изображений при визуализации. Кроме этого можно выбрать какие этапы обработки алгоритма будут отображаться.

Программа поддерживает открытие SPD-файлов (формат файлов ПО «Атом»). После открытия такого файла в левой области выводится дерево, содержащее пробы, параллельные и соответствующие ячейки таблицы анализа. Ниже расположена область настроек отображения для этапов обработки алгоритмом увеличения отношения сигнал-шум. Стоит отметить, что изменять настройки алгоритма можно на лету, что позволяет сравнивать результаты обработки в виде изображений при разных порогах подавления фона, нахождения сигнала, обработки фона и других настройках.

Проблемы существующего алгоритма

Данная программа визуализации последовательностей спектров позволила

проанализировать визуально существующий алгоритм повышения отношения сигнал-шум и обнаружить исходные данные, на которых данный алгоритм работает недостаточно корректно. Далее приведена приблизительная классификация найденных проблем:

1. Уширение предполагаемых областей сигнала при подавлении постоянно горящих линий.

Подавление постоянно горящих линий в алгоритме работает ненадежно при наличии горящих на фоне линий ярких (сравнимых по интенсивности с линией) вспышек. В таком случае, так как ширина вырезаемой линии постоянна, алгоритм подавляет очень широкие полосы во всем сигнале, что приводит к неточной оценке фона, так как на его долю приходится мало данных (до 8%). Пример исходных данных и результатов работы алгоритма в случае уширения областей сигнала изображены на рис. 2. Видно, что из-за постоянства ширины линии во времени в ходе обработки большая область становится фоном, а маска фактически удаляет не только области сигнала, но и области фона, необходимые для расчёта уровня фона.

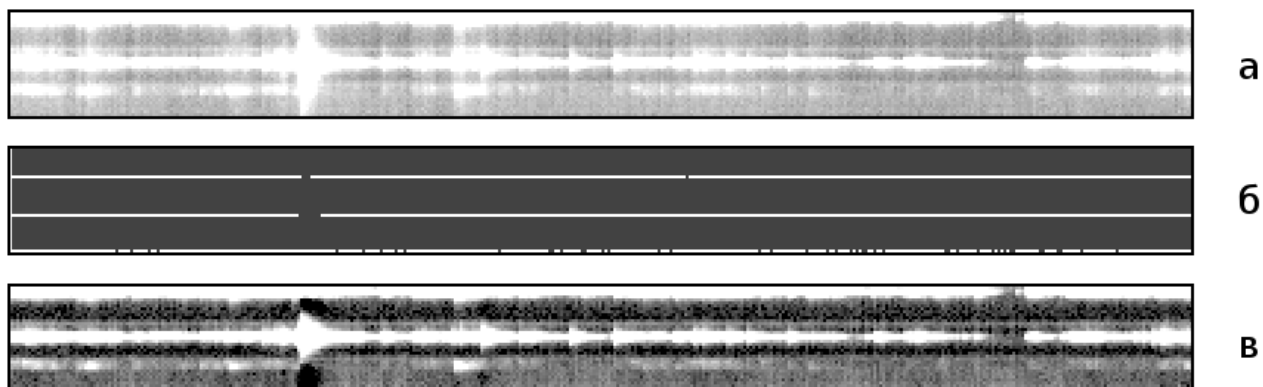


Рис. 2: Пример уширения области сигнала при обработке данных с ярко горящими линиями и вспышками: а — входной сигнал, б — маска сигнала, в — данные после удаления шума. По горизонтали расположено время, по вертикали — длина волны

2. Плохое обнаружение значительных по ширине спектра вспышек.

В случае, когда в данных присутствует интенсивная и широкая (по длинам волн) вспышка (или вспышки), алгоритм не выделяет «крылья» вспышки как сигнал, что вносит ошибку в вычисления. Пример плохого обнаружения значительных по ширине спектра вспышек изображен на рис. 3.

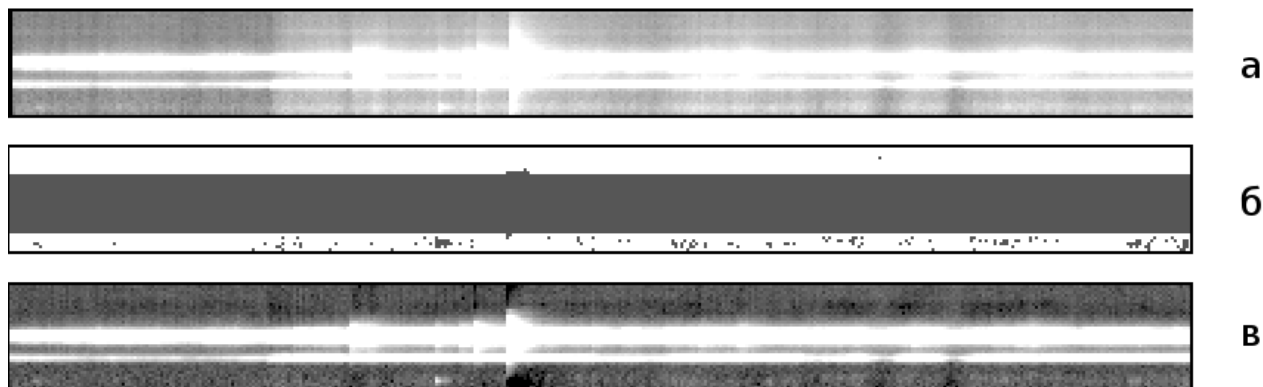


Рис. 3: Пример плохого обнаружения значительных по ширине вспышек: а — входной сигнал, б — маска сигнала, в — данные после удаления шума. По горизонтали расположено время, по вертикали — длина волны

3. Ненадежное обнаружение линий низкой интенсивности.

Часть существующего алгоритма, отвечающая за обнаружение постоянных линий, требует постоянного вмешательства пользователя, так как при наличии линий низкой

интенсивности необходимо снижать порог обнаружения линий, с другой стороны, низкий порог обнаружения вызывает ошибочное определение линий во входных данных с высоким уровнем шума. Ненадежное обнаружение интенсивности проиллюстрировано на рис. 4.

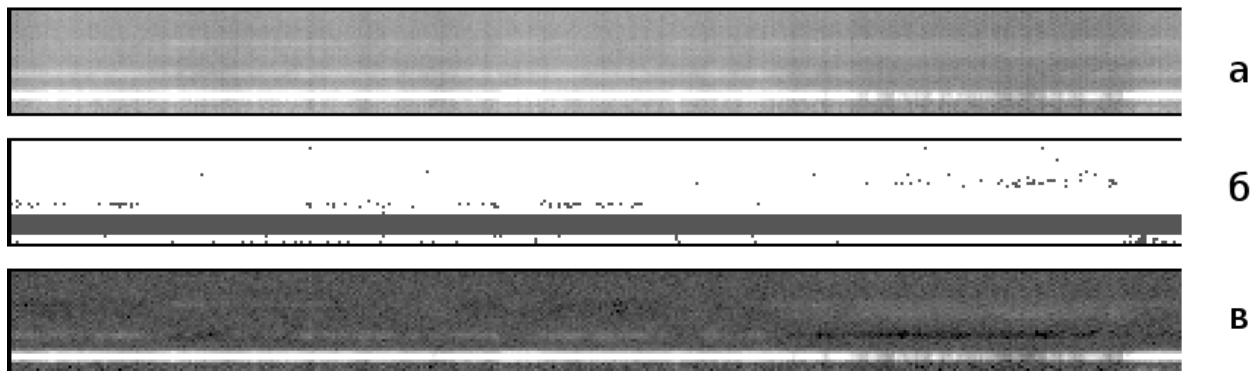


Рис. 4: Пример ненадежного обнаружения линий низкой интенсивности в центре изображения: а — входной сигнал, б — маска сигнала, в — данные после удаления шума. По горизонтали расположено время, по вертикали — длина волны.

Развитие алгоритма

Используя программу визуализации и выяснив случаи недостаточно правильной обработки в существующем алгоритме, был предложен альтернативный (улучшенный) вариант алгоритма обработки кинетик спектров. На данный момент он разрабатывается и требует переработки, улучшения и дальнейшей оптимизации, однако уже для существующих случаев получены обещающие результаты. На рис. 5 приведён пример обработки сигнала улучшенным алгоритмом на примере, с которым некорректно работает текущая реализация существующего алгоритма (рис. 2).

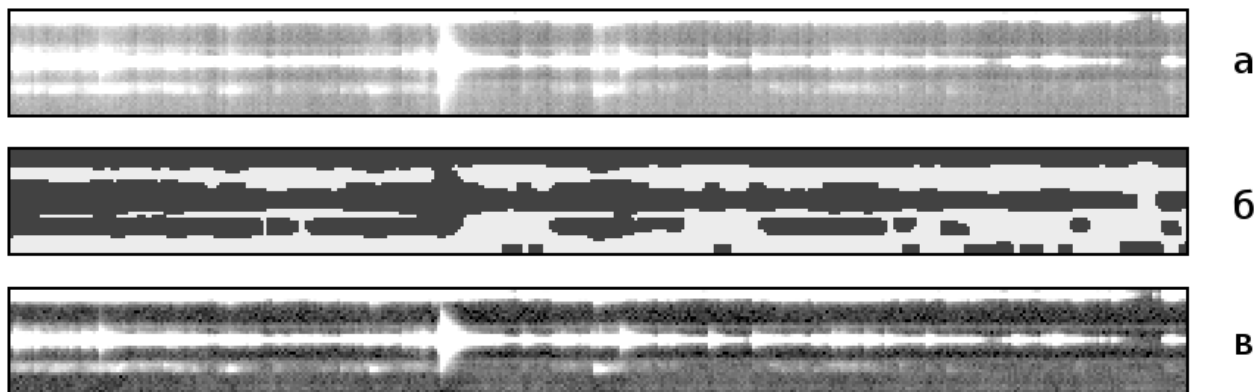


Рис. 5: Пример обработки сигнала улучшенным алгоритмом: а — входной сигнал, б — маска сигнала, в — данные после удаления шума. По горизонтали расположено время, по вертикали — длина волны

Сравнение с рис. 2 демонстрирует, что улучшенный алгоритм более корректно выделил области фона маской, в частности учёл уширение линий, но при этом оставил значительно больше данных о фоне, не закрытых маской.

Заключение

1. Разработано программное обеспечение для визуализации и оценки результатов работы алгоритмов повышения отношения сигнал-шум в последовательности атомно-эмиссионных спектров на различных этапах обработки. Программное обеспечение имеет совместимость с форматом файлов ПО «Атом».
2. Произведён анализ качества результатов работы алгоритма, [7]. Найдены недостатки и классифицированы случаи его некорректной работы (не более 5 % реальных экспериментальных данных).
3. В качестве примера предложен и реализован вариант альтернативного (улучшенного) алгоритма повышения отношения сигнал-шум в последовательности атомно-эмиссионных спектров. Улучшенный алгоритм был протестирован на случаях некорректной работы существовавшего алгоритма и показал свою эффективность.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-8.

Литература

1. Селюнин Д.О., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Бабин С.А. Анализаторы МАЭС для получения последовательности атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции 1 мс // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 21-25.
2. Селюнин Д.О., Бабин С.А., Лабусов В.А. Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 39-43
3. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201-213.
4. Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Кунаев А.Б. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 186-200.
5. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 24-33
6. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н., Веряскин А.Ф. Возможности и перспективы кинетического спектрального метода для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 50-53
7. Шаталов И.Г., Косых В.П., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Алгоритм обработки последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для снижения пределов обнаружения элементов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 7. С. 38-43.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОРМЫ ОДИНОЧНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛИНИИ В ДУГОВЫХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРАХ

П.В. Ващенко¹, В.А. Лабусов^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: vaschenko@vmk.ru

В настоящее время в области оптического спектрального анализа в качестве многоэлементных твердотельных детекторов излучения широкое распространение получили линейки фотодиодов. Такие детекторы позволяют регистрировать атомно-эмиссионные спектры в реальном времени во всём рабочем диапазоне длин волн. Но, согласно теореме Котельникова [1], теряется информация о пространственных частотах спектра со значениями выше, чем $1/2d$, где d – шаг структуры линейки фотодиодов. То есть при регистрации появляется зависимость выходного сигнала с линейки фотодиодов от положения спектральной линии относительно фотодиодов линейки. Это увеличивает погрешность измерения длины волны спектральных линий и интенсивность аналитической линии на фоне мешающей.

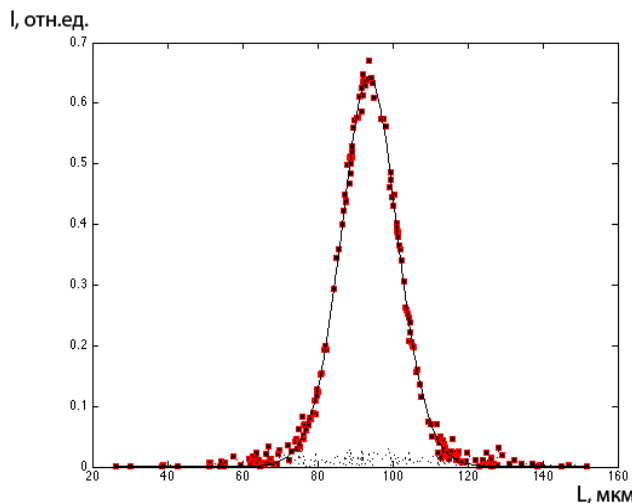


Рис. 1. Форма одиночной спектральной линии

Целью работы является восстановление формы спектральной линии по найденным одиночным линиям в спектре зарегистрированном линейкой фотодиодов БЛПП-369 (спектральная чувствительность в области 160-1100 нм, количество фотодиодов – 2612, высота фотодиода – 1мм, шаг структуры $d = 12.5$ мкм), используемой в многоканальных анализаторах эмиссионных спектров МАЭС [2].

При использовании дуговых источников возбуждения спектров восстановление возможно, так как ширина спектральной линии в данном случае определяется аппаратной функцией спектрального прибора [3]. Восстановленная форма одиночной спектральной линии показана на рис. 1.

Результативность данного метода восстановления проверена на примере измерения длины волны спектральных линий и использования их для автопрофилирования анализатора МАЭС [4]. Удалось снизить ошибку профилирования до 0.1 диода, что вдвое меньше, чем в ранее реализованном алгоритме измерения положения линии в спектре в программном обеспечении «Атом».

Литература

1. Спектры и анализ / А. А. Харкевич. — 4-е изд. — Москва : URSS : ЛКИ, 2007. — С. 89
2. Лабусов В.А., Бехтерев А.В. Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 7-12.
3. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965.
4. Шаталов И.Г., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Панкратов С.В. Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 74-77

ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОС В АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРАХ, ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС, И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

О.В. Пелипасов¹, В.А. Лабусов^{1,2}, З.В. Семёнов¹

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

Аннотация

В атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС, идентифицированы двухатомные молекулы CN, N₂, N₂⁺, OH, C₂, NO, AlO, CaF, CaO, SiO, NH, CH, CO, H₂. Длины волн и интенсивности линий этих молекул введены в базу данных спектральных линий программы «Атом». Приведены примеры использования введенных линий для автоматического профилирования спектрометров и измерения колебательной и вращательной температуры молекул в плазме.

В атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС [1], можно наблюдать полосы двухатомных молекул. Молекулярные полосы часто являются неотъемлемой частью атомно-эмиссионных спектров, поэтому для их полной расшифровки необходимо иметь значения длин волн и интенсивностей вращательных линий двухатомных молекул. Эти данные позволяют снизить мешающий характер молекулярных линий при поиске и измерении интенсивности аналитических линий определяемых элементов, появится возможность использовать молекулярные полосы для профилирования спектрального прибора, измерения вращательной и колебательной температуры молекул в плазме источника возбуждения спектров, количественного определения ряда элементов и других применений. Ранее авторами сообщалось об идентификации молекулярных полос двухатомных молекул CN, N₂, N₂⁺, OH, C₂, NO, а также полосы поглощения O₂ [2].

Целью настоящей работы является расширение круга идентифицированных молекул и, соответственное расширение раздела молекулярных линий в базе данных спектральных линий программы «Атом».

В работе использованы методы идентификации молекулярных полос приведённые в [2], а также методика идентификации неизвестных молекулярных полос. Для отождествления неизвестной молекулярной полосы необходимо в спектре выбирать две или три наиболее интенсивные полосы и их длины волн сопоставить с таблицами длин волн устойчивых кантов [3]. Если в таблицах оказываются длины волн, близкие к полученным, и если, кроме того, полосы отненены в ту же сторону, следует обратиться к подробным таблицам для этой системы. Если все полосы, приведенные в этих таблицах, оказываются присутствующими в спектре и совпадающими по виду и условиям появления, то правильность отождествления можно считать установленной. После того, как по этому методу отождествлена полоса, следует посмотреть подробные таблицы для систем других молекул, могущих быть образованными из элементов, присутствие которых установлено.

Идентификация молекулярных полос

AlO (Синяя и зеленая системы)

Полосы окиси алюминия можно встретить в дуговых спектрах, где присутствует алюминий либо в виде электродов, либо в виде анализируемого элемента. Полосы имеют красное оттенение. Канты полос приведены в [3]. Исследование вращательной структуры

приведено в работе [4]. На рис. 1 показан общий вид молекулярных полос AlO с обозначенными кантами полос.

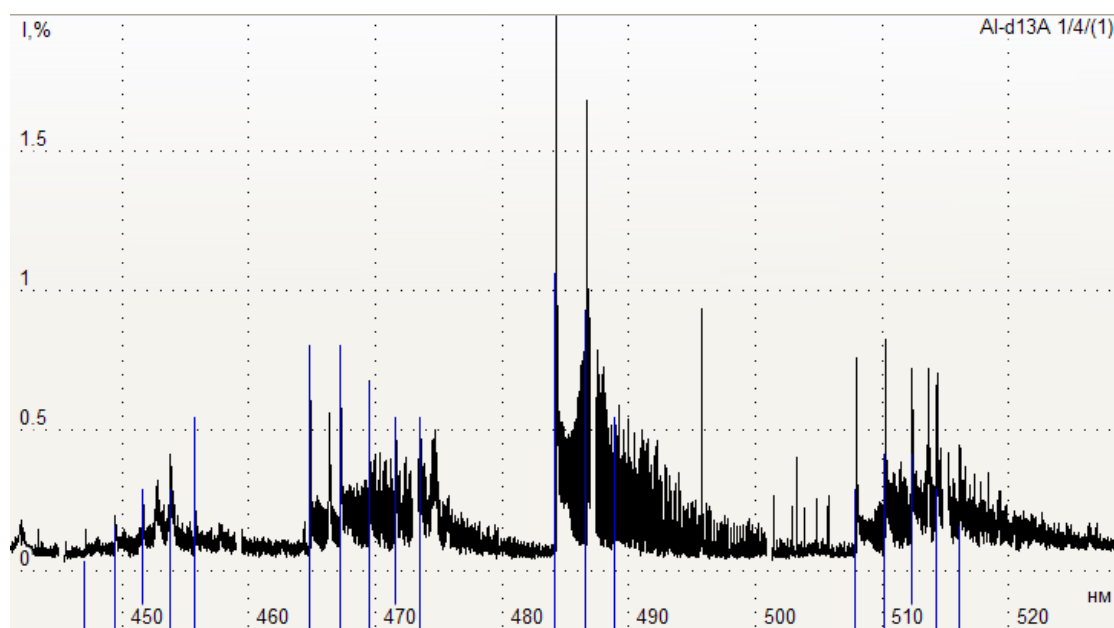


Рис. 1. Обзорный спектр молекулы AlO , зарегистрированный анализаторами МАЭС. Источник возбуждения – электрическая дуга в атмосфере воздуха электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток»

CaF (Оранжевая и зеленая системы)

Полосы часто встречаются в дуговых спектрах, характеризуя наличие загрязнений, и были рекомендованы для применения в аналитических работах как признак присутствия фтора. Имеются три системы, обычно называемые оранжевой, зеленой и ультрафиолетовой. Первые две интенсивны, а ультрафиолетовые полосы слабы и обычно маскируются полосами CaO . На рис. 2 показан фрагмент спектра зеленой системы с обозначенными кантами. Зеленая система имеет полосы с двойными кантами, отнесенная в красную область спектра. Подробная информация о структуре систем молекулярных полос приведена в [3].

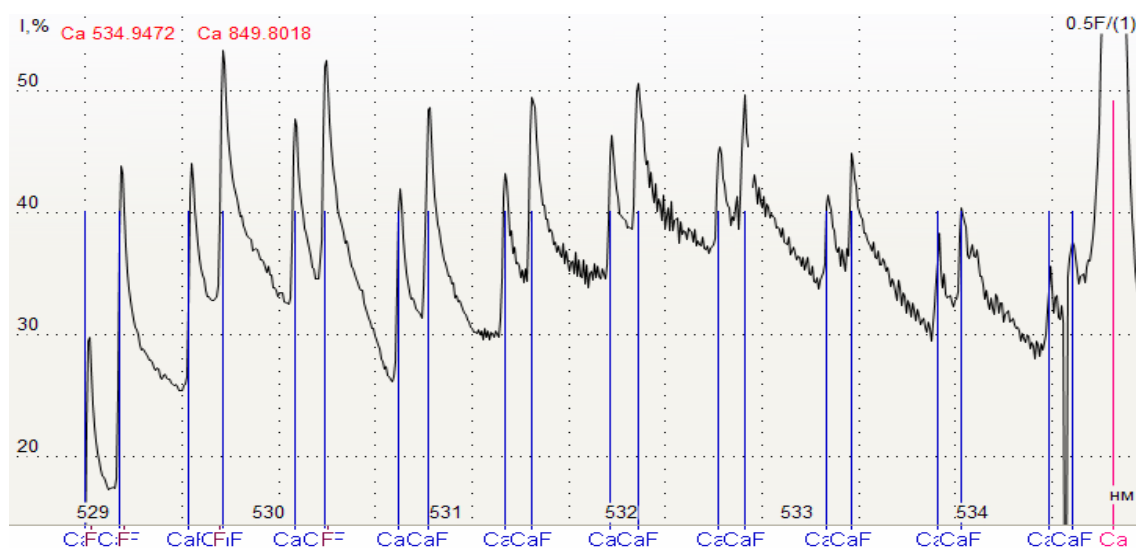


Рис. 2. Фрагмент зарегистрированной зеленой системы молекулы CaF . Источник возбуждения – электрическая дуга в атмосфере воздуха электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток»

CaO (Крайняя красная система)

У молекулы наблюдаются интенсивные системы полос в инфракрасной, крайней красной, оранжевой и зеленой областях спектра (рис. 3). В дуговом разряде проявляются несколько более слабых систем в синей, фиолетовой и ближней ультрафиолетовой областях [3].

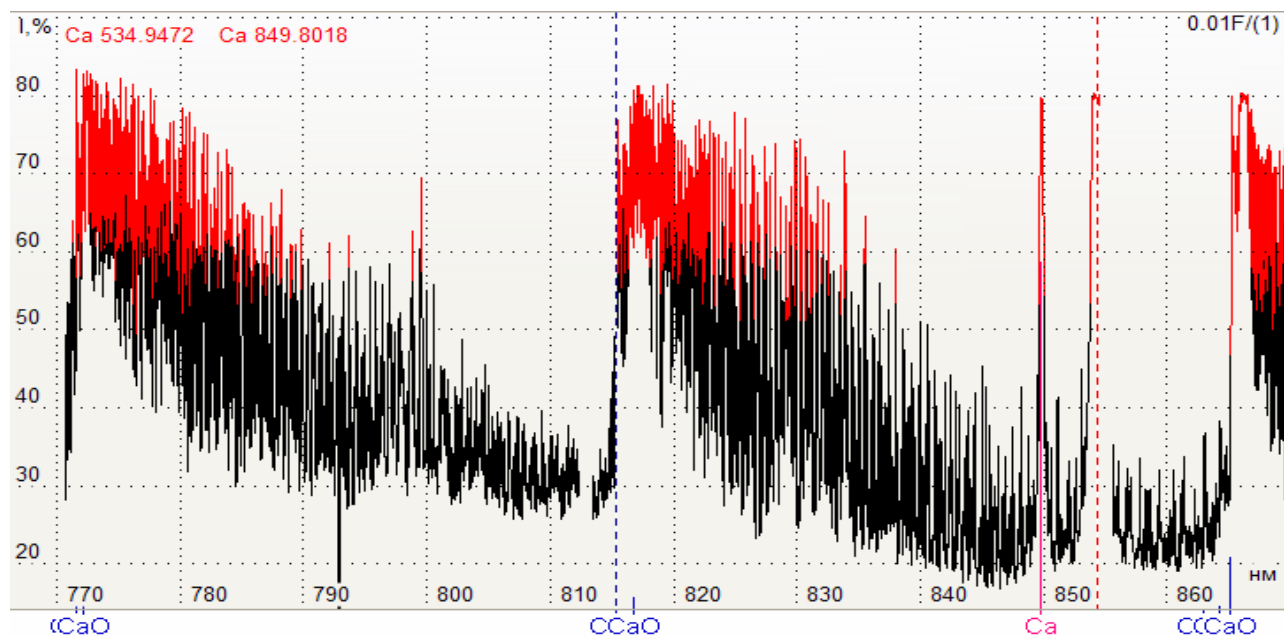
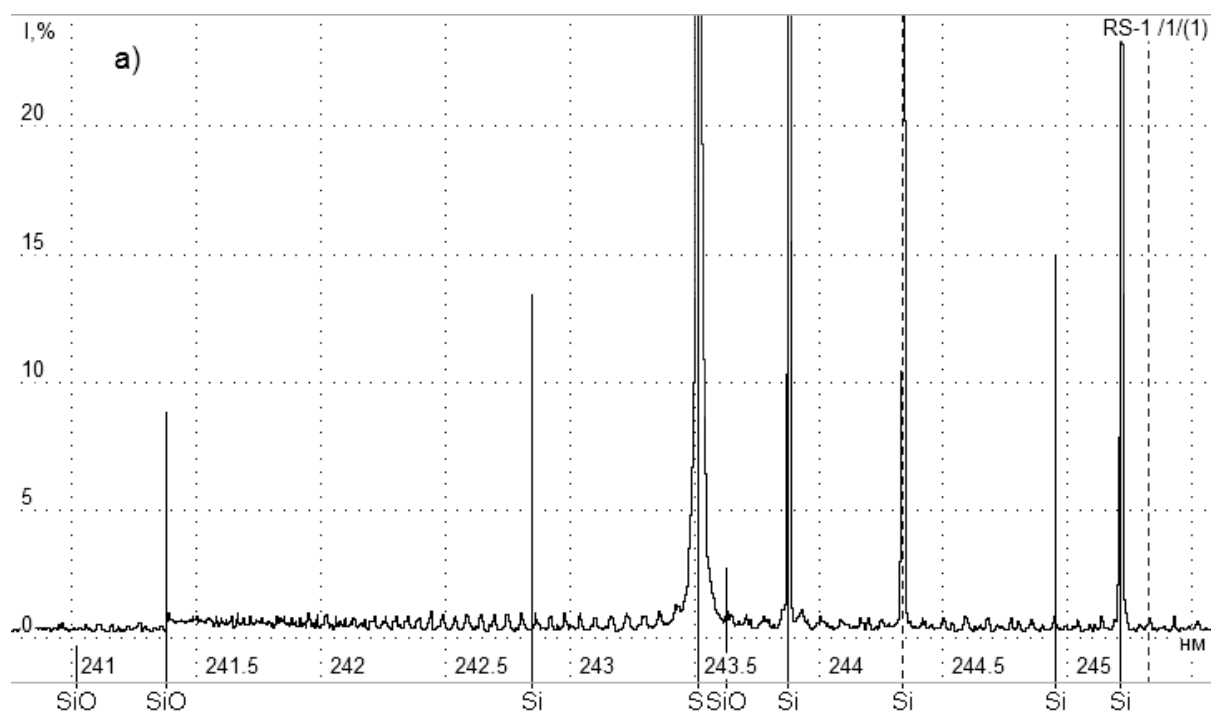


Рис. 3. Полосы крайней красной системы CaO, зарегистрированные анализаторами МАЭС
Источник возбуждения – дуга двухструйного дугового плазматрона в атмосфере воздуха

SiO

Полосы расположены в области 200 – 300 нм. Канты полос приведены в [3]. Полосы имеют одинарные канты и красное оттенение. На рис. 4,а изображен фрагмент спектра с обозначенными линиями кремния и его оксида. На рис. 4,б – увеличенный участок спектра.



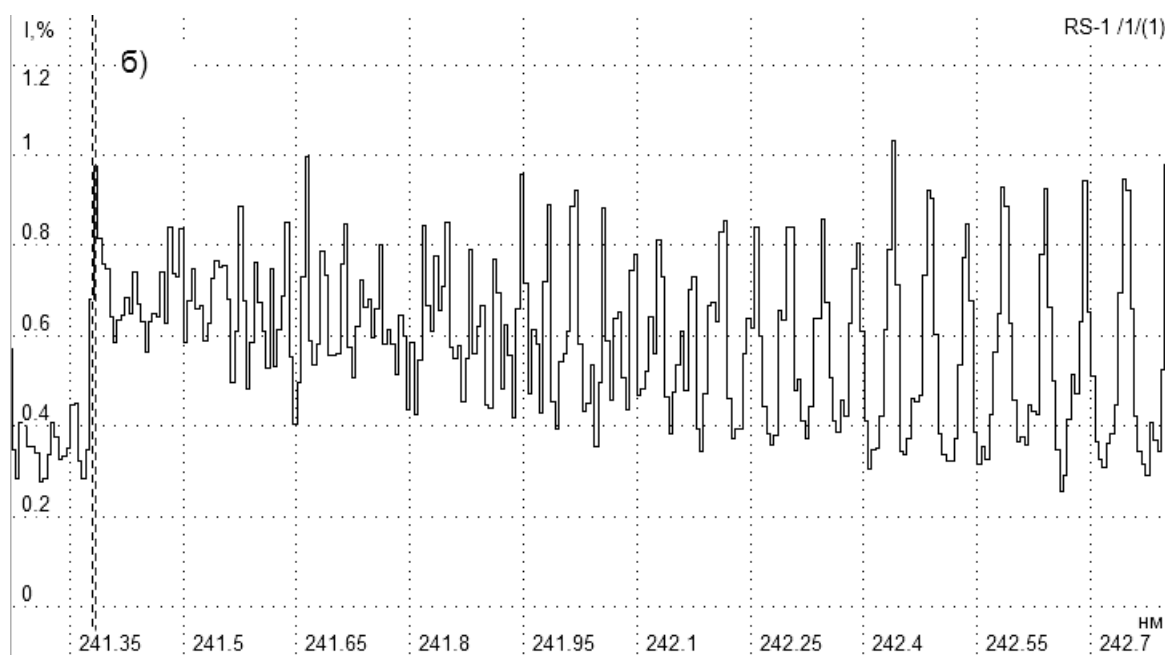


Рис. 4. а) – фрагмент атомно-эмиссионного спектра кремния с его молекулярными полосами, б) – увеличенный участок молекулярной полосы. Спектры зарегистрированы спектрометром «Гранд». Источник возбуждения – дуга в атмосфере воздуха между графитовыми электродами

Молекулярные полосы приведённых ниже молекул H_2 , CO , NH , CH в зарегистрированных анализаторами МАЭС атомно-эмиссионных спектрах авторами не наблюдались. Однако согласно [3] они иногда присутствуют в таких спектрах, поэтому было решено занести их спектральные линии, найденные в публикациях, в базу данных спектральных линий программы «Атом».

 H_2

Спектр молекулы водорода или, как его часто называют, «второй» спектр водорода обладает лишь немногими характерными чертами, так как его вращательная структура столь разряжена, что не дает ни кантов, ни темных групп линий, которые бы давали нечто сходное с обычной структурой молекулярных полос (рис. 5). Наиболее интенсивна эта система в оранжевой области, но простирается по всему видимому спектру. Отождествление облегчается почти непременным присутствием интенсивных атомарных линий водорода. Канты и интенсивности наиболее сильных вращательных линий молекулы приведены в [3]. Все вращательные линии молекулы и ее изотопов приведены в работах [5-6].

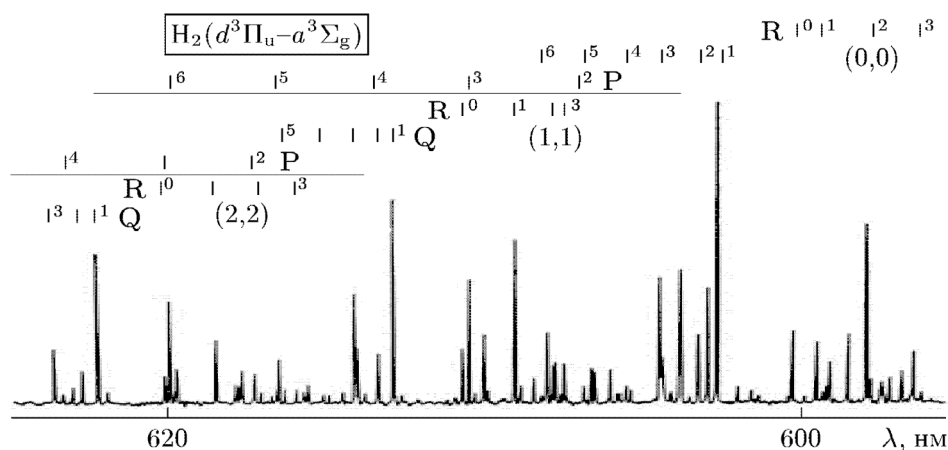


Рис. 5. Фрагмент вращательной структуры молекулы H_2 [4]

CO (Система Ангстрема)

Для CO известно больше систем полос, чем для любой другой молекулы. Наиболее часто наблюдаются полосы Ангстрема в видимой области, третья положительная система в ближней ультрафиолетовой области и четвертая положительная система в областях дальнего ультрафиолета и «вакуумного» ультрафиолета [3]. На рис. 6 представлен фрагмент вращательной полосы системы Ангстрема [7].

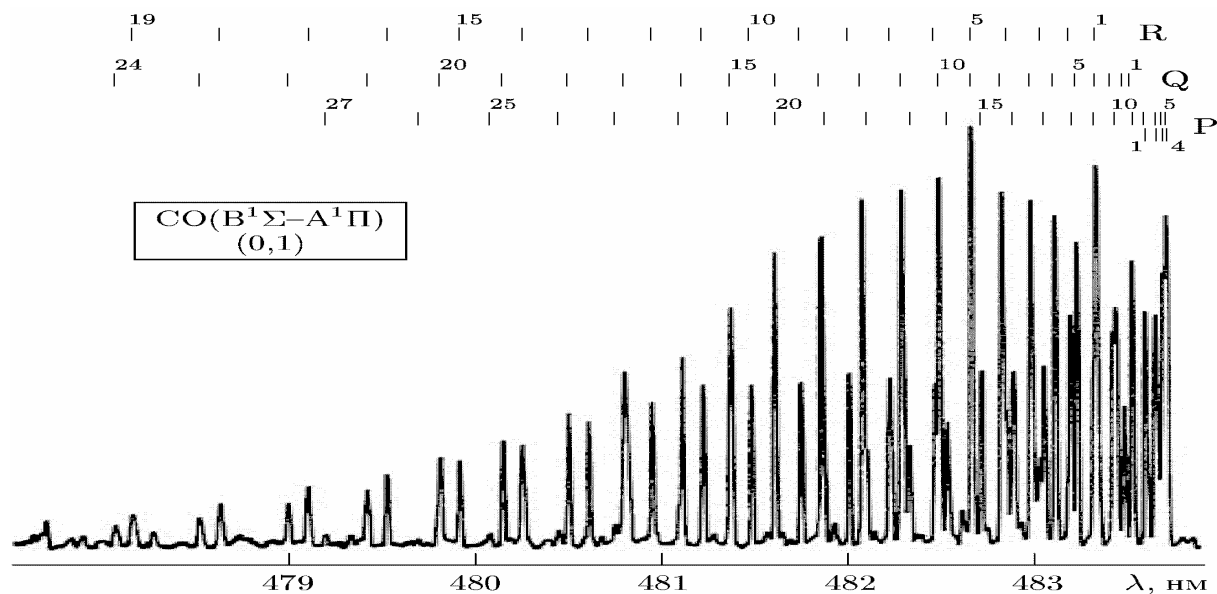


Рис. 6. Вращательная структура (0-1) полосы системы Ангстрема [8]

NH (Система 336,0 нм)

Имеются четыре системы полос NH, наиболее легко возбуждается триплетная система при 336,0 нм. Полосы едва заметно оттенены в обоих направлениях, так что ветви образуют интенсивный центральный максимум, а R- и P-ветви симметрично расходятся. На рис. 7 приведен спектр молекулы NH [8]. Вращательная структура рассмотрена в работе [9].

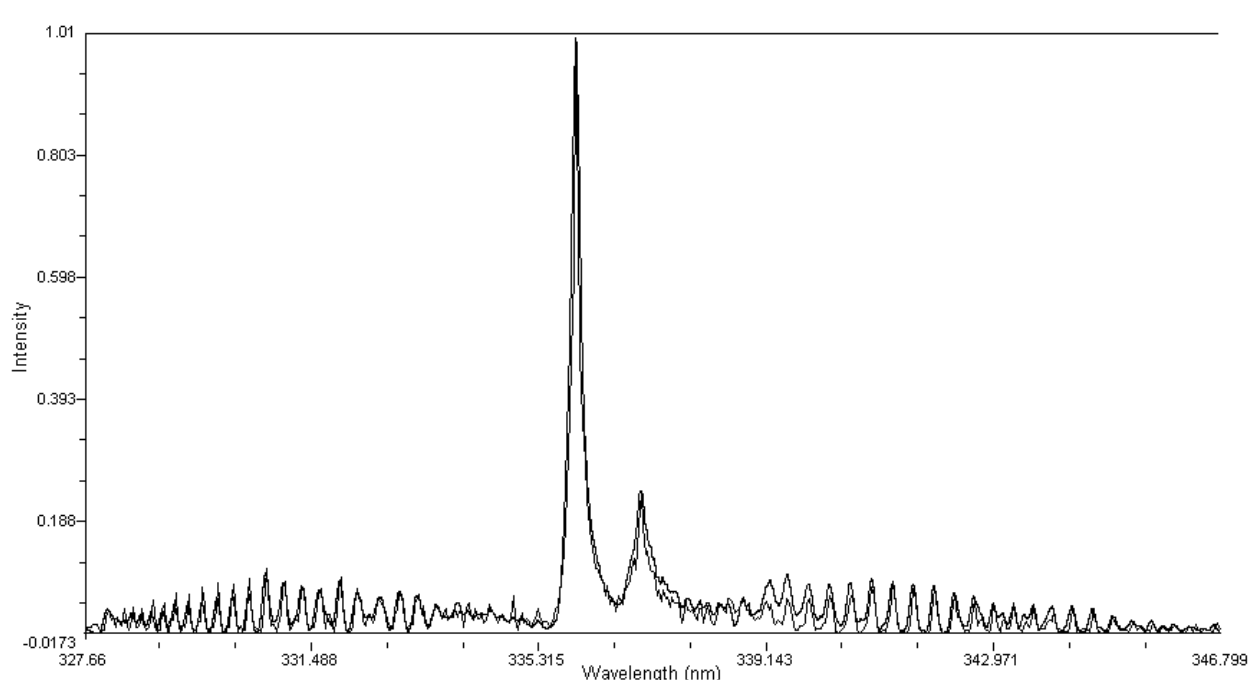


Рис. 7. Спектр молекулы NH [8]

CH (Система 430 нм; 390 нм; 314,3 нм)

Полосы CH легко возбуждаются при сжигании углеводородов. Известны три системы в областях 430 нм, 390 нм и 314,3 нм [3]. На рис. 8 изображена система 314,3 нм. Ветви состоят из дублетов. Q-ветви сперва имеют фиолетовое оттенение, затем образуется второй кант и полоса приобретает красное оттенение [7].

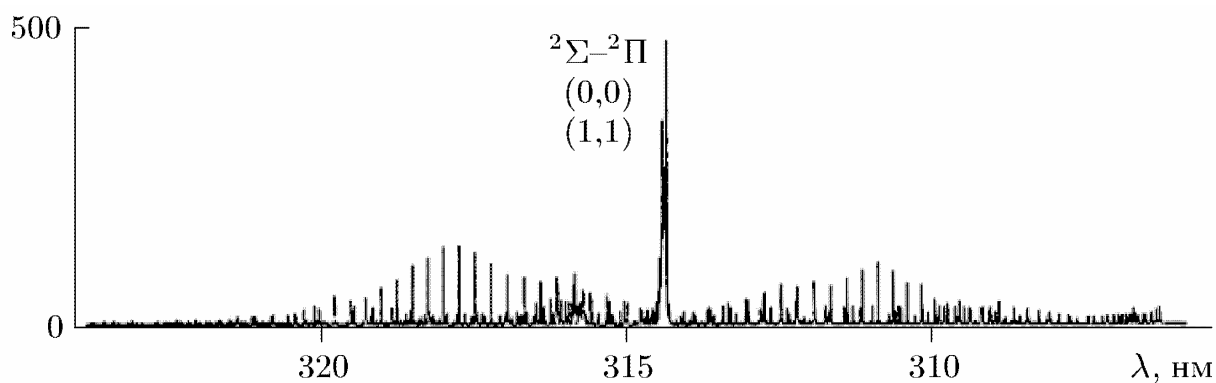


Рис. 8. Система 314,3 нм молекулы CH [7]

Полоса (0-0) системы 390 нм имеет очень широко расставленную структуру с красным оттенением (рис. 9).

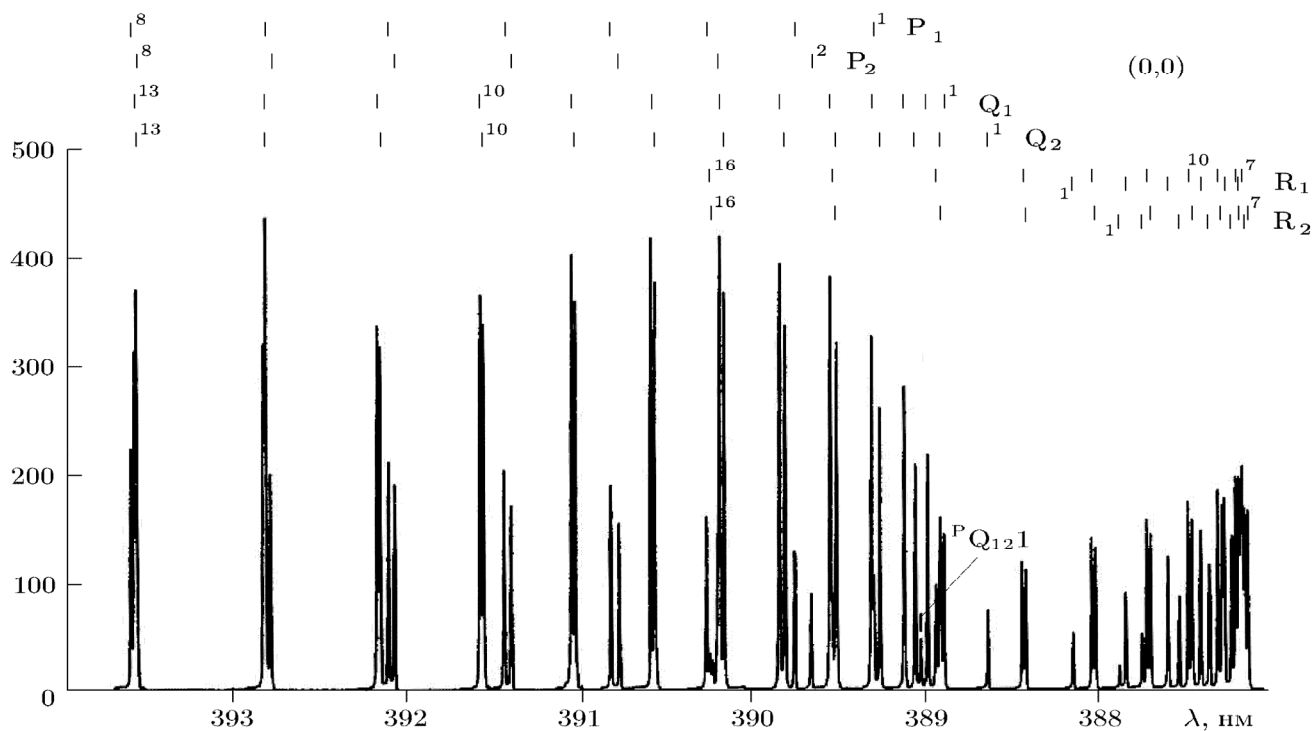


Рис. 9. Система 390 нм молекулы CH [7]

Вращательная структура хорошо изучена и представлена в работах [10,11]. На рис. 10 представлен обзорный спектр системы 430 нм молекулы СН [7].

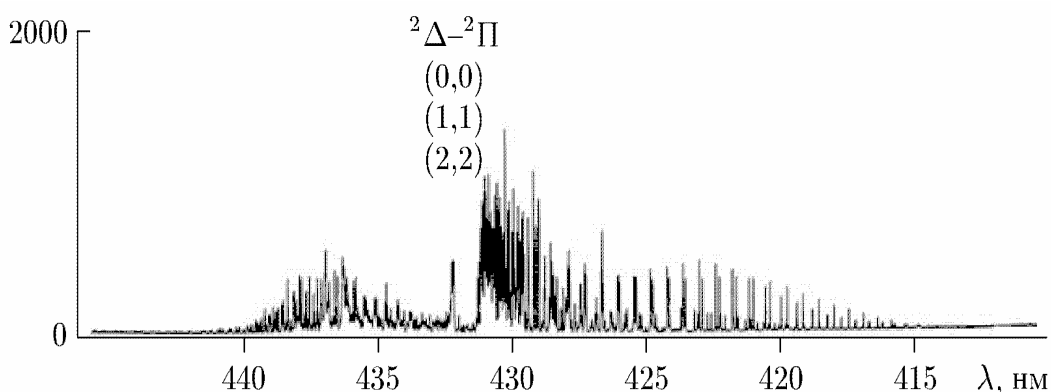


Рис. 10. Система 430 нм молекулы СН [7]

Использование молекулярных линий из базы данных программы «Атом»

Профилирование

Примером использования созданной базы данных молекулярных спектральных линий является профилирование спектрального прибора. На рис. 11 и рис. 12 представлены результаты профилирования спектрометра «Гранд» с использованием молекулярных линий двух различных молекул.

Погрешность профилирования определяется отклонением длины волны зарегистрированной спектральной линии от её табличного значения, введенного в базу данных. На рис. 11 и рис. 12 по оси Y отложена погрешность профилирования в шагах фотодиодов (в одном шаге 0,005 нм). По оси X – длина волны спектральной линии. Чем точнее указана длина волны, тем меньше будет ошибка профилирования. При использовании значений атомарных линий, например, вольфрама, известных с точностью 0,0001 нм, погрешность профилирования спектрометра «Гранд» лежит в пределах 0,2 шага фотодиодов или 0,001 нм. Из рис. 11 и рис. 12 видно, что качество профилирования с использованием спектральных линий молекул не уступает атомарным.

Для профилирования рекомендуется использовать разрешённые молекулярные линии.

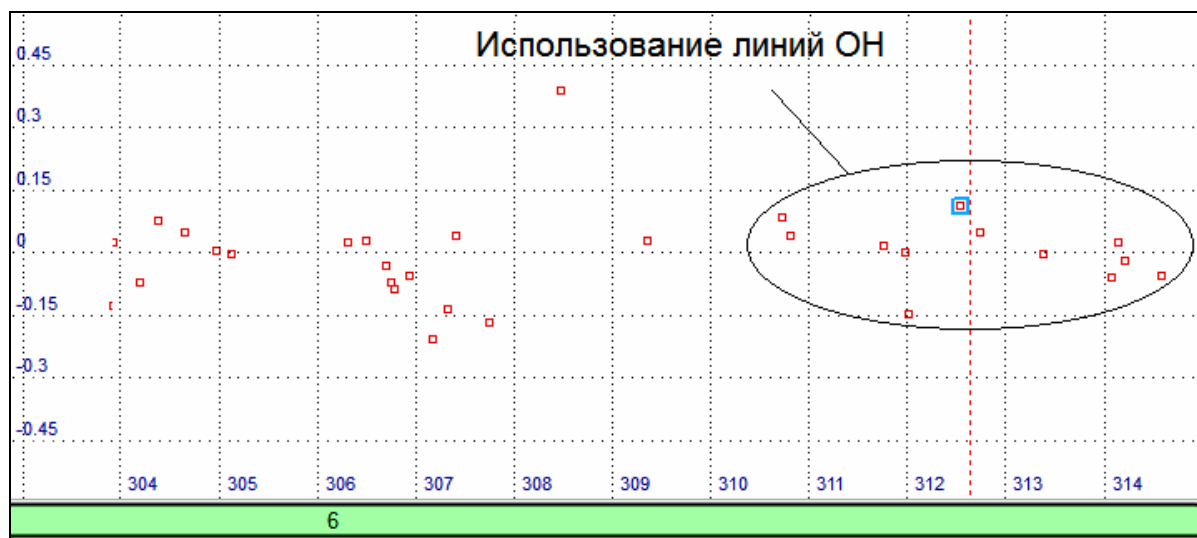


Рис. 11. Профилирование спектрального прибора по линиям молекулы ОН

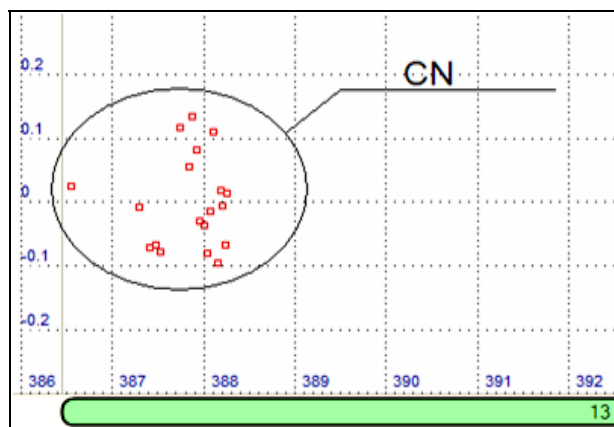


Рис. 12. Профилирование спектрального прибора по линиям молекулы CN

Визуальная идентификация молекулярных полос

После добавления значений длин волн отождествленных двухатомных молекул, появилась возможность быстрой идентификации молекулярных полос в различных диапазонах спектра. На рисунке 13 и 14 приведены примеры идентификации спектра в программе «Атом». На основании совпадения значений длин волн базы молекулярных линий программы «Атом» с зарегистрированными спектрами можно делать выводы о присутствии в спектрах той или иной двухатомной молекулы.

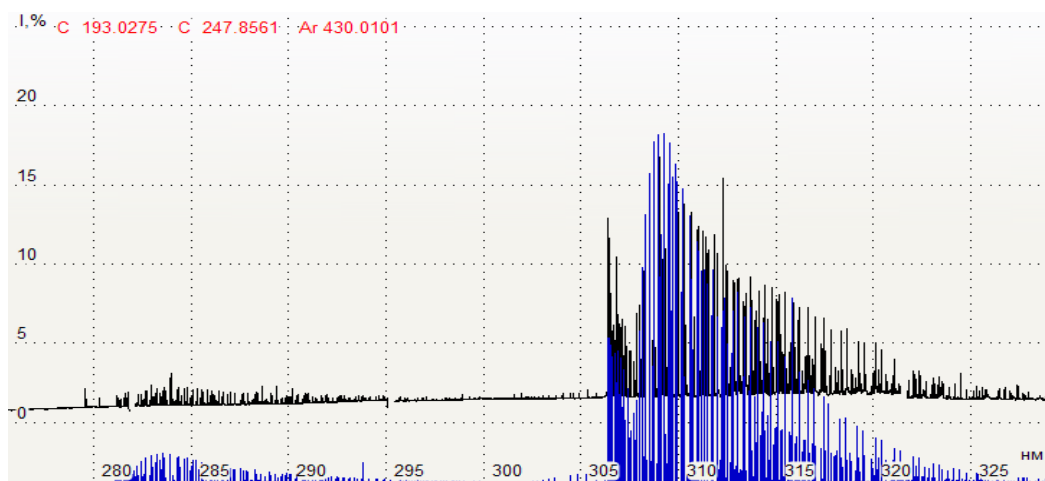


Рис. 13. Подсветка спектральных линий молекулы OH

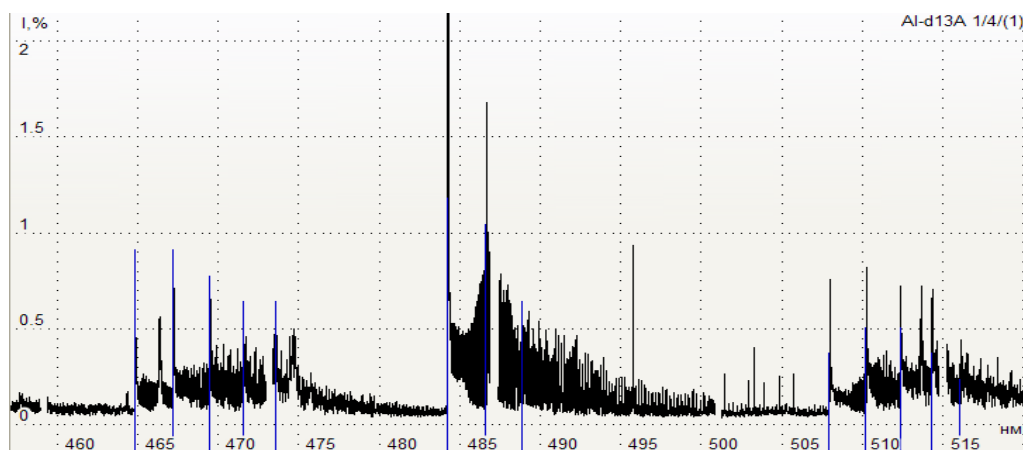


Рис. 14. Подсветка кантов молекулярных полос AlO, зарегистрированных спектрометром «Гранд»

Использование корреляционного метода для идентификации молекулярных полос

В программе «Атом 3.3» реализован инструмент «Корреляционный анализ» для определения наличия элемента таблицы Менделеева в пробе по зарегистрированному спектру [12]. Этот же инструмент может быть использован для поиска молекулярных полос, спектральные линии которых внесены в базу данных спектральных линий программы «Атом».

В качестве примера взят спектр, в котором присутствуют молекулярные полосы, фрагмент которого показан на рис.15. На рис.16 показан результат проведения корреляционного анализа по двухатомным молекулам. Видно, что присутствуют молекулы CN и C₂, а также, возможно, N₂.

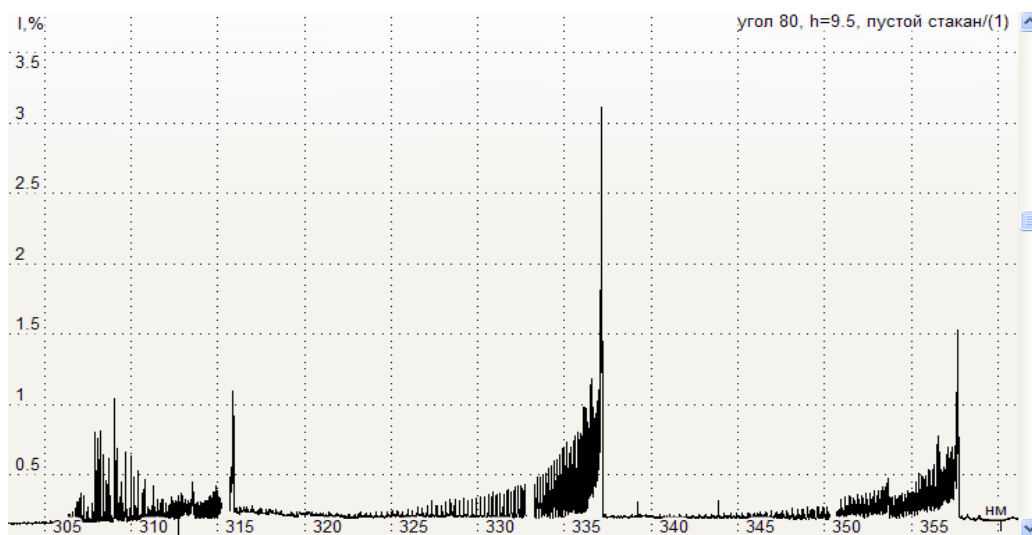


Рис. 15. Спектр плазмы ДДП с молекулярными полосами, зарегистрированный спектрометром «Гранд»

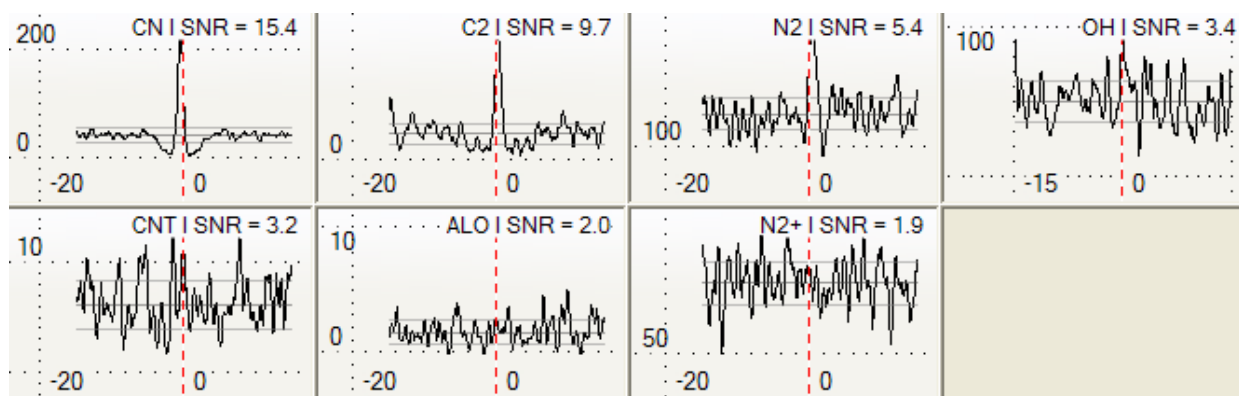


Рис. 16. Результат корреляционного анализа спектра

Измерение колебательной и вращательной температуры молекул

Линии молекул, содержащиеся в базе данных спектральных линий программы «Атом» можно использовать для измерения колебательной и вращательной температуры молекул в плазме по электронно-колебательно-вращательному спектру излучения [13]. Измерена температура молекулы N₂ в аргоновой плазме двухструйного дугового плазматрона «Факел». Колебательная и вращательная температура молекулы азота в плазме разряда составили 4000 и 2000 °K соответственно. Различие колебательной и вращательной температуры газа обусловлено отсутствием локального термодинамического равновесия плазмы.

Заключение

В атомно-эмиссионных спектрах, возбуждаемых в воздухе и зарегистрированных анализаторами МАЭС, найдены молекулярные полосы излучения двухатомных молекул

AlO, CaF, CaO, SiO. Спектральные линии этих молекул включены в базу данных программы «Атом». В базу также внесены значения длин волн кантов молекул NH, CH, CO, H₂ из [3] во всей исследуемой области спектра с погрешностью 0,02 нм, которые не были обнаружены, но согласно [3,7] могут наблюдаться в атомно-эмиссионных спектрах.

Показано, что для получения качественного профилирования спектрометра погрешность значений длин волн спектральных линий не должна превышать 0,001 нм. В настоящее время в базе данных спектральных линий программы «Атом» этому требованию удовлетворяют молекулы N₂, N₂⁺, OH, C₂. Погрешность длин волн линий молекул CN не превышает 0,01 нм. Для молекул NO, AlO, CaF, CaO, SiO внесены канты полос с погрешностью 0,02 нм.

Показана эффективность применения молекулярных линий, введенных в базу данных спектральных линий программы «Атом» на примере проведения профилирования спектрометра, идентификации молекулярных полос в спектрах, а также измерения вращательной и колебательной температур молекулы N₂ в аргоновой плазме двухструйного дугового плазматрона.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-8.

Литература

1. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707
2. Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Семёнов З.В. Идентификация молекулярных полос в атомно-эмиссионных спектрах, зарегистрированных анализаторами МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 44-49
3. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М.: ИЛ, 1949. –240 с.
4. Tyte D.C., Nicholls R.W. Identification atlas of molecular spectra I: The AlO Blue-Green System // University of Western Ontario, London, Ontario, 1964.
5. Crosswhite H.M. The hydrogen molecule wavelength tables of Gerhard Heinrich Dieke. New York, Wiley-Interscience, 1972, – 616 с.
6. Dieke, G. H. The molecular spectrum of hydrogen and its isotopes // Journal of Molecular Spectroscopy, Vol. 2, Issue 1- 6, С. 494-517
7. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 472 с.
8. URL: <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/papers/185.pdf> / Detection of NH Molecular Spectra In Expanding Thermal Plasma Jet. (дата обращения 20.04.2012)
9. Ram R. S., Bernath P. F. Fourier-transform spectroscopy of NH: the c¹Π-Δ¹A transition // J. Opt. Soc. Am. B. 1986. Vol. 3, № 9. С.1170 – 1174.
10. Bass A. M., Broida H. P. A spectrometric atlas of the spectrum of CH from 3000Å to 5000Å. NBS Monograph 24. Washington D.C., 1961. С. - 20.
11. Bleekrod R., Nieuwpoort W.C. Absorption and Emission Measurements of C2 and CH, Electronic Bands in Low-Pressure Oxyacetylene Flames // Chem. Phys. 1965.Vol. 43. С.- 2051–2055.
12. Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Метод корреляции в решении задачи качественного анализа вещества // Материалы XII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С. 43-55.
13. Брагин В.Е., Быканов А.Н. Лабораторная работа по курсу: Физические методы исследования. Измерение вращательной, колебательной температур в газовом разряде по спектру молекулы азота. М.:МФТИ, 1997.

СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ

В.Г. Гаранин¹, А.В. Борисов^{1,2}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

Оперативное определение примесного состава металлической меди в процессе металлургического производства является важной составляющей операцией, в результате выполнения которой инженеры-технологи должны получить ясный ответ – получилась заданная чистота готовой продукции или необходимо провести еще несколько этапов очистки.

Самой распространенной технологией является электролитическое рафинирование меди, в котором получается готовая продукция (катодная медь) с содержанием основного компонента – до 99,99 % мас и больше.

Самым распространенным методом определения примесного состава является спектральный анализ, который обеспечивает как хорошую производительность, так и количество определяемых элементов.

Основные способы атомно-эмиссионного спектрального анализа металлической меди представлены в табл. 1. Все они в метрологическом смысле опираются на современный ГОСТ 31382-2009 и на серию ГОСТ 9717.1-82 - ГОСТ 9717.3-82 «Медь. Методы спектрального анализа».

Таблица 1.

Краткое описание метода	Прямой анализ на воздухе из металлических стержневых проб	Прямой анализ в атмосфере аргона из металлических проб	Анализ в глобульной дуге из металлических прессованных таблеток	Анализ в глобульной дуге из прессованных таблеток оксида меди
Пробоподготовка	Отливка стержней в формы, заточка на токарном станке	Отливка проб в формы, заточка на фрезерно-шлифовальном станке	Отливка проб в формы, высверливание стружки, прессование	Отливка проб в формы, высверливание стружки, перевод в раствор, перевод в сухой оксид, прессование
Основной диапазон определяемых концентраций	0,0005 – 0,001 % мас. и выше До 0,1 % мас	0,00005 – 0,0001 % мас и выше До 1 % мас	0,00005 – 0,0001 % мас и выше, До 0,1 % мас	0,00005 – 0,0001 % мас и выше, До 0,1 % мас
Преимущества	Простая пробоподготовка	Широкий диапазон определяемых концентраций Прямое определение серы и фосфора	Высокая представительность навески Низкие пределы обнаружения	Высокая представительность навески Низкие пределы обнаружения
Особенности	Заметное влияние массы пробы на результат Малый расход материала	Использование аргона и вакуумного спектрометра Малый расход материала	Трудоемкая пробоподготовка Длительная экспозиция Опасность загрязнения	Трудоемкая пробоподготовка Длительная экспозиция Опасность загрязнения

Определение основного компонента выполняется путем вычитания суммы концентраций найденных в исследованных образцах примесей и суммы пределов обнаружения для примесей, которые не были обнаружены.

С учетом большого числа определяемых элементов сумма пределов обнаружения может достигать 0,001 % мас (10 г/т) и более в зависимости от выбранного метода анализа (табл.2). Кроме того, существуют отдельные требования на сумму некоторых «вредных» примесей, которые также следует соблюдать при выполнении анализов.

Обобщая опыт эксплуатации анализаторов МАЭС на различных предприятиях, производящих медь различных марок и, соответственно, чистоты, можно уверенно сказать, что для всех поставленных аналитических задач были найдены подходящие условия возбуждения и регистрации спектров.

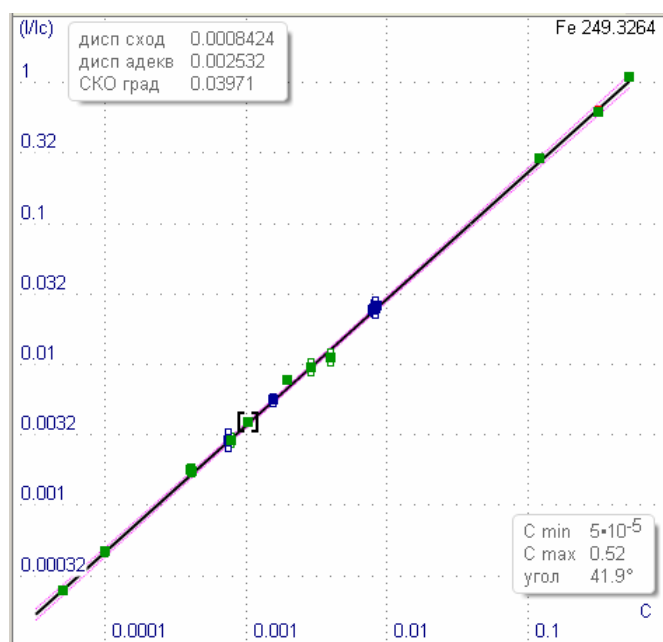
Особенности проведения анализа меди методом глобальной дуги заключаются в использовании токов разной полярности и амплитуды в рамках одной экспозиции, что обуславливает применение генераторов с автоматическим переключением полярности и величины тока дуги, а также работу анализаторов МАЭС в режиме записи выгораний с индивидуальным указанием времени регистрации для каждого определяемого элемента. Кроме того, требуется определенное внимание лаборанта для контроля положения исследуемой пробы во время поджига дуги между графитовым противозлектродом и таблеткой из оксида (или металла) меди.

Особенности проведения анализа меди в атмосфере аргона заключаются в том, что в условиях энергичного электрического разряда происходит заметный перенос материала пробы на поверхность противозлектрода. Проведенные эксперименты с электродами разных форм показали, что чем тоньше электрод и острее его заточка, тем быстрее на нем скапливается плотный налет меди, который трудно удалить обычной щеточкой, применяемой для очистки. Использование искрового столика с охлаждением противозлектрода и вольфрамового электрода диаметром 6 мм обеспечивает простую очистку при долговременной эксплуатации. В таких условиях достигается максимальная интенсивность аналитических линий и, соответственно, лучшие пределы обнаружения по ряду важных элементов.

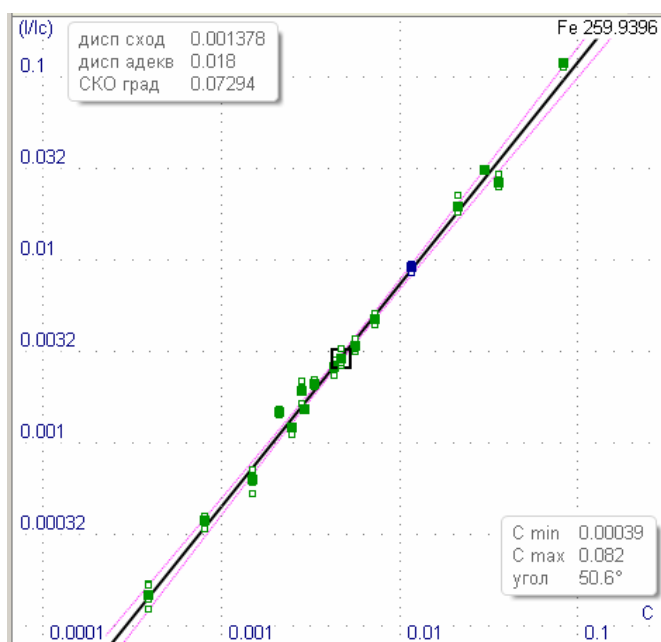
В качестве примера приводятся графики для определения железа в меди четырьмя способами. Из рис. 1-3 видно, что результаты вполне сопоставимы, однако в случае аргонового спектрометра возможна градуировка с максимальным рабочим диапазоном (для продления диапазона были использованы ГСО медных сплавов).

Таблица 2. Результаты получены на «Гранд-Эксперт» в 2012 году с новым комплектом ГСО VSMO2

Определяемые элементы	Оценка предела обнаружения, % мас
Сера	0,00005
Фосфор	0,00005
Кремний	0,00005
Марганец	0,00001
Хром	0,00001
Никель	0,00005
Алюминий	0,00005
Свинец	0,00005
Кобальт	0,00005
Мышьяк	0,00005
Селен	0,00005
Висмут	0,00005
Сурьма	0,0001
Олово	0,00005
Теллур	0,0001
Цинк	0,00005
Железо	0,00002
Серебро	0,000010
Кадмий	0,00002
Магний	0,00005
Сумма:	0,00092

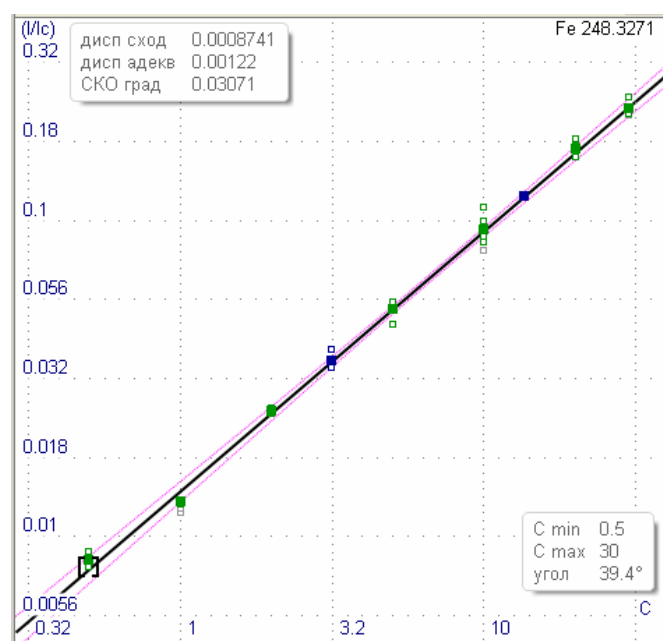


Вакуумный спектрометр «Гранд-Эксперт»
Однополярный искровой разряд в аргоне

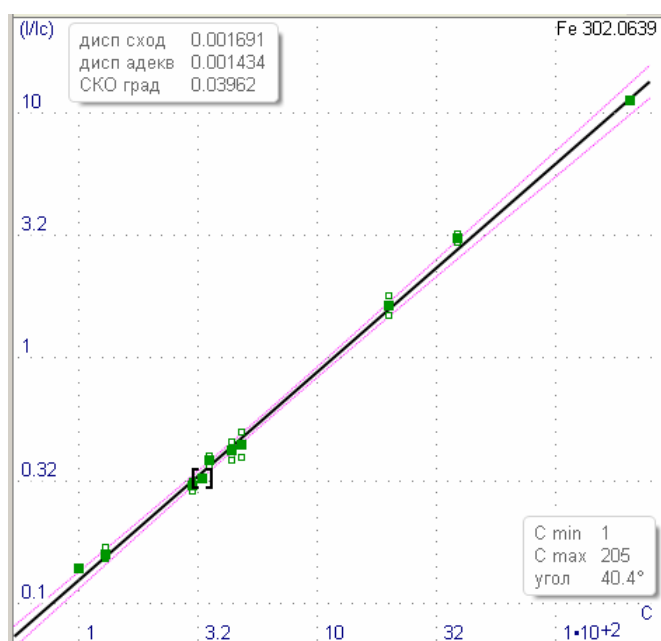


Спектрометр с анализатором МАЭС
Дуговой разряд переменного тока на воздухе

Рис. 1. Результаты прямого анализа из металлических проб

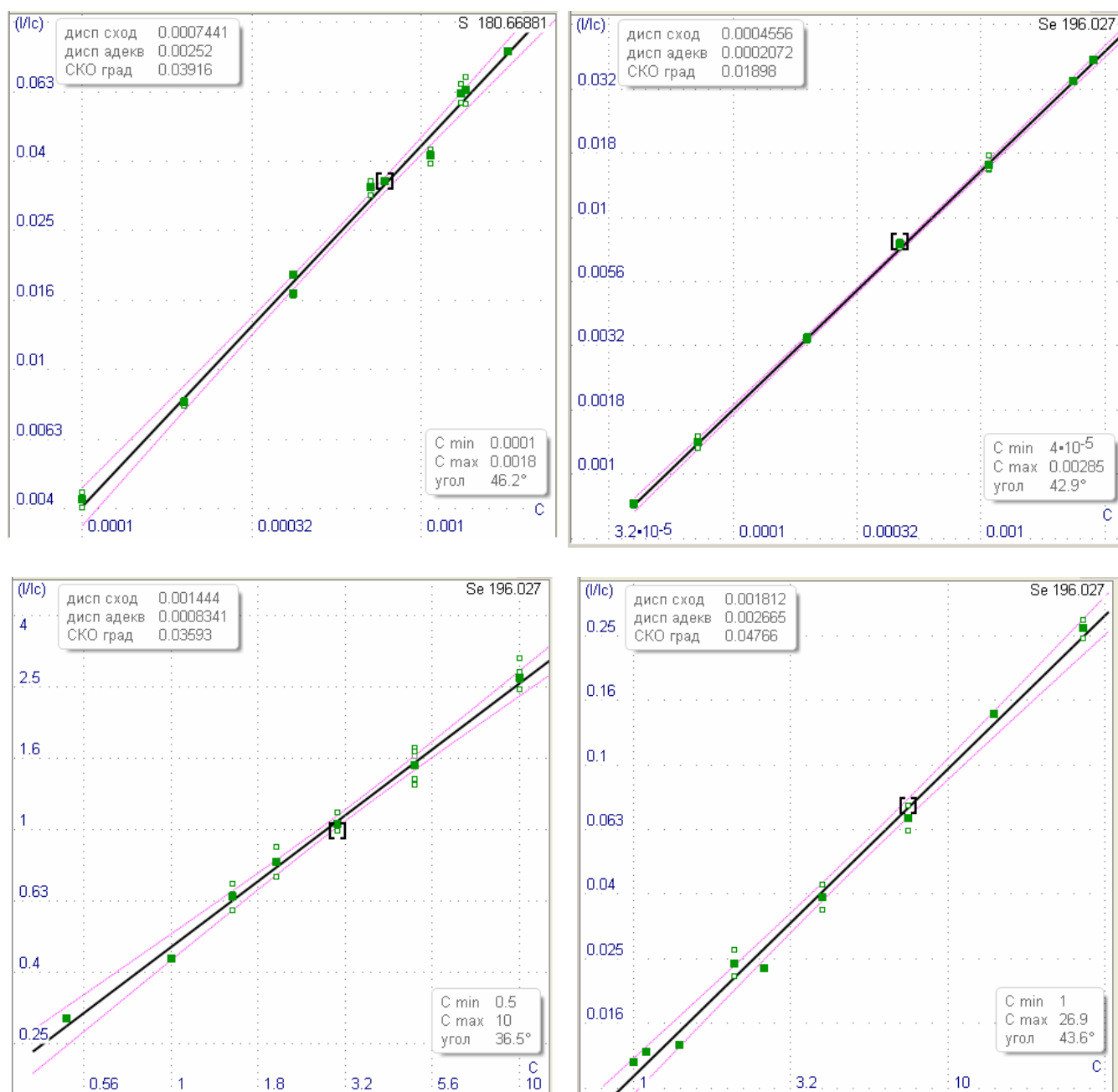


Спектрометр «Гранд-Глобула»
Методика с оксидными образцами



Спектрометр «Гранд-Глобула»
Методика с металлическими образцами

Рис. 2. Результаты получены в дуговом анализе с глобульной дугой



Спектрометр «Гранд-Глобула» с оксидными образцами

Спектрометр «Гранд-Глобула» с металлическими образцами

Рис. 3. Результаты получены на вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт»

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛАТУНИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.В. Ощепкова, Н.В. Ситникова, Е.Г. Трофимова

ОАО «Электромеханический завод «Купол»», г. Ижевск,
тел.: (3412)48-01-91, e-mail: 012@kupol.ru

В 2005 году предприятие ОАО ИЭМЗ «Купол» модернизировало спектрометр ИСП-30 многоканальным атомно-эмиссионным анализатором (МАЭС) с программным обеспечением «Атом 3.0», а в 2009 году была проведена замена генератора ИВС-28 новым источником возбуждения «Везувий-2». Благодаря этому значительно повысилась экспрессность и точность анализа, экологическая чистота процесса, снизилась трудоемкость и расширилась номенклатура выполняемых операций. С помощью атомно-эмиссионного спектрального комплекса проводится анализ по определению химического состава основной части металлов и сплавов, поступающих на предприятие.

Медно-цинковые сплавы (латуни) используются в основном производстве техники. В связи с введением в действие с 01.01.2008 ГОСТ 2060-2006 «Прутки латунные» и с 01.07.2008 ГОСТ 2208-2007 «Фольга, ленты, листы и плиты латунные», в которые были введены гарантийные сроки хранения 6 и 12 месяцев в зависимости от состояния поставки, в химической лаборатории резко увеличился объем работ по проверке латунных сплавов. В связи с этим возникла необходимость разработки экспрессного метода подтверждения химического состава латуней при наличии сертификатов качества для дальнейшего использования материала после истечения гарантийного срока хранения.

В данной работе мы провели изучение влияния условий возбуждения спектров, с целью создания методики, отвечающей предусмотренным государственными стандартами нормам сходимости и воспроизводимости результатов анализа, для определения химического состава латуни по основным элементам (меди и свинцу).

Как правило, спектральными методами [1] в латунях определяются только примеси (железо, свинец, никель, алюминий и т.д.). Для определения содержания меди нормативной документацией [2] рекомендуется гравиметрический метод и титриметрический методы анализа. Оба метода требуют предварительного растворения навески исследуемого образца с последующей обработкой химреактивами.

Для работы использовали стандартные образцы латуни комплектов М113, М15. Анализ проводили в дуговом режиме возбуждения спектров. Для анализа использовали спектрально чистые угольные противоэлектроды, заточенные на конус.

В программном обеспечении «Атом 3.0» предусмотрена возможность изучения кинетики спектральных каналов, т.е. зависимости интенсивности аналитических линий от времени горения возбуждающего разряда. Варьируя различные условия эксперимента, можно подобрать оптимальное время обжига и регистрации спектров, изучить и оптимизировать физические условия анализа.

С помощью анализатора МАЭС появилась возможность широкого выбора аналитических линий. При рассмотрении возможных аналитических линий мы выбрали менее интенсивную линию, т.к. при использовании линий высокой интенсивности наблюдается очень плохая воспроизводимость, а в некоторых случаях зашкаливание интенсивности и невозможность математической обработки аналитического сигнала.

Для анализа была выбрана аналитическая линия: Cu 219,2268 нм (рис.1).

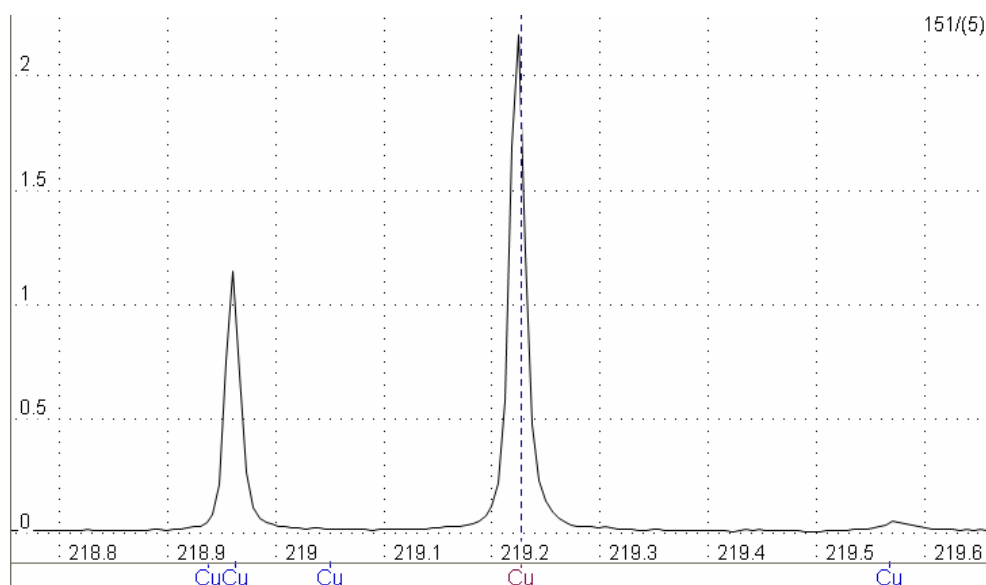


Рис.1. Аналитическая линия меди Cu 219,2268 нм

Для изучения кинетики поступления меди в плазму разряда были сняты кривые выгорания (рис. 2).

При увеличении силы тока и отношения импульс/пауза дуги прерывистого тока положительной полярности происходит увеличение интенсивности аналитического сигнала и числа колебания. При силе тока 10 А и отношении $Tи/Tп = 2/5$ наблюдаются колебания интенсивности амплитудой до 2 единиц, что говорит о неравномерности поступления меди в плазму разряда.

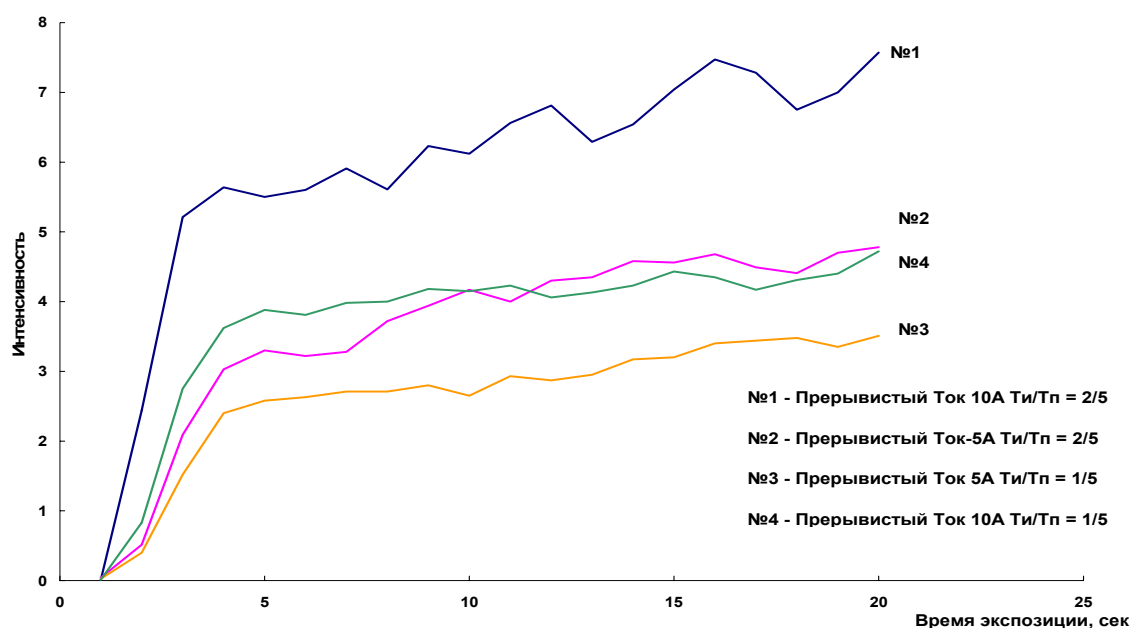


Рис. 2. Кривые выгорания в дуге прерывистого тока положительной полярности

При возбуждении пробы в дуге прерывистого тока отрицательной полярности (рис.3) отношение $Tи/Tп$ практически не оказывает влияния на интенсивность выгорания. Значительно возрастает интенсивность при увеличении силы тока от -5 А до -10 А. Также при увеличении силы тока от -5 до -10 А наблюдается увеличение амплитуды колебания интенсивности от 3 до 7 единиц.

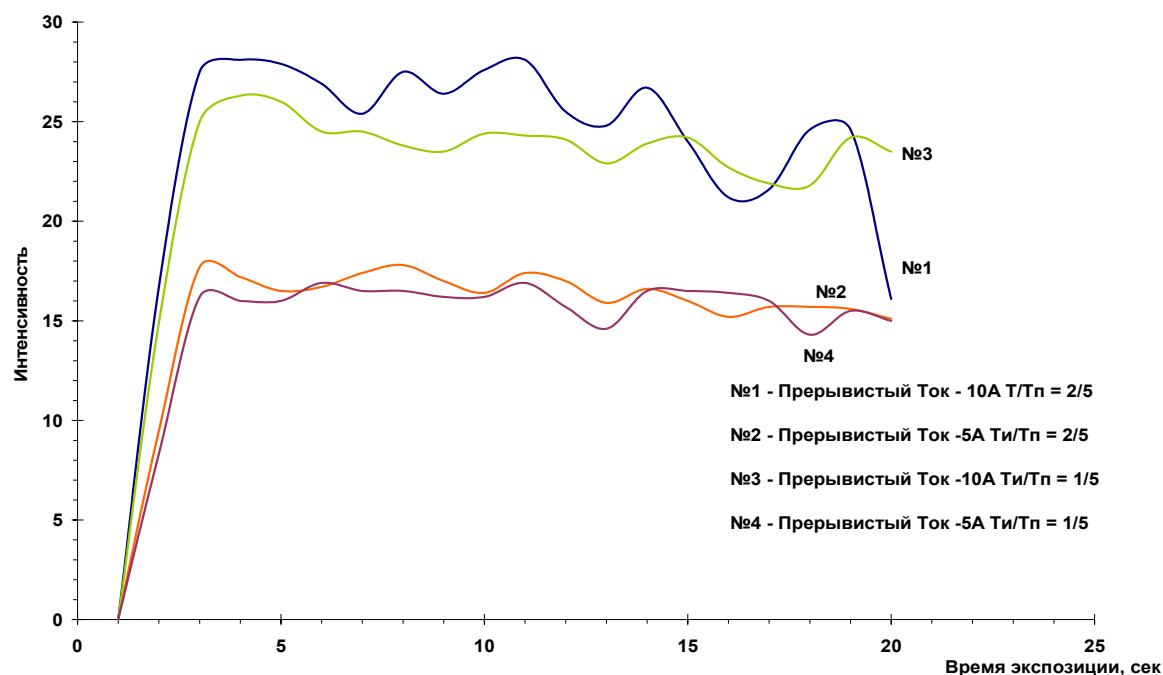


Рис.3. Кривые выгорания в дуге прерывистого тока отрицательной полярности

В дуге переменного тока (рис.4) при возрастании силы тока возрастает интенсивность аналитического сигнала. Такое же влияние на аналитический сигнал оказывает и отношение импульс/пауза (и/п) – при увеличении отношения и/п возрастает интенсивность аналитического сигнала.

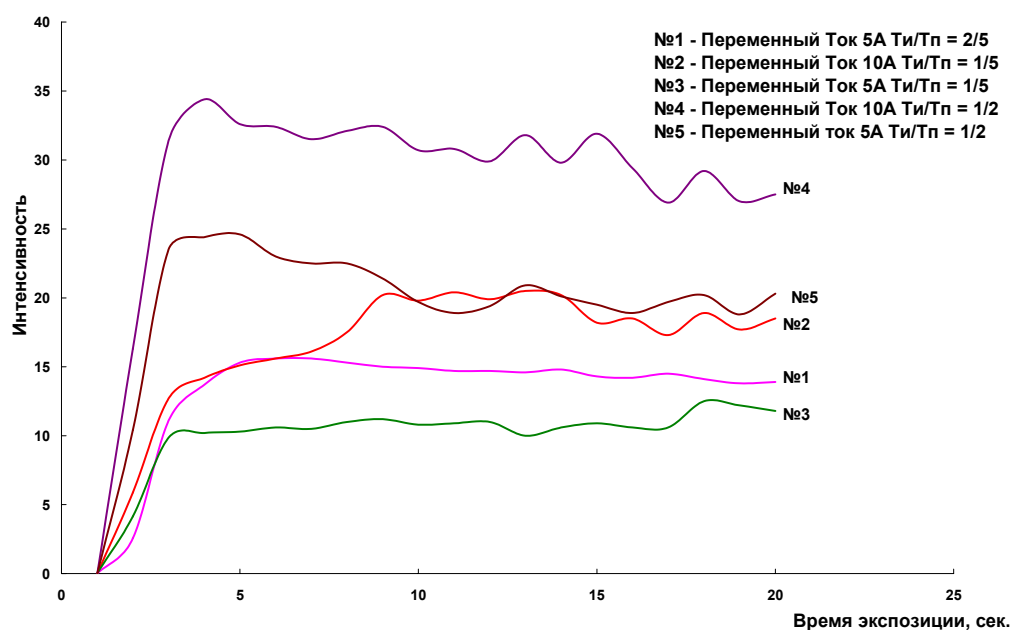


Рис. 4. Кривые выгорания в дуге переменного тока

Проанализировав кривые выгорания, для дальнейшего исследования были выбраны два режима возбуждения пробы:

- 1) Переменный ток 5 А Тп/Тп = 2/5;
- 2) Прерывистый ток 10 А Тп/Тп = 1/5.

Данные режимы характеризуются стабильностью поступления атомов анализируемого элемента в плазму разряда.

Используя выбранные режимы, были построены градуировочные графики, однако при возбуждении пробы в дуге переменного тока (режим 1) не удалось получить прямолинейную

зависимость. Градуировочный график при возбуждении пробы в дуге прерывистого тока (режим 2) представлен на рисунке 5.

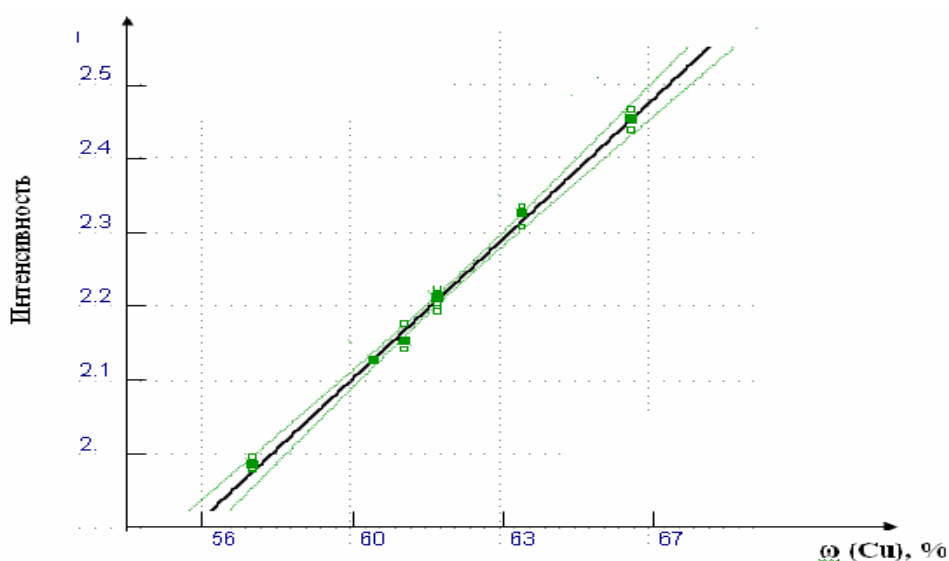


Рис.5. Градуировочный график зависимости аналитического сигнала от концентрации меди при возбуждении пробы прерывистым током 10 А

Обжиг перед регистрацией спектра составлял 8 с, время регистрации спектра -10 с, сила тока ~ 10 А. Спектры каждого стандартного образца регистрировали по 4-5 раз. Градуировочные графики строили в координатах I-C. Выбранные условия проведения анализа позволили получить прямолинейную зависимость сигнала от массовой доли меди во всем интервале исследуемых концентраций.

Для статистической обработки выбрали 2 образца из интервалов концентраций меди: 56-60 % и 61-65 %, которые соответствуют маркам ЛС 59-1 и Л63 соответственно.

Провели математическую обработку данной статистической выборки, используя критерий Кохрена. Метрологические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, внутрилабораторной прецизионности и предела повторяемости для анализа содержания меди

Для определения свинца в латуни мы использовали линию Pb 283,32 (рис.6) нм, которая полностью охватывает диапазон определяемых концентраций от 0,03 до 2,9 %.

Диапазон измерений, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}, \%$	Предел внутрилабораторной прецизионности, R, %	
			Полученная методика	ГОСТ 1652.1-77
57-60	1,05	0,52	0,83	0,42
60-66	0,73	0,38	0,66	

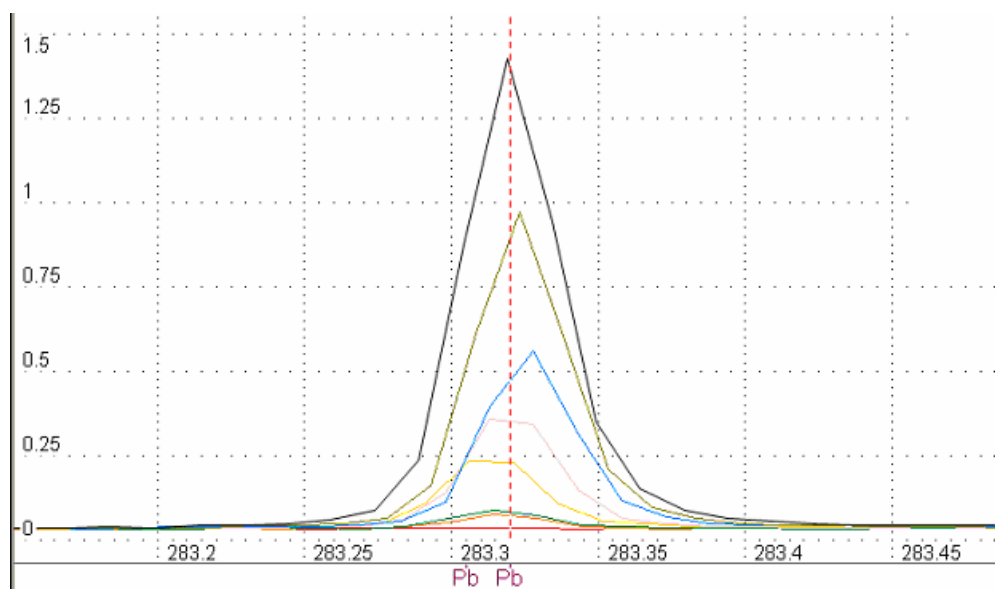


Рис.6. Аналитическая линия свинца Pb 283,32 нм

Для возбуждения спектров свинца использовали тот же режим, что и при возбуждении спектров меди. Был получен градуировочный график (рис.7). Зависимость интенсивности от концентрации свинца в латуни прямолинейная.

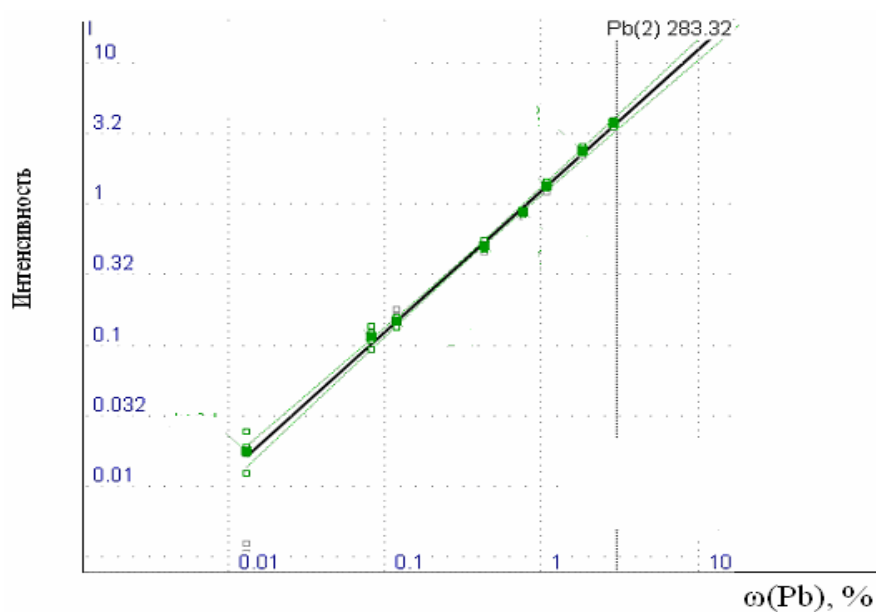


Рис.7. Градуировочный график зависимости аналитического сигнала от концентрации свинца при возбуждении пробы прерывистым током 10 А

Проведена статистическая обработка результатов анализа. Используя критерий Кохрена, рассчитаны метрологические характеристики методики для определения свинца, приведенные в таблице 2.

Таблица 2. Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и внутрилабораторной прецизионности для анализа содержания свинца

Диапазон измерений, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{RЛ}$, %	Предел внутрилабораторной прецизионности, R , %	
			Полученная методика	ГОСТ 9716.1-3-79
0,03-2,9	6,42	2,03	0,08	0,0067-0,52

Полученные расчетные данные свидетельствуют о хорошей воспроизводимости и точности проведенного анализа.

Таким образом, разработанная методика позволяет определять содержание меди и свинца в латуни.

Литература

1. ГОСТ 9716.1-3-79 Сплавы медно-цинковые. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотографической регистрацией спектра.
2. ГОСТ 1652.1-77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения меди.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОМЕТРА МФС-8 С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС ДЛЯ АНАЛИЗА КАТОДНОЙ МЕДИ, КАТАНКИ МЕДНОЙ

Д.В. Багаев, С.В. Мазгалин, Т.В. Самарцева

Центральная лаборатория ОАО «Уралэлектромедь»
E-mail: d.bagaev@elem.ru

Поиск новых рынков сбыта продукции, запуск нового цеха электролиза меди работающего по безосновной технологии и предстоящая регистрация катодной меди на Лондонской Бирже Металлов (ЛБМ) диктует требования к повышению ее качества, следовательно, возникает необходимость снижать существующие пределы обнаружения примесей. В связи с этим остро встала проблема поиска нового метода анализа, и улучшению существующих методов.

Снижение пределов обнаружения по таким элементам как, висмут, мышьяк, сурьма свинец, олово, селен, цинк, сера и теллур в катодной меди с содержанием основного вещества 99,99 %, является одной из главных задач для Центральной лаборатории ОАО «Уралэлектромедь».

В рамках подготовке к отправке катодов медных на ЛБМ, с целью получения положительного заключения о регистрации катодной меди на бирже, в Центральной лаборатории были проведены следующие мероприятия:

- закупка и внедрение иностранных образцов, с целью прослеживаемости результатов испытаний по определению примесей в катодной меди относительно зарубежных лабораторий;
- внедрение контрольного метода, спектрального атомно-эмиссионного с фотоэлектрической регистрацией спектров с применением анализатора МАЭС, для определения примесей (свинец, сурьма, висмут, свинец и теллур) в катодной меди, катанки медной влияющие на температуру рекристаллизации меди.

В рамках проведенной работы было выполнено:

- подбор оптимальных параметров для возбуждения элементов;
- калибровка аналитической программы для анализа катодной меди, медной катанки;
- набор статистических данных для оценки пределов определения спектрометра.

В ходе проведенной работы по подбору оптимальных условий возбуждения элементов установлено:

1. Параметры работы генератора

- ток - 8 А постоянный, время экспозиции 40 с;
- ток 4 А переменный, время 7 с;
- ток + 8 А постоянный, время экспозиции 40 с;

2. Масса навески 0,2 г

- для прессования стружки в «таблетку» использовался пресс ПРГ 20.

За период внедрения контрольного метода были проанализированы пробы катодов медных и медной катанки с целью прослеживаемости результатов, полученных на МФС-8 с МАЭС и генератором «Везувий-3», относительно результатов, полученных на спектрометре Spectro Lab M10. В табл. 1 представлено сравнение полученных результатов.

Таблица 1. Сравнение результатов измерений содержания элементов в пробах катодов медных методами АЭС с искровым и дуговым возбуждением спектра

Проба катодов медных 15-41-0718			Проба катодов медных 15-41-0717			Проба катодов медных 15-41-0693		
Элемент	Spectro Lab M10	МФС-8	Элемент	Spectro Lab M10	МФС-8	Элемент	Spectro Lab M10	МФС-8
Bi	<0,3	<0,1	Bi	<0,3	<0,1	Bi	<0,3	<0,1
Se	0,5	0,5	Se	0,4	0,4	Se	0,4	0,5
Te	<0,6	0,4	Te	<0,6	0,4	Te	<0,6	0,5
Mn	0,1	0,1	Mn	0,1	0,2	Mn	0,1	0,1
Sb	<1	0,6	Sb	<1	0,7	Sb	<1	0,9
Pb	0,7	0,7	Pb	0,8	0,6	Pb	1,1	1,2
Sn	<0,5	<0,1	Sn	<0,5	<0,1	Sn	<0,5	<0,1
Ni	0,8	0,9	Ni	0,7	0,5	Ni	0,8	0,7
Zn	<1	0,8	Zn	<1	0,5	Zn	<1	0,6
Ag	7	8	Ag	8	6	Ag	6	7

Для оценки влияния химического состава на спиральное удлинение, было проанализировано на спектрометре МФС-8 с анализатором МАЭС 10 проб катанки медной с различным спиральным удлинением (от 383 до 439 мм).

Наиболее адекватно оценить зависимость спирального удлинения от химического можно только по сумме примесей влияющие на температуру рекристаллизации меди (рис. 1).

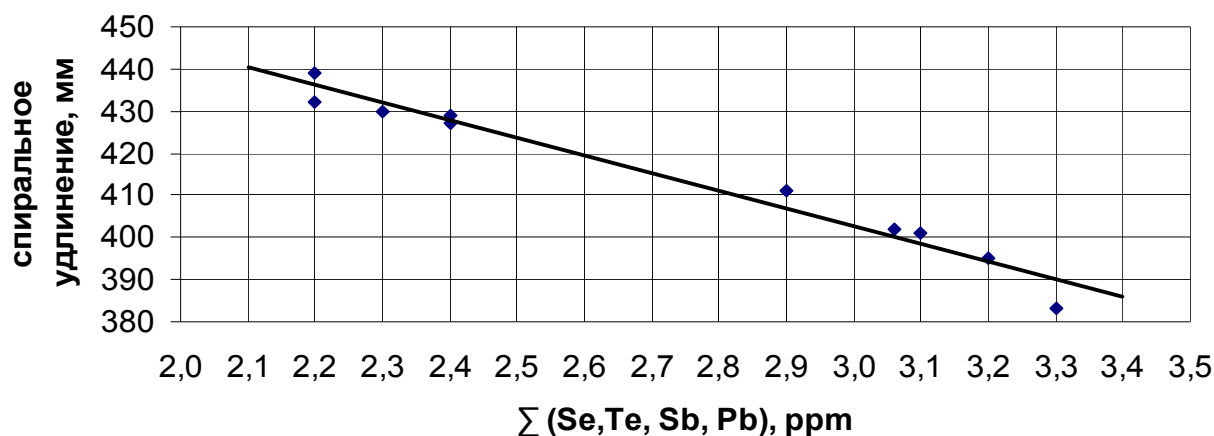


Рис.1. Зависимость спирального удлинения от суммы примесей Se, Te, Sb, Pb

МОДЕРНИЗАЦИЯ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА POLYVAC E980 (HILGER ANALYTICAL) С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА МАЭС И ГЕНЕРАТОРА «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ-250». СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Н.А. Сарычева, В.В. Уткин, Л.А. Лосева, М.Е. Кондрашева

ОАО «ГАЗ», г. Нижний Новгород, Россия

С 1986 года на ОАО «Горьковский автомобильный завод» в химических лабораториях спектральный анализ сплавов на основе железа, меди и алюминия выполняется на спектрометрах типа Polyvac модели E980, E982, E983. Эти приборы были приобретены для выполнения различных задач. Они отличаются источниками возбуждения спектра и набором выбранных аналитических линий. Спектрометры Polyvac E980 и Polyvac E982 были предназначены для анализа среднелегированных сталей, а также сплавов на основе меди и алюминия и оснащены штатным генератором SY 274. Спектрометры Polyvac E983 были предназначены для анализа чугунов и высоколегированных сталей и оснащены генератором SY 169 [1]. Аналитические линии спектрометров и основные параметры генераторов приведены в табл. 1.

В процессе длительной эксплуатации оптическая часть спектрометров утратила свои первоначальные свойства: произошли необратимые изменения в дифракционных решетках спектрометров, снизилась чувствительность фотоэлектронных умножителей к слабому аналитическому сигналу, произошло помутнение зеркал. Изменение технических параметров генераторов снизило мощность дугового разряда. Это привело к потере точности результатов спектрального анализа. Так, например, при анализе чугуна отсутствовала повторяемость результатов анализа такого важного химического элемента, как кремний, а также концентрационная чувствительность спектральных линий в коротковолновой области спектра (сера, фосфор). Для высоколегированных сталей была утрачена правильность определения основных легирующих элементов сплава – хрома и никеля. Получение достоверных результатов спектральных анализов требовало теперь дополнительного времени для проведения повторных анализов химическими методами. Такая работа крайне затруднительна в условиях непрерывного производства.

В 2006 году в химической лаборатории литейных цехов была проведена модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 путем замены дифракционной решетки новой, замены фотоэлектронных умножителей на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» и замены английского программного обеспечения «PC-PLUS» на программный пакет «Атом 3.0». Штатный генератор SY 169 был оставлен в эксплуатации. Полученные результаты опубликованы в работе [2].

В 2008 году была проведена модернизация следующего спектрометра Polyvac модели E980. На спектрометр был установлен анализатор МАЭС, содержащий 12 линеек фотодиодов, имеющий рабочий спектральный диапазон 170-323 нм, и дополнительный однокристалльный анализатор МАЭС для регистрации спектра в диапазоне 385-395 нм. Была выполнена настройка и юстировка оптической схемы прибора, генератор SY 274 заменен генератором «Шаровая Молния-250» (ШМ-250).

Таблица 1. Параметры генераторов и аналитические линии спектрометров Polyvac E980 с генератором SY 274 и Polyvac E983 с генератором SY 169

Спектрометр Polyvac E980, генератор SY 274, параметры разряда: напряжение 550 В, емкость 20 мкФ, индуктивность 60 мкГн, сопротивление 3 Ом, частота 100 Гц				Спектрометр Polyvac E983, генератор SY 169, параметры разряда: напряжение 650 В, емкость 20 мкФ, индуктивность 120 мкГн, сопротивление 3 Ом, частота 50 Гц, 100 Гц, 200 Гц, 400 Гц			
Определ яемый элемент	Длина волны, нм	Анализируемые материалы		Определ яемый элемент	Длина волны, нм	Анализируемые материалы	
		сталь	чугун			сталь	чугун
				Ni2	176,3	0,1-35	
P	178,3	0,002-0,2	0,003-0,2	P	178,3	0,002-0,2	0,003-0,2
S	180,7	0,002-0,2	0,003-0,2	S	180,7	0,002-0,5	0,003-0,15
B	182,5	0,0003-0,01	0,0005-0,01	B	182,5	0,0003-0,01	0,001-0,005
Al	186,3	0,0005-0,5	0,001-0,5	Al	186,3	0,0005-0,5	0,001-0,5
Fe	187,7	внутр. стандарт	внутр. стандарт	Fe	187,7	внутр. стандарт	внутр. стандарт
Sn	190,0	0,002-0,5	0,003-0,5	Sn	190,0	0,003-0,2	0,003-0,2
Mn	192,1	0,01-16,0	0,01-10,0				
C	193,0	0,003-3,0	2,0-4,5	C	193,0	0,003-2,0	2,0-4,5
Mo	202,0	0,002-10,0	0,005-5,0	Mo	202,0	0,002-5,0	0,002-5,0
W	202,9	0,01-3,0		W	202,9	0,01-3,0	
Cu	211,2	0,01-10,0	0,01-10,0	Cu	211,2	0,002-5,0	0,05-0,5
Cr	213,4	0,01-30,0	0,02-30,0	Cr2	211,8	0,002-35,0	
Ni	218,6	0,01-30,0	0,02-30,0				
Pb	220,3	0,002-0,4	0,005-0,5				
Co	228,6	0,001-2,0	0,005-2,0				
				Ni1	231,6	0,003-5,0	0,1-0,5
				Cr1	267,7	0,003-5,0	0,005-5,0
				Fe	271,4	внутр. стандарт	внутр. стандарт
Mg	279,5	0,001-0,2	0,001-0,2	Mg	279,1	0,002-0,2	0,001-0,2
Si	288,1	0,003-3,0	0,01-3,0	Si	288,1	0,003-2,0	0,01-3,0
V	290,8	0,002-6,0	0,005-5,0	V	290,8	0,002-1,0	0,002-1,0
				Mn	293,3	0,01-16,0	0,01-5,0
Nb	319,5	0,003-2,0	0,005-2,0				
Ti	324,2	0,002-2,0	0,005-2,0	Ti	324,2	0,002-1,5	0,005-1,5
				Pb	405,7	0,002-0,5	0,01-0,1

Генератор ШМ-250 обладает рядом преимуществ, недоступных ранее для SY 169 и SY 274. Он имеет более высокую мощность импульса разряда, возможность гибкого изменения параметров разряда в одной аналитической программе, а также меньшую чувствительность разряда к чистоте аргона.

Одна из задач, стоящих перед лабораторией – анализ высоколегированной жаропрочной стали 30X18H24C2Бл. Такие сплавы имеют определенные сложности при проведении спектрального анализа, связанные с большим содержанием легирующих элементов. Сталь 30X18H24C2Бл выпускается на ОАО «ГАЗ» для удовлетворения внутренних нужд предприятия, а именно, для изготовления жаростойких поддонов для печей. Хром и никель – основные легирующие компоненты таких сталей. Хром определяет устойчивость к окислению, а никель – жаропрочность изделий [3].

Эту задачу мы попытались решить с помощью модернизированного спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250.

Химический состав стали 30X18H24C2Бл (ТИ): С до 0,40 %; Si 2,0-3,0 %; Mn до 0,80 %; Cr 16,0-20,0 %; Ni 23,0-25,0 %; S до 0,03 %; P до 0,06 %; Nb 0,6-1,1 %.

В условиях производства крайне сложно получить однородные образцы сплавов такого состава. Поэтому для анализа этого сплава было важно подобрать оптимальный режим источника возбуждения спектра. Подбирая режим генератора, мы следили за повторяемостью результатов анализа. Лучшая повторяемость результатов достигается при использовании разряда большей мощности. Мощность искрового разряда можно увеличить, меняя частоту разряда, силу тока или длительность импульса. Увеличивая ток и длительность импульса, мы наблюдали сильный разогрев образца и глубокий кратер на его поверхности, что приводило к повышенному расходу стандартных образцов. Поэтому, мы установили меньший ток и для обеспечения высокой мощности разряда, повысили частоту до 400 Гц. Кроме того, при использовании частоты 400 Гц мы наблюдали наиболее воспроизводимое изменение светового потока в единицу времени. Выбранный оптимальный режим генератора ШМ-250 приведен ниже.

Режим генератора ШМ-250 для анализа высоколегированных сталей

Аргоновая продувка время 5 с;
Обжиг....частота - 400 Гц, ток1 -100 А, ток 2 – 80 А, длит. импульса 150 мкс, время 8 с;
Экспозиция....частота - 400 Гц, ток1 - 60 А, ток 2- 60 А, длит. импульса 150 мкс, время 5 с.

Для построения графиков аналитической программы жаропрочной стали были использованы ГСО состава легированных сталей комплекта 2ФМ и рабочие пробы, многократно проанализированные химическими методами. При выполнении спектральных анализов в условиях непрерывного производства важно выбрать аналитические пары линий легирующих элементов, имеющие наилучшую повторяемость результатов анализа. Мы провели большую экспериментальную работу на спектрометре Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250. Было проанализировано множество аналитических пар линий хрома и никеля с различными линиями сравнения железа.

Некоторый опыт использования анализатора МАЭС и генератора ШМ-250 для высоколегированных сталей опубликован в работах [4,5]. В работе [4] для анализа таких сплавов на спектрометре «Гранд-Эксперт» с генератором ШМ-250 авторы рекомендуют аналитические линии Cr 231,938 нм и Ni 221,318 нм, как наиболее устойчивые. Наши исследования подтверждают результаты, полученные авторами работы.

Нами было проведено исследование кратковременной и долговременной повторяемости результатов спектрального анализа образца жаропрочной стали № 247, на модернизированном спектрометре Polyvac с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250, а также на спектрометре Polyvac E980 с генератором SY 274 с фотоэлектронными умножителями. Результаты кратковременной повторяемости приведены в табл. 2. В связи с тем, что в ГОСТ 18895-97 [6] отсутствуют погрешности анализа хрома и никеля для концентраций выше 10 %, мы опирались на величины погрешностей, вычисленные нами согласно методике, разработанной Институтом стандартных образцов ЦНИИЧМ им. И.П.Бардина [7]. В табл. 2 продемонстрировано значительное улучшение статистических характеристик спектрального анализа (СКО, ОСКО, размах результатов) углерода, кремния, никеля, хрома, полученное на модернизированном спектрометре. Мы также предлагаем использовать линию Ni 236,738 нм, которая показала лучшую долговременную повторяемость результатов. Графики аналитических линий хрома и никеля представлены на рис. 1 и 2.

Таблица 2. Результаты измерения массовой доли (%) углерода, кремния, хрома и никеля в образце С247 стали 30Х18Н24С2Бл, полученные на спектрометрах Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором ШИМ-250 и Polyvac E980 с генератором SY 274

	Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором ШИМ-250, частота 400 Гц					Polyvac E980 с генератором SY 274, частота 100 Гц			
Время измерения	С 193,0 нм	Si 212,4 нм	Cr 231,9 нм	Ni 221,3 нм	Ni 236,2 нм	С 193,0 нм	Si 288,1 нм	Cr 213,4 нм	Ni 218,6 нм
9-00	0,198	2,10	19,3	22,4	23,0	0,181	2,25	19,5	23,2
9-01	0,195	2,10	19,2	22,4	23,0	0,179	2,28	19,4	23,2
9-02	0,196	2,12	19,3	22,4	23,1	0,175	2,23	19,2	22,8
9-03	0,209	2,11	19,4	22,5	23,2	0,175	2,18	19,0	22,7
9-04	0,200	2,14	19,4	22,6	23,3	0,179	2,17	19,1	22,9
9-05	0,194	2,14	19,2	22,7	22,8	0,175	2,07	18,9	22,9
9-10	0,204	2,12	19,3	22,6	23,0	0,182	2,07	19,1	23,2
9-11	0,195	2,12	19,4	22,6	23,0	0,178	2,02	18,7	22,9
9-12	0,199	2,14	19,2	22,4	22,8	0,212	2,15	19,1	22,9
9-13	0,199	2,11	19,2	22,6	22,8	0,174	2,21	18,9	22,3
9-14	0,194	2,10	19,2	22,4	22,9	0,178	2,24	19,2	22,6
9-15	0,197	2,10	19,3	22,5	22,9	0,167	2,20	19,2	22,5
9-20	0,194	2,14	19,2	22,5	22,8	0,191	2,19	19,0	22,3
9-21	0,203	2,12	19,3	22,4	22,8	0,172	2,18	19,1	22,7
9-22	0,203	2,13	19,4	22,6	23,1	0,172	2,27	19,1	22,8
9-23	0,187	2,10	19,1	22,6	22,7	0,190	2,25	19,1	22,7
9-24	0,195	2,09	19,2	22,6	22,7	0,172	2,14	18,6	22,1
9-25	0,196	2,10	19,1	22,4	22,7	0,172	2,13	18,6	22,0
9-30	0,189	2,12	19,1	22,6	22,6	0,173	2,31	19,3	22,7
9-31	0,192	2,11	19,4	22,7	23,0	0,170	2,26	19,3	22,7
Статистические характеристики									
Среднее значение	0,197	2,12	19,3	22,5	23,0	0,178	2,19	19,1	22,7
Опорное значение	0,180	2,15	19,4	23,0	23,0	0,180	2,15	19,4	23,0
СКО	0,0052	0,015	0,098	0,096	0,18	0,010	0,077	0,233	0,327
ОСКО, %	2,7	0,72	0,51	0,43	0,80	5,59	3,50	1,22	1,44
Размах, %	0,022	0,055	0,34	0,32	0,67	0,045	0,29	0,90	1,22
Допуск. откл. массовой доли от опорн. значения ГОСТ 18895-97	0,012	0,06	-	-	-	0,012	0,06	-	-
Δ Погрешность ГОСТ 18895-97; МУ МО 14-1-61-90	0,016	0,08	0,352	0,44	0,44	0,016	0,08	0,352	0,44

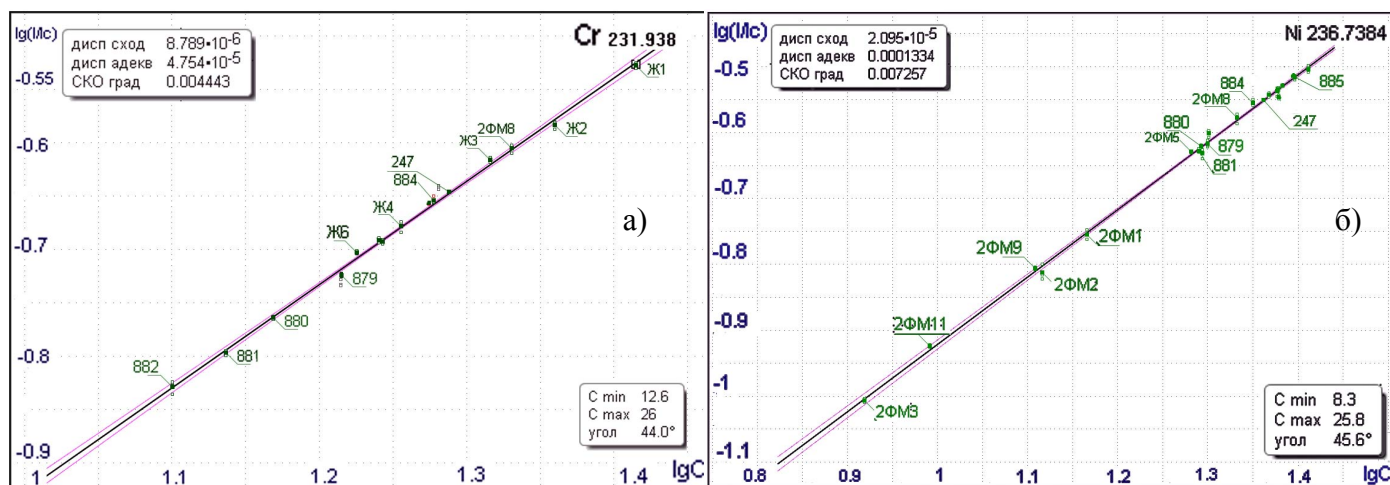


Рис.1. Градуировочные графики аналитических линий хрома (а) и никеля (б)

Важной характеристикой спектрального анализа является правильность результатов. Большое количество образцов жаропрочной стали 30X18H24C2Бл, проанализированных на модернизированном спектрометре, было проверено химическими методами. В табл. 3 представлены отдельные результаты химического и спектрального анализа образцов данной стали, полученные при использовании различных аналитических пар линий хрома и никеля. Из таблицы видно, что лучшую правильность анализа проявляют линии Cr 231,938 нм и Ni 236,738 нм.

Таблица 3. Правильность результатов измерений массовой доли углерода, хрома, никеля (%) в образцах стали 30X18H24C2Бл, полученных на спектрометре Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250

	C 193,0 нм	Cr 231,9 нм	Cr 291,6 нм	Ni 221,3 нм	Ni 236,2 нм	Ni 311,4 нм
<i>Образец 247</i>						
Спектральный анализ	0,197	19,3	19,8 *	22,5*	23,1	22,8
Химический анализ	0,180	19,4	19,4	23,0	23,0	23,0
d_n	0,017					
Δ	0,016	0,352	0,352	0,44	0,44	0,44
<i>Образец 879</i>						
Спектральный анализ	0,707	15,9*	16,5	19,9	19,7	19,8
Химический анализ	0,730	16,4	16,4	19,95	19,95	19,95
d_n	0,04					
Δ	0,04	0,352	0,352	0,44	0,44	0,44
<i>Образец 880</i>						
Спектральный анализ	0,360	14,5	15,2 *	19,6	19,6	19,6
Химический анализ	0,370	14,8	14,8	19,6	19,6	19,6
d_n	0,025					
Δ	0,024	0,352	0,352	0,44	0,44	0,44
<i>Образец 881</i>						
Спектральный анализ	0,295	13,4	14,3 *	19,4	19,1	19,0 *
Химический анализ	0,320	13,7	13,7	19,5	19,5	19,5
d_n	0,025					
Δ	0,024	0,352	0,352	0,44	0,44	0,44
<i>Образец 882</i>						
Спектральный анализ	0,206	12,6	13,5 *	19,2 *	19,1 *	18,7 *
Химический анализ	0,210	12,6	12,6	19,7	19,7	19,7
d_n	0,025					
Δ	0,024	0,352	0,352	0,44	0,44	0,44
<i>Образец 884</i>						
Спектральный анализ	0,218 *	18,8	19,6 *	22,7	22,5	23,0 *
Химический анализ	0,186	18,9	18,9	22,4	22,4	22,4
d_n	0,025					
Δ	0,024	0,352	0,352	0,44	0,44	0,44
<i>Образец 885</i>						
Спектральный анализ	0,224 *	17,4 *	18,6 *	25,4 *	24,7	24,9
Химический анализ	0,198	16,8	16,8	24,9	24,9	24,9
d_n	0,025					
Δ	0,024	0,352	0,352	0,44	0,44	0,44

d_n – допускаемые расхождение (%) массовой доли С между результатами химического и спектрального анализа, ГОСТ 18895-97;

Δ – погрешность анализа (%) ГОСТ 18895-97, расчетная (%) МУ-МО 14-1-61-90;

* – отклонение массовой доли (%) С, Cr, Ni превышает нормированное значение.

Модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 с генератором SY 274 фирмы Hilger Analytical, предназначенного для анализа среднелегированных сталей с помощью анализатора МАЭС и генератора ШМ-250, позволила не только восстановить работоспособность прибора, утраченную в процессе длительной эксплуатации, а также расширить его возможности для анализа высоколегированных сталей.

Применение анализатора МАЭС в качестве регистрирующего устройства и генератора ШМ-250 в качестве источника возбуждения спектра значительно улучшает метрологические характеристики спектрального анализа высоколегированных жаропрочных сталей, что подтверждается исследованием повторяемости и правильности результатов анализа.

Литература

1. Инструкция по эксплуатации электрометров Polyvac E980 и E983, Hilger Analytical, Westwood, Margate, Kent CT9 4JL, England. 1985. – 340 p.
2. Сарычева Н.А., Кондрашева М.Е. Модернизация вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 (Hilger Analytical) с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. №1(2). С. 128-134.
3. Гуляев А. П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1968. – 480 с.
4. Гаранин В.Г., Зарубин И.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Саушкин М.В. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 115-123
5. Самопляс В.Н., Гаврилюков Н.Н. Опыт эксплуатации модернизированного спектрометра ДФС 51 с МАЭС и генератором «Шаровая молния-250» производства ООО ВМК «Оптоэлектроника» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. №1(2). С. 124-127.
6. ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. – Минск: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 12 с.
7. МУ МО 14-1-61-90 Методические указания. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. – Свердловск: Институт стандартных образцов ЦНИИЧМ, 1990.-18 с.

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОАО «НАЗ»

В.Г. Кириянко¹, Е.О. Радченко¹, А.В. Мальцев¹, А.Н. Путьмаков²

1 – ОАО «Новосибирский аффинажный завод», аналитическая лаборатория,
2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Институт автоматики и электрометрии СО РАН

Аннотация

Обобщен опыт использования МАЭС при анализе серебра аффинированного в ОАО «Новосибирский аффинажный завод». Обсуждается пробоподготовка, приводятся режимы съёмки спектров и используемые длины волн. Рассмотрены некоторые аспекты использования новых режимов работы генератора «Везувий-3» для анализа аффинированного серебра и сплавов на серебряной основе.

Спектрограф PGS-2 с дуговым генератором «Везувий» был приобретен заводом в 1999 году для анализа серебра аффинированного и используется в этом качестве по настоящее время. Двенадцать лет ежедневной работы прибора показали живучесть и надежность установки. Правильность элементоопределений трижды подтверждалась сертификатом «Good Delivery» в 1999, 2007 и 2009 годах. В 2011 году на этой установке было проанализировано около 500 проб. В последние годы расширился круг задач решаемых аналитической лабораторией завода, как по количеству определяемых элементов в серебряной основе, так и по диапазону определяемых концентраций. ГОСТ 28353.1-89 [1] предусматривал определение 15 элементов периодической таблицы Менделеева, а проект ГОСТа 2012 года регламентирует определение уже 28 элементов. На этой же установке кроме серебра аффинированного проводится анализ серебра высокой чистоты и сплавов на серебряной основе, а также анализ технологических проб.

Модернизация

В начале 2012 года, в период «зачистки», была проведена модернизация установки:

- заменён анализатор МАЭС на более новый;
- установлена новая дифракционная решетка с числом штрихов 900 на миллиметр вместо 651 штрихов/мм;
- установлен новый компьютеризированный универсальный генератор «Везувий-3» [2] вместо старого проработавшего 12 лет дугового генератора «Везувий»;
- установлено новое программного обеспечения «Атом 3.2».

Новый анализатор МАЭС регистрирует большую длину спектра $9 \times 33 \text{ мм} = 297 \text{ мм}$ (ранее $8 \times 33 = 264 \text{ мм}$); уменьшился зазор между фотодиодными линейками с 60 диодов до 30; каждая линейка фотодиодов теперь имеет 2612 фотоприёмных элементов (предыдущая 2580); внутренний объем анализатора МАЭС заполнен сухим азотом при повышенном давлении и установлен датчик давления для контроля герметичности корпуса анализатора МАЭС, что повышает надежность фотоприёмного блока. Увеличение скорости обмена МАЭС с компьютером до 100 Мбит/с (ранее 10 Мбит/с) позволило уменьшить время базовой экспозиции до 125 мс, что увеличило динамический диапазон регистрируемых сигналов.

Замена дифракционной решетки позволила улучшить дисперсию прибора с 0,78 нм/мм до 0,53 нм/мм и повысить интенсивность регистрируемого спектра в коротковолновом диапазоне за счет оптимального выбора угла блеска новой решетки.

Применение нового генератора «Везувий-3», с большим количеством программируемых из компьютера режимов работы, позволило оперативно подобрать единый оптимальный режим для анализа аффинированного серебра и сплавов на серебряной основе.

Проведенные мероприятия позволили:

- снизить пределы обнаружения большинства определяемых микропримесей;
- повысить стабильность дуговых разрядов;
- уменьшить потери основного вещества за счет оптимизации режимов работы генератора;

Программный пакет «Атом 3.2» предоставляет ряд новых возможностей по обработке зарегистрированных спектров [3]. Расширились возможности программы по коррекции спектральных наложений и учету межэлементных влияний.

Сохранение текущих режимов работы генератора и параметров дугового разряда в файле спектра позволяет облегчить и ускорить процесс разработки новых методик анализа, он также полезен при дистанционном разборе нестандартных ситуаций.

Глобульная дуга

На аффинажных заводах России широко используется спектральное определение примесей в благородных металлах из так называемой «глобульной дуги», когда дуговой разряд горит между каплей расплавленного металла в кратере графитового электрода и противоэлектродом. Данный метод позволяет значительно снизить пределы обнаружения большинства примесей по сравнению с обычными методами прямого спектрального анализа. Это обусловлено тем, что в расплавленном образце возрастает скорость диффузии компонентов, происходит интенсивный подъём легко окисляемых элементов (Al, P, Be, V, Fe, Si, Ca, Mg, Mn и др.) к поверхности капли, вследствие их меньшего удельного веса. Все это обеспечивает интенсивное поступление примесных элементов в дуговой разряд. За первые несколько секунд горения дуги происходит очистка основного металла от большинства примесей, что подтверждается кривыми выгорания примесей и основы. Кроме этого, интенсивное поступление в дуговой разряд легколетучих примесей понижает температуру дуги, что уменьшает испарение («угар») благородных металлов из глобулы. При анализе готовой продукции при токах дуги 5-6 А, рекомендованных в гостированных методиках анализа, в первые 10-15 с большинство примесных элементов испаряется. Затем для эффективного испарения тугоплавких примесей необходимо повышение температуры плазмы путем увеличения величины тока дугового разряда, что достаточно просто реализуется соответствующим программированием нового генератора. Фракционное испарение элементов пробы и фиксированная навеска образца для анализа значительно уменьшают межэлементные влияния, что повышает достоверность результатов спектрального анализа. Использование глобульной дуги с предварительным сплавлением в печи сопротивления стружки в шарик весом 200 мг, который на аффинажных заводах обычно называют «корольком», имеет ряд преимуществ перед анализом непосредственно из стружки. Это упрощает процесс установки пробы в кратер и исключает необходимость подводки электродов в первые секунды горения дуги, что способствует улучшению сходимости результатов измерений. Практическое отсутствие межэлементных влияний подтверждается линейностью полученных градуировочных графиков в широком диапазоне концентраций (например, для палладия – от 1 до 6 000 ppm и для платины – от 1 до 5000 ppm), рис.1 и рис.3. Дополнительно на рис.1 и рис.2 приведены участки спектра с линией Pd 324,270 соответствующей границам определяемых концентраций. Следует обратить внимание на то, что графики линейны в широком диапазоне концентраций и угол наклона графика близок к 45°. Графики построены без использования линий сравнения, что возможно только при высокой стабильности системы регистрации и источника возбуждения. Для расширения диапазона анализируемых концентраций следует использовать несколько аналитических линий с разной чувствительностью.



Рис.1. Фрагмент программы Атом с гр. графиком Pd 324,270 и участком спектра с соответствующей линией при концентрации палладия 0,79 ppm

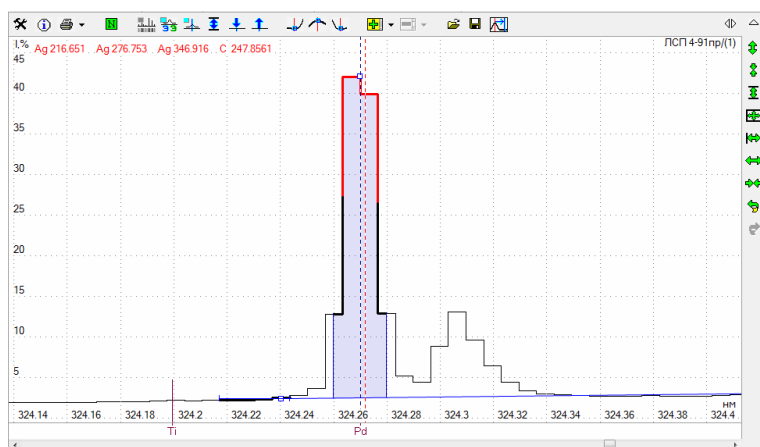


Рис.2. Вид спектральной линии Pd 324,270 нм при концентрации 690 ppm

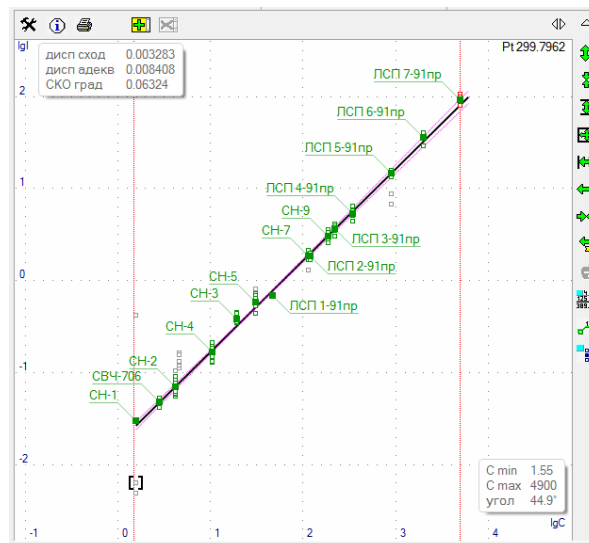


Рис.3. Градуировочный график по линии Pt 299,796 нм в диапазоне концентраций 1,55-4900 ppm

В результате экспериментов по выбору режимов генератора при анализе серебра аффинированного и, с учетом имеющегося опыта работы с генератором «Везувий-2» при анализе золота аффинированного, нами был подобран оптимальный, на наш взгляд, режим работы генератора. Анализ проводится в дуговом штативе спектрометра PGS-2 с держателями электродов с автономным водяным охлаждением. Масса навески составляет 200 мг с точностью ± 10 мг (на практике ± 2 мг). Время обжига всего 0,5с. Полная экспозиция – 21 секунда разбита на три ступени по 7 секунд.:

1-я ступень, пост. ток +5 А, импульс – 100 мс/пауза – 10 мс (Исп. - 4,55 А; F-9,09 Гц);

2-я ступень, переменный ток 10 А, импульс – 5 мс/пауза – 5 мс (Исп. 5,0 А; F-50 Гц).

3-я ступень, переменный ток 10 А, импульс – 5мс/пауза – 1 мс (Исп. – 8,33 А; F-83 Гц).

Информацию о режиме работы генератора, при котором был снят спектр, некоторые параметры анализатора МАЭС, дату и время регистрации спектра, можно посмотреть в окне «Информация о спектре», вид которого представлен на рис.4.

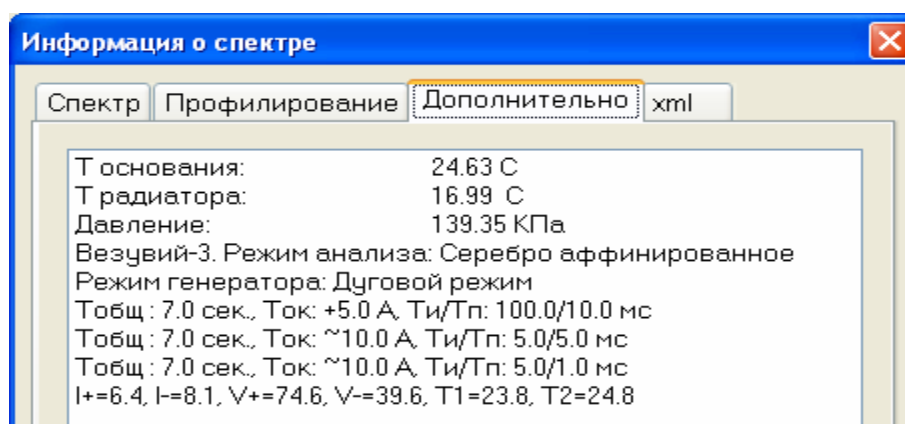


Рис.4. Вид окна «Информация о спектре» с информацией с термодатчиков и датчика давления фотоприёмного блока, параметры генератора при регистрации спектра

Содержание основного компонента пробы определяется по разности 100 % и суммы примесей, которые определили в результате анализа. Построение градуировочных графиков для определяемых элементов проводится по выбранным аналитическим линиям, список которых приведен в таб.1. Там же приведены полученные нами углы наклона градуировочных графиков и диапазон определяемых концентраций по выбранным аналитическим линиям.

Оперативный контроль точности с построением карт Шухарта выполняется по одному выбранному стандартному образцу из комплекта ГСО 7817 - 2000 (комплект СН).

Таблица 1. Определяемые элементы в серебре аффинированном, аналитические спектральные линии, углы наклона градуировочных графиков, диапазон определяемых концентраций по выбранным аналитическим линиям

Определяемый элемент	λ , нм по ГОСТ 28353.1	λ , нм в АЛ ОАО «НАЗ»	Угол наклона гр. графика	Диапазон определяемых концентраций, ppm
Золото	267,594	242,795 267,594	42,8° 44,3°	2,9-369 0,29-369
Платина	265,94	265,945 299,796	41,6° 44,5°	1,55-4 900 1,55-4 900
Палладий	324,27 340,46 342,21	324,27 340,46 342,21 302,79 306,53	43,4° 46,1° 45,1° 44,1° 47,5°	0,41-690 0,41-450 1,3-690 1,3-6 000 9,2-6 000
Медь	249,215 324,753	249,215 324,753	44,9° 44,8°	1,4-780 0,4-27,5
Свинец	261,42 266,32 283,31	266,32 283,31	41,1° 43,5°	0,7-1 100 0,39-58
Железо	259,94 302,06	259,94 302,06	44,9° 46,0°	0,49-16,3 0,49-16,3
Цинк	334,50	213,85 334,50	32,4° 45,0°	0,82-161 1,57-93
Висмут	306,77 289,80	289,80 298,90 306,77	49,0° 47,1° 47,4°	0,75-106 0,26-106 0,75-38
Марганец	279,48 279,82 259,37	279,48 279,82	46,4° 45,9°	0,18-10,8 0,18-10,8
Сурьма	259,81 287,79	259,81 287,79	46,2° 45,6°	0,08-18,5 0,22-18,5
Селен		196,03 203,99	38,6° 59,8°	4,4-99 10,6-99
Теллур	238,58	214,28 238,58	43,9° 43,4°	3-390 3-760

Анализ сплавов на серебряной основе

До модернизации установки определение платины и палладия в золото-серебряном сплаве проводился из стержней толщиной 7 мм (т.н. «пальцев»). Градуировочные графики строились по комплекту стандартных образцов предприятия сплава серебряно-золотого - СОП 110-92-116-92 (комплект ЛСП 1-91 – 7-91) с содержанием платины от 0,0047 до 0,49 % и палладия от 0,0079 до 0,60 %. Для получения королька «пальцы» раскатывали в ленту, от которой отрезали кусочки для сплавления в глобулу. В результате, используя единый режим возбуждения спектра, удалось построить общие градуировочные графики по трем комплектам стандартных образцов на серебряной основе (комплект СН, комплект ЛСП и комплект СВЧ), что позволило существенно расширить диапазон определяемых концентраций по многим элементам.

Проблемы и ограничения при анализе серебра

Наличие примесей в графитовых подставных электродах затрудняет определение некоторых микропримесей. Чаще всего это широко распространенные элементы Fe, Si, Mg, Al...., иногда Ti, Zr, В и др. Отчасти эта проблема решается предварительным обжигом электродов большим током, при котором происходит выгорание приповерхностных примесей. В нашем случае обжиг ведется переменным током 15 А в течение 10 с, регистрация спектра осуществляется только в последние 3 секунды, что позволяет судить о концентрации примесей в обжигаемых электродах и определять их годность для применения. Такой обжиг, к сожалению, не позволяет избавиться от «глубинных» примесей, а также увеличивает общее время анализа.

Низкое качество и недостаточное количество образцов сравнения ОС по некоторым анализируемым элементам:

- наличие в стандартных образцах примесей неуказанных в свидетельстве на ОС;
- низкая однородность, особенно для примесей на уровне единицы ppm и ниже.
- по некоторым элементам низкий разбег по концентрациям в стандартных образцах, имеющих в наличии, что повышает систематические ошибки при построении градуировочных графиков.

Иногда, в свидетельствах на ОС имеются завышенные аттестованные значения концентраций микропримесей, видимо, вследствие использования при аттестации стандартов приборов на границе их пределов обнаружения или по криволинейным градуировочным графикам.

Неудовлетворительная стабильность вытяжной вентиляции влияет на стабильность дугового разряда. Запланирована установка измерителя разрежения в месте подключения штатива к вытяжной вентиляции.

В результате быстро проведенной модернизации удалось расширить диапазон анализируемых примесей в серебре, понизить пределы обнаружения по большинству элементов и повысить воспроизводимость и правильность результатов анализа.

Литература

1. ГОСТ 28353.0-89 – ГОСТ 28353.3-89. Серебро. Методы анализа.
2. Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О. Универсальный генератор «Везувий-3» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 62-66
3. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Шаталов И.Г., Панкратов С.В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 69-74

ПРИМЕНЕНИЕ ИСКРОВОГО СТЕНДА КОМПАНИИ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА» ДЛЯ АНАЛИЗОВ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.А. Шевелев, Е.А. Зубкова, В.Е. Семочкин

Центр кассовых операций и хранения ценностей (филиал) Государственного учреждения
«Национальный Банк Республики Казахстан»
E-mail: gohr_106nationalbank.kz

Отдел химико-аналитической экспертизы Центра кассовых операций и хранения ценностей (филиал) Государственного учреждения «Национальный Банк Республики Казахстан» (далее – лаборатория Центра) аккредитован в международной системе по стандарту ISO/МЕК 17025 на техническую компетентность в заявленной области на проведение испытаний:

- аффинированных драгоценных металлов в виде слитков и других формах;
- сплавов из драгоценных металлов;
- концентратов, руд, природных и сточных вод;
- изотопного состава стабильных изотопов.

Лаборатория имеет следующее аналитическое оборудование:

- масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой, оснащенные электроискровой приставкой – «Генератор паров аналитических проб металлических образцов» (ВМКГП.201ИЭ) для прямого анализа металлических образцов производства компании «ВМК-Оптоэлектроника»;

- рентгенофлуоресцентные спектрометры с SDD – детекторами для анализов руд, концентратов цветных металлов, драгоценных металлов и сплавов из драгметаллов, ювелирных изделий.

- рентгенофлуоресцентные микроанализаторы с диаметром пучка до 300 мкм для анализа ювелирных изделий сложной формы и вставок из драгоценных камней.

Все оборудование лаборатории аттестовано и занесено в Реестр республики Казахстан.

Лаборатория располагает микроволновыми печами для автоклавного разложения проб, индукционными плавильными установками (в том числе для плавления платины), прессовым и прокатным оборудованием для прессования сыпучих материалов, металлических образцов, получения ленты и проволоки. Имеется также установка для подготовки чистой воды и установки для очистки кислот.

В лаборатории разработаны и широко применяются следующие уникальные и патентованные методы:

- метод определения количественного состава сыпучих материалов (горных пород, руд, концентратов и т.д.) с лазерным отбором пробы без их прессования и анализом на ICP-MS с пределами обнаружения 0,01 – 0,03 ppm;
- метод количественного определения осмия Os в различных материалах (в том числе 187Os на фоне 187Re с пределами обнаружения от 1 до 10 ppb);
- определение чистоты драгметаллов по основному компоненту до 99,99% методом рентгенофлуоресцентного анализа;
- патентованный метод определения примесей в аффинированном золоте в виде слитков до 13 кг без их сверления на ICP – MS с использованием генератора паров (ВМКГП.201ИЭ) поставленного компанией «ВМК-Оптоэлектроника».

Лаборатория выполняет испытания по содержанию золота, серебра и металлов платиновой группы в рудах, концентратах цветных металлов, отходах переработки драгоценных и цветных металлов, катодном золоте, сплаве Дорэ и других сырьевых товарах, содержащих драгоценные металлы в рамках таможенного союза при их вывозе и ввозе на таможенную территорию России, Белоруссии и Казахстана.

«Генератор паров аналитических проб металлических образцов» (ВМКГП.201ИЭ) для прямого анализа металлических образцов (далее – генератор) используется в лаборатории Центра в основном для испытаний слитков золота и серебра, закупаемых Национальным банком Республики Казахстан, на содержание нормируемых стандартами примесей. Кроме того, генератор используется для испытаний проб катодного золота, сплава Дорэ, и других металлических проб сырьевых товаров на содержание драгоценных металлов (в том числе металлов платиновой группы) при их вывозе и ввозе на территорию таможенного союза.

Генератор используется совместно с масс-спектрометром Элан 6100–DRC-e с индуктивно связанной плазмой и позволяет проводить анализы как стандартных слитков массой более 13 кг, так и мелких образцов в виде пластин от 1 см. кв. путем пробоотбора аэрозоля в аргоновом разряде. ВМКГП.201ИЭ укомплектован генератором («Шаровая молния»), модификация «Аргон 250», а также многоканальным спектрометром «Колибри-2» для контроля качества разряда. Генератор позволяет с помощью компьютера плавно менять поток аргона через разрядную камеру, частоту следования разрядных импульсов, ток разряда. Кроме того, установка снабжена устройством для устранения из аэрозоля крупных частиц.

Оптимизация рабочих условий (максимальная величина сигнала по всем измеряемым изотопам при минимальном разбросе величины сигнала в параллельных измерениях – RSD) для проведения испытаний устанавливалась путем подбора следующих параметров: потока аргона, частоты следования разрядных импульсов, тока разряда. При этом использовались государственные стандартные образцы.

Частоту следования импульсов изменяли $f = (50 - 400)$ Гц; ток разряда $I = (30 - 100)$ А; поток аргона $P = (0,4 - 1)$ л/мин. Максимальная интенсивность сигнала по всем измеряемым линиям изотопов и при минимальных RSD получены при следующих параметрах: $f = 250$ Гц; $I = 50$ А; $P = 0,6$ л/мин. Для аттестованных значений примесей в стандартных образцах золота в пределах $(5 - 10)$ ppm получены значения RSD в пределах $(0,3 - 1,8)$ %. При использовании электроискровых приставок других фирм получены значения RSD в пределах $(5 - 15)$ %. Следует сказать, что расход образца при работе на (ВМКГП.201ИЭ) значительно меньше, чем на других устройствах. Кроме того, мы не заметили уменьшения RSD при использовании ловушки крупных частиц. Это может свидетельствовать о том, что при выбранных параметрах генератор производит очень мелкий аэрозоль.

Выбранные выше параметры ВМКГП.201ИЭ использовали для анализов как проб так и слитков аффинированного золота, так как стенд ВМКГП.201ИЭ оборудован специальными приспособлениями для анализа стандартных слитков золота массой до 13 кг, так и слитков серебра массой до 32 кг. При этом для анализов серебра и золота использовали отдельные стенды, чтобы исключить взаимные загрязнения металлов.

Калибровку масс-спектрометра проводили с использованием металлических золотых и серебряных стандартных образцов изготовленных ЕЗОЦМ и ЮАР. В процессе калибровки не было замечено насыщения сигнала от примесей поскольку матрицей является 100 % металл (золото, серебро или сплавы Дорэ). Калибровочные кривые имели линейный характер во всем диапазоне содержаний примесей – от 0,5 до 60 ppm.

Кроме того, на отдельном стенде проводятся испытания сплава Дорэ, катодного золота на определение платиновых металлов. Всего в лаборатории используется три стенда на разные виды металлов. По металлам платиновой группы получены пределы обнаружения от 0,1 до 0,01 ppm на реальных металлических образцах.

Генератор паров ВМКГП.201ИЭ можно рекомендовать для применения совместно с ICP- масс-спектрометрами и ICP атомно – эмиссионными спектрометрами при анализе драгоценных металлов и их сплавов как наилучший в настоящее время на рынке прибор.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ SE, TE И AS В ИНДИИ И ГАЛЛИИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С МАЭС С ПРИМЕНЕНИЕМ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

А.М. Петров, О.А. Дальнова, О.И. Климова, М.С. Семенова, Ю.А. Карпов

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

Редкие металлы (РМ) незаменимы в современной технике и технологии, а основными областями их применения являются электротехника, химическая промышленность, атомная энергетика, машиностроение, полупроводниковая техника. Свои уникальные свойства РМ начинают проявлять при определенном уровне химической чистоты. При этом помимо распространенных примесей (Fe, Co, Ni, Cr и т.д.) важным представляется контроль таких примесей как Se, Te и As, которые оказывают значимое влияние на структуру и свойства получаемых материалов.

Прямой атомно-эмиссионный метод определения Se, Te и As является сложной аналитической задачей: спектральные линии этих элементов находятся в основном в коротковолновой области, что зачастую требует применения дополнительных операций по настройке прибора, однако и при этом достичь удовлетворительной чувствительности не удастся. Применение же химико-спектрального метода значительно осложнено потерей Se, Te и As в процессе растворения пробы.

Появление новых селективных сорбентов, с улучшенными кинетическими свойствами, необходимость унификации методик анализа, расширение номенклатуры определяемых элементов, а также совершенствование спектральной аппаратуры, в частности, за счет применения современной системы регистрации – многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС), позволяют проводить исследования по разработке новых способов определения Se, Te и As в редких металлах. В данной работе исследована возможность группового концентрирования для последующего дугового атомно-эмиссионного (ДАЭ) с МАЭС определения микроколичеств As, Se и Te в индии и галлии с помощью серу- и серу-азотсодержащих сорбентов.

Работа выполнена с использованием универсального спектрометра «Экспресс», созданного на основе неклассической вогнутой дифракционной решетки (1800 штр/мм) и двух анализаторов МАЭС. Рабочий спектральный диапазон: 190 ÷ 365 нм, 390 ÷ 545 нм. Для возбуждения спектров использовался универсальный генератор «Шаровая молния 250» совместно со специальным штативом «Глобула».

Для проведения сорбционного концентрирования в работе использованы S, N – содержащие комплексообразующие сорбенты. Сорбенты содержат в основной цепи чередующиеся метиленсульфидные группы и третичный азот, обладают высокой емкостью, имеют хорошие кинетические свойства, а также устойчивы к действию разбавленных соляной, серной и азотной кислот. Выбраны условия сорбционного концентрирования Se, Te и As: установлена оптимальная кислотность среды для проведения сорбции, время выделения примесей в групповой концентрат, выявлены и учтены факторы, влияющие на полноту сорбции. Выбраны условия ДАЭ с МАЭС анализа сорбционного концентрата.

Проведен межметодный сравнительный анализ проб индия и галлия. В качестве методов сравнения использованы атомно-абсорбционная спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Проведенные исследования положены в основу разработанной методики сорбционно-атомно-эмиссионного с МАЭС определения Se, Te и As в индии и галлии, с чувствительностью на уровне $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-4}$ % масс. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 16.552.11.7043).

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АНАЛИЗА ГАФНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.А. Домбровская, Д.Г. Лисиенко, В.В. Студенок

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, e-mail: lisienko@dpt.ustu.ru

В настоящее время гафний и материалы на его основе находят широкое применение в металлургии, ядерной энергетике, машиностроении и других отраслях. Потребительские свойства материалов существенно зависят от содержания примесей, определение которых требует применения современных высокочувствительных методов. Целью исследований являлась разработка методики определения Al, B, Be, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Si, Sn, Ti, W в гафниевых материалах (гидроксид, оксихлорид и металлический гафний). Актуальность задачи обусловлена необходимостью установления состава оксида гафния особой чистоты, используемого для синтеза национальных стандартных образцов, с возможно низкими пределами обнаружения (ПО).

Для контроля содержания Al, B, Be, Cu, Cr, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Sn, Ti и W была создана масс-спектрометрическая методика, реализованная на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 с индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионов. Растворение анализируемых объектов проводили в смеси азотной и фтороводородной кислот. Изучено влияние концентрации гафния и кислотности растворов на аналитические сигналы определяемых элементов. Методом линейных экспериментов оптимизированы параметры масс-спектрометра (мощность высокочастотного генератора и скорость транспортирующего потока аргона). Для контролируемых элементов оцененные ПО методики находятся в диапазоне от $2 \cdot 10^{-6} \%$ (Sn) до $4 \cdot 10^{-5} \%$ (Al) в гафнии. Однако определение малых концентраций Ca и Fe данным методом весьма проблематично. Поэтому для контроля содержания этих аналитов использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре OPTIMA 2100 DV последовательного действия. В ходе исследований установлено отсутствие влияния концентрации гафния в растворе на аналитические сигналы определяемых элементов вплоть до 50 г/дм^3 . Изучено влияние кислотности раствора и оптимизированы параметры работы спектрометра. Достигнутые ПО составляют для обоих элементов $5 \cdot 10^{-5} \%$ в гафнии.

Наиболее универсальным методом анализа, позволяющим контролировать содержание всех контролируемых элементов является атомный эмиссионный с дуговым возбуждением. Для некоторых аналитов данный метод обеспечивает требуемые ПО при минимальных временных затратах на подготовку проб к измерению. Поэтому для определения концентраций B, Be и Si использован метод фракционной дистилляции при регистрации спектров на спектрометре PGS-2, оснащенный многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров (МАЭС), для анализируемой пробы в виде смеси оксида гафния и буфера. Установлено оптимальное соотношение оксида гафния и комбинированного буфера (NaCl и BiF_3 в соотношении 1:1) в пробах для анализа, равное 5:1. Методом временных разверток выбрано время экспозиции. Оптимальная сила переменного тока дугового разряда подобрана при регистрации интегральных сигналов аналитов. Достигнутые ПО для B составляют $5 \cdot 10^{-6} \%$, для Be - $1 \cdot 10^{-6} \%$ и Si - $4 \cdot 10^{-4} \%$ в гафнии.

Оценены метрологические характеристики методик - повторяемость, внутрилабораторная прецизионность и правильность. Полная погрешность методик составляет от 6 до 10% во всем концентрационном диапазоне, что соответствует обычному уровню значений характеристик методик в конкретном аппаратном обеспечении.

ОПТИМАЛЬНАЯ СИСТЕМА ОСВЕЩЕНИЯ ВХОДНОЙ ЩЕЛИ МНОГОКАНАЛЬНЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ «ГРАНД» И «ЭКСПРЕСС»

И.А. Зарубин^{1,2}, В.А. Лабусов^{1,2,3}, Д.Н. Бокк³

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: zarubin@vmk.ru

Аннотация

Рассчитана и опробирована система освещения входной щели, оптимальная для спектрометров «Гранд» и «Экспресс». Приводятся её характеристики.

Спектрометры – это оптические приборы, строящие монохроматические изображения входной щели, которая является для спектрометров источником излучения, поэтому интенсивность спектральных линий, зарегистрированных фотоприёмниками, зависит от яркости входной щели. В свою очередь, эта яркость определяется как интенсивностью излучения анализируемой пробы, так и системой освещения входной щели спектрометра. Таким образом, эта система оказывает влияние на пределы определения элементов, а также на воспроизводимость результатов спектрального анализа. Осветительная система должна соответствовать следующим требованиям [1]:

1. входная щель освещается определённым участком источника излучения (аналитическим промежутком);
2. каждая точка входной щели равномерно освещена всеми точками источника излучения;
3. интенсивность вдоль зарегистрированной спектральной линии равномерна (в направлении высоты входной щели);
4. максимально должна быть использована светосила спектрометра, т.е. излучение должно заполнить всё его относительное отверстие. Для спектрометров «Гранд» и «Экспресс», построенных по схеме Пашена-Рунге, относительное отверстие – отношение диагонали заштрихованной области дифракционной решётки к расстоянию от входной щели до неё.



Рис.1. Трёхлинзовая осветительная система с промежуточным изображением

Среди существующих систем освещения входной щели одновременно всем требованиям удовлетворяет трёхлинзовая система с промежуточным изображением, показанная на рис. 1. Первая линза строит промежуточное изображение разряда. В месте формирования изображения устанавливается диафрагма, позволяющая выбрать из аналитического промежутка интересующую область. Таким образом, выполняется первое требование. От первой линзы требуется, чтобы она была ахроматической, то есть строила изображение на разных длинах волн на одинаковом расстоянии от линзы [2]. Кроме того, из-

за малого размера аналитического промежутка первая линза должна формировать его изображение на диафрагме с увеличением, при этом размер изображения не должен превышать рабочей поверхности второй линзы.

Распределение освещённости входной щели формируется лучами, прошедшими через диафрагму, и не все лучи от источника, прошедшие через первую линзу, осветят входную щель. Это происходит из-за того, что направление распространения пучка лучей от промежуточного изображения задается не источником, а первой линзой. Данная ситуация исправляется второй линзой, которая даёт изображение первой на входной щели. Благодаря этому на входной щели получается равномерно освещенный кружок и все лучи от источника, которые пройдут через первую линзу, будут участвовать в создании освещённости на входной щели, при этом изображение первой линзы должно быть не меньше высоты входной щели. Тем самым выполняется второе требование. Вторая линза также должна быть ахроматической.

На дифракционной решётке необходимо построить изображение диафрагмы. Для этого перед входной щелью устанавливается третья (антивиньетирующая) линза. От этой линзы требуется лишь собрать все лучи, прошедшие через входную щель, на дифракционной решётке и нет необходимости в точном фокусировании изображения, поэтому эта линза может быть не ахроматической. Благодаря тому, что излучение от всех точек входной щели попадает на дифракционную решетку, все точки щели будут участвовать в формировании регистрируемых спектральных линий, то есть выполняется третье условие. Фокусное расстояние третьей линзы выбирается из условия совпадения размеров изображения диафрагмы на дифракционной решётке с размерами решётки. Таким образом, выполняется и четвертое требование.

Доступные к использованию ахроматические линзы (ахроматические конденсоры из двух линз, далее для краткости – ахроматы) с фокусными расстояниями 61, 75 и 150 мм, входящие в состав приборов серий ДФС и МФС, не оптимальны при использовании в спектрометре «Гранд». Во-первых, область исправления хроматизма в них не совпадает с рабочим диапазоном спектрометра «Гранд», во-вторых, данные ахроматы не позволяют выбрать конфигурацию схемы, в которой при приемлемом увеличении на них, было бы полностью заполнено относительное отверстие спектрометра. Создание осветительной системы, состоящей из ахроматов с исправленным хроматизмом в области 190-470 нм и обеспечивающей использование полного относительного отверстия спектрометра, должно привести к повышению интенсивности спектральных линий и, как следствие, к снижению пределов обнаружения элементов.

Целью данной работы является расчет оптимальной системы освещения входной щели для многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс», создание необходимых ахроматических конденсоров и испытание системы.

Спектрометр «Экспресс» имеет примерно те же относительное отверстие и спектральный диапазон, что и спектрометр «Гранд», поэтому осветительная система, рассчитанная для «Гранда», подходит и для «Экспресса». Расстояния в осветительной системе выбирались так, чтобы, во-первых, изображение первой линзы соответствовало высоте входной щели, во-вторых, размер изображения на промежуточной диафрагме позволял заполнить относительное отверстие спектрометра. Кроме того, фокусные расстояния линз должны быть пригодны для построения двух осветительных систем: № 1 – для универсальных штативов, например, «Глобула» и № 2 – для электродуговой установки «Поток». Размер источника в первом случае составляет около $2 \times 6 \text{ мм}^2$, во втором – $5 \times 5 \text{ мм}^2$. При расчёте учитывалось и то, что из-за конструктивной особенности расстояние от второго ахромата до щели должно быть не менее 155 мм.

Перечисленные требования наилучшим образом выполняются с использованием ахроматов с фокусными расстояниями: $f_1 = 83 \text{ мм}$, $f_2 = 110 \text{ мм}$, и линзы с $f_3 = 150 \text{ мм}$ (рис. 1). При этом оптимальные расстояния в осветительной системе № 1 составляют $x_1 = 96$, $x_2 = 340$, $x_3 = 166$; а в осветительной системе № 2 – $x_1 = 105$, $x_2 = 277$, $x_3 = 186 \text{ мм}$.

Основная сложность в расчёте ахроматов для осветительной системы спектрометра «Гранд» заключается в том, что его рабочий спектральный диапазон 190-470 нм. В этой области, во-первых, показатели преломления стёкол имеют значительную нелинейность, во-вторых, количество стёкол, обладающим высоким пропусканием во всём диапазоне спектрометра «Гранд», ограничено. Для ахроматов в качестве кроны (материала с низким показателем преломления) применяется фторид магния, в качестве флинта (материала с высоким показателем преломления) – плавленый кварц. Пара используемых в ахроматах стекол была определена с помощью программы для расчета оптических систем «Zemax», при условии минимальной хроматической аберрации в диапазоне 190-470 нм.

Графики, характеризующие остаточный хроматизм для первого и второго ахромата, полученные расчетным и экспериментальным путём для осветительной системы № 1, показаны на рис. 2. Видно, что максимальный сдвиг точки фокуса наблюдается у первого ахромата и составляет около 5 мм. Однако это не приводит к значительному увеличению размера изображения из-за расфокусировки. Это видно из рис. 3,б, на котором показаны изображения точечного источника для длин волн 190, 330 и 470 нм, построенные первым ахроматом. Для сравнения на рис. 3,а показаны изображения, построенные одиночной линзой, на краях диапазона увеличение размера изображения точечного источника из-за расфокусировки достигает 5 мм. Это не позволяет регистрировать область аналитического промежутка вблизи электродов, так как в этом случае через диафрагму будет проходить излучение от этих электродов.

Применение второго ахромата позволяет получить на входной щели, и, следовательно, на линейках фотодиодов, уровень освещенности, не чувствительный к смещения источника одновременно для всех длин волн рабочего диапазона спектрометра. Для примера на рис. 4 показано экспериментально полученное распределение освещенности входной щели от источника, размером $1 \times 1 \text{ мм}^2$, в зависимости от его смещения в направлении перпендикулярном оптической оси для длин волн 220, 350 и 470 нм. Из рис. 4 видно, что освещенность остаётся постоянной при смещении источника на $\pm 3 \text{ мм}$. Это говорит о том, что при смещении разряда между электродами на $\pm 3 \text{ мм}$ освещенность входной щели будет оставаться постоянной.

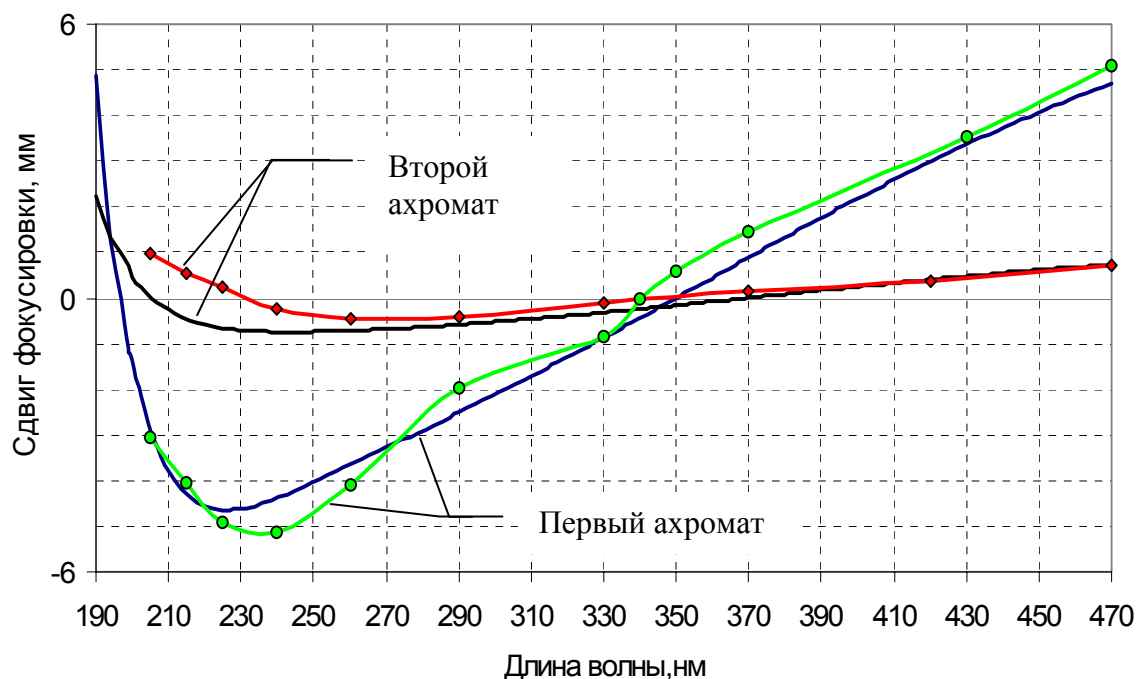


Рис.2. Фокальный сдвиг в зависимости от длины волны для ахроматов, используемых в осветительной системе спектрометра «Гранд»

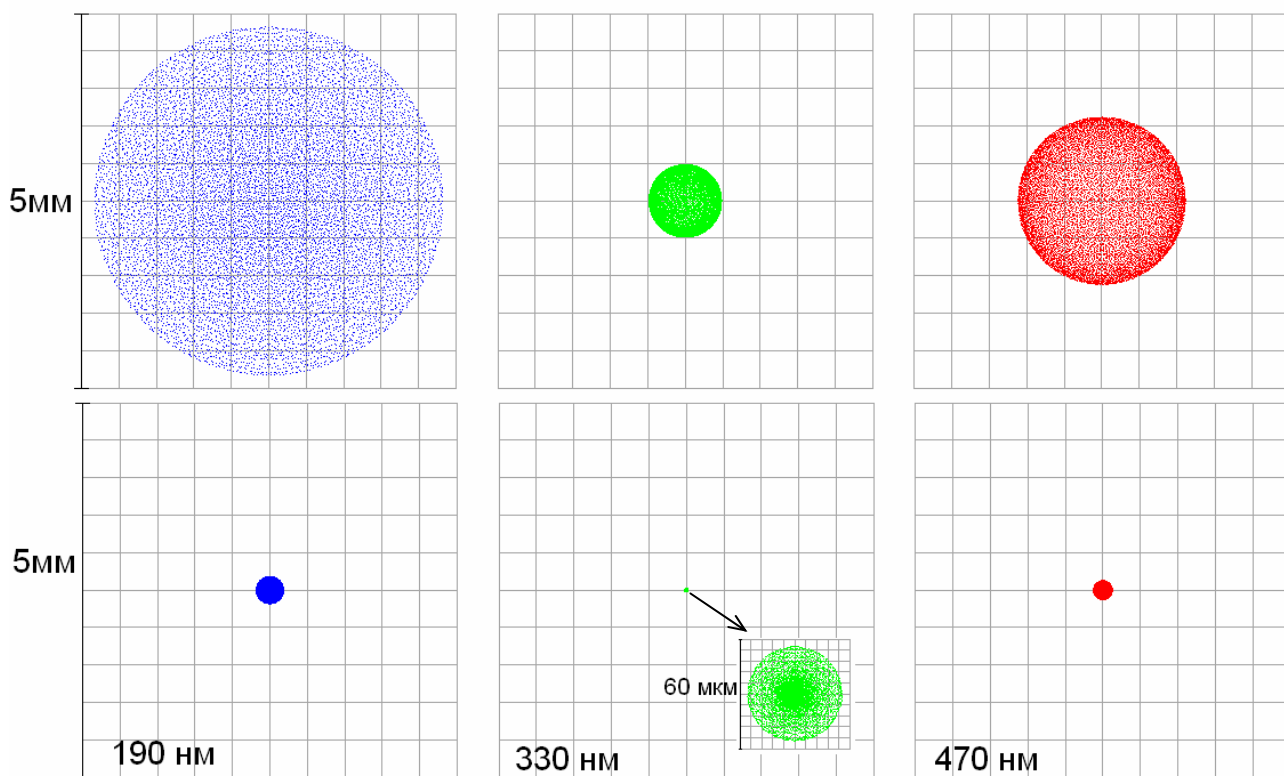


Рис.3. Изображение точечного источника: а) - построенное одиночной линзой; б) - построенное ахроматом

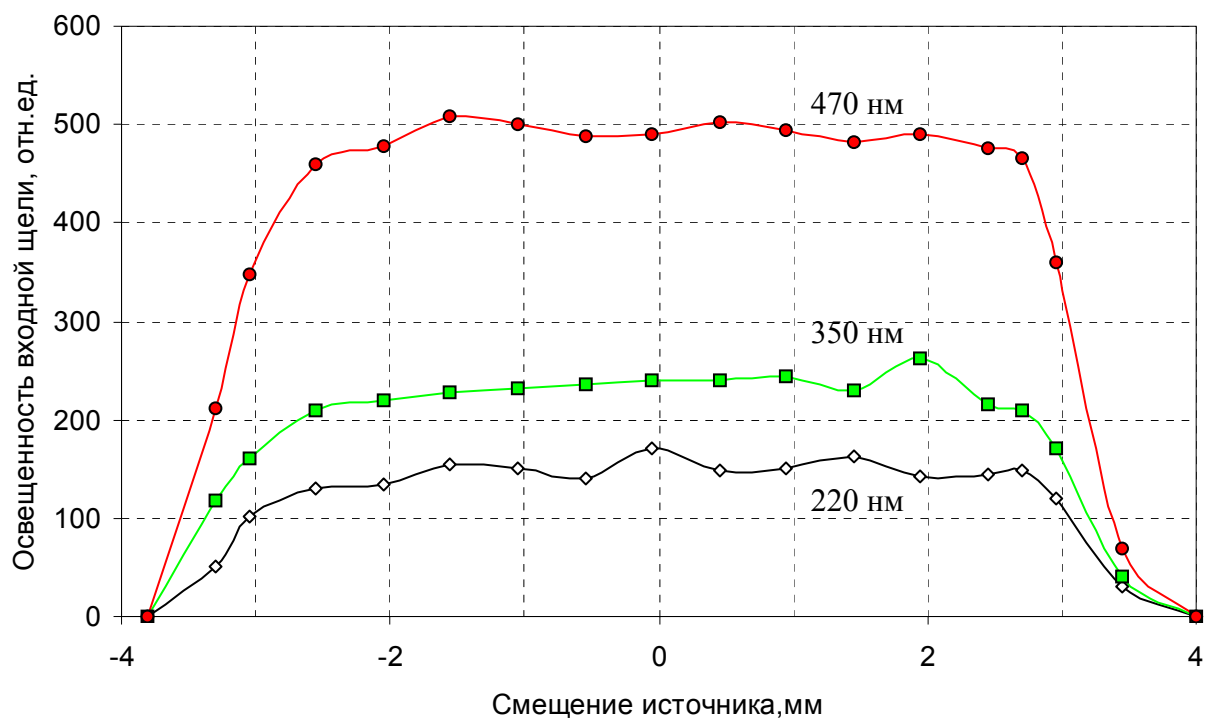


Рис.4. Освещенность входной щели в зависимости от смещения источника излучения в осветительной системе с двумя ахроматами

Таким образом, рассчитаны системы освещения входной щели и созданы входящие в их состав ахроматические конденсоры для спектрометров «Гранд» и «Экспресс». В зависимости от используемого источника предложено две конфигурации осветительной системы: № 1 – для универсальных штативов типа УШТ-4, «Глобула» и др.; № 2 – для установки «Поток».

Измерен остаточный хроматизм конденсоров и показано, что его значение для первого ахромата равно ± 5 мм не приводит к значительному увеличению размера изображения из-за расфокусировки. На примере системы № 1 показано, что освещенность на входной щели не чувствительна к смещению разряда в пределах ± 3 мм.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-8.

Литература

1. *Прокофьев В.К.* Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Ч.1. М., Гостехиздат, 1951, с.156-162.
2. *Нагибина И.М., Прокофьев В.К.* Спектральные приборы и техника спектроскопии. Изд. 2-е, доп. и перераб. – Л.: «Машиностроение», 1967. – 324 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

А.Н. Путьмаков¹, С.С. Курилко^{1,2}, В.М. Боровиков¹, В.А. Лабусов^{1,2}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: putmakov@vmk.ru

Введение

Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС) – это метод качественного и количественного определения элементного состава веществ по атомным спектрам поглощения. По сравнению с атомно-эмиссионным спектральным анализом ААС имеет ряд преимуществ (высокая селективность, чувствительность, экспрессность), но имеет существенный недостаток. Определение элементов проводится последовательно по одному элементу. Кроме того для каждого элемента требуется свой источник линейчатого спектра, такой как лампа полого катода. На некоторые элементы и вовсе отсутствуют лампы полого катода.

Еще в 1962 году на 10 конференции CSI проходившей в г. Maryland (США) доклад J.B. Gibson, W.E. Grossman, W.G. Cooke “Использование непрерывных источников вместо трубок с полым катодом в атомно-абсорбционной спектроскопии”, в котором был предложен вариант создания атомно-абсорбционного спектрометра с использованием ламп с непрерывным спектром. В 1966 в монографии Львова [1] были рассмотрены различные методы определения поглощения, описаны трудности реализации этих методов и сделан вывод, что на том этапе развития науки и техники целесообразно использование метода А. Уолша.

С тех пор было предложено множество различных конструкций приборов для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа, как с непрерывным, так и с селективным источником спектра [2 – 9].

Конструкция одного из них представлена в статье James M. Harnly «Multielement Atomic Absorption with a Continuum Source» в 1986 году под названием SIMAAS [8]. В дальнейшем немецкой компанией Analytic-jena на базе этого прибора был создан первый коммерческий ААС спектрометр с непрерывным источником спектра [9]. В качестве спектрального прибора в нем используется Эшелле монохроматор с высоким разрешением и CCD детектором с 512 каналами, который регистрирует одновременно всего 1 нм спектрального диапазона. При этом возможно только последовательное определение элементов. Для проведения одновременного многоэлементного анализа необходимо регистрировать весь анализируемый спектральный диапазон.

Обоснование проведения работы.

Компанией ВМК-Оптоэлектроника разработаны и производятся многоканальные спектрометры высокого разрешения, которые позволяют регистрировать весь необходимый спектральный диапазон одновременно с высоким разрешением. Также имеются наработки в создании мощных генераторов электрической дуги и программ обработки эмиссионных спектров. Всё это способствовало созданию экспериментального комплекса для многоэлементного экспрессного атомно-абсорбционного определения элементов периодической таблицы Менделеева. Для атомизации пробы был выбран электротермический атомизатор с графитовой трубкой диаметром 8 мм и длиной 28 мм, как наиболее часто используемый в серийных ААС. Кроме того электротермический атомизатор обеспечивает низкие пределы обнаружения элементов при малых количествах анализируемого вещества. Одним из ключевых элементов комплекса является источник сплошного спектра, который должен иметь интенсивное излучение в ультрафиолетовой

области спектра. Нами были опробованы несколько типов ксеноновых дуговых ламп, ряд дейтериевых ламп различных производителей и несколько типов светодиодов. В результате, в качестве источника сплошного спектра бала выбрана 30-ватная дейтериевая лампа с апертурой 0,5 мм, для которой был нами разработан источник питания. На рис.1. представлена общая схема прибора.

Описание установки

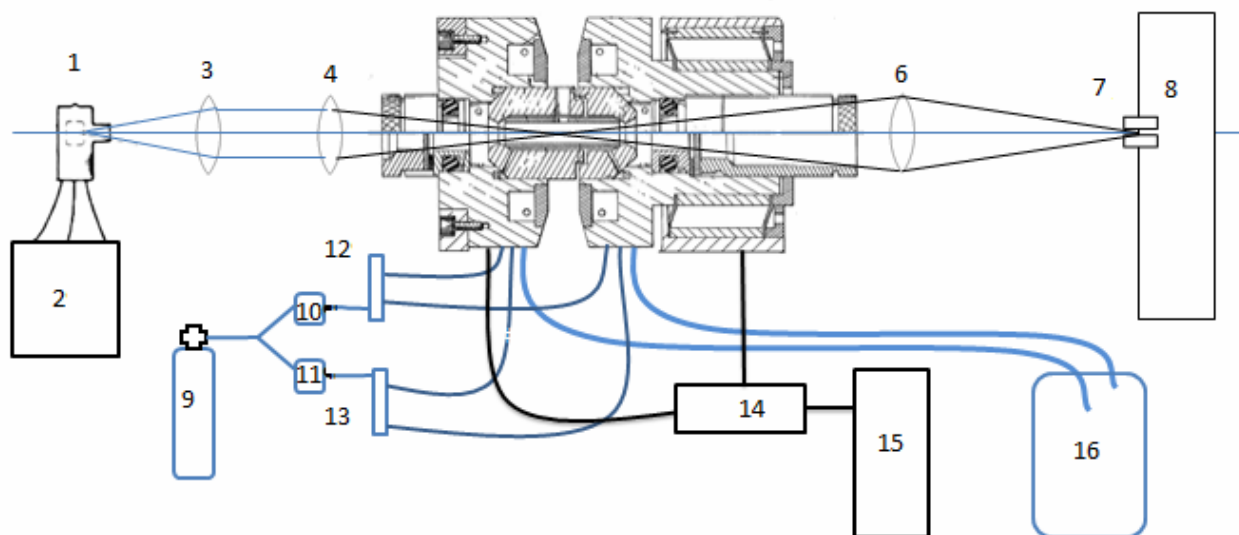


Рис. 1. Схема экспериментального комплекса: 1 – дейтериевая лампа; 2 – блок питания для дейтериевой лампы; 3,4,6 – линзы; 5 – электротермический атомизатор; 7 – входная щель, 8 – спектрометр «Экспресс» [10]; 9 – баллон с аргоном; 10,11 – электромагнитные клапаны; 12,13 – ротаметры; 14 – трансформатор 1:17; 15 – генератор «Везувий-3»; 16 – бак с водой и насосом

В данной работе используется атомизатор атомно-абсорбционного спектрометра Perkin Elmer 3030 без блока питания. В качестве источника питания атомизатора применили модернизированный генератор тока «Везувий-3» [11] с понижающим трансформатором на выходе, коэффициент трансформации 1:17. Это позволило программно из компьютера изменять величину тока, проходящего через графитовую кювету, в диапазоне 17 – 425 А в процессе сушки, озолении и атомизации пробы. Так как графитовая кювета во время атомизации нагревается до температуры более 2500 °С, необходимо водяное охлаждение графитовых контактов, через которые подводится ток к графитовой кювете. Водяное охлаждение держателей графитовых контактов производится насосом из стационарного бака с водой.

Чтобы защитить графитовую кювету от разрушающего воздействия кислорода при высокой температуре, ее необходимо обдувать высокочистым аргоном. Так же нужно продувать кювету изнутри для отвода продуктов горения на стадиях высушивания и пиролиза пробы, а также при очистке кюветы. В электротермическом атомизаторе имеется для этого система каналов, в которые подается чистый аргон. После редуктора на выходе баллона с аргоном газ делится на две линии: внешней продувки и внутренней. В каждой линии стоит нормально-закрытый электромагнитный клапан, который включается при подаче напряжения 24 В. Скорость потоков аргона в каждой из линии измеряется и регулируется ротаметрами. Нами выбраны скорости обдува: внешний – 1 л/мин, внутренний 0,5 л/мин.

На оптический рельс спектрометра установлена дейтериевая лампа. Тело свечения выводится на оптическую ось так, чтобы дифракционная решетка спектрометра засвечивалась максимально равномерно. Линза с фокусным расстоянием 27 мм формирует

параллельный пучок, который фокусируется второй линзой с фокусом 150 мм в центре графитовой кюветы. Пучок света на выходе из атомизатора фокусируется линзой с фокусом 96 мм на входную щель спектрометра.

Контроль температуры графитовой кюветы на низких температурах (до 1000 °С) осуществляется термопарой, а на высоких (от 1000 до 3000 °С) – пирометром. Также нами проводился контроль температуры по спектру излучения с помощью малогабаритного спектрометра «Колибри-2» [12]. Под действием температуры у графита меняется электрическое сопротивление. По этому параметру также можно контролировать температуру кюветы.

Результаты экспериментов

По температурно-временной программе, приведенной в таб.1., проводился анализ разбавленного стандартного раствора МЭС-11 с элементами Zn, Cd, Ni, Bi, Cr, Cu, Co, B, V, Ba, Pb, Mg, Sn, Sb при концентрациях 50, 5 и 0,5 мг/л. Величина навески – 10 микролитров.

Таблица 1.

Шаг	Температура, °С	Ток, А	Время, с	Газ
Сушка	130	4	30	+
Пиролиз	1300	13	30	-
Атомизация	2500	24	10	-
Очистка	2500	24	10	+

Спектры регистрировались с базовой экспозицией 250 мс с 2-мя накоплениями, при этом сохраняли 2 спектра в секунду. Запись спектров производилась в течение 40 секунд (во время пиролиза и атомизации).

На рис.2. представлены зарегистрированные спектры дейтериевой лампы до атомизации и во время атомизации. Подъем интенсивности спектра в длинноволновом участке обусловлен засветкой входной щели спектрометра от стенок горячей графитовой кюветы.

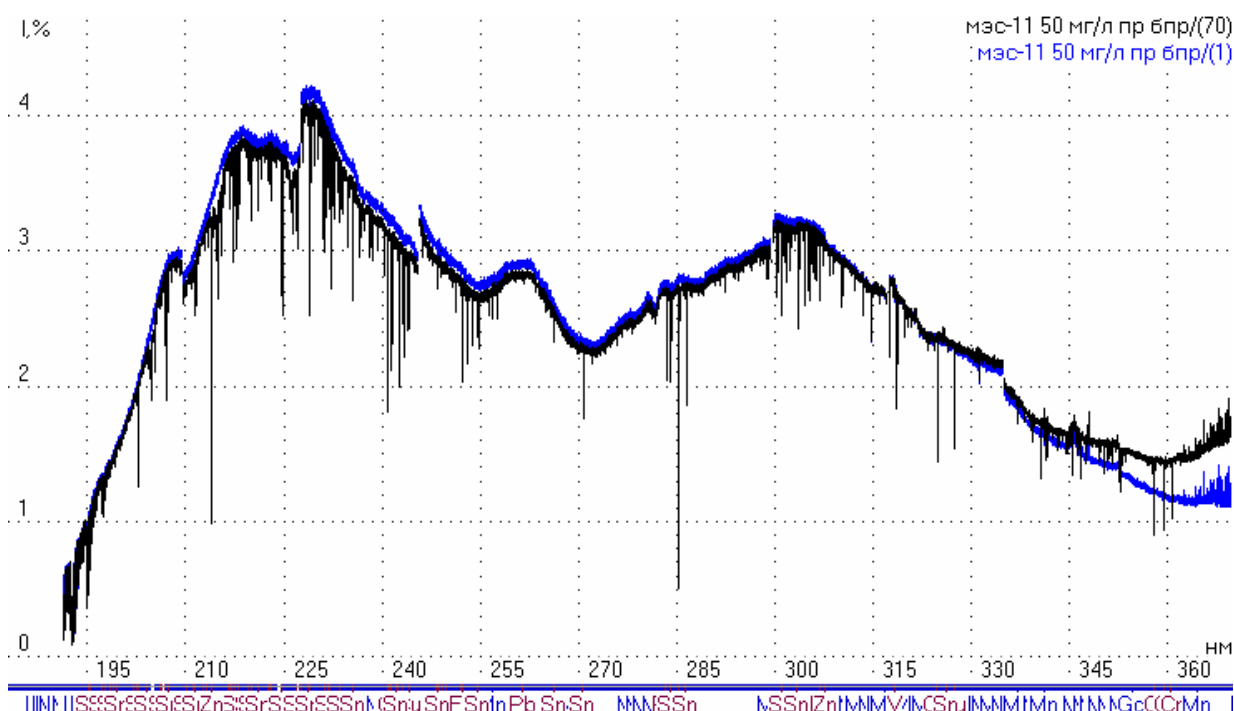


Рис. 2. Спектр дейтериевой лампы до (синий график) и во время атомизации (черный график)

Для перевода спектральных линий в единицы абсорбции и измерения их интенсивности в программе «Атом», из исходного спектра лампы вычитались спектры, зарегистрированные

в процессе пиролиза и атомизации. После операции вычитания спектр поглощения выглядит как обычный эмиссионный (рис. 3).

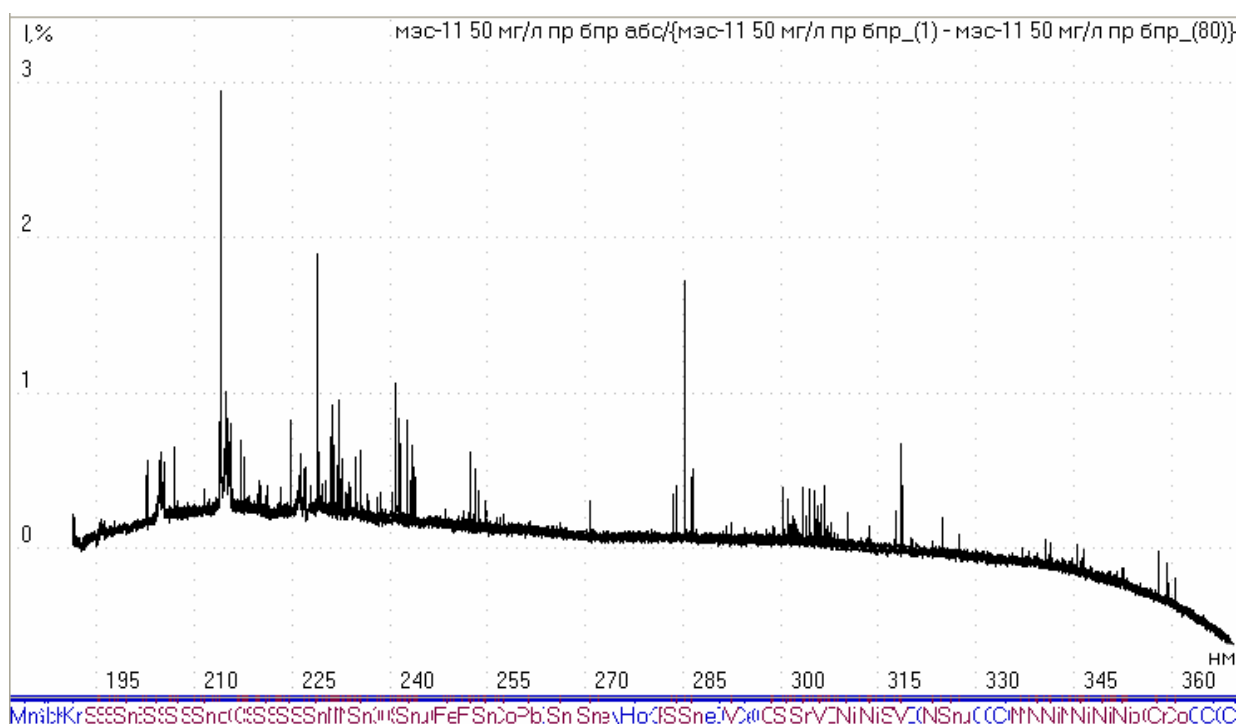


Рис. 3. Вид спектра поглощения после преобразований.

По базе абсорбционных спектральных линий были выбраны аналитические линии элементов пробы и занесены в таблицу анализа. Величина абсорбции вычислялась как интеграл по 5-ти диодам с усреднением точек фона по 10-ти диодам с каждой стороны от выбранной линии. По трем точкам концентраций строили градуировочные графики.

По каждому элементу пробы были найдены дополнительные спектральные линии поглощения и занесены в таблицу анализа. Разные спектральные линии одного элемента отличаются по чувствительности. Выбранные линии были занесены в базу данных спектральных линий программы «Атом» с пометкой (Р – абсорбция) и каждой линии была присвоена своя чувствительность. По каждому элементу построены графики изменения абсорбции во времени (рис. 4), по которым видно существенное отличие чувствительности определения разных элементов.

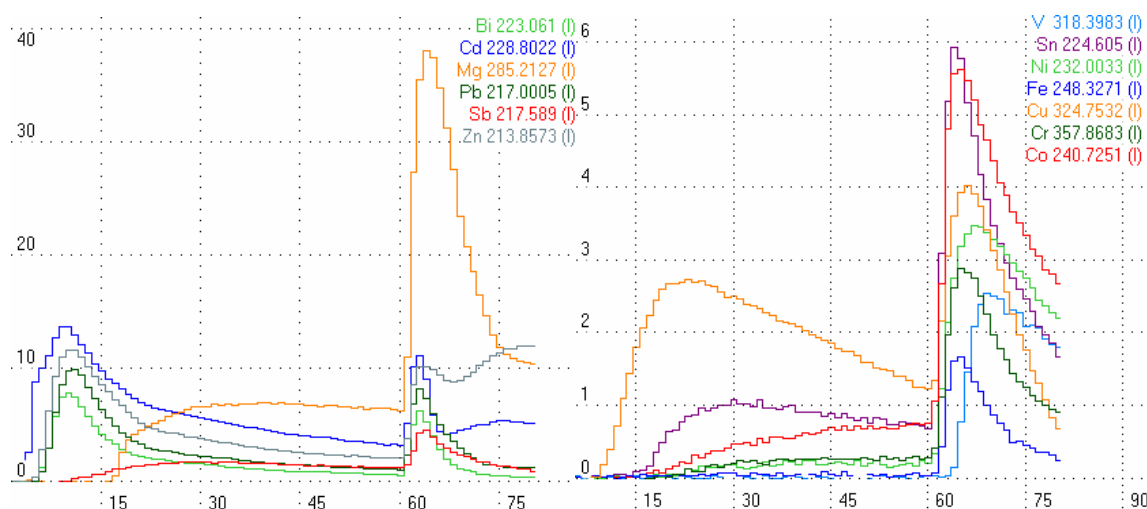


Рис. 4. Графики поглощения элементов: Bi, Cd, Mg, Pb, Sb, Zn, V, Sn, Ni, Ni, Fe, Cu, Cr, Co
во времени

Эксперименты с ультрафиолетовым светодиодом в качестве источника спектра

Для определения возможности проведения анализа со светодиодом в качестве источника спектра был взят разбавленный стандартный раствор МЭС-12 с элементным составом: Mo, Fe, Mn, Si, Al, Ti. Анализ проводился по той же программе, что и МЭС-11.

При использовании светодиода было замечено, что при снижении интенсивности излучения источника уменьшается и интенсивность линий поглощения при прочих равных условиях. На рис.5. представлен спектр поглощения алюминия при интенсивности излучения светодиода в пиковой точке 25 % и 9 %. Следовательно, можно сделать вывод, что повышение чувствительности возможно за счет повышения интенсивности излучения источника.

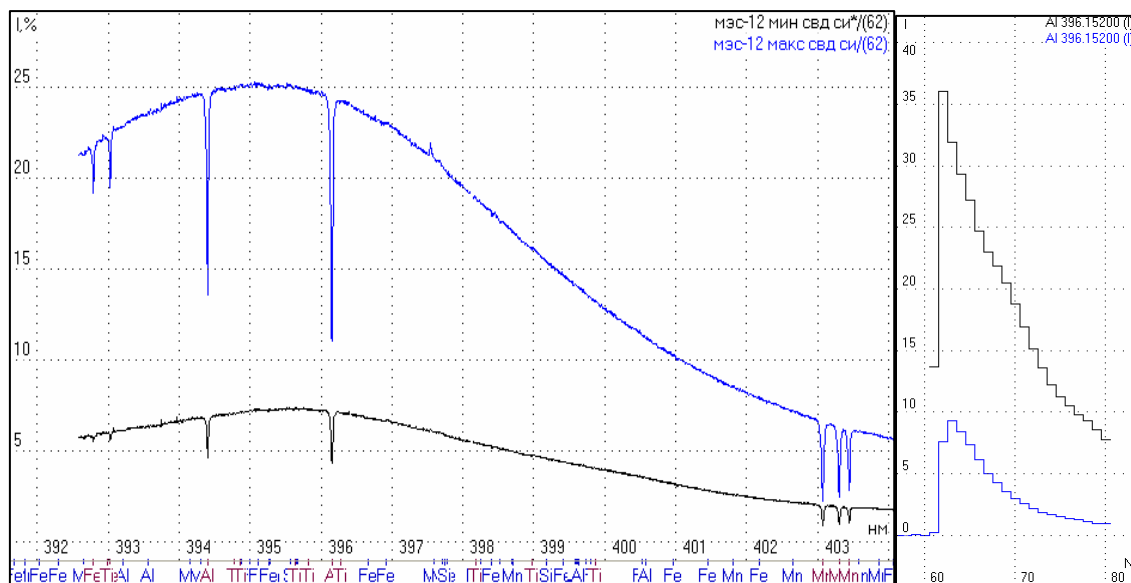


Рис. 5. Поглощения алюминия во времени при интенсивностях излучения светодиода 25 % (черный график) и 9 % (синий график)

Оценка результатов

В наших экспериментах мы определяли предел обнаружения элемента, как концентрацию, при которой возможно выделить контур линии из шума. Эксперимент проводился с разбавленным стандартным раствором МЭС-11 с концентрациями 0.5, 5 и 50 мг/л. Наиболее чувствительные линии поглощения всех элементов пробы кроме бора видны на фоне шумов для всех трех концентраций. Для меньших концентраций анализ не проводился, так как наша лаборатория не располагает необходимыми условиями проведения эксперимента. Поэтому пределы обнаружения оценивали по альтернативным линиям поглощения элементов с известным коэффициентом ослабления чувствительности. Оценка пределов обнаружения проводилась ориентировочно, без оптимизации температуры пиролиза и атомизации, из навески в 10 микролитров. В табл.2 представлены предварительные результаты оценки пределов обнаружения. В последней колонке приведены пределы обнаружения элементов взятых из рекламных проспектов фирмы Perkin Elmer, которые получены на приборах AAnalyst 800 и 700 при объеме образца 50мкл.

Таблица. 2.

Элемент	Длина волны, нм	Коэффициент ослабления	Пределы в эксперименте мг/л	Интенсивность при 0.5 мг/л	Пределы с ЭТА, мкг/л
Mg	202,5	40	0,0125	0,4	0,004
Cr	360,3	3	0,16	0,1	0,02
Fe	372	10	0,05	0,07	0,06
Co	343,6	6	0,08	0,12	0,15
V	318,5		0,5	0,06	0,1
Cu	327,4	2	0,25	0,13	0,06
Cd	228,8		0,5	0,2	0,002
Pb	283,3	2,5	0,2	0,31	0,05
Sn	235,5	2	0,25	0,06	0,1
Ni	231,1	2	0,25	0,1	0,07
Bi	220,2	14	0,035	0,1	0,05
Sb	231,1	2	0,25	0,1	0,05

В заключение отметим, что создан экспериментальный комплекс для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа с источником непрерывного спектра, электротермическим атомизатором и многоканальным спектрометром высокого разрешения. Разработаны и изготовлены источник питания для дейтериевой лампы и мощный управляемый из компьютера генератор для нагрева графитовой кюветы. Экспериментально исследованы спектральные характеристики светодиодов, дейтериевых и ксеноновых ламп.

Проведен анализ модельных проб с известной концентрацией. Зарегистрированы спектры поглощения элементов с высоким разрешением. Проанализированы процессы, происходящие в кювете во время температурно-временной программы.

Проведен анализ разбавленных стандартных растворов МЭС-11 в концентрациях 0.5, 5 и 50 мг/л. Выбраны альтернативные линии поглощения и занесены в базу данных с соответствующими чувствительностями. Экспериментально зарегистрированы кривые абсорбции для разных элементов в процессе пиролиза и атомизации проб.

Основываясь на полученных результатах, можно надеяться, что серийный прибор позволит существенно повысить производительность атомно-абсорбционного спектрального анализа и расширить сферу его применения в науке и промышленности. Метод не требует смены ламп и перестройки длины волны монохроматора при многоэлементном анализе, существенно снижается потребление расходных материалов, таких как дорогостоящие графитовые кюветы и высокочистый аргон. Для определения всех примесей требуется минимальное количество аналитического материала, по сравнению с другими методами элементного анализа.

Литература

1. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: «Наука», 1966 - 392с.
2. Khaled Elsherif Simultaneous Determination of Trace Elements using Multi-Element Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, 2009
3. Mavrodineanu R. and Hughes R.C. A Multichannel Spectrometer for Simultaneous Atomic Absorption and Flame Emission Analysis, Applied optics, July 1968, V 7, p 1281-1285
4. Eric D. Saline- and J.D. Ingle, JR., Design and Performance of a Time Multiplex Multiple Slit Multielement Flameless Atomic Absorption Spectrometer, APPLIED SPECTROSCOPY, Volume 32, Number 6, 1978, p 579-584

5. *Stephen R. Lawson,* John A. Nichols*, PULIGANDLA RAY WOODRIFF Demonstration of Techniques and a Suitable Atomizer for Practical Multielement Atomic Absorption Analysis, APPLIED SPECTROSCOPY, Volume 36, Number 4, 1982, p 375 - 378
6. *Mitchell D.G., Jackson K.W. and Aldous K.M* Application of a Silicon-Target Vidicon Detector to Simultaneous Multielement Flame Spectrometry, ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 45, NO. 14, DECEMBER 1973, p 1215A - 1223A
7. Atomic absorption spectrophotometer for simultaneous multi-element analysis, patent number 5,066,124; nov. 19 1991
8. *James M. Hamly* Multielement Atomic Absorption with a Continuum Source, ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 58. NO. 8. JULY 1986 p 933A - 943A
9. *Путышев А.А.* Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра / Аналитика и Контроль. 2008.т.12, №3-4. с 64-91
10. *Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печуркин В.И.* «Экспресс» - новый спектрометр для АЭСА, Труды X Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009, с 74 - 75
11. *Боровиков В.М., Петроченко Д.В., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О.* Универсальный генератор «Везувий-3» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 62-66
12. *Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Селюнин Д.О.* Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 35-39

ВНЕДРЕНИЕ ПРИБОРОВ КОМПАНИИ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА» В ЛАБОРАТОРИЯХ РОССИИ И СТРАН СНГ

А.В. Борисов^{1,2}, В.Г. Гаранин¹, А.Н. Пустьмаков^{1,2}, Г.В. Речкин^{1,2}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

На протяжении многих десятков лет атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) остается наиболее информативным, быстрым и удобным видом анализа веществ. Большой импульс в развитии этого метода анализа произошел после появления приборов и технологий, основанных на регистрации спектральной информации с помощью полупроводниковых детекторов. Развитие метода также связано с появлением новых компонентов в электротехнике. Для использования возможностей систем регистрации спектра необходимы новые источники возбуждения спектра (генераторы тока, разряда), новые приборы для подачи, удержания проб в разряде (спектроаналитические штативы), а также системы вентиляции и охлаждения. Все эти изменения потребовали и создания новых спектральных приборов, систем разложения света в спектр (полихроматоров). В результате, специалистами компании «ВМК-Оптоэлектроника» были созданы полные, законченные аналитические комплексы, состоящие из спектрального прибора, источника тока, спектроаналитического штатива, системы передачи света в спектрометр, дополнительного оборудования, компьютерного комплекса с развитым программным обеспечением.

На (рис.1) представлена динамика производства таких комплексов. Всего компанией «ВМК-Оптоэлектроника» установлено потребителям 56 разных комплексов. Данные по 2012 году приведены за 6 месяцев.

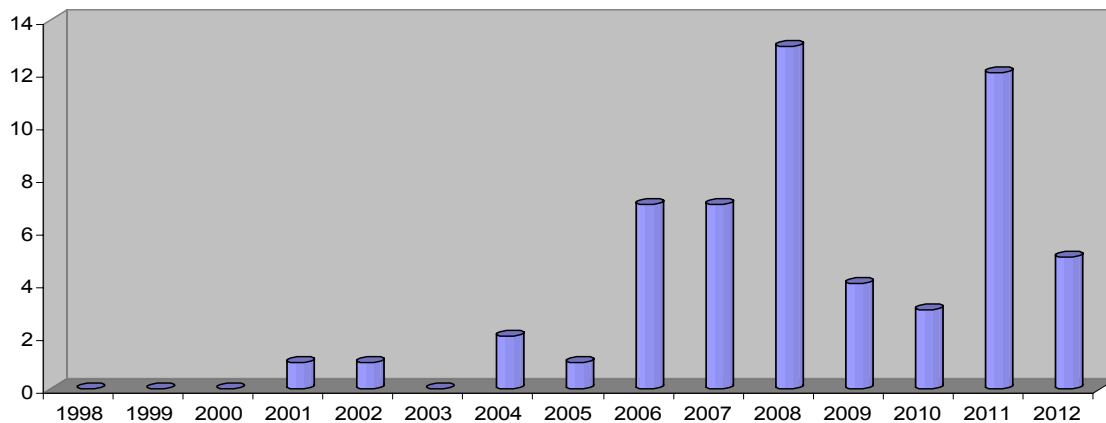


Рис.1. Динамика производства комплексов

Некоторый спад пришелся на 2009-2010 годы, когда достигнутый уровень сократился в 2-3 раза. Карта распределения оборудования представлена на (рис.2). Основными городами-лидерами являются: Новосибирск, Москва, Северск, Иркутск, Усть-Каменогорск, Красноярск, Хабаровск.

На (рис.3) представлены основные отрасли, где используется наше оборудование. Из рисунка видно, что немногим более 60% приходится на машиностроение, цветную металлургию, атомную промышленность и криминалистику. В связи с началом серийного производства установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» и большим интересом к ней со стороны геологов, научных организаций и металлургов, увеличилось количество установленных комплексов для анализа порошковых проб.

Появление современных штативов также отразилось и на количестве поставок комплексов для анализа из кратера электрода или «глобульной дуги».



Рис.2 Карта распределения оборудования по России и зарубежью

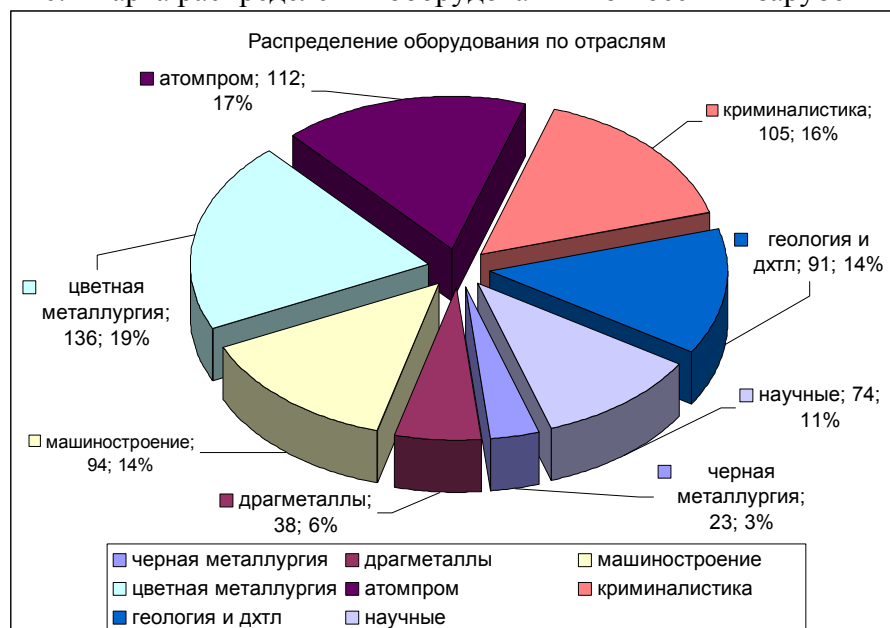


Рис.3. Распределение оборудования по отраслям

Если раньше можно было отправить потребителю, например, только МАЭС, то теперь всё больше становится поставок именно полных аналитических комплексов. Это потребовало новых процедур в производстве, нового подхода. Все поставляемое оборудование помимо разработки, первичного производства, проходит многократный цикл проверки, доводки, наладки, испытаний, как отдельно, так и в составе всего комплекса.

Например, производство комплекса «Гранд-Поток» состоит из таких основных этапов:

- Сборка полихроматора, настройка оптических элементов, МАЭС, юстировка.

- Настройка осветительной системы.
- Сборка всего спектрометра в полной комплектации.
- Отдельно происходит настройка, обновление и тестирование компьютера, дополнительного оборудования.
- Отдельно проходит наладка установки «Поток».
- Затем спектрометр, «Поток» и компьютер совместно испытываются, производится многодневная съемка спектров проб, как в ручном, так и в автоматическом режиме работы.
- Проверка работоспособности всего комплекса происходит как непрерывно, так и разные дни.

После всех проверок оборудование упаковывается в специально заказанную тару и отправляется заказчику. В зависимости от ситуации выбирается подходящий вариант доставки оборудования. В настоящее время используются все виды транспорта – прямая автодоставка, ЖД и авиа транспорт, а также курьерская доставка.

При установке любого оборудования нам необходимо решить не только основную задачу конкретной лаборатории, но и, по-возможности, расширить ее для использования функций оборудования в максимальном объеме. Очень часто приходится решать и другие сопутствующие проблемы. Поскольку возможности приборов растут, то это требует не только от нас, но и от потребителей большего внимания к квалификации, опытности персонала, работающего на приборах. И часто основным фактором развития анализа является не столько сам прибор, а сколько оператор, инженер. В огромном парке спектрального оборудования в России и за рубежом используются разные, мало похожие друг на друга компоновки аналитического комплекса. Это и разные источники разряда, штативы, спектрометры/спектрографы. При этом нормативные документы часто не регламентируют типы приборов, а этот конкретный вид анализа должен быть правильно осуществлен на имеющемся оборудовании.

Мы имеем большой опыт по адаптации однотипных анализов, осуществляемых на разных модернизированных нами приборах, и в любом случае доводим возможности имеющегося оборудования до оптимума. Какие основные задачи стоят в этом случае?

1. Максимально качественная установка и юстировка анализатора МАЭС, юстировка всего полихроматора.
2. Выбор, юстировка осветительной системы, чистка.
3. Правильное подключение и выбор режимов работы источника разряда (генератора).
4. Настройка и зачастую восстановление работоспособности штатива, выбор держателей электродов.
5. Выбор места установки комплекса.
6. Использование правильной вентиляции, электропитания, заземления.
7. Температурный режим в помещении.
8. Пробоподготовка, подготовка электродов.
9. Методическая проработка анализа.
10. Обучение персонала лаборатории работе со всеми частями комплекса, с программным обеспечением, с компьютером.
11. Контроль узлов спектрального прибора.

Надо подробнее остановиться, что же кроется за этими, простыми на первый взгляд, задачами.

1) На основе нашего опыта и требуемой аналитической задачи выбирается оптимальный спектральный диапазон, выполняется юстировка полихроматора, настройка анализаторов МАЭС.

2) Все элементы светового тракта очищаются, проверяются. В зависимости от типа источника, размеров разряда подбирается оптимальная осветительная система. Например, просыпка, лазер, плазматрон, аргоновая плазма, испарение из кратера могут потребовать разные системы освещения для разных спектральных приборов.

3) Исходя из имеющегося источника разряда, выбирается вариант его подключения, режим работы, иногда восстанавливается его работоспособность.

4) Из-за продолжительной работы и отсутствия обслуживания старые штативы типа УШТ-4 (рис.4а), ШТ-23 и т.п. часто вообще не работоспособны. Требуют замены узлов, ремонт цепей питания, блокировки, управления. Электрододержатели часто не зафиксированы, обгоревшие, калибр для установки верхнего электрода плохо закреплен. Приходится менять их на новые или восстанавливать. Мы можем изготовить разные электрододержатели для конкретных задач, например для работы в глобульной дуге (рис.4б).

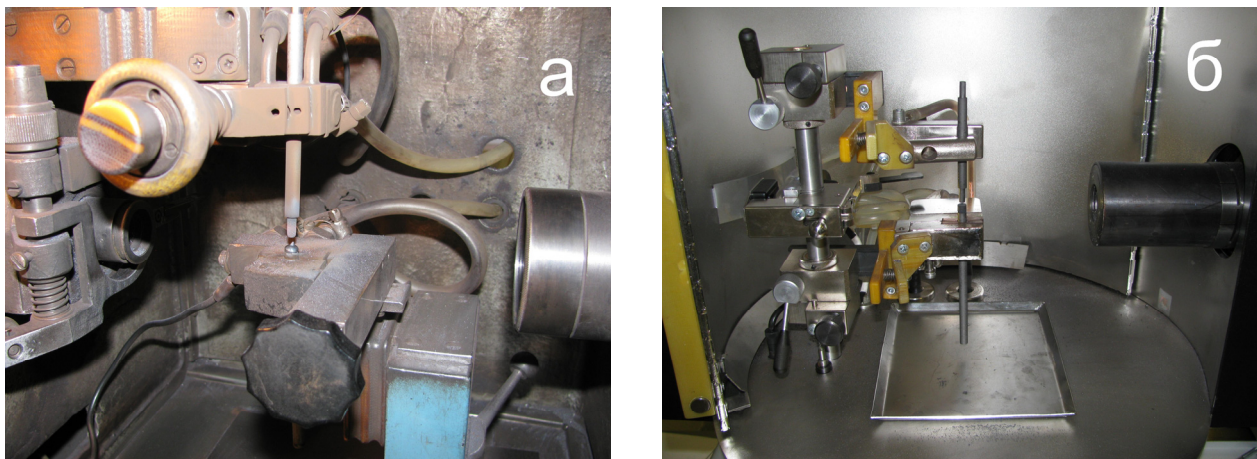


Рис.4

а) штатив УШТ-4, б) штатив «Глобула»

5) Выбор места установки тоже немаловажен, от этого зависит и возможность подключения к электропитанию, к вентиляции, к установке стола с компьютером для оператора, к освещению рабочего места. Правильная, удобная установка помогает решать много возникающих проблем.

6) Наличие надежного заземления – обязательное требование для установки спектрального оборудования. Это позволяет избежать как вредного влияния на человека, так и снижает возможные проблемы с помехами на систему регистрации, возбуждения спектра, компьютерное оборудование. Использование «чистого» электропитания, использование блоков бесперебойного питания UPS, позволяет, как сохранить само оборудование, так и обеспечить сохранность полученных данных. Состояние вентиляции в некоторых аналитических лабораториях – один из факторов, сильно влияющих на результаты анализов и редко учитываемых на практике. Например, на (рис.5) показан простой элемент штатива, позволяющий избавиться от заражения во время анализа продуктами из вентиляционной трубы – вентиляционный «зонтик».

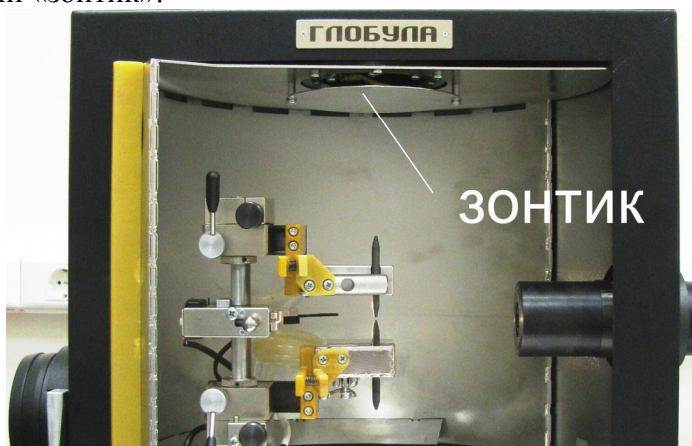


Рис.5 Вентиляционный «зонтик» в штативе «Глобула».

Также этот элемент позволяет распределять поток воздуха так, чтобы не срывать разряд. Особенно это заметно на постоянных токах из глобульной дуги и прерывистых токах на металлических пробах. Кроме того, большое значение имеет возможность поддержания и регулировка потока воздуха из штатива, его стабильность, что достигается применением специального клапана-регулятора и прибора, измеряющего проток воздуха.

7) В паспорте на оборудование приведены параметры температурного режима его работы. В разделе 5.3 ГОСТ Р ИСО 17025-2006 установлены требования к помещениям и условиям окружающей среды для лабораторий, в частности, источники энергии, освещение и окружающая среда должны быть такими, чтобы обеспечивалось правильное проведение испытаний и/или калибровки. Именно стабильность температуры – один из факторов, обеспечивающих стабильность результатов, минимальный дрейф спектральных линий.

8) Пробоподготовка – это 50% правильного анализа (если 40% - работа инженера, оператора и 10% - работа самого прибора). Например, каждый лаборант по-своему набивает пробу в кратер, или прессует таблетки и т.п. Химическое приготовление пробы в разное время, разными лаборантами хорошо заметно в таком методе анализа, как «спектрозолотометрия». Загрязнение буферной смеси может приводить к грубым ошибкам в анализе, то же самое относится к загрязненным электродам, хранению их в загрязненном месте, повторное использование без предварительного обжига и т.д. Как ни странно, но до сих пор большую проблему на предприятиях представляет такая простая операция, как подготовка электродов, заточка. Элементарно могут отсутствовать заточные станки, либо они находятся в плачевном состоянии. Некачественная заточка электродов, заражение при самой заточке, несоблюдение требований к чистоте – все это приводит к ошибкам в анализах.

9) Инженер должен выбрать аналитические линии, настройки вычисления линий, линий сравнения, реперных линий, графиков выгорания, расчет по записи выгорания, а также выбрать величину навески пробы, наличие буферной смеси, формы кратера электрода, времени экспозиции и обжига, силы и типа тока в разряде, оценить получаемые результаты. Хорошая методическая проработка перед самым анализом – это основа правильности результатов.

10) Каждый инженер-аналитик должен знать возможности оборудования, его особенности и уметь использовать возможности программного обеспечения, а если возникают некоторые вопросы, можно оперативно получить консультации у производителя оборудования.

11) Так как спектроаналитическое оборудование требует обслуживания, необходимо строго придерживаться всех рекомендаций производителя. Необходимо следить за исправностью узлов и отдельных элементов спектрального комплекса, крайне внимательно обращаться с органами управления, элементам юстировки оборудования и т.п. Зачастую сбои в работе, ошибки в анализе вызваны неаккуратным обращением именно с элементами юстировки и управления оборудованием. Часты случаи сдвига входных щелей, изменение ширины входной щели, загрязнение и подвижка оптических элементов, повреждение сигнальных кабелей, заражение компьютера вирусами.

Разработчики, производители и установщики спектроаналитического оборудования компании «ВМК-Оптоэлектроника» прилагают усилия, чтобы оборудование компании было удобным, надежным, и чтобы анализ на предприятиях и в организациях России и других стран поднимался на новый уровень. Для этого принимаются во внимание пожелания по улучшению оборудования от наших пользователей, постоянно вносятся изменения в программное обеспечение, модернизируется и обновляется уже установленное оборудование, разрабатываются новые компоновки приборов и дизайн.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ КОМПАНИИ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

С.В. Фоменко¹, А.С. Пак¹, В.А. Лабусов^{1,2}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: fomenkosv@vmk.ru

Компания «ВМК-Оптоэлектроника» на рынке спектроаналитического оборудования уже более 20 лет и за время своего существования производство оборудования и взаимодействие с заказчиками претерпели свои изменения, в связи с повышением требований к качеству продукции (рис. 1). Раньше качество продукции определялось, тем насколько продукция соответствует ГОСТ, но современному рынку этого не достаточно. Сегодня наличие технических условий (ТУ) на оборудование не может быть гарантией качества, если в организационной системе компании, управляющей своими действиями, имеются какие-либо несоответствия.



Рис. 1. Динамика развития компании в области обеспечения качества

На сегодняшний день, качество продукции определяется степенью соответствия присущих характеристик требованиям [1], а требования в свою очередь выдвигаются:

- государством, в виде сертификации, лицензирования и др.;
- заказчиками, например, на соответствие продукции ГОСТ или наличия системы менеджмента качества.

Для того чтобы соответствовать всем выставляемым требованиям и лидировать на российском рынке спектроаналитического оборудования компания «ВМК-Оптоэлектроника» прилагает все усилия.

В 2001 г. были разработаны технические условия ТУ 25-7401-11855928-01 на анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС (далее – анализатор МАЭС) и успешно пройдены испытания на утверждение типа средств измерения в Всероссийском научно-исследовательском институте оптико-физических измерений (ВНИИОФИ, г. Москва). Анализатор МАЭС был включен в государственный реестр средств измерений и была утверждена методика поверки анализатора (табл.1).

Таблица 1.

Оборудование, подразделения приятия и др.	Разрешительный документ
Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС	Свидетельство об утверждении типа средств измерений RU.C.31.001.A №42605 от 25.05.2011 г. на «Анализаторы многоканальные атомно-эмиссионных спектров МАЭС», выдано Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии, сроком действия до 18.05.2016 г. Методика поверки на «Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС» - Приложение к руководству по эксплуатации ВМКО.157 РЭ Сертификат № 7544 о признании утверждения типа средств измерений - анализаторов многоканальных атомно-эмиссионных спектров МАЭС, выдан Комитетом технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан, сроком действия до 18.05.2016 г.
Программное обеспечение «Атом»	Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2004611127 на «Атом-3.0» Программа для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа», зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 06.05.2004 г.
Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС	Свидетельство об утверждении типа средств измерений RU.C.31.003.A № 44658 от 06.12.2011 г. на «Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС», выдано Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии, сроком действия до 06.12.2016 г. Методика поверки на «Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС» МП 35.Д4-11 Сертификат № 8112 о признании утверждения типа средств измерений - комплексов атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС, выдан Комитетом технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан, сроком действия до 06.12.2016 г.
Метрологическая служба ООО «ВМК-Оптоэлектроника»	Аттестат аккредитации метрологической службы №1166 на право поверки средств измерений от 09.02.2012 г., выдан Федеральной службой по аккредитации, сроком действия до 09.02.2017 г.
Система менеджмента качества	Сертификат соответствия системы менеджмента качества требованиям ГОСТ Р ИСО 9001-2008 (ИСО 9001:2008) № РОСС RU.ИС12.К00116 от 12.03.2012 г., сроком действия до 12.03.2015 г.

С декабря 2009 года Приказом Минпромторга [2] сертификат об утверждении типа средств измерений заменен на свидетельство. Свидетельство об утверждении типа обновляется 1 раз в 5 лет с прохождением испытаний на утверждение типа средств измерений. Также был получен сертификат признания утверждения типа средств измерения в Казахстане (табл.1), что позволяет компании расширить географию своей деятельности.

Неотъемлемой частью при поставке заказчику анализатора МАЭС является программа «Атом», которая зарегистрирована в реестре программ для ЭВМ (табл.1). Программа «Атом» постоянно обновляется, в зависимости от потребностей заказчиков. Раз в год обновляется версия программы и обновление доступно на сайте компании. Программа проходит ежегодную внутреннюю аттестацию на предприятии.

Первые анализаторы МАЭС устанавливались на спектральные приборы для модернизации, а в 2006 году успешно прошли испытания на утверждение типа средств измерения комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС (далее – комплексы с анализатором МАЭС) во ВНИИОФИ. Комплексы с анализаторами МАЭС были включены в государственный реестр средств измерений и была утверждена методика поверки (табл.1). В 2011 году методика поверки была обновлена. Также получен сертификат признания утверждения типа средств измерения – Комплексы атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС в Казахстане (табл.1).

Следующим этапом повышения качества и выполнение требования Российского законодательства было получение лицензии на производство и ремонт средств измерений (табл.1). Лицензия была получена в 2003 г. и каждые 5 лет обновлялась. Согласно Федеральному закону Российской Федерации N 99-ФЗ от 4 мая 2011 г. «О лицензировании отдельных видов деятельности» лицензирование производства и ремонта средств измерений не требуется. Срок действия последней лицензии компании до 2013 года.

Так как анализатор МАЭС и комплексы с анализатором МАЭС являются средствами измерения, то они должны ежегодно проходить поверку. В связи с этим в 2004 г. была аккредитована метрологическая служба (МС) предприятия на право поверок анализаторов МАЭС и комплексов для собственных нужд и сторонних организаций. Был получен аттестат аккредитации (табл.1), который обновляется 1 раз в 4 года. Раньше по законодательству область аккредитации была ограничена регионами в которых установлено оборудование, но уже в 2011 году область аккредитации была расширена и аттестат аккредитации действует по всей России.

На сегодняшний день восемь сотрудников МС являются поверителями, они прошли курсы повышения квалификации в Академии стандартизации метрологии и сертификации по специализации «Поверка и калибровка оптико-физических средств измерений» и аттестованы комиссией ФГУ «Новосибирский ЦСМ». МС располагает необходимым оборудованием, которое проходит ежегодные поверки. Имеется поверенный эталон – Лампа с полым катодом (Cu, Zn), а также набор ГСО, без которых невозможна поверка анализатора МАЭС и комплексов с анализаторами МАЭС.

С 2005 по 2011 гг. МС выполнено около 300 поверок анализаторов МАЭС на территории Российской Федерации и Казахстана, что показало эффективность работы МС.

В процессе работы МС был разработан и введен стандарт организации – руководство по качеству метрологической службы, являющийся частью системы менеджмента качества.

Для обеспечения надлежащего и стабильного качества производимой и поставляемой потребителям продукции и услуг в 2003 г. на предприятии введена система менеджмента качества по ГОСТ Р ИСО 9001 (далее – СМК). Был получен сертификат соответствия системы сертификации ГОСТ Р на систему менеджмента качества, который обновляется 1 раз в 3 года (табл.1).

СМК охватывает деятельность всего предприятия. Для этого была создана иерархическая организационно-функциональная структура предприятия с распределением обязанностей, полномочий и ответственности подразделений, должностных лиц согласно требованиям организации деятельности.

Следует отметить, что внедрение СМК привело к ряду связанных с этим положительных изменений, таким как:

- систематизация документации и разделение ответственности по процессам;
- рост престижа компании;
- укрепление позиций на рынке;

- снижение уровня дефектов и др.

В настоящее время в связи с массовой отменой большого количества лицензируемых видов деятельности сертификат СМК является одним из наиболее объективных доказательств надежности компании. Наличие такого сертификата предполагает внутренний контроль деятельности компании на всех этапах, гарантирует надежность компании как делового партнера.

Отдельно стоит рассказать о проверках, которые проходит предприятие. В соответствии с требованием ГОСТ Р ИСО 9001-2008 [3] ежегодно проходят три проверки (внутренний аудит СМК, внешний аудит СМК), аттестация рабочих мест и 1 раз в 3 года ресертификация СМК.

В связи с лицензированной деятельностью проводились плановые выездные проверки 1 раз в 2 года.

Внешняя проверка метрологической службы проходит 1 раз в год комиссией ФГУ «Новосибирский ЦСМ», аккредитация МС проходит раз в 4 года, аттестация поверителей – 1 раз в 5 лет.

В заключение хочется отметить, что производство качественного оборудования – это дело принципа компании и хочется сказать спасибо нашим заказчикам, которые выдвигают новые требования к нашей продукции и услугам, которые помогают нам совершенствоваться.

Литература

1. ISO 9000:2005 Системы менеджмента качества - Основные положения и словарь.
2. Приказ Минпромторга РФ от 30.11.2009 N 1081 «Об утверждении Порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, Порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, Порядка выдачи свидетельств об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, установления и изменения срока действия указанных свидетельств и интервала между поверками средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядка их нанесения».
3. ГОСТ Р ИСО 9001-2008 Системы менеджмента качества. Требования.

АНАЛИЗАТОР МАЭС В ЛАБОРАТОРИЯХ РЖД

Н.Д. Буренко

Дорожная химико-техническая лаборатория
Западно-Сибирская железная дорога
E-mail: spektrolab@wsr.ru

В локомотивных депо дорог ОАО «РЖД» спектральному анализу в основном подвергаются работавшие дизельные масла тепловозов и буксовые смазки тепловозов, электровозов, электропоездов.

Возможность оперативной обработки спектров в программе «Атом» позволила в практике дорожной химико-технической лаборатории (ДХТЛ) ЗСЖД получать дополнительную информацию при, казалось бы, давно освоенных методиках анализах масел и смазок на элементы износа.

Так по ГОСТ 20759-90 в дизельном масле тепловозов определяются семь элементов: Pb, Fe, Si, Sn, Cu, Al и Cr.

Известны «пути» возможного появления того или иного элемента. Так кремний появляется в масле вследствие попадания пыли через неисправность воздушного тракта дизеля либо как компонент сплава. В последнем случае одновременно с кремнием в масле должно обнаруживаться большое содержание железа (сталь) или алюминия (силумин).

При мониторинге тепловозных дизелей в практике ДХТЛ ЗСЖД встречались случаи нарастания содержания кремния в течение нескольких месяцев без соответствующего нарастания содержания железа (алюминия) и не объясняемых плохим состоянием воздушного тракта.

Появилось предположение, что кремний попадает вместе с охлаждающей водой вследствие нарушения герметичности между контурами охлаждения и смазки.

Т.к. кремний в охлаждающей воде присутствует в составе присадки ИНКОРТ (метасиликат натрия, бура, молибдат натрия), то мы добавили в расчет программы «Атом» бор, молибден и увидели на качественном уровне, что повышенное содержание кремния в масле «подозреваемых» дизелей сопровождается повышением интенсивности спектральных линий вновь добавленных элементов.

При дальнейших профилактических работах на дизелях была обнаружена негерметичность водомасляного теплообменника, позволявшая попадать воде (в незначительных количествах, 200-300мл в сутки) в масло. Т.к. вода успевала испариться, она не обнаруживалась в «пробах на воду» а присадка ИНКОРТ, накапливаясь, позволила выявить аварийную ситуацию.

При анализе буксовых смазок по ЦТЧС-53 определяется содержание Fe, Si, Cu, и Cr, на которые есть браковочные нормы, позволяющие контролировать износ стальных и латунных деталей.

Ситуация усложнилась когда наряду с традиционной смазкой «Буксол» стала применяться смазка «Металплекс».

Смазка «Металплекс», в отличие от «Буксола», изначально содержит медь (0,15-0,40 % мас) и браковочные нормы на содержание меди у них разные: 0,5 % вместо 0,15 % у «Буксола».

В случае обнаружения в пробе буксовой смазки меди часто возникает вопрос : то ли это смазка «Металплекс» то ли «Буксол» с медью как результатом износа медьсодержащих деталей буксы.

В роликовых подшипниках буксового узла медьсодержащим является латунный сепаратор. Латунь марки ЛС59 – 1 содержит кроме меди цинк (около 40 %) и свинец (около 1 %).

Ввели дополнительно линии свинца, повышение интенсивности которых рассматривались в случаях обнаружения меди. Таким образом удалось отделить случаи износа сепаратора от случаев замены смазки «Буксол» на «Металплекс».

Дополнительно появилась информация, позволившая указывать на нарушение технологической дисциплины, когда в буксах одного и того же локомотива находится разная смазка.

Начиная с 1999 года, в лабораториях РЖД внедрено 14 установок с анализатором МАЭС в системах различной комплектации.

Последние три внедрения в 2012 году были укомплектованы спектрометрами «Экспресс-Ойл», полностью разработанными и изготовленными компанией «ВМК-Оптоэлектроника». При этом, продолжая практику поставки «под ключ», компания укомплектовала лаборатории компьютерной мебелью, мешалками масел, запасом электродов, образцами сравнения, принадлежностями для приготовления образцов сравнения (ступка, оксиды) и набором емкостей из нержавеющей стали для промывки масляных кювет после анализа.

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ В СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ

Т.И. Субботина

Сибирский региональный центр судебной экспертизы Министерства Юстиции
Российской Федерации

Атомный эмиссионный спектральный анализ является одним из наиболее эффективных и широко применяемых методов определения элементного состава большого количества материалов и веществ, исследуемых в криминалистической и судебно-медицинской экспертизах, проводимых в рамках расследования конкретных уголовных дел.

В большинстве экспертных учреждений министерства юстиции Российской Федерации за последние 10 лет постепенно прошла замена фотографического метода регистрации на фотодиодные линейки многоканального анализатора эмиссионных спектров (анализатор МАЭС), что позволило значительно облегчить и ускорить процесс проведения анализа, а программный пакет «Атом» существенно расширил возможности решения поставленных перед экспертами специфических задач.

Автоматизация процесса проведения ЭСА и расшифровки спектров, автоматический поиск заданных спектральных линий и широкий выбор вариантов вычисления интенсивностей аналитических линий элементов, автоматический качественный и полуколичественный (приближенный по «последним линиям» элементов) анализ с оценкой концентраций элементов, определение наложений спектральных линий различных элементов и идентификация мешающих линий, оказывают эксперту - криминалисту неоценимую помощь и позволяет обрабатывать спектры любой сложности.

Возможность обрабатывать неограниченное количество спектров и линий позволяет реализовать методику любой сложности по определению одновременно большого количества элементов по нескольким аналитическим линиям каждого из них. Сохраненная в компьютере вся спектральная информация дает возможность впоследствии обрабатывать (при возникающей в том необходимости) спектры, неоднократно добавляя новые линии и меняя параметры обработки). Возможность совместить на одном графике изображение двух (и более) сравниваемых объектов, а также предоставленные в программе версии «Атом 3.1» возможности проведения сравнительного исследования объектов и составления диаграмм содержания элементов в объектах позволяют наглядно иллюстрировать совпадения или различия объектов при идентификационных исследованиях и существенно увеличивает доказательственное значение экспертиз в суде, выполненных с помощью методов ЭСА.

Использование анализатора МАЭС и программного комплекса «Атом» дает возможность проводить дополнительные исследования спектров объектов через любой временной промежуток, что очень актуально при исследовании объектов судебной экспертизы, где в процессе расследования уголовного дела нередко появляются новые вещественные доказательства (и что в принципе невозможно было при фотографической регистрации спектров). В лучшем случае, была возможность повторить исследования первичных вещественных доказательств (при условии того, что объекты не были израсходованы при первичном исследовании полностью) и к ним уже доснимать (на ту же фотопластинку) новые объекты. Классический пример: исследование микрочастиц краски, изъятых с одежды потерпевших при ДТП, когда возникает необходимость провести дополнительные исследования при появлении новых обстоятельств дела (в том числе и при необходимости проверки ряда попавших в подозрение автомобилей).

В настоящее время очень распространены преступления, связанные с незаконным оборотом наркотиков. При расследовании уголовных дел, связанных с изготовлением и распространением наркотических веществ важное место занимает идентификационная экспертиза (отнесение к единой массе, либо установление общего источника происхождения

наркотических веществ по исходному сырью, технологии изготовления, условиям хранения и т.д.). Одним из основных методов идентификационной экспертизы (вслед за установлением качественного и количественного соотношения наркотически активных компонентов) является установление макро- и микроэлементного состава минеральной основы наркотических веществ и их наполнителей. Как и в приведенном выше примере, исследование объектов в разные временные промежутки значительно расширяет возможности решения экспертных задач. При установлении сбытчика (торговца) наркотическими средствами довольно часто возникает необходимость проведения дополнительных исследований наркотических веществ (при выявлении новых клиентов - покупателей).

Далеко не всегда спектральные лаборатории экспертных учреждений располагают комплектами стандартных образцов, необходимых для установления количественного содержания элементов в сплавах. С учетом специфики подвергаемых исследованию объектов и решаемых задач очень важен тот факт, что программный пакет «Атом» адаптирован для использования методик проведения количественного анализа с применением «безэталонных» методов, разработанных в системе экспертных учреждений МЮ РФ и МВД РФ (исследование железо-углеродистых, свинцовых, оловянно-свинцовых, цинковых, золото-серебряных, золото-серебряно-медных, золото-медных и серебряно-медных сплавов), которые позволяют с достаточной точностью анализировать указанные выше сплавы и решать поставленные перед экспертом задачи. При этом возможно решение как диагностических и классификационных (установление материала, из которого изготовлены объекты, отнесение их к определенному роду, виду), так и идентификационных (идентификация целого по частям, установление общего источника происхождения по исходному сырью, технологии изготовления) задач. Применение безэталонного метода определения элементного состава в свинцовых сплавах, в частности, существенно облегчило решение задач баллистической экспертизы, где зачастую приходится подвергать исследованию большие объемы боеприпасов со свинцовыми снарядами. Практически автоматический расчет количественного содержания элементов-присадок и элементов-спутников в исследуемых свинцовых сплавах дает возможность в небольшой временной промежуток исследовать сколь угодно большое множество объектов (зачастую на экспертизу поступают боеприпасы, изъятые у нескольких подозреваемых, причем у каждого в больших объемах).

Особенностью применения спектрального эмиссионного анализа объектов судебно-медицинской экспертизы является разработка и практическое использование специальной системы исследования, базирующейся на статистическом выборе и оценке дифференциальных спектральных признаков без проведения соответствующих концентрационных определений. Проводимая анализатором МАЭС регистрация интенсивности аналитических линий элементов и расчет ОСКО для каждого исследуемого объекта полностью соответствует указанной схеме исследования и при этом существенно облегчает и ускоряет процесс исследования. Чаще всего решаемые с помощью ЭСА вопросы в судебно-медицинской экспертизе, сводятся к установлению наличия в органах человека металлических ядов (отравление тяжелыми металлами) и выявлению следов металлизации в области повреждений на кожных лоскутах (следов контакта с металлическими объектами, контакта с проводником технического тока в «электрометках» в случаях поражения электрическим током, наличие комплекса металлов, характерных для продуктов выстрела при идентификации огнестрельных повреждений и т.д.). Для решения вопросов об отравлении тяжелыми металлами в экспертных учреждениях подбирается коллекция стандартных тканей органов человека («эталонов») используемых в качестве образцов сравнения. Решение вопросов в отношении наличия (отсутствия) следов металлизации решается путем сравнения элементного состава минеральной части кожных лоскутов с повреждениями с элементным составом контрольных лоскутов (изъятых с неповрежденных участков).

Количественная оценка интенсивности аналитических линий элементов двух (или нескольких) сопоставляемых групп «органов-эталонов» с количественной оценкой интенсивности аналитических линий элементов представленных на исследование объектов (к примеру, тканей печени) с учетом ОСКО позволяет установить наличие (отсутствие) отравления металлами, а в случае исследования кожных лоскутов – наличие (отсутствие) следов металлизации.

В указанную схему исследования прекрасно вписывается экспертиза по выявлению продуктов выстрела на руках стрелявшего. Значимость этого вида экспертизы невозможно переоценить, ведь в ряде случаев именно с помощью этой экспертизы можно установить, преступление или суицид имеет место в случае обнаружения трупа с огнестрельным ранением, когда оружие, причинившее это ранение, находится на месте происшествия, рядом с трупом.

Особенностью исследований объектов в криминалистике, в том числе и с применением методов атомной спектроскопии, является, зачастую, их непредсказуемость и непредсказуемость вопросов, поставленных следствием перед экспертом для их разрешения. Так, вещества, представленные органами дознания на экспертизу наркотических веществ (при том, что по внешнему виду вещества похожи на героин) со стандартными, в подобных случаях, вопросами: «Что представляет собой вещество и является ли оно наркотическим?», оказались специальными химическими веществами (СХВ), обладающими эффектом люминесценции, что позволил установить эмиссионный спектральный анализ. С его помощью также было установлено, что одно из представленных веществ состоит из цинка, серебра, кальция, магния и кремния с примесью меди, железа, алюминия и свинца (люминофоры на основе неорганических соединений цинка, активированные серебром, имеют люминесценцию синего цвета), а второе – из европия, молибдена, цинка, кальция, магния, алюминия и кремния с примесью железа, марганца, меди, олова, серебра и никеля (люминофоры, содержащие европий, имеют люминесценцию красного цвета).

При решении поставленных органами дознания вопросов в данном конкретном случае главную роль выполнил именно спектральный анализ, позволивший установить элементный состав веществ и спланировать дальнейший ход исследований.

В настоящее время практически невозможно переоценить значимость и результативность применения анализатора МАЭС в экспертной практике судебных экспертных учреждений. Проведенные с его использованием и представленные в экспертном заключении исследования существенно увеличивают наглядность, достоверность и убедительность данных экспертами выводов.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНОВЫХ (КЛАРКОВЫХ) СОДЕРЖАНИЙ РТУТИ В
РАЗЛИЧНЫХ КОМПОНЕНТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА ПРИМЕРЕ
ТОМСКОГО РЕГИОНА
(С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РТУТНОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА РГА- 11)**

Е.Е. Ляпина¹, Г.Н. Аношин^{2,3}

1 – Институт мониторинга и климатических и экологических систем СО РАН

2 – Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

3 – Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

При проведении известных работ по экологической экспертизе проекта Катунской ГЭС в конце 80-х – начале 90-х годов прошлого века, проводимой Временным научным коллективом СО РАН под руководством Председателя СО РАН академика В.А. Коптюга, в котором также участвовали лучшие специалисты страны, вопрос о распространенности ртути и ее поведении в различных экогеохимических процессах практически стал основным, который мог коренным образом решить судьбу всего проекта. Основные аргументы в пользу той или иной точки зрения, в конечном счете, сводились к проблеме достоверности, точности и другим метрологическим параметрам определения ртути в различных объектах окружающей среды и, в первую очередь, *природных водах* [1]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) ртути в них регламентировалась в Российской Федерации сравнительно малой величиной - 0,5 мкг/л. Как выяснилось в процессе экспертизы, определение столь низких концентраций ртути, было возможным лишь в небольшом числе химических и геохимических лабораторий нашей страны. В то же время, в средствах массовой информации появились различные сообщения о содержаниях ртути в природных водах Западной Сибири, превышающих ПДК ртути для природных вод. Подобные данные способствовали появлению так называемой *ртутной проблемы*, которая имеет свои корни с 1951 г. - времени массового отравления ртутью населения, питавшего рыбой, выловленной в заливе Минамата (Япония). С этого события возник сам термин «болезнь Минамата». По своему воздействию на различные компоненты окружающей среды *ртуть* относится к *суперэкоотоксикантам* [2], а не просто к химическим элементам I класса опасности. Поэтому уже с 90-х годов прошлого века до настоящего времени устойчиво говорят о «*Мировой ртутной проблеме*». Это стимулировало проведению значительного числа исследований, касавшихся поведения ртути в различных экосистемах как глобального, так и в, несколько меньшей степени, – регионального характера. Так, с конца 80-х годов по данной проблеме работал «Временный научный коллектив Сибирского отделения РАН» под руководством академика В.А. Коптюга, который в первой половине 1995 года представил *Итоговый доклад по проекту SCOPE (Юнеско) «Ртуть в окружающей среде Сибири: оценка вклада природных и антропогенных источников»*. Рабочая группа НАТО, в которую наряду с ведущими учеными зарубежных стран входили некоторые участники ВНК СО РАН (в том числе один из авторов сообщения) провела в июле 1995 г. крупное международное совещание «Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances». Труды этого совещания под одноименным названием полностью были изданы уже в следующем году [3] в NATO Advanced Science Institutes (ASI) Series известным зарубежным издательством *Kluwer Academic Publishers* и уже давно являются настольной книгой, исследователей, занимающихся данной проблемой.

Локальное накопление и аномальное концентрирование ртути в различных компонентах природной среды крупных городов (которые вполне возможно могут трансформироваться в «*химические бомбы замедленного действия*» (***chemical time bomb***)), появление которых в природе неоднократно отмечалось, в основном в зарубежной литературе.

В отличие от других металлов [(II В подгруппы (12 группы) Периодической системы элементов (ПСЭ) - Zn и Cd)] ртуть встречается в земной коре чаще всего в виде рудного минерала – киновари HgS. По некоторым свойствам Hg также значительно отличается, как от своих соседей по подгруппе (группе), так и от других металлов ПСЭ:

1) ртуть является единственным металлом, который при комнатной температуре находится в жидком состоянии;

2) имеет точку кипения ниже 650 °С;

3) является полностью инертной химически, имеющей более высокий потенциал ионизации, чем любой другой электроположительный элемент, с единственным исключением – в виде водорода. Нами [8] было показано, что по этим свойствам ртуть примыкает к благородным металлам;

4) ртуть существует в природе в окислительном состоянии – *ноль* (Hg^0) и *один* (Hg_2^{2+}) в добавление к «ожидаемому» состоянию – *два* (Hg^{2+}). Ртуть образует *сплавы* (амальгамы) со многими металлами, что играет важную роль в химии, геохимии и технологии этого элемента.

Человечество постепенно осознавало, что ртуть и ее соединения чрезвычайно опасны. Со времени понимания этого стали разрабатываться высокочувствительные, точнее, достоверные методы определения Hg и ее разнообразных форм в самых различных матрицах и при широких уровнях концентраций, включая природные и техногенные системы. Аналитические методы определения фоновых содержаний ртути в различных объектах окружающей среды развивались не при использовании традиционных методов элементного анализа, например, нейтронно-активационного анализа, который, как отмечалось в литературе, долгое время по ряду параметров являлся ведущим при анализе высокочистых веществ, геохимических и космохимических объектов и объектов окружающей среды. Для ртути этот метод позволял достигнуть в некоторых объектах предел обнаружения (ПО) – 0,05 ppb (мг/т), но при этом часто возникали определенные трудности. Вообще же данный метод анализа довольно долгое время не имел конкурентов в геохимии и космохимии, прежде всего, из-за его высокой чувствительности.

При определении ртути в первую очередь использовались высокая летучесть самой ртути и ее соединений и появление различных *ртутных газоанализаторов*, использующих это свойство. Эти анализаторы впервые появились, как у нас в стране, так и за рубежом. Работы по созданию ртутных газоанализаторов особенно усилились с созданием и развитием в конце 50-х и начале 60-х годов атомно-абсорбционного метода анализа. Первый атомно-абсорбционный фотометр был создан у нас в стране в 1963 г. И.И. Степановым и В.З. Фурсовым, который позволял проводить измерение ртути в твердых и газообразных пробах в полевых и лабораторных условиях с пределами обнаружения $0,4 \cdot 10^{-7}$ мг/л и $4 \cdot 10^{-8}$ % соответственно. Эта модель впоследствии не раз модернизировалась различными организациями [4, с. 3]. Однако из-за ряда технических недоработок и отсутствия надлежащего метрологического обеспечения эти приборы не вышли из стадии анализа экспериментальных образцов. Только в 1982 г. в Казахском филиале ВИРГ на основе новых технических решений удалось создать более совершенную модель ртутного газоанализатора, на базе которой Свердловским опытно-экспериментальным заводом ПГО «Уралгеология» с 1986 г. был начат серийный выпуск газортутного газоанализатора АГП-1.

Одновременно с развитием аппаратной базы проводилась серьезная методологическая работа по разработке геохимических ртутнометрических методов поисков рудных месторождений. В этом направлении значительных достижений достигли В.З. Фурсов и его коллеги (ИМГРЭ), которые опубликовали ряд материалов с использованием ртутных газоанализаторов, разработанных ИМГРЭ [Приборы ИМГРЭ 1-8, 5; 6].

Как отмечено в первом известном обобщении «Ртуть в окружающей среде» Геологической службы США [7], основным (рутинным) методом анализа лабораторий этой службы на Hg являлась *атомная абсорбция* с соответствующей аппаратурой [9; 10, Pierce et al., 1970, p. 14; Ward, p. 46]. Как позднее подчеркивалось, этим методом был метод «*атомной*

абсорбции холодного пара» или «atomic absorption cold vapour» или просто «CV». Как отмечается в книге [10, с. 93], «впервые метод холодного пара с непламенным атомно-абсорбционным определением восстановленной атомарной ртути (МХП-ААС) был предложен в 1963 г. Физико-химического института им. А.В. Богатского АН УССР, г. Одесса [10, Полуэктов, Виткун, 1963; Полуэктов и др., 1964]. Уже в 1976 г. этот метод был утвержден американскими учеными «cold vapour» или CV [11] в качестве стандартного для метода контроля качества природных и сточных вод» [12].

Основными этапами метода *атомной абсорбции холодного пара* [10, с.94] являются:

- восстановление – растворенная ртуть в водной фазе восстанавливается до *летучей атомарной ртути* Hg^0 при использовании различных восстановителей;

- аэрация – *атомарная ртуть* переводится в газовую фазу потоком инертного газа или воздуха, барботируется через анализируемую жидкость;

- измерение – пары восстановленной ртути с потоком газа-носителя поступают в оптическое устройство, где измеряют их концентрацию, чаще всего поглощение излучения с длиной волны 253,7 нм;

- пределы обнаружения *метода холодного пара* – 0,2-0,5 мкг/л, линейная рабочая область – 0,5 мкг/л до 0,001 мкг/л. Метод достаточно чувствителен, экспрессен и прост. В зависимости от приборного оснащения метод может быть реализован как в специальных *ртутных анализаторах*, так и с использованием приставок к атомно-абсорбционным, атомно-флуоресцентным спектрофотометрам, атомно-эмиссионным спектрометрам, а также к хроматографам и хромато-масс-спектрометрам. Использование специфических свойств атомарной ртути, таких как образование *амальгам с благородными металлами*, позволяет снизить пределы обнаружения ртути за счет предварительного концентрирования восстановленных паров на металлических сорбентах, чаще всего золотых, золотоплатиновых или серебряных [10]. Лаборатория аналитической геохимии ОИГГМ СО РАН при проведении массовых определений общего содержания ртути в неорганической и органической ее формах в объектах окружающей среды Западной Сибири использовала мокрое кислотное озоление пробы с последующим восстановлением Hg до металлической формы и количественным определением методом атомной абсорбции «холодного пара» с использованием амальгамации на золотом сорбенте [33].

Применение ртутного газоанализатора РГ-11

Созданный в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН *атомно-абсорбционный ртутный газоанализатор* с зеемановской коррекцией фона РГА-11 (рис.1) [13], позволяет проводить аналитические исследования распространенности и распределения ртути в геохимических съемках и экологическом мониторинге разных природных объектов: почв, твердого осадка снега, биологических объектов.

Принцип действия РГА-11 основан на методе дифференциального поглощения с использованием эффектов Зеемана и изотопического расщепления спектральной линии с длиной волны $\lambda=253,65$ нм. Источником излучения в анализаторе служит высокочастотная безэлектродная газоразрядная лампа, заполненная изотопом ^{204}Hg .

Измерения проводятся в нормальных условиях:

1. температура окружающего воздуха 20 ± 5 °C;
2. относительная влажность воздуха от 40 до 80 %;
3. атмосферное давление от 630 до 800 мм рт. ст.

Данный газоанализатор не требует сложной пробоподготовки и предварительного концентрирования ртути на сорбентах, и при этом обладает высокой чувствительностью газового анализа.

Калибровка прибора проводится с помощью специального набора тонких кювет с насыщенными парами ртути. Каждая кювета представляет собой два кварцевых окна, разделенных фторопластовой прокладкой и вклеенных в металлическую оправу. Кюветы поочередно устанавливаются на пути луча в кювете газоанализатора и имитируют сигнал от атмосферной ртути. Пересчет производится умножением концентрации насыщенных паров

ртути, соответствующей температуре кюветы в момент калибровки, на отношение толщины калибровочной кюветы к длине луча в многоходовой кювете газоанализатора. Точность измерений определяется в основном погрешностью измерений толщин калибровочных кювет, которая составляет $\pm 0,25$ мкм, что, в конечном счете, определяет точность измерений концентраций паров ртути ~ 30 нг/м³ [13].



Рис. 1. Ртутный газоанализатор РГА-11

Для определения содержания Hg в образцах твердого осадка снега, почв, торфа, биообъектов используют приставку к ртутному газоанализатору (метод пиролиза) [13]. Приставка состоит из печи, компрессора, соединительных трубок и измерительной кюветы, которая крепится непосредственно к газоанализатору. Навеску тонко растертого образца массой 10 мг помещают на вольфрамовую проволоку, свитую в спираль с расширением кверху, и нагревали в печи до температуры 750 °С. При такой температуре все соединения ртути переходят в атомарное состояние. Затем при помощи компрессора атомарная ртуть поступает в измерительную кювету, где и проводится замер валового количества ртути в образце. Предел обнаружения ртути газоанализатором РГА-11 составляет 1 нг/г, погрешность определения от 20 до 33 %. Методика определения содержания ртути в почве разработана в Институте мониторинга климатических и экологических систем СО РАН совместно с лабораторией контроля окружающей среды химико-технологического факультета ТПУ. Концентрации ртути рассчитаны на 1 г сухого вещества пробы.

Предварительная пробоподготовка всех исследованных материалов сводится к следующему. Пробы почвогрунтов, торфа, минерального грунта и растительных объектов высушиваются воздушно-сухим путем при комнатной температуре до постоянной массы. Высушенные пробы истираются в ступке и просеиваются через сито размером 0,25-0,5 мм. Целесообразность сушки проб при комнатной температуре объясняется способностью ртути интенсивно испаряться при повышенных температурах. Пробы древесины измельчаются по годичным кольцам до состояния мелких опилок. Затем готовят навеску массой 10 мг. Вся подготовка проб для анализа проводится в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического,

гельминтологического анализа», а также «Временными методическими рекомендациями по контролю загрязнения почв».

Снеговое опробование проводят с учетом методических рекомендаций приводимых в работах Василенко В.Н. и др. [14], Назарова И.М. и др. [15], методических рекомендациях ИМГРЭ [16] и руководстве по контролю загрязнения атмосферы (РД 52.04.186-89) [17]. Пробоотбор, подготовка и обработка снеговых проб осуществляется в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05.-85 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков».

Данные полученные при исследовании по измерению содержания Hg в пробах твердого осадка снега на территории Томска, показали, что концентрации элемента колеблются от 4 до 258 нг/г (среднее 11 нг/г), при фоновых концентрациях ртути в снеге 7 нг/г [18-20]. Следует отметить, что полученные концентрации ртути значительно выше фоновых, но вполне сравнимы с данными по Новосибирску, где содержание ртути в твердой фракции снега колеблется от 30 до 18000 нг/г, в среднем составляя 80 нг/г [21].

Измеренные концентрации Hg в почвах на территории Томска варьируют от 160 до 2250 нг/г, составляя в среднем 359 нг/г. При этом стоит отметить несколько более высокие содержания ртути в почвах вблизи промышленных объектов Томска – 27-8649 нг/г, хотя в городе нет специализированных «ртутных» производств. В табл. 1 представлены средние сводные данные по концентрации ртути в почвах по городам Западной Сибири, подсчитаны коэффициенты концентрации Hg относительно предельно допустимых концентраций, а также кларк концентрации. В данном случае, значение K_k указывает на снижение содержания ртути в почвах городов Сибири, по сравнению с данными для земной коры в целом. Обогащение ртутью почв отмечается для Томска и Новосибирска.

Таблица 1. Содержание ртути в почвах городов Сибири

C_{Hg} , нг/г	$K_k = C_{Hg}/K$	$K_c = C_{Hg}/ПДК$
30	0,0039	0,01
30-180	0,0039-0,023	0,01-0,09
50	0,0065	0,02
220	0,0286	0,1
30-18000	0,0039-2,338	0,01-8,57
200	0,026	0,1
75-990	0,0039-0,129	0,04-0,47
100-2250	0,0130-0,158	0,05-1,07

Изучение содержания ртути в торфяниках осложняется рядом факторов, приводящих к большому разбросу результатов измерений: таких как размер частиц торфа, их сорбционная способность, происходящие в торфе биохимические и физико-химические процессы и другие [26-28]. Содержание ртути в торфах Томской области значительно варьирует, в верховых торфах от 21 до 148 нг/г, в переходных - от 53 до 120 нг/г, в низинных- от 17 до 109 нг/г. При этом стоит отметить отсутствие отличия в накоплении поллютанта в зависимости от того испытывает болотный массив антропогенную нагрузку или нет. Другой важной особенностью накопления ртути торфами является то, что все исследованные глубинные профили содержания ртути имеют похожий вид с максимальными значениями в верхней части профиля с последующим снижением (табл. 2), что свидетельствует об осаждении ртути из атмосферы [29 - 32].

Таблица 2. Изменение концентраций ртути в пробах торфа с глубиной

Торфяное месторождение	Концентрация ртути в пробах торфов, нг/г									
	Среднее значение в залежи	max	min	Среднее по глубине, см						
				0-50	50- 100	100- 150	150- 200	200- 250	250- 300	300- 350
Относительно незагрязненные болотные системы										
Бакcharское	54	75	19	63	40	38	54	27	22	-
Салымо- Юганское	132	185	106	92	150	130	126	141	143	-
СЭБ	76	184	12	116	68	44	45	44	29	-
Таган	85	305	24	159	69	61	58	58	65	44
Васюганское	36	57	12	44	23	-	-	-	-	-
Озерное	117	255	28	144	64	121	117	91	76	84

Примечание: «-» - отсутствие измерений

В качестве индикаторов атмосферной эмиссии ртути широко применяются многие биологические объекты, такие как: грибы, мхи, лишайники. Полученные в ходе анализа данные по содержанию ртути в разных грибах, собранных в различных экологических условиях, превышают допустимое содержание ртути в грибах до 6 раз (50 нг/г по СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»). Хотя вполне сопоставимы с данными, полученными другими исследователями (табл. 3, 4). Содержание ртути в грибах Томской области изменяется от 15 до 300 нг/г. Рекордсменами в накоплении поллютанта являются дождевики, способные накапливать Hg до 2367 нг/г. Количество содержащейся в грибе ртути зависит от места произрастания последнего, а также от вида (табл. 4) [33].

Полученные в ходе анализа концентрации ртути в лишайниках колеблются в пределах 28-366 нг/г. Превышение средних значений содержания ртути в 3,5 раза отмечается в эпифитных видах лишайников, что связано с повышенной способностью последних к накоплению поллютанта из атмосферы.

Содержание ртути в сфагновых видах мхов варьирует от 27 до 92 нг/г, составляя в среднем 58 нг/г (табл. 4), и зависит от места произрастания.

Таблица 3. Содержание ртути в разных грибах, нг/г

Гриб	Литературный источник			
	Ляпина, 2010	Горбунова, 2009	Любимов, 2009	Щербов, 2010
Подберезовик	112-162	100-700	20-30	250
Моховик зеленый	112			400
Моховик желто-бурый	91			
Груздь черный	77			
Груздь настоящий	16-112	200-300		
Сыроежка	299		20-40	
Дождевик	2179-2367			150

Таблица 4. Содержание ртути в биообъектах Западной Сибири

Место отбора пробы	Природный объект	Hg, нг/г	Литературный источник
Грибы			
Алтайский край	груздь	35	Аношин и др., 1995
	дождевик	790-5130/1780*	
	подберезовик	290-570/393	
	моховик	47	
Республика Алтай	дождевик	790-5600/2393	
Новосибирская область	дождевик	630-5400/3015	
Томская область	груздь	14-118/71 ²	Ляпина и др., 2009
	дождевик	1271-3250/2241	
	подберезовик	110-171/137	
	моховик	37-107/84	
Лишайники			
Алтайский край	эпигейные	1-380/63	Аношин и др., 1995
Республика Алтай	эпигейные	1-160/52	
	эпифитные	140-320/230	Свирко и др., 2006
Новосибирская область	эпигейные	30-160/64	
	эпифитные	160-420/380	
Томская область	эпигейные	35-95/59	Ляпина и др., 2009
	эпифитные	233-366/291	
Мхи			
Алтайский край	зеленый	27-460/104	Аношин и др., 1995
Республика Алтай	зеленый	35-880/163	
Томская область	сфагнум	27-90/58	Ляпина и др., 2009

* - минимум-максимум/среднее

Результаты использования ртутного газоанализатора РГА-11 для измерения содержания ртути в почвах, твердом осадке снега, биологических объектах сопоставимы с данными, приводимыми в литературных источниках. Кроме того, стоит отметить, что по своим техническим характеристикам прибор не уступает другим сертифицированным отечественным и зарубежным приборам аналогичного класса.

В своем сообщении мы попытались вновь привлечь внимание, как к глобальным, так и региональным аспектам, крайне важной *ртутной проблемы* с определенной надеждой обратить свои взоры на эту проблему компании «ВМК-Оптоэлектроника» и других коллег, имея ввиду дальнейшее развитие аналитических разработок в этой злободневной области. Нам кажется, что последние работы сотрудников компании «ВМК-Оптоэлектроника» [40] открывают новый подход в развитии атомно-абсорбционного анализа, который сулит определенные достижения в этой области, в том числе, при определении ртути и ее форм в различных природных и техногенных объектах.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 12-05-00832а.

Литература

1. Аношин Г.Н. Ртутная проблема и экологическая экспертиза проекта Катунской ГЭС. //Ртуть в биосфере. Эколого-геохимические аспекты. М., 2010, с. 90-95.
2. Майстренко В.Н. Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксиантов. М., Химия, 1996. 319 с.
3. Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. Eds by Bayens W., Ebinghaus R. and Vasiliev O. NATO ASI Series. 2 Environment – Vol – 2., М., 1996, Kluwer Academic Publishers, 543 p.
4. Жеребцов Ю.А., Политиков М.И., Сикорский В.Ю. Технология ртутметрических поисков рудных месторождений. М., Недра, 1992, 177 с.
5. Фурсов В.З., Бабкин В.А., Радзин В.П. Методические рекомендации по газортутному методу поисков рудных месторождений. М., ИМГРЭ, 1985, 123 с.

6. *Фурсов В.З.* Опыт атомно-абсорбционного анализа ртути. М., ИМГРЭ, 2000, 151 с.
7. Mercury in the Environment. Geol. Surv. Prof. Paper 713, Washington, 1970, 67 p.
8. *Аношин Г.Н.* Аналитическая геохимия благородных металлов и ртути. Новосибирск, 2000, 56 с.
9. *Vaughn W.W.* A simple mercury vapor detector for geochemical prospecting. US Geol. Surv. Circ., 1967, 540, 8 p.
10. *Ланердина Т.Г.* Определение ртути в природных водах. Новосибирск, «Наука», 2000, 222 с.
11. *Hatch W.R., Ott W.L.* Determination of subnanogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chem., 1968, v. 40, 2085.
12. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, 1976.
13. Газоанализатор ртутный РГА-11. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. АМЯ 2.770.001.Томск, КТИ «Оптика», 1990.
14. *Василенко В.Н.* Мониторинг загрязнения снежного покрова. // Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. – Л.: Гидрометеоздат, 1985. – 185 с.
15. *Назаров И.М.* Использование сетевых снегосъемок для изучения загрязнения снежного покрова / И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман, О.С. Ренне // Метеорология и гидрология. – 1978. – № 7. – С. 74 – 78.
16. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 112 с.
17. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186-89. М.: Госкомгидромет, 1991. – 693 с.
18. *Буренков Э.К., Янин Е.П.* Эколого-геохимические проблемы ртути. // сб. науч. ст. Рос. АН. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии ред. элементов; Отв. ред. Э.К. Буренков, Е.П. Янин. - М.: ИМГРЭ, 2000. - 181 с.
19. *Дорожкукова С.Л.* Опыт исследования загрязнения атмосферного воздуха по содержанию загрязняющих веществ в снежном покрове и почвах (на примере компрессорной станции «Вынгапуровская») // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения № 3 (2002), с
20. *Янин Е.П.* Ртуть в России: ресурсы, производство, потребление // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. Сб. научных трудов. - М.: ИМГРЭ, 2005, с. 5-34.
21. *Сотников В.И.* Влияние рудных месторождений и их обработки на окружающую среду // Соросовский образовательный журнал, №5, 1997, с. 62-65.
22. *Рихванов Л.П., Язиков Е.Г., Сарнаев С.И.* Содержание тяжелых металлов в почвах. Учебное пособие. Томск: ТПУ, 1993. с. 83.
23. *Ларина Г.В., Летувинкас А.И., Шурова М.В.* Тяжелые металлы (Zn, Cu, Pb, Hg) в почвах г. Горно-Алтайска // Материалы научной конференции «Фундаментальные проблемы охраны окружающей среды и экологии природно-территориальных комплексов Западной Сибири». Горно-Алтайск, 2000, с. 140-141.
24. *Седых Е.С., Зарипов, Р.Х.* Влияние техногенной эмиссии ртути на гумусное состояние почв Усольского района Приангарья. / Почвоведение, 2002, №4, с. 424-430.
25. *Ляпина Е.Е.* Распределение ртути в почвогрунтах г. Томска // Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии: Материалы 3-й Всероссийской конференции молодых ученых. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2006, с. 500-503.
26. Васюганское болото: природные условия, структура и функционирование. Томск 2000. С. 136.
27. *Головацкая Е.А., Головацкий Ю.А.* Содержание ртути в торфах // Материалы II Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии». - Томск: ИФПМ СО РАН, 2003. с. 207-210.
28. *Инишева Л.И., Дементьева Т.В., Белова Е.В. и др.* Большое Васюганское болото: результаты комплексных исследований торфоболотной экосистемы // Большое

- Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития / под ред. М.В. Кабанова - Томск: изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2002, с. 165-169.
29. *Инишева Л.И., Цыбукова Т.Н.* Эколого-геохимическая оценка торфов юго-востока Западно-Сибирской равнины. // География и природные ресурсы, №1, 1999, С. 45-51.
 30. *Московченко Д.В.* Биогеохимические особенности верховых болот Западной Сибири // География и природные ресурсы, №1, 2006, с. 63-70.
 31. *Biester H., Kilian R., Hertel C., Schöler H.F.* Elevated Mercury Concentrations in Southern Patagonian Peat Bogs – An Anthropogenic Signal // II-th Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment (J. Nriagu, Editor), Contribution #1029. University of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, MI, 2000 (CD-ROM).
 32. *Steinnes E., Sjöibakk T.E.* Order-of-magnitude increase of Hg in Norwegian peat profiles since the outset of industrial activity in Europe // Environmental Pollution, 137 (2005), p. 365-370.
 33. *Аношин Г.Н., Маликова И.Н., Ковалев С.И. и др.* Ртуть в окружающей среде юга Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития, т.3, № 1-2, 1995, с. 69-111.
 34. *Ляпина Е.Е., Головацкая Е.А.* Ртутный биомониторинг городских и торфоболотных экосистем Западной Сибири // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде. Материалы VI - Международной научно-практической конференции. Т. II. Семей, 2010, с. 318-321.
 35. *Горбунова И.А., Куценогий К.П., Ковальская Г.А. и др.* Особенности элементного состава шляпочных грибов Горного Алтая // Сибирский экологический журнал, №1, 2009, с. 63-69.
 36. *Любимов В.Б., Котлярова Е.К.* Содержание тяжелых металлов в макромицетах Балашовского района (Саратовская область) // Вестник Саратовского госагроуниверситета им. Н.И Вавилова, №11, 2009, с. 19-22.
 37. *Щербов Б.Л., Богуш А.А., Густайтис М.А. и др.* Ртуть в грибах на нарушенных территориях // Мат.лы междунар. симпоз. «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». - М.: ГЕОХИ РАН, 2010, с. 158-162.
 38. *Ляпина Е.Е., Головацкая Е.А.* Ртутный биомониторинг торфоболотных экосистем Западной Сибири // Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии: Материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых. - Томск: Изд-во института оптики атмосферы СО РАН, 2009, с. 656.
 39. *Свирко Е.В., Страховенко В.Д.* Тяжелые металлы и радионуклиды в слоевищах лишайников в Новосибирской области, Алтайском крае и республике Алтай / Сибирский экологический журнал, №3, 2006, с. 385-390.
 40. *Путьмаков А.Н., Курилко С.С., Боровиков В.М., Лабусов В.А.* Экспериментальный комплекс для многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа // Материалы XII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С. 105-111