



**Материалы XIII Международного симпозиума
«Применение анализаторов МАЭС в промышленности»**

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Институт автоматки и электрометрии СО РАН

Новосибирский государственный технический университет

Новосибирск, Академгородок, 13 – 15 августа 2013 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Карпов Ю.А. Химический анализ – приборы, методики, люди	5
Лабусов В.А., Зарубин И.А., Селюнин Д.О., Бабин С.А., Бокк Д.Н. Многоканальные спектрометры с МАЭС. Современное состояние.....	6
Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Применение различных источников возбуждения спектров для аналитической спектроскопии высокого временного разрешения.....	14
Бабин С.А., Лабусов В.А. Оценка оптимального времени экспозиции многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа.....	15
Заксас Н.П., Герасимов В.А. Двухструйная дуговая плазма высокой мощности для атомно-эмиссионного анализа: проблемы и перспективы.....	27
Пупышев А.А. Научный журнал «Аналитика и контроль»: сегодняшнее состояние, планы и перспективы.....	31
Моногарова О.В., Осколок К.В. Применение МАЭС в учебном процессе: реорганизация спектрального спецпрактикума.....	34
Осколок К.В., Моногарова О.В. Применение МАЭС в учебном процессе: новые возможности для решения научно-методических задач.....	35
Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Бурумов И.Д. Спектрометр для пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа.....	36
Курилко С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О. Разработка источника атомно-абсорбционного спектра для одновременного многоэлементного анализа.....	40
Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Путьмаков А.Н., Боровиков В.М. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов.....	51
Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В. Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа. Программа «Атом».....	58
Лисиенко М.Д., Горбатова Л.Д. Применение анализатора МАЭС при подтверждении статуса «Good Delivery» LBMA.....	60
Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В., Бабенков Д.Е. Оптимизация условий прямого атомно-эмиссионного анализа тугоплавких керамик на содержание регламентируемых примесей.....	62
Гураль О.И., Путенихина А.В., Кочергина Г.Р. Определение массовых долей микропримесей в готовой продукции и легирующих материалах металлургического производства.....	74
Хамдеев М.И., Чистяков В.М. Применение МАЭС для аналитического контроля технологических процессов пирохимической переработки облучённого ядерного топлива.....	84
Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Кубрина Е.Д., Казаков А.С. Валидация аттестованной методики для анализа наноструктурного иридия.....	87
Пивоварова О.А., Светличная О.О., Алексеева Е.А., Исхакова Г.Р. Применение МАЭС для количественного атомно-эмиссионного анализа элементов-примесей в иридии.....	88

Багаев Д.В., Сергиенко Д.А. Сравнение возможностей генератора «Везувий-3» и генератора ИВС-29 при разработке нового комплекта ГСО состава меди.....	93
Малюгин М.С., Гребиновская Л.В. Метрологические характеристики ПКАЭА на установке «Поток» с анализатором МАЭС.....	95
Гаранин В.Г., Зарубин И.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Саушкин М.С. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт».....	101
Куропятник И.Н., Макаров А.В. Опыт использования вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов нестандартной формы.....	114
Сарычева Н.А., Карпова Е.А. Определение содержания углерода в чугуне при помощи вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical), модернизированного анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния - 250».....	118
Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Автоматическое подпрофилирование спектра по заданным элементам с помощью кросс-корреляции.....	124
Семёнов З.В. , Неклюдов О.А. , Селюнин Д.О. , Гаранин В.Г. , Петроченко Д.В. Программный модуль управления спектрометром «Гранд-Эксперт».....	129
Ващенко П.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Семёнов З.В. Алгоритм обработки последовательностей атомно-эмиссионных спектров в ПО «Атом».....	133
Семёнов З.В. , Лабусов В.А. , Зарубин И.А. , Саушкин М.С. , Эрг Г.В. , Ковалёв С.И. Контроль толщин слоёв многослойных оптических покрытий на основе спектрометра «Колибри-2».....	139
Дзюба А.А., Шаяпов В.Р. Использование анализатора МАЭС и спектрометра «Колибри-2» для исследования оптических свойств материалов.....	145

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ – ПРИБОРЫ, МЕТОДИКИ, ЛЮДИ

Ю. А. Карпов, В. Б. Барановская

ОАО «Государственный научно- исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва,
E-mail: karpov@giredmet.ru, bara@giredmet.ru

Значение и масштабы химического анализа веществ и материалов непрерывно растут. Неотъемлемой частью этого роста является применение новых методов, приборов, автоматизация и информатизация аналитических работ. Лейтмотивом в этом процессе становится замена человеческого труда современными компьютеризированными приборами и лабораторными информационными системами.

По мере создания новых приборов, их автоматизации и компьютеризации, увеличивается роль методик анализа, сопровождающих аналитические приборы. Без методического обеспечения аналитический прибор напоминает компьютер без программного обеспечения. Но приборы и методики анализа дополняются действиями реализующих их специалистов-аналитиков. Получается триада – прибор – методика – человек, каждое звено которого ответственно за полученный результат.

Несмотря на огромный прогресс в деле создания новой техники и технологий наблюдаются различного рода срывы, ошибки, аварии, а иногда и катастрофы. Исследование источников аварий и катастроф показывает, что их причиной обычно становится сочетание целого ряда технических, природных и сопутствующих факторов, но доминирующим чаще всего объявляют человеческий. Все эти проблемы относятся и к химическому анализу с очень широким спектром последствий получения неправильных результатов.

Часто при переводе с английского языка слова «человеческие ошибки» (“human errors”) заменяют словами «человеческий фактор». Эти слова не полностью тождественны: человеческий фактор – это очень широкое понятие, а ошибки являются лишь его составной частью. В данном докладе предложено человеческим фактором считать глобальный аспект этого понятия, охватывающего все этапы жизненного цикла химического анализа и человеческую (субъективную) составляющую этих этапов, включая формулирование требований к составу исследуемого вещества, к метрологическим характеристикам метода анализа, его экспрессности, селективности, универсальности, стоимости, к наличию методик анализа, к инфраструктуре лаборатории.

Следовательно, человеческий фактор может быть как положительным явлением (если все перечисленное выше сделано хорошо), так и отрицательным (если отдельные требования к процессу анализа не выполняются).

Рассмотрение проблемы человеческого фактора в аналитической химии можно провести в двух ракурсах: глобальном, с учетом всех стадий аналитического контроля от постановки задачи и пробоотбора до конечного результата, уровня образования и способностей участников работы, качества аппаратуры и методического обеспечения; и частном, типовом, с учетом индивидуальных ошибок исполнителя за счет отклонений от регламентируемых процедур анализа.

МНОГОКАНАЛЬНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ С МАЭС. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

В. А. Лабусов^{1,2,3}, И. А. Зарубин^{1,2}, Д. О. Селюнин^{1,2}, С. А. Бабин^{1,2}, Д. Н. Бокк^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

Аннотация

Приведены схема и характеристики двух новых многоканальных спектрометров: спектрометра высокого разрешения «Гранд-1500» и малогабаритного вакуумного спектрометра «Гранд-ВУФ 500», построенных на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС), результаты их сравнения по рабочему спектральному диапазону и разрешению с другими многоканальными спектрометрами с МАЭС, структурная схема нового МАЭС, а также характеристики новой системы освещения входной щели спектрометров.

В настоящее время атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭС) является одним из наиболее информативных и оперативных многоэлементных методов анализа. Таким он стал благодаря широкому внедрению в АЭС многоканальных оптических спектрометров, большое количество которых создано на основе современного средства измерения интенсивности спектральных линий – многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) [1]. Спектрометры с МАЭС создавались на основе существующих спектральных приборов или путём разработки новых. В первом случае в спектральный прибор, имеющийся в аналитической лаборатории, вместо традиционной системы регистрации спектров на основе фотопластинок или ФЭУ устанавливался МАЭС с последующей оптимизацией оптической системы и конструкции прибора настолько, насколько позволяли оптические элементы и конструкция этого прибора, с целью расширения рабочего спектрального диапазона, увеличения разрешающей способности и светосилы, а также снижения уровня фона [2]. Во втором случае оптическая система многоканального спектрометра и многокристальная сборка МАЭС проектировались одновременно с полной оптимизацией их характеристик. Были созданы новые многоканальные спектрометры «Гранд», «Гранд-Эксперт», «Экспресс» и «Аспект», построенные по оптической схеме Пашена-Рунге [3].

Среди новых многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС наибольшей разрешающей способностью обладает спектрометр «Гранд» [3]. Однако в ряде случаев, например при анализе геологических проб, даже его разрешающей способности оказывается не достаточно, что требует разработки более высокоразрешающего спектрометра. Применение вакуумных спектрометров «Гранд-Эксперт» показало востребованность варианта с уменьшенными массой и габаритами.

Характеристики многоканальных спектрометров во многом определяются параметрами МАЭС, развитие которых ведётся в направлении повышения быстродействия для решения задач сцинтилляционного АЭС. Однако достигнутые результаты оказываются полезны и в интегральном АЭС. В состав многоканальных спектрометров входит система освещения входной щели спектрометров, оказывающая существенное влияние на пределы определения элементов, а также на воспроизводимость результатов спектрального анализа.

Цель настоящей работы – ознакомить специалистов с новым высокоскоростным анализатором МАЭС, новой системой освещения входной щели спектрометров, а также оптическими системами и характеристиками двух новых спектрометров с МАЭС. Первый

является вариантом спектрометров серии «Гранд» с повышенным разрешением, второй – малогабаритным вариантом вакуумных спектрометров «Гранд-Эксперт».

Анализаторы МАЭС

Для регистрации последовательностей атомно-эмиссионных спектров с временем экспозиции каждого спектра 3 мс разработан быстродействующий анализатор МАЭС. Снижение минимального времени экспозиции многокристалльных сборок до 3 мс было достигнуто за счет уменьшения периода аналого-цифрового преобразования сигнала до 1 мкс и снижения времени параллельного переноса заряда с фотодиода на входную емкость усилителя фотоячейки до 350 мкс. Для того чтобы минимальное время экспозиции не зависело от количества линеек фотодиодов, в многокристалльной сборке реализована схема с их параллельным чтением.

Схема с параллельным чтением линеек в сборках увеличивает объем передаваемых данных в компьютер пропорционально количеству используемых линеек. Для обеспечения необходимой скорости потока данных разработан быстродействующий интерфейс, обеспечивающий параллельное чтение выходных сигналов до 50-ти линеек (850 Мбит/с), при времени экспозиции 3 мс. Разработанный интерфейс обладает достаточной помехозащищенностью для работы в условиях высокого уровня электромагнитных помех, создаваемого дуговыми и искровыми генераторами возбуждения спектра. Помехозащищенность достигнута, благодаря реализации в интерфейсе на транспортном уровне протокола с гарантированной доставкой TCP, а на физическом уровне – использования гальванически развязанного интерфейса 1000BASE-T протокола Gigabit Ethernet.



Рис.1. Схема быстродействующего анализатора МАЭС с параллельной схемой чтения

На рис. 1 показана схема быстродействующего анализатора МАЭС с параллельной схемой чтения. В отличие от ранее реализованного варианта [4] в герметичном корпусе многокристалльной сборки оставлена минимально необходимая для решения задачи часть электроники. Испытания этого анализатора показали, что по шумам считывания выходных сигналов линеек фотодиодов и температурному режиму сборки он сравним с хорошо зарекомендовавшим себя анализатором МАЭС с последовательным чтением линеек в сборке [1]. Быстродействующие анализаторы МАЭС уже работают в аналитических лабораториях в

составе спектрометров «Гранд» с установками для ввода пробы по способу просыпка-вдувание «Поток». Они используются для получения последовательностей спектров во времени для реализации метода сцинтилляционного АЭС.

Быстродействующие анализаторы позволяют устанавливать времена экспозиции в диапазоне 3-3000 мс и способны полностью заменить существующие анализаторы МАЭС, т.е. они являются более универсальными, но для задач интегрального АЭС аппаратно избыточными.

Система освещения входной щели

Для увеличения интенсивности спектральных линий и, соответственно, снижения пределов обнаружения элементов для новых многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» ранее была рассчитана новая система освещения входной щели и разработаны два ахромата с фокусами 83 мм и 110 мм [5]. В настоящее время освоено их производство и они включены в комплект поставки этих спектрометров. На рис. 2 показана зависимость отношения интенсивности спектральных линий, зарегистрированных с применением новой осветительной системы, к интенсивностям, полученным с использованием традиционной осветительной системы ЛОМО. Видно, что новая система превосходит традиционную в 1,5-2 раза, что может дать соответствующее снижение пределов обнаружения элементов.

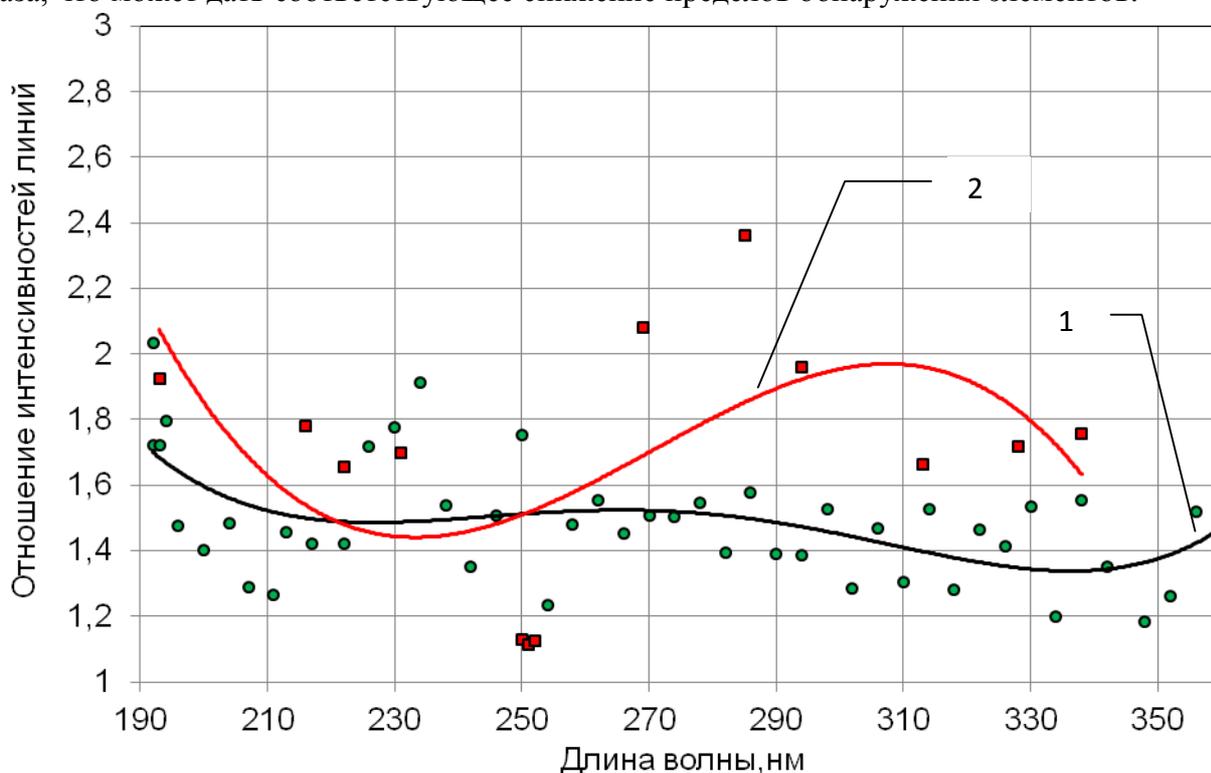


Рис.2. Отношение интенсивностей линий, зарегистрированных с применением новой осветительной системы, к интенсивностям, полученным с использованием традиционной осветительной системы ЛОМО, в зависимости от длины волны: 1 – в спектрометре «Экспресс» со штативом «Кристалл», 2 – в спектрометре «Гранд» с установкой «Поток»

Спектрометр высокого разрешения «Гранд-1500»

Разрешающую способность в схеме Пашена-Рунге, которая является оптимальной для систем регистрации на основе сборок линеек фотодиодов, можно поднять двумя способами: 1 – повысить частоту штрихов вогнутой дифракционной решетки, 2 – увеличить диаметр круга Роуланда (или радиус кривизны решетки). Нами были реализованы оба способа одновременно. Был разработан спектрометр «Гранд-1500», внешний вид которого с электродуговой установкой для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» показан на рис.3.



Рис.3. Внешний вид спектрометра высокого разрешения «Гранд-1500» с электродуговой установкой для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток»

Параметры спектрометра приведены в таблице. В спектрометре была использована решётка с частотой штрихов 3600 штр/мм и радиусом кривизны 1500 мм. Обратная линейная дисперсия решётки более чем в два раза меньше дисперсии спектрометра «Гранд», что даёт соответствующее уменьшение предела спектрального разрешения.

На рис.4 показана зависимость спектрального разрешения спектрометра в сравнении со спектрометром «Гранд». Методика получения этих зависимостей приведена в [3]. Видно практически двукратное преимущество спектрометра «Гранд-1500» по разрешению. На рис.5 показан фрагмент спектра, зарегистрированный спектрометрами «Гранд» и «Гранд-1500», из которого видно, что на последнем легко разрешаются линии, неразрешаемые на спектрометре «Гранд». Однако светосила спектрометра существенно уступает светосиле спектрометра «Гранд», в чём можно убедиться из рис.6. Насколько снижение светосилы скажется на пределах обнаружения элементов, требует дальнейшего уточнения.

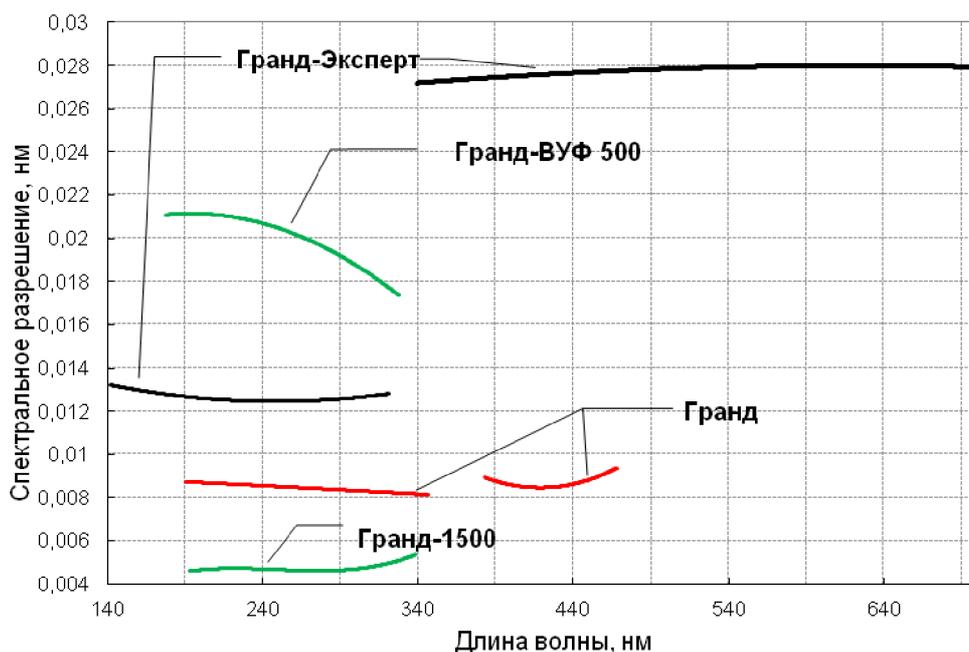


Рис.4. Спектральное разрешение спектрометров в зависимости от длины волны

Таблица. Характеристики многоканальных спектрометров

Наименование	Гранд	Гранд-1500	Гранд-Эксперт		Гранд-ВУФ 500
			Вакуумный полихроматор	Воздушный полихроматор	
Количество измерительных каналов	52240	73136	36568	26120	28732
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 ÷ 350, 385 ÷ 470	190 ÷ 350	170 ÷ 360	360 ÷ 700	170-350
Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, нм	0,01	0,0045	0,014	0,03	0,022
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4	0,16	0,4	1,0	0,55
Вогнутая дифракционная решётка:	нарезная	голограммная	нарезная	нарезная	голограммная
– частота штрихов, штр/мм	2400	3600	2400	900	3600
– радиус кривизны, мм	1000	1500	1000	1000	501,2
– направление угла блеска, нм	220	–	195	550	225
– размер заштрихованной области, мм	60 × 50	диаметр 60	40 × 30	66 × 40	диаметр 60
Минимальное время экспозиции, мс	80	100	100		80
Габариты, мм	1700×750×920	1944×1518×868	1655×930×1150		1050×700×1000
Вес, кг	80	180	275		110

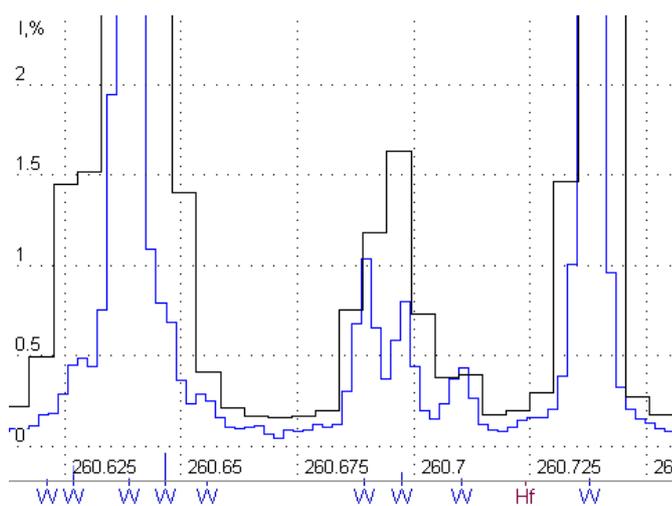


Рис.5. Фрагмент спектра металлического вольфрама, зарегистрированного на спектрометрах:
а – «Гранд», б – «Гранд-1500»

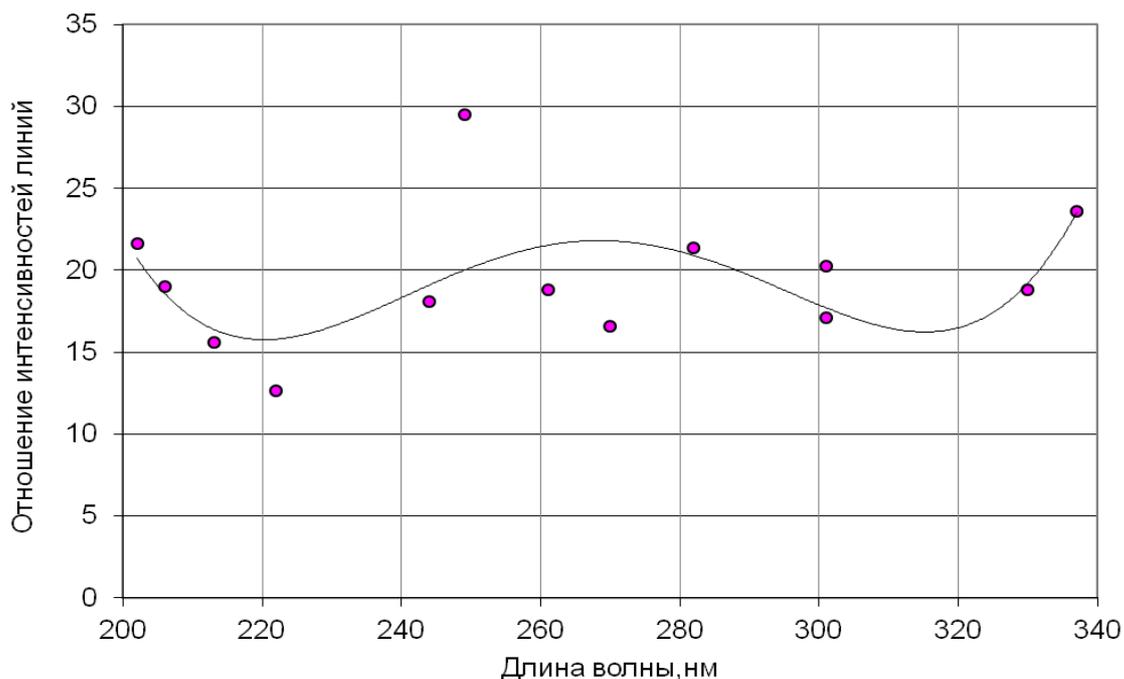


Рис.6. Зависимость отношения интенсивности спектральных линий, зарегистрированных на спектрометре «Гранд», к интенсивности линий, зарегистрированных на «Гранд-1500», от длины волны

Малогабаритный вакуумный спектрометр «Гранд-ВУФ 500»

Габариты спектрометра, построенного по схеме Пашена-Рунге, определяются радиусом кривизны вогнутой дифракционной решётки. Поэтому для создания малогабаритного вакуумного спектрометра «Гранд-ВУФ 500» была выбрана решётка с вдвое меньшим радиусом кривизны, чем у спектрометра «Гранд-Эксперт» – 500 мм (таблица). Для минимизации потерь в спектральном разрешении было выбрано максимально возможное количество штрихов на мм – 3600 штр/мм. Из рис.4 видно, что предел спектрального разрешения спектрометра получился всего в 1,5 раза выше спектрометра «Гранд-Эксперт» при приемлемых значениях светосилы (рис.7).

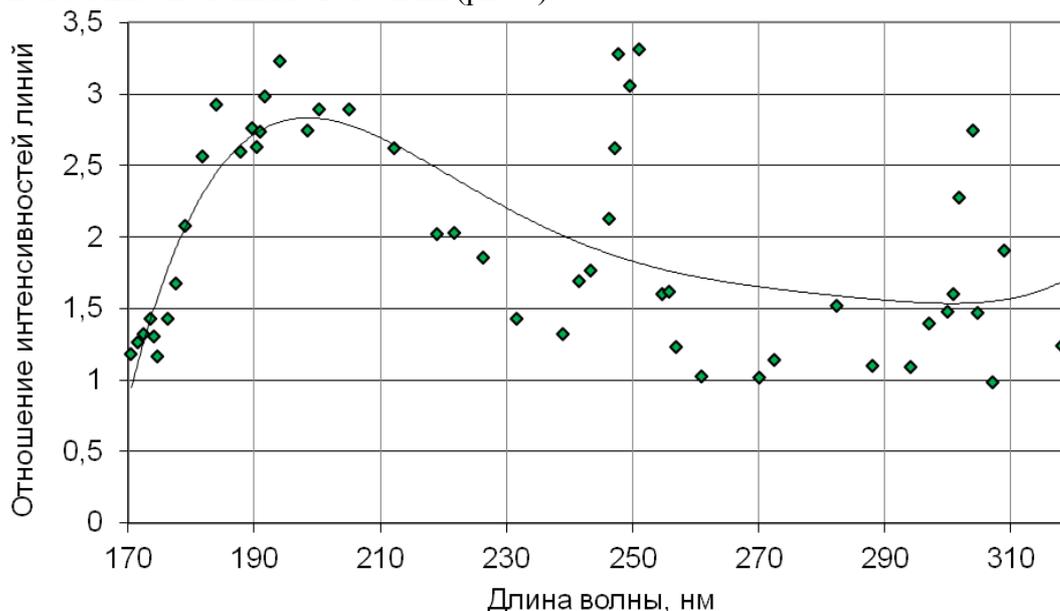


Рис.7. Зависимость отношения интенсивности спектральных линий, зарегистрированных на спектрометре «Гранд-Эксперт», к интенсивности линий, зарегистрированных на «Гранд-ВУФ 500», от длины волны

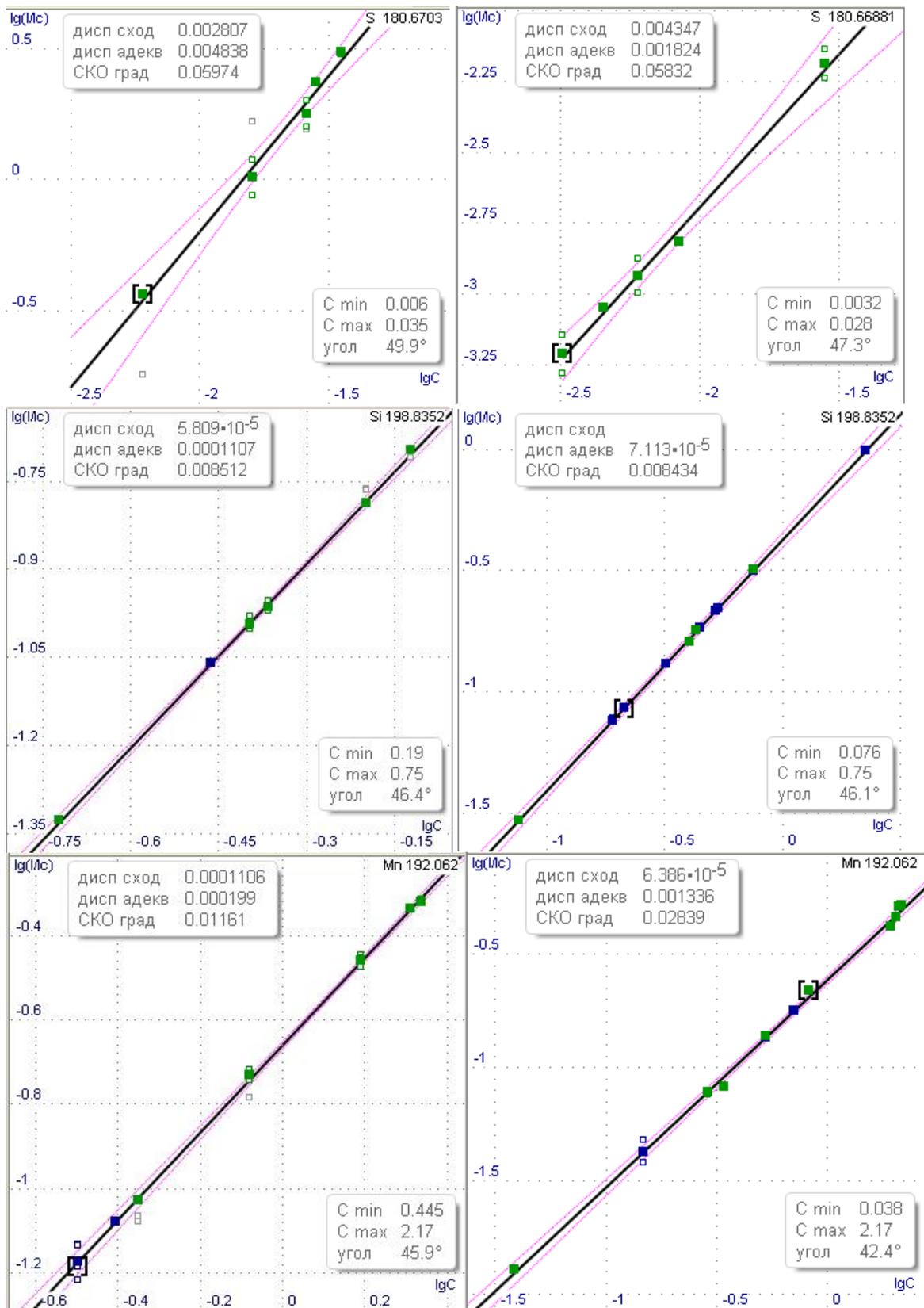


Рис.8. Градуировочные графики элементов, построенные по ГСО стали из комплектов № 129 и УГ на спектрометрах: слева – «Гранд-ВУФ 500», справа – «Гранд-Эксперт»

Испытания спектрометра показали его пригодность для проведения экспресс-анализа сплавов на основе железа, меди, алюминия и других металлов, включая определение элементов, имеющих в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) аналитические линии (например, S, P и C в сталях). На рис.8 для примера показаны градуировочные графики ряда элементов, построенные по ГСО стали из комплектов № 129 и УГ. Из рисунка видно, что графики в среднем диапазоне концентраций сравнимы с получаемыми на спектрометре «Гранд-Эксперт».

В заключение отметим, что разработан и освоен в производстве быстродействующий анализатор МАЭС с параллельным чтением линеек в сборке, который по шумам считывания выходных сигналов линеек фотодиодов БЛПП-369 и температурному режиму сборки не уступает анализаторам МАЭС с последовательным чтением линеек в сборке. Анализатор применяется в аналитических лабораториях для реализации метода сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Разработаны и освоены в производстве два ахромата с фокусами 83 мм и 110 мм для системы освещения входной щели новых многоканальных спектрометров, которая даёт увеличение интенсивности спектральных линий до двух раз в сравнении с традиционной. Ахроматы включены в комплект поставки новых многоканальных спектрометров.

Разработан многоканальный спектрометр высокого разрешения «Гранд-1500», обладающий обратной линейной дисперсией 0,16 нм/мм и имеющий двукратное превосходство по разрешению в сравнении со спектрометром «Гранд», который способен расширить круг решаемых задач в анализе геологических проб.

Разработан малогабаритный вакуумный спектрометр «Гранд-ВУФ 500» для проведения экспресс-анализа сплавов, включая определение элементов, имеющих в области вакуумного ультрафиолета аналитические линии (например, S, P и C в сталях).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-9.3.

Литература

1. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелтакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.
2. *Путьмаков А.Н., Попов В.И., Лабусов В.А., Борисов А.В.* Новые возможности модернизированных спектральных приборов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 5. С. 26-28.
3. *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.
4. *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.
5. *Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бокк Д.Н.* Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» // Материалы XII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С. 100-104.

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРОВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО ВРЕМЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ

С. Б Заякина¹, Г. Н. Аношин^{1,2}

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

2 – Новосибирский государственный университет

E-mail: zayak@igm.nsc.ru

В работе сравниваются возможности применения двух источников возбуждения спектров для прямого атомно-эмиссионного анализа твердофазных дисперсных проб: дугового двухструйного плазматрона новой конструкции (ДДП), разработанного ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск) [1] и автоматизированной установки «Поток» для анализа методом просыпки-вдувания в дуговой разряд [2], выпускаемой ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск).

Особенность разработанной установки на базе ДДП заключается в том, что она позволила проводить атомно-эмиссионный спектральный анализ **одновременно** двумя способами: традиционным интегральным и разрабатываемым нами кинетическим [3] с временным разрешением до 6 мс. Это дает мощный инструмент геохимикам не только для определения количественного содержания благородных металлов (БМ) в пробе, но и информацию о распределении элементов в пробе [4].

Преимущества метода «просыпки» между горизонтальной угольной дугой: экспрессность, экономичность, возможность проанализировать представительную навеску, простота обслуживания.

Автоматизированная установка «Поток» для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания состоит из генератора тока мощностью 3 кВт и спектрометра «Гранд» с анализатором МАЭС высокого временного разрешения 4 мс. Встроенная компьютерная программа позволяет выбирать режим работы генератора, транспортера подачи проб и модуля дополнительного взмучивания проб. Установка позволяет проводить эмиссионный спектральный анализ твердофазных дисперсных проб как в обычном интегральном режиме, так и «сцинтилляционным» способом, что обеспечивается специальным дополнением в программе «Атом».

При прямом спектральном анализе установка на базе дугового плазматрона дает пределы обнаружения существенно ниже, чем установка «Поток» для метода просыпки-вдувания. Так, при определении БМ это отличие составляет почти порядок. В режиме «сцинтилляции» установка «Поток» имеет преимущество за счет применения анализатора МАЭС высокого временного разрешения 4 мс и широкого диапазона длин волн.

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

Литература

1. Патент РФ № 2298889. Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. / Герасимов В.А., Лабусов В.А., Саушкин М.С. (ООО «ВМК-Оптоэлектроника, Новосибирск) // Приор. 17.02.2006. Бюл.№13 от 10.05.2007.
2. Гаранин В.Г., Рашенко В. В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 54-58.
3. Патент РФ №2357233. Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы /Заякина С. Б., Лабусов В. А., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н.// Оpubл. 27.11.2008.
4. Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Путьмаков А.Н., Веряскин А. Ф.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 50-53.

ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ЭКСПОЗИЦИИ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ДЕТЕКТОРОВ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

С. А. Бабин^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

Аннотация

Приведена оценка оптимального времени экспозиции многоэлементных твердотельных детекторов для снижения пределов обнаружения элементов способом сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа. Сформулированы требования к детекторам, предназначенным для использования в сцинтилляционном анализе.

В настоящее время для экспрессного определения содержания микропримесей в порошковых геологических пробах расширяется использование метода сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа (САЭС) [1-4]. Возрождение интереса к этому методу, основы которого были разработаны более 40 лет назад [5-7], связано с развитием систем регистрации спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) и прогрессом в компьютерной технике. Достоинствами метода являются существенное снижение пределов обнаружения элементов в неоднородных пробах в сравнении с классическим методом атомно-эмиссионного спектрального анализа, а также возможность получения дополнительной информации о пробе, например, о размере и элементном составе её частиц.

В ранних установках, реализующих метод САЭС, использовались системы регистрации спектров на основе фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) [7], каждый из которых преобразовывал зависимость интенсивности регистрируемой спектральной линии от времени в соответствующий электрический сигнал. Отличие систем регистрации спектров на основе ТДИ состоит в накоплении фотогенерированного заряда в течение времени экспозиции с последующим его считыванием. Среди специалистов существуют разные мнения о том, какое время экспозиции является оптимальным для получения низких пределов обнаружения элементов. Так, в работе [4] рекомендуется использовать значение времени экспозиции 100 мс, а в работе [2] – 1 мс.

Пределы обнаружения элементов определяются отношением сигнал-шум (ОСШ), где сигналом является выходной сигнал ТДИ от вспышки (сцинтилляции) спектральной линии, а шумом – среднеквадратическое отклонение сигнала в её отсутствии. Для снижения пределов обнаружения нужно повышать ОСШ путём увеличения сигнала от вспышки и (или) снижения шума. Очевидно, что сигнал максимальной амплитуды получится в случае совпадения начала экспозиции с началом вспышки при времени экспозиции равной длительности вспышки. Однако при проведении реальных измерений вспышки возникают произвольные моменты времени и добиться их синхронизации с началом экспозиции невозможно. С другой стороны, изменение времени экспозиции влияет не только на амплитуду сигнала, но и на уровень шума, поэтому оптимальное время экспозиции может отличаться от продолжительности вспышки.

Помимо времени экспозиции на ОСШ регистрируемого сигнала от вспышек влияет уровень спектрального фона, а также параметры ТДИ: размеры и квантовая эффективность фотоячеек, их темновой ток, шум считывания. Для создания регистрирующих систем для САЭС с наиболее низкими пределами обнаружения, необходимо определить какие из параметров ТДИ оказывают на ОСШ регистрируемого сигнала наибольшее влияние, и, исходя из этого, выбрать ТДИ.

Цель настоящей работы – определение степени влияния параметров твердотельных детекторов излучения и вспышки на отношение сигнал-шум регистрируемого сигнала, оценка оптимального времени экспозиции, соответствующего наиболее низким пределам обнаружения элементов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа; сравнение пределов обнаружения сцинтилляционного и интегрального способов анализа для ряда детекторов.

Регистрация вспышек спектральных линий определяемого элемента многоэлементным твердотельным детектором

Рассмотрим следующую модель регистрации вспышки спектральной линии определяемого элемента с длиной волны λ фотоячейкой ТДИ. Пусть центр спектральной линии совпадает с центром фотоячейки и освещённость на её поверхности E равномерна. Она имеет размерность [фотон/с·м²]. В этом случае фототок

$$i_{ph}(t) = k(\lambda)E(t, \lambda)S, \quad (1)$$

где S – площадь фоточувствительной области фотоячейки, k – её квантовая эффективность равная количеству зарегистрированных фотоэлектронов (e^-) деленное на количество падающих на фотоячейку фотонов. Зависимость квантовой эффективности фотоячеек от длины волны для разных типов ТДИ отличается [8]. Для ТДИ, применяемых в атомно-эмиссионном спектральном анализе, значения $k(\lambda)$ лежат в пределах 0,1 – 0,8.

В отсутствии излучения из-за самопроизвольной термогенерации электрон-дырочных пар в фотоячейке образуется ток i_d , называемый темновым током. Уровень темнового тока зависит от температуры, от площади фотоячейки и от других её параметров.

Излучение, падающее на рассматриваемую фотоячейку, содержит спектральный фон и редкие вспышки линии определяемого элемента. Тогда суммарный ток фотоячейки:

$$i = i_{ph} + i_d = i_{sc} + i_{bk} + i_d, \quad (2)$$

где i_{sc} – фототок, соответствующий вспышке спектральной линии, i_{bk} – фототок, соответствующий спектральному фону.

Большинство современных ТДИ являются приборами, интегрирующими ток фотоячейки за время экспозиции τ , причём начало и окончание экспозиции для всех фотоячеек совпадают. В этом случае количество накопленных за время экспозиции электронов в рассматриваемой фотоячейке составляет

$$n = \int_0^{\tau} i_{sc}(t)dt + i_{bk}\tau + i_d\tau = n_{sc} + n_{bk} + n_d. \quad (3)$$

Здесь использован тот факт, что темновой ток в течении времени экспозиции можно считать постоянным, т.к. изменение температуры за время экспозиции не существенно, а также предположение о постоянстве спектрального фона.

Считывание выходных сигналов фотоячеек ТДИ происходит последовательно в цифровом виде. Для современных ТДИ преобразование количества накопленных электронов в выходной сигнал достаточно линейно (нелинейность < 1 %), поэтому, для удобства, этот сигнал можно представить в количестве накопленных электронов.

Шум выходного сигнала состоит из дробового шума, который связан с дискретностью генерации и регистрации электронов, и шума чтения, значение которого определяется шумом электронной схемы считывания и аналого-цифрового преобразования (АЦП) выходного сигнала ТДИ. Дробовой шум подчиняется распределению Пуассона, поэтому его среднее квадратичное отклонение (СКО) σ_{sh} равно корню из количества накопленных фотоячейкой электронов за время экспозиции. Шум чтения имеет нормальное распределение, СКО шума чтения σ_{rd} не зависит от времени экспозиции. Шум выходного сигнала подчиняется следующему уравнению

$$\sigma^2(n) = \sigma_{sh}^2(n) + \sigma_{rd}^2 = n + \sigma_{rd}^2. \quad (4)$$

Для выделения сигнала соответствующего вспышке необходимо произвести два типа измерений. Первое, не содержащее вспышки (холостая проба):

$$n_0 = n_{bk} + n_d, \quad (5)$$

и второе, содержащее вспышку:

$$n_1 = n_{sc} + n_{bk} + n_d. \quad (6)$$

Количество электронов n_L , накопленных за время экспозиции непосредственно от вспышки спектральной линии определяемого элемента, определяется как разность сигнала содержащего вспышку и усредненного по большому числу измерений сигнала в отсутствии вспышки:

$$n_L = n_1 - \bar{n}_0 \approx n_{sc}. \quad (7)$$

Отношение сигнал-шум вспышки спектральной линии составляет

$$SNR = \frac{n_L}{\sigma(n_0)} \approx \frac{n_{sc}}{\sqrt{(i_{bk} + i_d)\tau + \sigma_{rd}^2}}. \quad (8)$$

Критерием обнаружения вспышки спектральной линии будем считать $SNR \geq 3$.

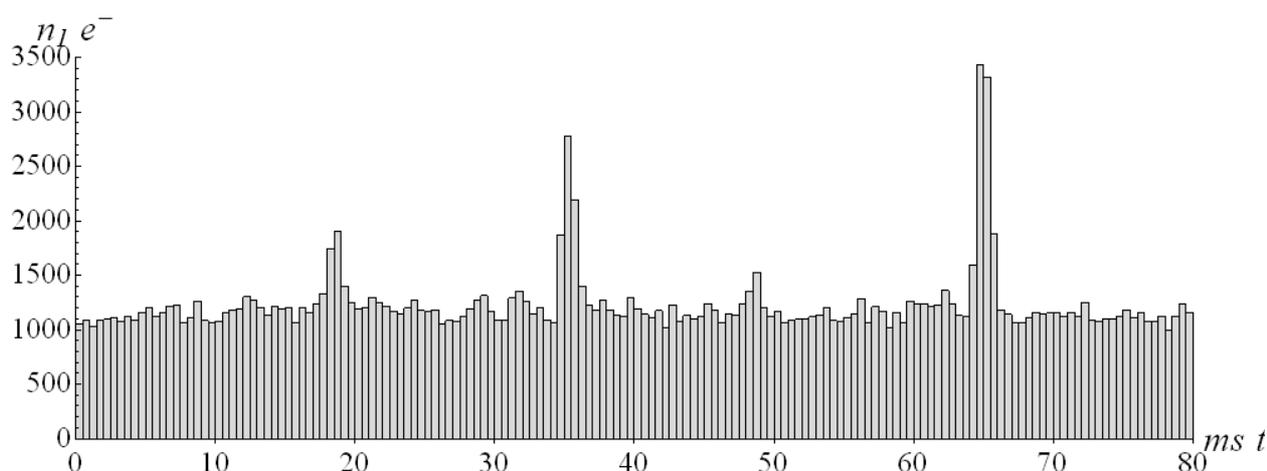


Рис.1. Зависимость количества накопленных за время экспозиции 0,5 мс фотоячейкой электронов от времени при освещении её спектральной линией золота с длиной волны 267,595 нм

На рис.1 приведена экспериментально полученная зависимость интенсивности спектральной линии золота от времени, содержащая несколько вспышек. Изменение интенсивности спектральной линии во времени, соответствующее вспышке, имеет вид быстро нарастающей и затухающей функции, симметричной относительно центра. В рамках модели будем считать, что это изменение имеет форму гауссовой функции. Изменение фототока соответствующего вспышке спектральной линии для фотоячейки, центр которой совпадает с центром спектральной линии, также будет иметь форму функции гаусса

$$i_{sc}(t) = \frac{2n_{sc}^{tot}}{t_{HM}} \sqrt{\frac{Ln2}{\pi}} e^{-\frac{4t^2 Ln2}{t_{HM}^2}}, \quad (9)$$

где t_{HM} – ширина функции (9) на полувысоте (продолжительность вспышки), n_{sc}^{tot} – общее количество фотоэлектронов, порожденных вспышкой в фотоячейке

$$n_{sc}^{tot} = \int_{-\infty}^{\infty} i_{sc}(t) dt. \quad (10)$$

Выходной сигнал фотоячейки является интегралом фототока за время экспозиции τ . Этот интеграл можно представить в виде свертки функции фототока (10) с импульсным откликом интегрирующей системы $h(t)$

$$n^{conv}(t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} i_{sc}(t) h(t_0 - t) dt, \quad (11)$$

при этом импульсный отклик имеет форму прямоугольника единичной высоты с шириной τ

$$h(t) = \begin{cases} 1, & t \in [-\tau/2; \tau/2] \\ 0, & t \in [-\infty; -\tau/2] \cup [\tau/2; \infty] \end{cases}. \quad (12)$$

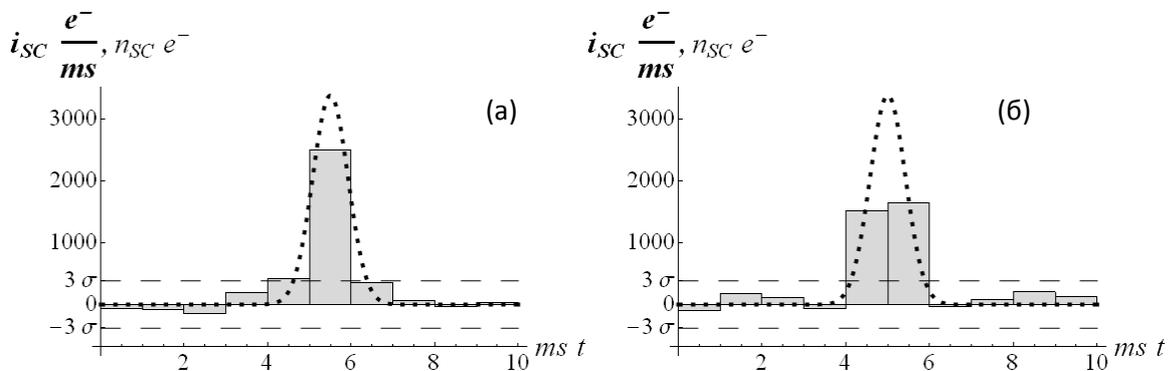


Рис.2. Зависимости фототока фотоячейки (точки) и её выходного сигнала при времени экспозиции 1 мс (прямоугольники) от времени: а – максимум фототока близок к центру времени экспозиции, б – максимум фототока близок к концу или началу времени экспозиции

Количество зарегистрированных фотоэлектронов от вспышки n_{sc} за время экспозиции τ будет варьироваться в зависимости от сдвига фаз между началом времени экспозиции и максимумом интенсивности спектральной линии. Наибольшие значение n_{sc} достигаются, когда максимум интенсивности спектральной линии, приходится на середину времени экспозиции (рис. 2, а), то есть при нулевом сдвиге фазы

$$n_{sc,max} = n^{conv}(0) = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} i_{sc}(t) dt. \quad (13)$$

Наименьшие значения n_{sc} достигаются, когда максимум интенсивности спектральной линии приходится на начало или конец времени экспозиции (рис. 2, б), то есть при сдвиге фазы равном половине времени экспозиции

$$n_{sc,min} = n^{conv}(\tau/2) = \int_0^{\tau} i_{sc}(t) dt. \quad (14)$$

При временах экспозиции много меньших продолжительности вспышки, изменения в сигнале при сдвиге максимума интенсивности спектральной линии на величину времени экспозиции становятся не значащими, поэтому значения $n_{sc,max}$ и $n_{sc,min}$ совпадают. При временах экспозиции много больших продолжительности вспышек, значения $n_{sc,max}$ будет превышать в два раза значение $n_{sc,min}$. Существующее оборудование, применяемое в САЭС, не позволяет синхронизовать время экспозиции и вспышки линии. Регистрируемые значения n_{sc} для одинаковых вспышек лежат в пределах от $n_{sc,min}$ до $n_{sc,max}$. Рассчитанное значение ОСШ соответствующее двум граничным значениям сигнала от вспышки – $n_{sc,min}$ и $n_{sc,max}$ будет также лежать в диапазоне от SNR_{min} до SNR_{max} , где

$$SNR_{min} = \frac{n_{sc}^{tot} / 2 \cdot \text{Erf}\left(2\tau/t_{HM} \sqrt{\text{Ln}2}\right)}{\sqrt{\tau(i_{bk} + i_d) + \sigma_{rd}^2}}, \quad (15)$$

$$SNR_{max} = \frac{n_{sc}^{tot} \text{Erf}\left(\tau/t_{HM} \sqrt{\text{Ln}2}\right)}{\sqrt{\tau(i_{bk} + i_d) + \sigma_{rd}^2}}, \quad (16)$$

где

$$\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (17)$$

Определение влияния параметров ТДИ на ОСШ

Используя выражения (15) и (16) рассмотрим, как влияет время экспозиции и параметры ТДИ на ОСШ при регистрации отдельной вспышки спектральной линии методом САЭС на примере двух линеек ТДИ, использующихся в атомно-эмиссионном спектральном анализе: базовой линейки фотодиодов анализаторов МАЭС – БЛПП-369М1 [9] и ПЗС линейки TCD1304DG производства Toshiba, а также новой линейки фотодиодов БЛПП-4000, проектируемой компанией «ВМК-Оптоэлектроника». Используемые для расчёта значений ОСШ параметры линеек ТДИ приведены в табл.1.

Таблица 1. Параметры линеек многоэлементных твердотельных детекторов

Линейка	БЛПП-369М1	БЛПП-4000	Toshiba TCD1304AP
$h \mu m$	1000	1000	200
$d \mu m$	12,5	7,6	8
$k(267.595nm)$	0,5	0,5	0,5
$i_d e^-/ms$	200	120	10
$\sigma_{rd} e^-$	120	30	60

Параметры вспышки были взяты из экспериментально зарегистрированных сцинтилляционным способом последовательностей спектров (рис.1), полученных при введении порошков в плазму электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» [10]. Режим работы установки: переменный ток 20 А,

частота 100 Гц, графитовые электроды. К параметрам вспышки относятся ширина вспышки на полувысоте (t_{HM}), общее количество фотонов, пришедшее на единицу площади фоточувствительной зоны фотоячейки от вспышки (N_{SC}^{tot}) и освещенность фотоячейки спектральным фоном (E_{bk}). Значение фототока, соответствующее спектральному фону, рассчитывается из освещенности фотоячейки спектральным фоном согласно (1). Значение фототока, соответствующее вспышке спектральной линии, определяется из (9), используя тот факт, что $n_{SC}^{tot} = S k(\lambda) N_{SC}^{tot}$. Далее в расчетах используются параметры одной из зарегистрированных вспышек золота Au 267,595, показанной на 65-й миллисекунде рис. 1: $t_{HM} = 1 \text{ мс}$, $N_{SC}^{tot} = 0,6 \text{ фотон} \cdot \text{мкм}^{-2}$ и $E_{bk} = 0,3 \text{ фотон} \cdot \text{мкм}^{-2} \cdot \text{мс}^{-1}$. Отметим, что продолжительность вспышки равная единицам миллисекунд является характерной [7] для используемого в САЭС оборудования подачи и возбуждения пробы.

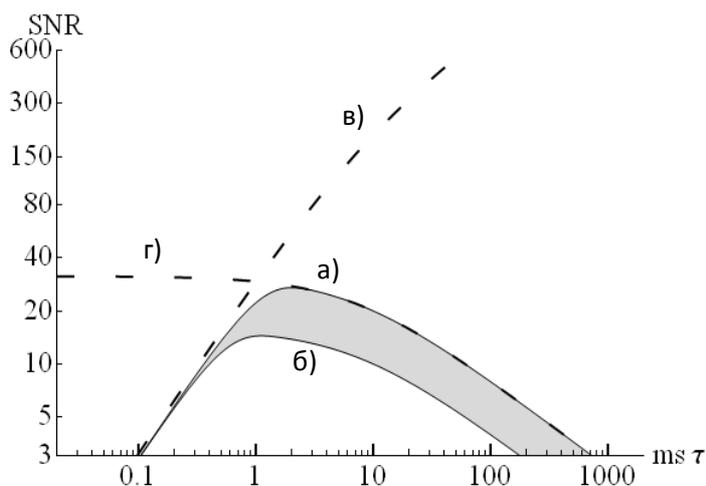


Рис.3. Зависимость ОСШ (SNR) от времени экспозиции при регистрации вспышки линейкой фотодиодов БЛПП-369М1, центр которой: а – совпадает с серединой времени экспозиции, б – с началом экспозиции, в – левая асимптота, г – правая асимптота

Для линейки БЛПП-369М1 рассчитаны зависимости ОСШ от времени экспозиции для вспышек, центр которых попал на середину времени экспозиции, соответствующие верхней границе ОСШ (рис. 3, а), и на начало времени экспозиции, соответствующие нижней границе ОСШ (рис. 3, б). В случае произвольного расположения вспышки относительно начала времени экспозиции значения ОСШ лежат между нижней и верхней границами, что соответствует закрашенной области рис. 3. Зависимости имеют схожую форму с явным максимумом и могут быть описаны двумя асимптотами (рис. 3, в, г). Левая асимптота (рис. 3, в) соответствует регистрации сигнала постоянной интенсивности. Такая ситуация характерна для интегрального анализа, когда спектральная линия регистрируется в течение всего времени анализа. В этом случае амплитуда сигнала пропорциональна времени экспозиции, а шум при малых временах экспозиции в основном определяется шумом чтения, поэтому ОСШ зависит от времени экспозиции линейно. При больших временах экспозиции основной вклад в шум вносит дробовой шум фотоэлектронов спектрального фона, который пропорционален квадратному корню из времени экспозиции, поэтому эта асимптота (рис. 3, в) имеет корневой вид.

Правая асимптота соответствует регистрации отдельной вспышки, которая произошла в течение сцинтилляционного анализа. При этом значение сигнала в данном случае принимается постоянной величиной – общее количество электронов от вспышки. В результате ОСШ для правой асимптоты при больших временах экспозиции, когда вклад шума чтения в общий шум становится незначительным, убывает обратно пропорционально корню из

времени экспозиции. При малых временах экспозиции ОСШ правой асимптоты выходит на полку равную отношению полной интенсивности вспышки в электронах к шуму чтения.

В зависимостях ОСШ от времени экспозиции (15), (16) (рис. 3, а, б) учитывается, как рост амплитуды сигнала с ростом времени экспозиции при временах меньших продолжительности вспышки, так и постоянство амплитуды при временах экспозиции больших продолжительности вспышки. Максимумы для данных зависимостей обусловлены тем, что при регистрации на временах экспозиции меньших продолжительности вспышки, снижение времени экспозиции ведет к тому, что амплитуда сигнала убывает быстрее, чем убывает уровень шума, и, следовательно, ведет к снижению ОСШ (рис. 4, а). При регистрации на временах экспозиции, превышающих продолжительность вспышки, увеличение времени экспозиции ведет к тому, что амплитуда сигнала остается постоянной, а уровень шума увеличивается, следовательно, ОСШ уменьшается (рис. 4, в). ОСШ достигает максимальных значений при временах экспозиции приблизительно равных продолжительности вспышки (рис. 4, б).

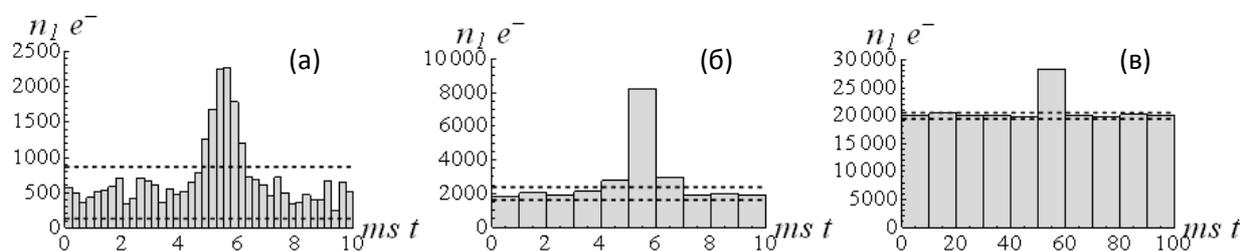


Рис.4. Зависимости выходного сигнала от времени при времени экспозиции: а – 0,25 мс; б – 1 мс; в – 10 мс. Регистрируемая вспышка продолжительностью 1 мс одинакова. Пунктиром показан диапазон изменения сигнала спектрального фона $\bar{n}_0 \pm 3\sigma(n_0)$

При регистрации сигнала от частиц порошковых проб, по мере уменьшения концентрации определяемого элемента в частице, графики зависимости ОСШ от времени экспозиции будут смещаться вниз, первым за значения порога обнаружения (ОСШ меньше трех) выйдет нижняя граница ОСШ (рис. 3, б). При дальнейшем снижении, вспышка будет регистрироваться не при всех её положениях относительно времени экспозиции. Поэтому целесообразно для оценки пределов обнаружения использовать нижнюю границу ОСШ, везде далее под ОСШ понимается величина, рассчитанная по формуле (15). Оптимальным временем экспозиции будем считать такое время экспозиции, при котором нижняя граница ОСШ достигает наибольшего значения, то есть максимум функции (15) по времени экспозиции.

Помимо времени экспозиции на значения ОСШ влияет интенсивность спектрального фона, уровень темнового тока и шум чтения линейки, а также квантовая эффективность и площадь фотоячейки.

Фототок спектрального фона i_{bk} обусловлен типом источника возбуждения спектра, качеством настройки оптической схемы спектрометра, матричным составом исследуемой пробы и длиной волны определяемого элемента. Было экспериментально установлено что, для элементов определяемых сцинтилляционным способом значения освещенности фотоячейки спектральным фоном для различных проб обычно лежат в пределах 0,3-0,9 фотон·мкм⁻²·мс⁻¹. В результате для рассматриваемых линеек значения фототока спектрального фона на порядок превосходят значения темнового тока, поэтому величиной темнового тока в выражении (15) можно пренебречь.

Влияние освещенности спектрального фона и шума чтения на ОСШ определяется тем, какой вклад в общий шум дает дробовой шум спектрального фона и шум чтения. В случае если дробовой шум от спектрального фона много больше шума чтения, ОСШ становится обратно пропорциональным корню из освещенности спектрального фона и не зависит от

шума чтения. В противном случае ОСШ будет обратно пропорционально шуму чтения, и не будет зависеть от освещенности спектрального фона. На рис. 5, а приведен график зависимости ОСШ (в градациях серого) на оптимальном времени экспозиции от освещенности спектрального фона и шума чтения при продолжительности вспышки 1 мс. Графики зависимости ОСШ от шума чтения для трех срезов соответствующих освещенности 0,1; 0,3; 0,9 $\text{фотон}\cdot\text{мкм}^{-2}\cdot\text{мс}^{-1}$ показаны на рис. 5, б. Из графика видно, что чем меньше освещенность спектрального фона, тем более выраженный вид имеет зависимость.

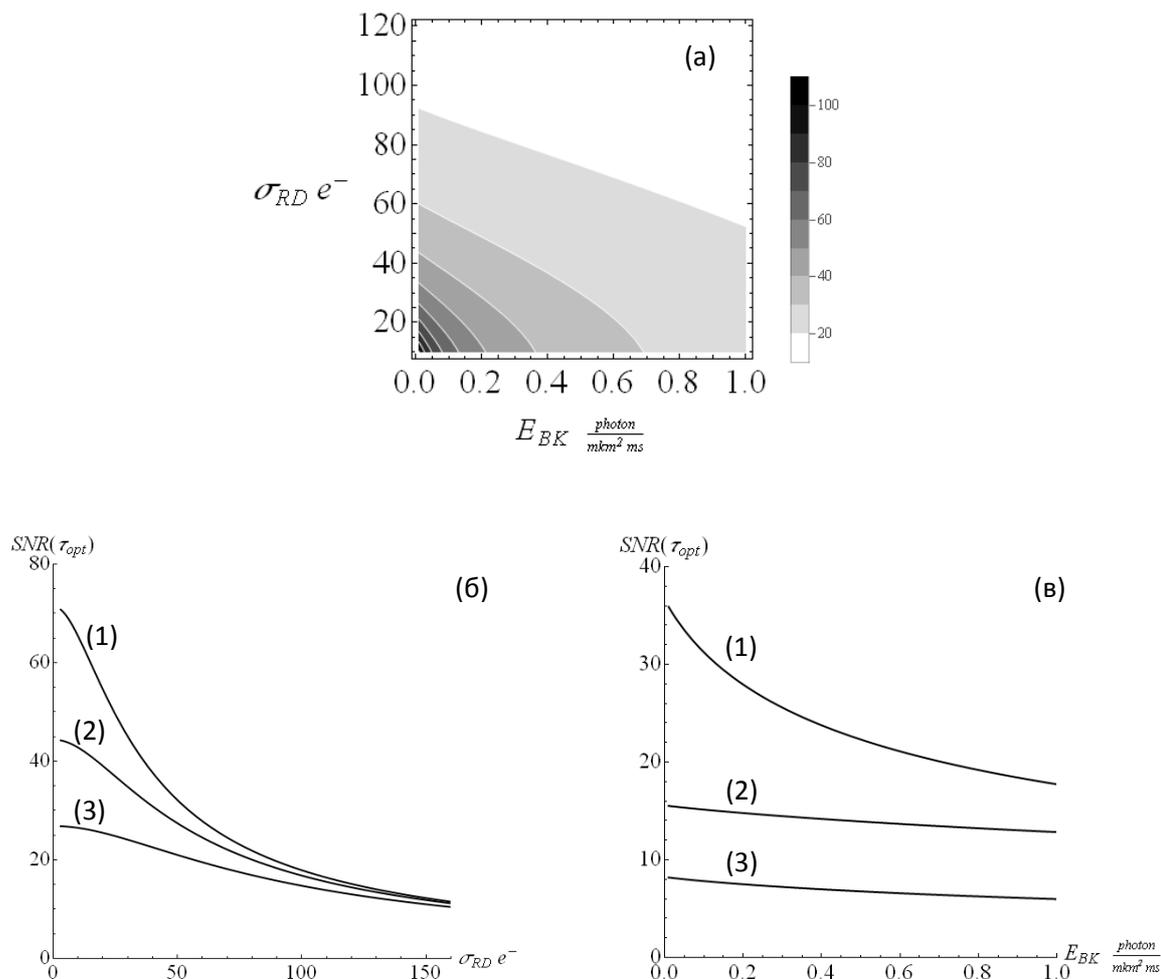


Рис.5. Расчетная зависимость ОСШ (SNR) при регистрации вспышки продолжительностью 1 мс на оптимальном времени экспозиции: а) в градациях серого от освещённости фотоячейки спектральным фоном (по горизонтали) и шума чтения (по вертикали) б) от шума чтения при освещенности спектральным фоном 0,1 (1), 0,3 (2), 0,9 (3) $\text{фотон}\cdot\text{мкм}^{-2}\cdot\text{мс}^{-1}$ в) от освещенности спектрального фона для линейки БЛПП-4000 (1), БЛПП-369М1 (2), TCD1304DG (3)

Зависимость ОСШ от освещенности спектрального фона показана на рис. 5, в для трех линеек, из графика видно, что только для линейки БЛПП-4000 снижение спектрального фона существенно увеличивает ОСШ, это объясняется тем, что для этого ТДИ при регистрации миллисекундных вспышек вклад в общий шум шума чтения будет наименьшим из рассматриваемых линеек.

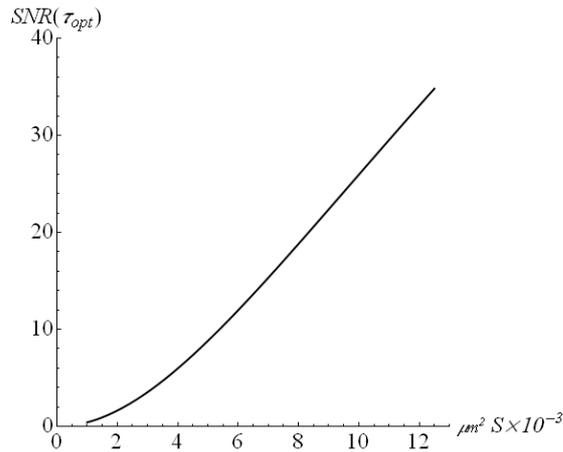


Рис.6. Расчетная зависимость ОСШ (SNR) при регистрации вспышки продолжительностью 1 мс на оптимальном времени экспозиции от площади фотоячейки линейки БЛПП-369М1

Чувствительность фотоячейки к свету определяется площадью фотоячейки и её квантовой эффективностью. Влияние площади фотоячейки, которая определяется её шириной и высотой, на ОСШ зависит от того, какую долю в общий шум вносит дробовой шум спектрального фона. Если общий шум определяется дробовым шумом спектрального фона, то зависимость ОСШ от площади фотоячейки имеет корневой характер, если общий шум определяется шумом чтения, то зависимость будет иметь линейный вид. На рис. 6 приведена зависимость ОСШ на оптимальном времени экспозиции от площади фотоячейки для линейки БЛПП-369М1 при продолжительности вспышки 1 мс, видно, что в данном случае шумы определяются шумами чтения и зависимость ОСШ от площади фотоячейки близка к линейной. Аналогичным образом влияние на ОСШ оказывает квантовая эффективность фотоячейки, однако на практике добиться значительного увеличения квантовой эффективности для фотоячейки не удаётся. Даже для ПЗС линеек с обратной засветкой значения квантовой эффективности в ультрафиолетовой области, где расположено большинство спектральных линий элементов, не превышают 0,7, тогда как для рассматриваемых линеек квантовая эффективность составляет 0,5. Поскольку важным параметром регистрирующей системы является спектральное разрешение, которое определяется шириной фотоячейки, то увеличение ОСШ при неизменном спектральном разрешении можно добиться путем увеличения высоты фотоячейки. Её имеет смысл увеличивать до соответствия с высотой спектральной линии.

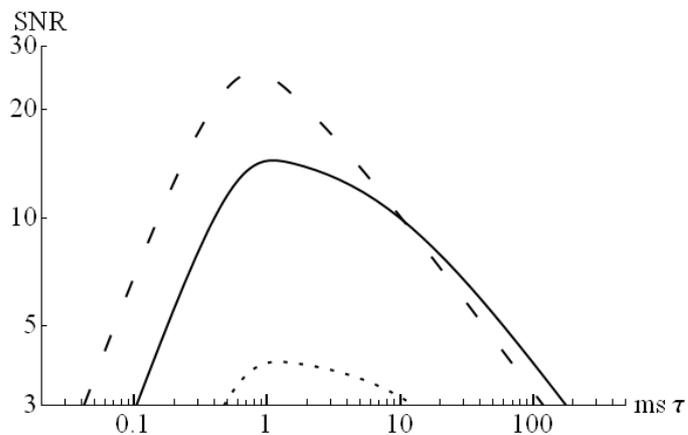


Рис.7. Зависимость ОСШ (SNR) от времени экспозиции при регистрации вспышки линейкой фотодиодов БЛПП-4000 (пунктиром), БЛПП-369М1 (сплошным), ТCD1304DG (точками)

На рис. 7 показан график зависимости ОСШ от времени экспозиции при моделировании регистрации рассматриваемой вспышки тремя различными типами ТДИ: БЛПП-369М1 (сплошными), БЛПП-4000 (пунктиром) и TCD1304DG (точками). Видно, что линейка БЛПП-4000 обладает самым высоким значением ОСШ, это объясняется большой площадью фотоячеек при наименьших шумах чтения. Линейка TCD1304DG – наименьшим ОСШ, поскольку площадь фотоячейки значительно меньше остальных линеек. По этой же причине для этой линейки характерны низкие значения дробового шума спектрального фона, в результате не высокий в абсолютных цифрах шум чтения даёт больший вклад в общий шум, а график зависимости ОСШ от времени экспозиции имеет более пологий вид, чем у остальных линеек.

Также из рис. 7 видно, что величина шума чтения влияет на значение оптимального времени экспозиции слабо. По мере увеличения доли шума чтения вносимой в общий шум оптимальное время экспозиции смещается в сторону больших значений, при этом зависимость ОСШ от времени экспозиции становится менее выраженной. Максимальные значения ОСШ при регистрации вспышки продолжительностью 1 мс достигаются при временах экспозиции 0,8 мс для БЛПП-4000, 1,1 мс – БЛПП-369М1 и 1,2 мс – TCD1304DG.

Оптимальное время экспозиции зависит от продолжительности вспышки не линейно. На рис. 8, а, б приведена зависимость отношения этого времени к продолжительности вспышки в зависимости от продолжительности вспышки. Закрашенным показана область допустимых значений этого отношения, при котором ОСШ всего на 5 % ниже максимального. В области графика, где основной вклад в общий шум вносит дробовой шум спектрального фона (правая часть графика), оптимальное время экспозиции составляет 0.6 от продолжительности вспышек. Можно отметить, что полученное отношение определяется формой гауссовой функции (9) для конкретной вспышки взятой в качестве модельной. Если, например, форму вспышки считать прямоугольной, а за продолжительность вспышки брать ширину прямоугольного импульса, то оптимальное время экспозиции будет составлять 0,5 от продолжительности вспышки. В области, где в общем шуме доминирует шум чтения (левая часть графика), отношение оптимального времени экспозиции к продолжительности вспышки увеличивается, а область допустимых значений этого отношения становится шире. Из рисунка видно, что графики зависимости этого отношения от продолжительности вспышки для линейки БЛПП-4000 (рис. 8, б) подобен графику БЛПП-369М1 (рис. 8, а), сдвинутому на порядок по величине продолжительности вспышки в сторону меньших значений.

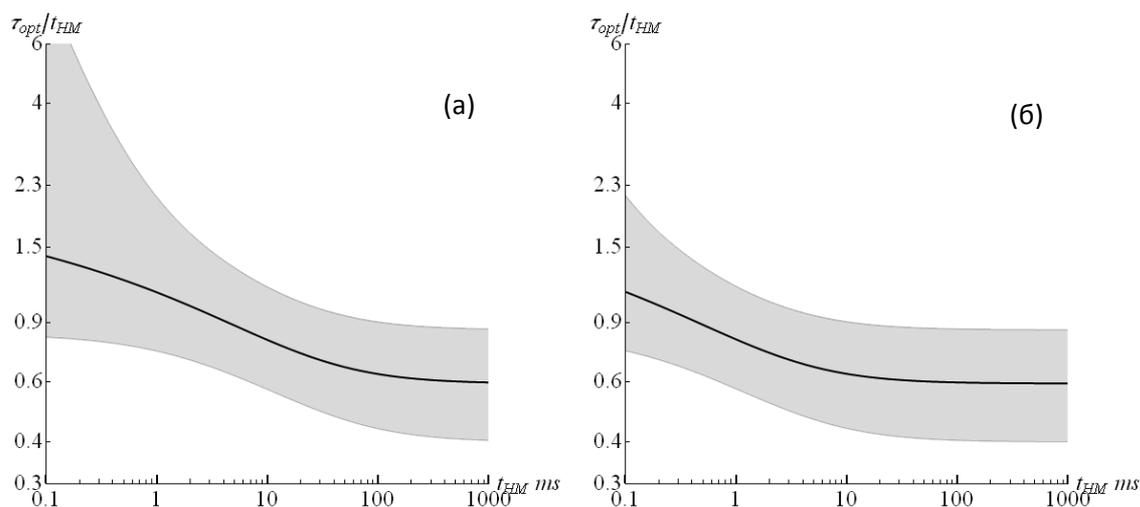


Рис.8. Зависимость отношения оптимального времени экспозиции к продолжительности вспышки от продолжительности вспышки для линеек БЛПП-369М1 (а) и БЛПП-4000 (б). Закрашенным показан диапазон, в котором максимальное ОСШ снижается на 5 %

Приведенная модель позволяет сравнить пределы обнаружения определяемых элементов при сцинтилляционном и интегральном способах атомно-эмиссионного спектрального анализа с учетом параметров ТДИ. Например, регистрация отдельной вспышки продолжительностью 1 мс на оптимальном времени экспозиции τ_{opt} сцинтилляционным способом по сравнению интегральным (время регистрации спектра 20 с) позволяет снизить пределы обнаружения в 30 раз при регистрации интенсивностей спектральных линий линейкой TCD1304DG, в 50 раз – линейкой БЛПП-369М1 и в 110 раз – линейкой БЛПП-4000. Полученные значения несколько ниже, чем прогнозируемое снижение в 140 раз согласно [5], равняющееся корню из отношения времени интегрального анализа к средней продолжительности вспышки.

Проведённое исследование позволяет сформулировать требования к ТДИ, обеспечивающим наиболее низкие пределы обнаружения методом САЭС:

1) шумы регистрации должны определяться шумами дробового шума спектрального фона, для этого темновой ток ТДИ должен быть меньше фототока спектрального фона, а шум чтения меньше дробового шума спектрального фона:

$$\begin{cases} i_d < E_{bk} S k \\ \sigma_{rd} < \sqrt{E_{bk} S k \tau_{opt}} \end{cases} \quad (18)$$

Для рассматриваемой вспышки золота (рис.1) значения фототока спектрального фона i_{bk} и СКО дробового шума спектрального фона $\sigma_{sh}(n_{bk})$ на оптимальном времени экспозиции приведены в табл.2. Из табл.1 и 2 видно, что для рассматриваемых детекторов значения темнового тока на порядок меньше фототока спектрального фона. Шум чтения детекторов БЛПП-369М1 и TCD1304DG превышает шум спектрального фона. Шумом чтения сравнимым с шумом спектрального фона обладает только линейка БЛПП-4000.

Таблица 2. Значения фототока спектрального фона и СКО дробового шума спектрального фона на оптимальном времени экспозиции при регистрации модельной вспышки с помощью ТДИ

Линейка	БЛПП-369М1	БЛПП-4000	Toshiba TCD1304AP
i_{bk} e ⁻ /ms	2000	1100	250
$\sigma_{sh}[n_{bk}]$ e ⁻	45	30	15

2) время экспозиции детектора должно равняться оптимальному. При выполнении первого условия, оптимальное время экспозиции равняется приблизительно половине средней продолжительности регистрируемых вспышек.

3) высота фотоячейки должна соответствовать максимальной высоте спектральной линии, которую позволяет достичь оптическая схема используемого спектрального прибора.

Отметим, что из рассматриваемых ТДИ всем предъявляемым требованиям, кроме третьего, удовлетворяет проектируемая линейка фотодиодов БЛПП-4000.

Заключение

Показано, что на отношение сигнал-шум вспышек спектральных линий влияют как параметры твердотельных детекторов (время экспозиции, площадь фотоячейки, шум чтения, уровень темнового тока), так и параметры спектральной линии (освещенность спектрального фона и длительность вспышки). Получена расчётная формула этого отношения.

Анализ этой формулы позволил определить значения оптимального времени экспозиции для многоканальных твердотельных детекторов излучения БЛПП-369М1, БЛПП-4000, TCD1304DG, при котором отношение сигнал-шум наибольшее. Для линейки БЛПП-369М1 оптимальное время при регистрации миллисекундных вспышек составляет 1,1 мс.

Регистрация со временем экспозиции в диапазоне от 0,7 до 2,1 мс приводит только к пяти процентному снижению отношения сигнал-шум относительно значения этого отношения на оптимальном времени экспозиции. Также показано, что снижение пределов обнаружения элементов при использовании линейки БЛПП-369М1 в сцинтилляционном анализе относительно интегрального составляет 50 раз, а линейки БЛПП-4000 – 110 раз.

Сформулированы требования к многоэлементным твердотельным детекторам для получения наиболее низких пределов обнаружения методом САЭС: собственные шумы (шумы чтения и темнового тока) – меньше дробового шума спектрального фона, время экспозиции – равно оптимальному, высота фотоячейки – равна высоте спектральной линии. Наиболее соответствует этим требованиям проектируемая линейка БЛПП-4000.

Литература

1. *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.
2. *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.
3. *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.
4. *Аполицкий В.Н.* Прямой интегрально-сцинтилляционный атомный эмиссионный спектральный метод анализа порошковых проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 2. С. 3-9.
5. *Райхбаум Я.Д.* Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 159 с.
6. *Славный В.А.* Предельная чувствительность спектральных линий 1. // Журн. прикл. спектр., 1967, 6, №5, С. 695-706.
7. *Прокопчук С.И.* Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с.
8. *Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Зарубин И.А., Галлямов Р.Г.* Измерение квантовой эффективности многоэлементных фотодетекторов в спектральном диапазоне 180–800 нм // Автометрия, 2008 г., Т.44, №1. С. 27-38.
9. *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
10. *Гаранин В.Г., Ращенко В.В.* Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 54-58.

ДВУХСТРУЙНАЯ ДУГОВАЯ ПЛАЗМА ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Н. П. Заксас, В. А. Герасимов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск
E-mail: zak@niic.nsc.ru

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с двухструйной дуговой плазмой (ДДП) высокой мощности (10 – 15 кВт), разработанной в середине 70-х годов Энгельштом и Жеенбаевым в Институте физики Киргизской АН, в настоящее время переживает новый этап своего развития. Плазматрон новой конструкции с системой питания на основе современной твердотельной элементной базы, системами регулирования тока электрической дуги, газовых потоков и автоматической подачи пробы, управляемых с компьютера, начал выпускаться фирмой «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск).

Важным достоинством ДДП является возможность прямого анализа порошковых проб, что особенно важно для анализа труднорастворимых материалов: геологических проб, катализаторов, проб со сложной органо-минеральной матрицей. Наличие двух аналитических зон в ДДП, до и после слияния плазменных струй, позволяет варьировать условия анализа в зависимости от химической природы и количества анализируемой пробы. Зона после слияния струй обеспечивает более эффективное испарение проб, поскольку проба проходит через высокотемпературную область слияния струй, но из-за боковых потерь, вызванных соударением транспортирующего потока с плотными плазменными струями,



Рис. 1. Фотография спектра плазменного потока, полученного при введении 20 мг графитового порошка

требуется достаточно большое количество пробы (200–300 мг) для получения сравнительно низких пределов обнаружения элементов. Для анализа проб, имеющих в малых количествах (10–20 мг), наиболее подходящей является зона до слияния струй. Из рис. 1 видно, что интенсивность спектральных линий в зоне до слияния струй значительно больше, чем после слияния. Эта зона может быть использована также и для анализа больших навесок проб.

В своей работе мы в основном использовали зону до слияния струй. Разработаны методики анализа высокочистых веществ, прямые и с отделением основы, разнообразных

биологических проб, почв, донных отложений [1–7]. В большинстве случаев для построения градуировочных графиков использовали образцы сравнения на основе графитового порошка.

Эффективность испарения проб в ДДП

Одной из проблем, возникающих при ДДП-АЭС анализе порошковых проб, является их неполное испарение, приводящее к систематическому занижению результатов анализа. По приблизительным оценкам время пребывания пробы в зоне до слияния струй не превышает нескольких мсек. Для многих термостойких и тугоплавких материалов этого времени недостаточно для плавления, испарения и атомизации пробы. В качестве примера можно привести порошок карбида кремния SiC (Тпл – 2730° С), использующегося в качестве абразивного материала. По шкале Мооса SiC имеет твердость 9.0–9.5, близкую твердости алмаза (10). В работе использовали ряд абразивов с размерами частиц 1, 3, 7.5, 17, 22 и 36 мкм. Разбавленные графитовым порошком пробы подавали в плазму и следили за испарением проб по интенсивностям линий кремния, не испытывающим самопоглощения.

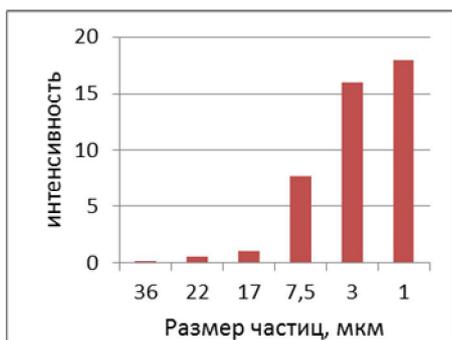


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии Si 212.30 от размера частиц SiC

По мере уменьшения размеров частиц интенсивность линий кремния растет, что указывает на более эффективное испарение проб. Как видно из рис. 2, при размере частиц ~ 1–3 мкм значимого различия в интенсивностях не наблюдается, что свидетельствует об испарении SiC в зоне до слияния струй. Следует отметить, что и в зоне после слияния струй полное испарение некоторых минералов достигается только при размере частиц меньше 5 мкм [8].

Поскольку получение мелкодисперсных порошковых проб твердых материалов представляет сложную техническую проблему, то поиск способов эффективного испарения термостойких проб в плазме с применением новых технических решений, плазмохимических реакций или предварительной обработки пробы является важной аналитической задачей.

Несмотря на ограниченную возможность испарения проб, ДДП нашла применение для анализа широкого круга объектов. Прямой ДДП-АЭС анализ высокочистых Ga, In₂O₃, TeO₂, Bi₂O₃, GeO₂, кристаллов ортогерманата висмута Bi₄Ge₃O₁₂ (BGO) показал, что в зоне до слияния происходит их полное испарение. Средний размер частиц Bi₂O₃ составлял 5 мкм, GeO₂ и BGO – 15 мкм.

Полное испарение высушенных и растертых в порошок органов животных (печень, сердце, почки), лиофилизованной цельной крови происходит при среднем размере частиц 20–30 мкм. Заниженные концентрации элементов были получены при прямом анализе

стандартных образцов мышечных тканей и тканей мозга, имеющих средний размер частиц 100–200 мкм. Установлено, что систематическое занижение результатов анализа обусловлено неполным испарением пробы. В данном случае влияние размеров частиц на полноту испарения было устранено увеличением времени пребывания пробы в зоне возбуждения путем уменьшения расходов транспортирующего газа более чем в два раза [7].

В случае костной ткани, состоящей из гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, коллагена, других органических веществ и растертой до порошка со средним размером частиц 30 мкм, наблюдается фракционное испарение элементов. Заниженные концентрации были получены только для Ba, Mg и Sr, наиболее прочно связанных с $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Предварительная обработка пробы азотной кислотой с последующим прокаливанием или уменьшение расходов транспортирующего газа позволяет разрушить полностью структуру костной ткани и обеспечить эффективное испарение элементов.

О механизмах возбуждения

При работе с биологическими пробами в ряде случаев имеет место расхождение результатов анализа, полученных при использовании атомных и ионных аналитических линий элементов, в 1,5–2 раза. Такое расхождение может быть связано с участием атомов или ионов аргона в процессе возбуждения. Поскольку ДДП является открытой системой, то реакция органических составляющих пробы с кислородом воздуха ведет к образованию газообразных продуктов, препятствующих взаимодействию атомов аналитов с аргоном, что приводит к разному соотношению атомов и ионов в образцах сравнения на основе графитового порошка и анализируемых образцах, содержащих 10 % органических веществ. Чтобы проверить данное предположение, были проведены исследования для выяснения процессов, происходящих в плазме.

Вероятные механизмы возбуждения в зоне до слияния струй были предложены на основании изучения распределения Больцмана для атомов и ионов Fe, измерения атомных и ионных температур возбуждения, а также поведения атомов и ионов с разными энергиями возбуждения и ионизации в эксперименте с покрывающим аргоном. Результаты этих исследований представлены в работе [9].

Показано, что возбуждение атомов (A) с энергией ионизации ($E_{\text{ион}}$) < 8 эВ происходит электронным ударом (1):



Для атомов с $E_{\text{ион}} > 8$ эВ наряду с термическим возбуждением имеет место Пеннинг-ионизация метастабильным атомом аргона (Ar^m) (2) с последующей рекомбинацией с электроном и эмиссией света определенной длины волны (3):



Возбуждение ионов происходит при столкновении ионов в основном состоянии с электронами (4):



Ионы в основном состоянии образуются из атомов электронным ударом либо в процессе Пеннинг-ионизации с Ar_m (2). Существенный вклад Ar_m в процесс ионизации атомов приводит к нарушению термодинамического равновесия в плазме и значительной разнице атомной и ионной температур возбуждения.

Литература

1. *Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ высокочистого диоксида теллура с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне // *Аналитика и контроль*. 2005. Т.9. №3. С. 240-244
2. *Shelpakova I.R., Zaksas N.P., Komissarova L.N., Kovalevskij S.V.* Spectral methods for analysis of high-purity gallium with excitation of spectra in the two-jet arc plasmatron // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V.17. P. 270-273.
3. *Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р.* Анализ индия и его оксида с использованием двухструйного дугового плазматрона // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73. Спец. Выпуск. С. 89-92.
4. *Заксас Н.П.* Возможности двухструйного дугового плазматрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа высокочистых веществ и биологических проб // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 1 (II). С.34-38.
5. *Zaksas N.P., Sultangazieva T.T., Gerasimov V.A.* Determination of trace elements in bone by two-jet plasma atomic emission spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. V. 391. P. 687-693.
6. *Zaksas N.P., Gerasimov V.A., Nevinsky G.A.* Simultaneous determination of Fe, P, Ca, Mg, Zn and Cu in whole blood by two-jet plasma atomic emission spectrometry // *Talanta*. 2010. V.80. P. 2187-2190.
7. *Zaksas N.P., Nevinsky G.A.* Solid sampling in analysis of animal organs by two-jet plasma atomic emission spectrometry // *Spectrochim. Acta B*. 2011. V. 66. P. 861-865.
8. *Черевко А.С.* Механизм испарения частиц порошкового анализируемого материала в разряде дугового аргонового двухструйного плазматрона // *ЖАХ*. 2011. Т.66. №7. С. 722-731.
9. *Zaksas N.P., Gerasimov V.A.* Consideration on excitation mechanisms in a high-power two-jet plasma // *Spectrochim. Acta*. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.013>

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ «АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ»: СЕГОДНЯШНЕЕ СОСТОЯНИЕ, ПЛАНЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А. А. Пупышев

Уральский федеральный университет
имени первого президента России Б. Н. Ельцина (УрФУ)
Российская Федерация, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
E-mail: aik.red@gmail.com

За 2012 г. в редакцию журнала «Аналитика и контроль» поступило 130 рукописей (в 2011 г. - 82 рукописи). В четырех номерах журнала за 2012 г. опубликовано 58 статей (2011 г. – 51 статья), общий объем тома 455 стр. (2011 г.– 477 стр.). В большинстве случаев удалось выдержать редакционный принцип рассмотрения рукописи двумя рецензентами. За небольшим исключением, потенциальные рецензенты охотно отзываются на просьбу редакции о рецензировании рукописи и укладываются в предварительно оговоренный срок рецензирования.

Срок публикации статей в 2012 г. составил от 1,5 до 8 месяцев. Самые длительные сроки публикаций связаны исключительно с низким качеством подготовки рукописей их авторами и игнорированием замечаний рецензентов и редакции.

За 2012 г. отказано в публикации 41 рукописи (2011 г. - 22 рукописи), т.е. ~32 % от всех поступивших (в 2011 г. – 27 %). Причины отказа: очень низкое качество научной работы – 19 рукописей, направление не по профилю журнала – 22 рукописи. Для сравнения, по данным МАИК (Международной академической издательской компании), в ведущих зарубежных научных журналах 60 % статей, направленных в печать, отбраковываются на этапе рецензирования.

На сегодняшний день редакция журнала практически не имеет проблем с наполнением портфеля рукописей, но хотелось бы существенно повысить научный уровень и качество подготовки рукописей авторами. Сейчас постоянно в редакторской работе находится 20-30 рукописей.

Журнал в течение года своевременно сдавали в печать и рассылали по графику до 25 числа последнего месяца квартала подписчикам, в ведущие библиотеки страны (обязательная рассылка по закону РФ) и Екатеринбурга, ВИНТИ. Одновременно электронную полнотекстовую форму статей журнала выставляли на сайте журнала и в Научной электронной библиотеке (<http://elibrary.ru>). Доступ читателей к электронной форме журнала является бесплатным.

На журнал можно подписаться в любом почтовом отделении России или через Интернет. Всероссийская подписка на журнал организована через ООО «Агентство «Книга-Сервис» (г. Москва), с которым ежегодно заключается соответствующий договор. Впервые

такая подписка была организована на второе полугодие 2010 г. Динамика подписки приведена в табл. 1. Нужно отметить, что свыше 90 % зарубежных научных журналов распространяются только в электронной форме.

Таблица 1. Динамика подписки на журнал «Аналитика и контроль» по полугодиям (начало всероссийской подписки – второе полугодие 2010 г.)

Полугодие	2010/II	2011/I	2011/II	2012/I	2012/II	2013/I	2013/2
Количество экземпляров, шт.	18	28	39	53	51	53	59

В 2012 г. выполнялась рассылка номера журнала авторам, опубликовавшим в нем статью. Полнотекстовые электронные копии опубликованных статей обязательно высылаются их авторам.

Журнал пользуется достаточно хорошим спросом у читателей и по итогам 2011 г. (итоги 2012 г. пока не подведены) он занял ведущее место по Российскому индексу научного цитирования среди всех 5 русскоязычных научных журналов аналитического профиля (табл. 2).

Таблица 2. Двухлетний импакт-фактор РИНЦ (Российского индекса научного цитирования) русскоязычных журналов по аналитической химии (по данным <http://elibrary.ru> на 26.06.2013 г., за 2012 г. данных еще нет)

Название журнала	Год			
	2008	2009	2010	2011
АНАЛИТИКА И КОНТРОЛЬ	0.113	0.075	0.475	0.652
ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	0.275	0.231	0.228	0.323
ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ с учетом переводной версии	0.552	0.531	0.569	0.505
ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ. ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ	0.280	0.305	0.246	0.276
ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ. ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ с учетом переводной версии	0.280	0.305	0.246	0.276
ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	0.351	0.379	0.304	0.349
ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ с учетом переводной версии	0.429	0.468	0.452	0.439
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ	0.321	0.339	0.328	0.458
СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ	0.286	0.023	0.044	0.000

Учитывая качество публикаций журнала и достигнутый импакт-фактор Российского индекса научного цитирования, руководством УрФУ принято решение о развитии журнала «Аналитика и контроль» с целью его вхождения в международные базы данных SCOPUS и Web of Science. При этом предполагается издавать журнал как двуязычный (русский и

английский) с существенным повышением качества и объема (100-250 слов) англоязычных аннотаций и обязательным представлением списка литературы (Reference) с использованием романского алфавита.

Для реализации этих планов в 2013 г. расширена редакционная коллегия журнала «Аналитика и контроль» за счет привлечения известных ученых, работающих за рубежом: Alexander A. Bolshakov (USA), Peter Hoffmann (Germany), Dmitri Katskov (Pretoria), Jun Kawai (Japan), Purev Zuzaan (Mongolia) [1]. Издание журнала переведено на офсетную печать, что позволило уже сейчас повысить качество печати и использовать при публикации цветные иллюстрации авторов.

Ближайшими задачами редакции журнала «Аналитика и контроль» являются:

- формирование и опубликование новых правил редакции, усиливающих требования к авторской подготовке рукописей;
- повышение требований редакции к научному качеству рукописей, принимаемых к публикации;
- повышение качества англоязычных аннотаций к публикуемым в журнале статьям (недопустимость машинного перевода);
- официальное признание следования публикационной редакционной и авторской этике;
- создание и постоянное поддержание англоязычного сайта журнала, параллельного с русскоязычным;
- расширение регионального разнообразия в происхождении авторов и рецензентов;
- расширение индексирования журнала в крупных библиографических базах данных;
- заключение договора о присвоении опубликованным статьям журнала индекса DOI (Digital Opportunity Index);
- регистрация журнала в DOAJ (Directory of Open Access Journals) для подтверждения открытого доступа к журналу.

Таким образом, для вхождения журнала «Аналитика и контроль» в международные базы данных SCOPUS и Web of Science потребуется планомерная и очень большая работа редакции и авторов журнала, а также увеличение финансовых затрат на подготовку и издание журнала.

Литература

1. *Pupyshev A.A.* New members of the editorial board of «Analytics and Control» // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 2. С. 120-121.

ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ: РЕОРГАНИЗАЦИЯ СПЕКТРАЛЬНОГО СПЕЦПРАКТИКУМА

О. В. Моногарова, К. В. Осколок

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра аналитической химии
Тел./факс: +7 (495) 939 2579
E-mail: o_monogarova@mail.ru

Освоение современного атомно-эмиссионного оборудования фирмы «ВМК-Оптоэлектроника» будущими специалистами заводских лабораторий ещё на стадии обучения в ВУЗе способствует эффективному применению многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС в промышленности. В последние годы существенно возросли требования не только к уровню, но и универсальности подготовки квалифицированных химиков-аналитиков. В связи с этим на кафедре аналитической химии МГУ возникла необходимость технической и содержательной реорганизации традиционных практических занятий по оптической атомной спектроскопии для студентов 4-5 курсов. Новая организация специального практикума направлена, с одной стороны, на смещение смыслового акцента на объекты анализа, а с другой, – на освоение широкого круга современных физических и физико-химических методов. Достижение этих целей в условиях постоянно возрастающего числа студентов при незначительном увеличении выделенного учебного времени возможно лишь в случае оптимизации педагогического процесса: (1) уменьшение и выравнивание временного интервала, отводимого на решение каждой задачи и изучение каждого метода анализа; (2) унификация внутренней структуры методики выполнения всех практических задач; (3) увеличение времени, затрачиваемого студентом, на персональное общение с преподавателем и самостоятельную работу. Предложенные подходы способствуют организации устойчивой ротационной схемы практикума.

Реализация перечисленных идей стала возможной в результате перевода спектрального практикума с фотографической на фотоэлектрическую регистрацию аналитического сигнала с использованием МАЭС, благодаря кардинальному снижению временных затрат на измерение спектров и легкой масштабируемости системы (пропускная способность практикума регулируется варьированием числа терминалов для работы со спектрами).

ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

К. В. Осолок, О. В. Моногарова

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра аналитической химии
Тел./факс: +7 (495) 939 2579
E-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru

Использование современного спектрального оборудования компании «ВМК-Оптоэлектроника» для решения учебных и научно-методических задач при подготовке будущих специалистов заводских лабораторий является одним из важных факторов, способствующих успешному применению многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС в промышленности. В 2004 году на базе химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова организована совместная лаборатория «Кафедра аналитической химии – ВМК-Оптоэлектроника». Можно выделить три основных направления деятельности этой лаборатории:

1. Полная техническая и содержательная реорганизация традиционного практического курса по оптической атомной спектроскопии, направленная на совершенствование теоретической подготовки студентов-химиков старших курсов и освоение эффективных приемов решения типовых практических задач с использованием аппаратно-программного комплекса (АПК) МАЭС в сочетании с универсальным генератором электрического разряда «Шаровая молния».
2. Всестороннее тестирование АПК МАЭС и совершенствование его возможностей для решения учебных и научно-методических задач.
3. Научно-исследовательская работа с участием студентов-химиков старших курсов и создание новых задач для специального практикума по методам оптической и рентгеновской спектроскопии.

В докладе рассмотрены преимущества продукции компании «ВМК-Оптоэлектроника» для использования в учебном процессе. Отмечены возможности программного пакета «Атом 3.3», полезные для решения научно-методических задач. Эффективность инструментария АПК МАЭС проиллюстрирована на примере создания гибридных сорбционно-атомно-эмиссионных методик определения тяжёлых металлов в водах.

СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ПЛАМЕННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

А. Н. Путьмаков^{1,2}, И. А. Зарубин^{1,2}, И. Д. Бурумов^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: putmakov@vmk.ru

Аннотация

В работе описан светосильный пламенный спектрометр с трехщелевой горелкой, обеспечивающей повышенную температуру пламени. Спектрометр позволяет проводить определение щелочноземельных металлов с концентрацией до 1 мкг/л. Верхняя граница диапазона определяемых концентраций, при которой горелка не засоряется, достигает 100 г/л.

В настоящее время на ряде предприятий атомной промышленности определение щелочных и щелочноземельных металлов проводят методом пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа с помощью спектрометров с анализаторами МАЭС. Пределы обнаружения для щелочных металлов (Na, K) составляют порядка ppb (10^{-9}), для щелочноземельных элементов пределы выше. С другой стороны, существует задача анализа концентрированных технологических растворов, в которых содержатся процентные доли определяемых элементов (например, лития). Таким образом, возникает необходимость в приборе, способном, во-первых, определять низкие (уровня ppb) концентрации щелочных и щелочноземельных металлов, во-вторых, проводить анализ в широком (более 6 порядков) диапазоне определяемых концентраций.

Пределы обнаружения элементов пропорциональны количеству атомов в возбужденном состоянии. В свою очередь, количество возбужденных атомов определяется температурой пламени. Например, теоретически для натрия при повышении температуры пламени с 2000 до 2500 °С количество возбужденных атомов увеличивается на порядок, и следует ожидать значительного снижения пределов обнаружения. Таким образом, для снижения пределов обнаружения необходимо более высокотемпературное пламя. Температура пламени зависит от используемого горючего газа и окислителя, а также от типа горелки. Среди практически используемых пламен широкое распространение получило пламя ацетилен-воздух, имеющее температуру 2200 °С. Следует отметить, что существуют и более высокотемпературные пламена [1], однако их применение ограничивает либо ядовитость используемых газов, либо высокая взрывоопасность из-за высокой скорости горения.

Среди горелок, обеспечивающих более высокую температуру можно выделить трехщелевую горелку. В её конструкции пламя над центральной щелью имеет более высокую температуру благодаря наличию двух внешних слоев пламени. Кроме снижения пределов обнаружения использование трехщелевой горелки позволяет анализировать более высокосолеватые растворы с концентрацией твердого вещества до 10 % без засорения [2], поскольку такие горелки имеют меньшее расстояние гашения и поэтому требуют большую скорость потока аэрозоля проходящего через сопло.

Снижению пределов обнаружения способствует также использование светосильных спектрометров, обеспечивающих увеличение интенсивности регистрируемых линий. Как правило, светосильные приборы имеют низкое разрешение. Однако, благодаря тому, что в пламени возбуждаются лишь щелочные и щелочноземельные металлы, количество возбужденных атомов других элементов очень мало. В спектре отсутствуют их линии, т.е.

нет спектральных наложений на определяемые элементы даже при использовании спектрометра с разрешением 0,5 нм.

Задача создания пламенного спектрометра со сниженными пределами обнаружения и широким диапазоном определяемых концентраций решена путем применения светосильного спектрометра и горелки, обеспечивающей высокотемпературное пламя.

Внешний вид пламенного спектрометра со снятой крышкой показан на рис.1. Проба через капилляр 1 втягивается пневматическим распылителем 2 в распылительную камеру 3, в которой для получения мелкодисперсного раствора установлен шариковый импактор. В распылительную камеру подводится горючий газ 4 и окислитель 5. Из камеры аэрозоль попадет в горелку 6 и на её выходе поджигается от высоковольтной искры. Излучение с помощью осветительной системы вводится в спектрометр «Колибри-2» 7. Расходомеры-регуляторы 8 и 9 регулируют поток окислителя и горючего газа, соответственно. Блок автоматики 10, управляющий клапанами, пускает горючий газ в распылительную камеру, а при аварийном угасании пламени отключает подачу газа.

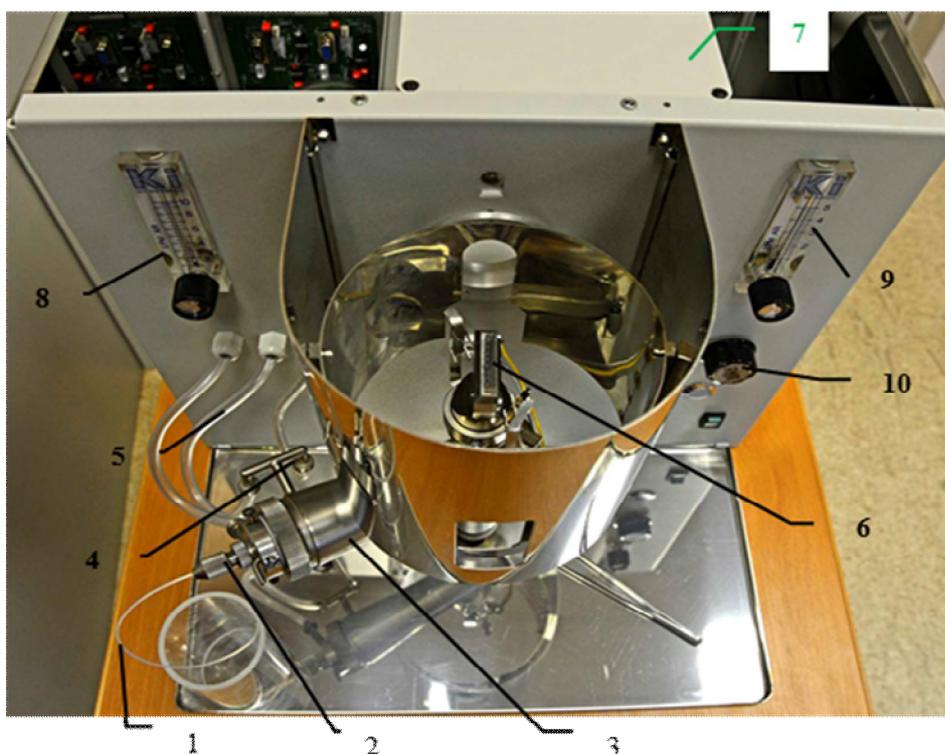


Рис.1. Пламенный спектрометр со снятой крышкой: 1 – капилляр, 2 – распылитель, 3 – распылительная камера, 4 – подвод горючего газа, 5 – подвод окислителя, 6 – горелка, 7 – спектрометр, 8,9 – расходомеры-регуляторы, 10 – ручка блока автоматики

Для более полного сбора излучения пламени за горелкой относительно спектрометра установлено вогнутое зеркало, направляющее излучение в осветительную систему спектрофотометра. Регистрирует излучение спектрометр «Колибри-2», в котором установлена увеличенная до 30 мкм входная щель. Горелка является одним из основных узлов спектрометра и от степени ее эффективности зависит эффективность всего прибора, то есть его чувствительность и возможность проведения с его помощью анализа высокосолевых растворов. Разработанная горелка является трехщелевой. Ширину щелей можно варьировать. Изготовлена она из химически стойкой нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Для анализа используется излучение над центральной щелью горелки, так как пламя над этой щелью имеет наибольшую температуру за счет внешних слоев пламени, которые замедляют

охлаждение центрального пламени окружающей средой. Это подтверждается сравнением со спектрами, зарегистрированными на однощелевой горелке. Для сравнения использовались спектры, показанные на рис.2.

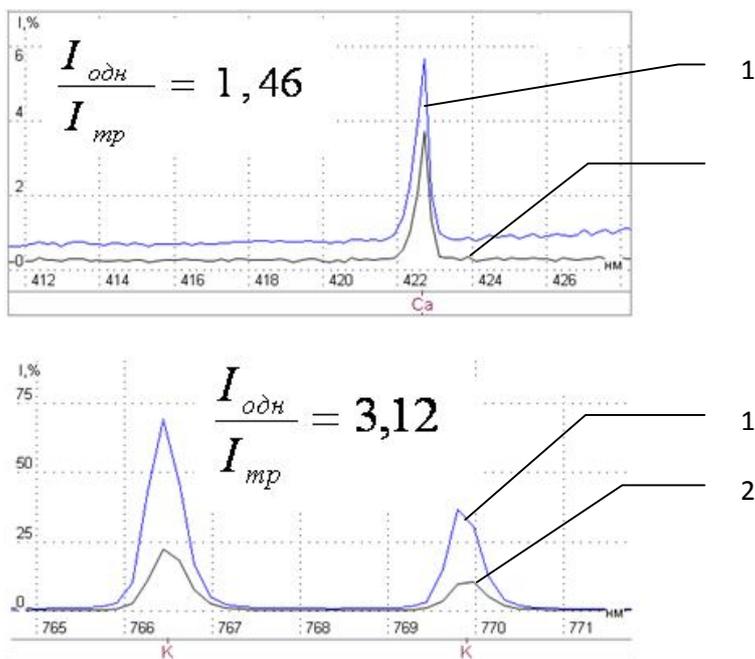


Рис.2. Фрагменты спектров, снятые с использованием: 1 – однощелевой горелки, 2 – трехщелевой горелки

Длина однощелевой горелки составляла 50 мм, трехщелевой – 26 мм. Из рис.2 видно, что для калия и кальция наблюдается разное соотношение интенсивностей спектральных линий при использовании разных горелок. Объяснить это различие можно, если учесть, что при изменении температуры количество возбужденных атомов и, следовательно, интенсивность линий изменяется по-разному в зависимости от энергии возбуждения, что иллюстрирует рис.3.

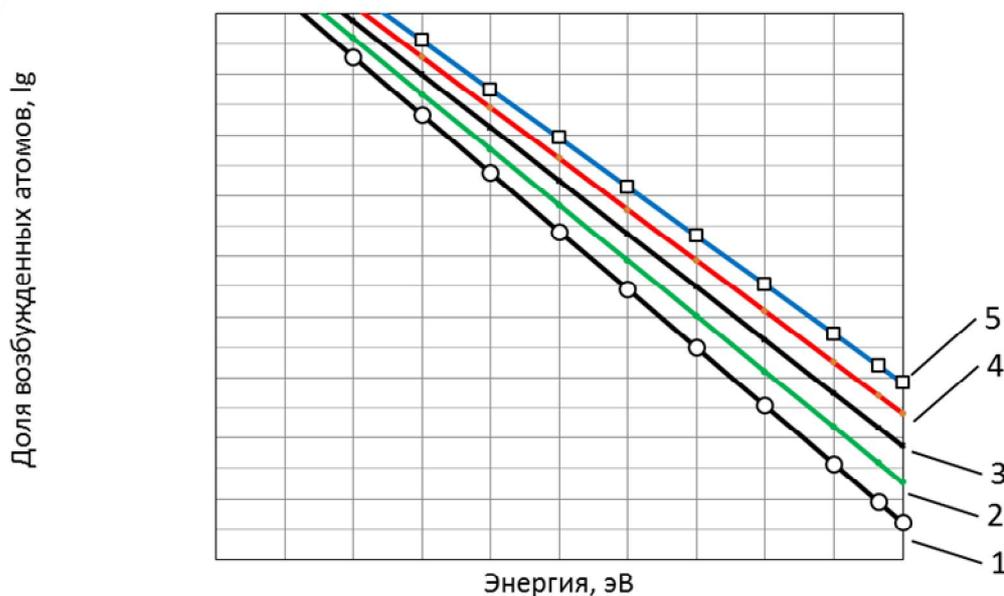


Рис.3. Зависимость доли возбужденных атомов от энергии возбуждения при разных температурах: 1 - 2100 К, 2 - 2200 К, 3 - 2300, 4 – 2400 К, 5 – 2500 К

У калия энергия возбуждения 1,6 эВ, у кальция 2,94 эВ, так как разность в длине горелки на калий и кальций влияет одинаково, различие в отношениях интенсивностей в 2,14 раза объясняется увеличенной на 200-250 °С температурой пламени. Таким образом, при длине трехщелевой горелки 50 мм, интенсивность линии кальция увеличится примерно в 4,5 раза, благодаря увеличенной температуре пламени и скорости потока аэрозоля через горелку.

Одним из применений разработанного прибора является анализ технологических растворов на содержание примесей лития, содержание которого может варьироваться от ppm до процентных долей. Достигается такой широкий диапазон определяемых концентраций за счет спектрометра «Колибри-2», обеспечивающего динамический диапазон 4 порядка и использования для определения лития спектральных линий разной чувствительности (460,29 нм, 610,35 нм, 670,79 нм, 812,65 нм).

Таким образом, использование трехщелевой горелки и светосильного спектрометра «Колибри-2» позволяет увеличить интенсивность спектральных линий в несколько раз, по сравнению с однощелевой горелкой. Кроме того, применение трехщелевой горелки позволяет повысить верхний предел определения элементов без засорения горелки за счет повышенной скорости потока через неё. Также следует отметить, что разработанный прибор может обеспечить диапазон определяемых концентраций до 8 порядков благодаря использованию для анализа спектральных линий разной чувствительности.

Литература

1. *Пунышев А.А.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. - М., 2009. 784 с.
2. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. - М.: Мир. 1976. 358с.

РАЗРАБОТКА ИСТОЧНИКА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

С. С. Курилко^{1,3}, А. Н. Путьмаков^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, В. М. Боровиков^{1,2},
Д. О. Селюнин^{1,2}

1 – Институт автоматизации и электротехники СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: kurilko_svetlana@mail.ru

Аннотация

Представлена разработка источника атомно-абсорбционного спектра с электротермической атомизацией проб и непрерывным источником спектра для одновременного многоэлементного анализа растворов и суспензий. Приведена конструкция прибора, методики проведения анализа и обработки сигналов.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ (ААС) в варианте с графитовой кюветой как метод анализа жидких проб имеет ряд достоинств, таких как меньшие химические и спектральные влияния, малое потребление проб и аргона, высокая чувствительность, возможность анализа порошковых проб. Однако, спектрометры ААС изначально разрабатывались для одноэлементного анализа. Многоэлементный анализ возможен лишь последовательно путем смены спектральных ламп полого катода и перестройки длины волны монохроматора, что делает анализ низкопроизводительным.

Попытки создать ААС прибор для одновременного многоэлементного анализа ведутся с 1960 года [1-7]. В предлагаемых приборах использовались как линейчатые, так и непрерывные источники света, различные способы дисперсии света и несколько типов детекторов. Коммерческое же распространение получил лишь прибор компании Analytic Jena – ContrAA [8], выпущенный на рынок в 2006 году, в котором используется непрерывный источник спектра, эшелле-спектрометр высокого разрешения и линейный CCD – детектор. Данный прибор не требует замены ламп, т.к. ксеноновая лампа высокого давления охватывает весь необходимый спектральный диапазон, но требуется перестройка длины волны спектрометра, т.к. детектор регистрирует спектральный диапазон всего лишь в 1 нм, что позволяет ему записывать профиль линии поглощения. Это дает возможность вычислять интеграл линии, учитывать фон и неселективное поглощение без использования дополнительных средств, таких как дейтериевая коррекция или коррекция за счет эффекта Зеемана.

Одновременная регистрация линий поглощения всех элементов возможна лишь при использовании спектрометра, обеспечивающего одновременную регистрацию спектров пропускания во всем необходимом спектральном диапазоне. В работе [9] для этого используется спектрометр низкого разрешения (Ocean Optics HR4000) с одной линейкой детекторов, источники непрерывного спектра на основе ксеноновой лампы высокого давления (или дейтериевой лампы), а также электротермический атомизатор особой конструкции.

Компания «ВМК-Оптоэлектроника» производит многоканальные спектрометры высокого разрешения, оснащенные многокристальными сборками линеек фотодиодов и источниками возбуждения спектра [10]. Кажется целесообразным разработка источника атомно-абсорбционного спектра для комплектации этих спектрометров. Спектрометр высокого разрешения позволит регистрировать спектры поглощения всех элементов, находящихся в пробе, одновременно без спектральных наложений.

Конструкция прибора

Функциональная схема прибора представлена на рис. 1. В качестве источника света выбрана дейтериевая лампа фирмы Heraeus с телом свечения апертурой 0,5 мм [11]. Специально для нее был разработан блок питания, который позволяет регулировать яркость источника. Дейтериевая лампа имеет ряд преимуществ по сравнению с ксеноновой как источник непрерывного спектра в ультрафиолетовом диапазоне, т.к. потребляет меньшую мощность, не требует активного водяного охлаждения, не взрывоопасна и имеет в коротковолновой части спектра большую интенсивность. Спектр дейтериевой лампы приведен на рис. 2. Из спектра видно, что для анализа пригоден диапазон 200-350 нм. В короткой области на длинах волн 193-200 нм присутствует молекулярная полоса поглощения кислородом. В длинноволновой области с 350 нм появляются эмиссионные линии водорода и дейтерия, которые необходимо учитывать при анализе, но они постоянны во времени и не вносят спектральных помех. Так же в диапазоне от 350 нм и выше, на этапе атомизации появляется сплошной фон от нагретой кюветы.

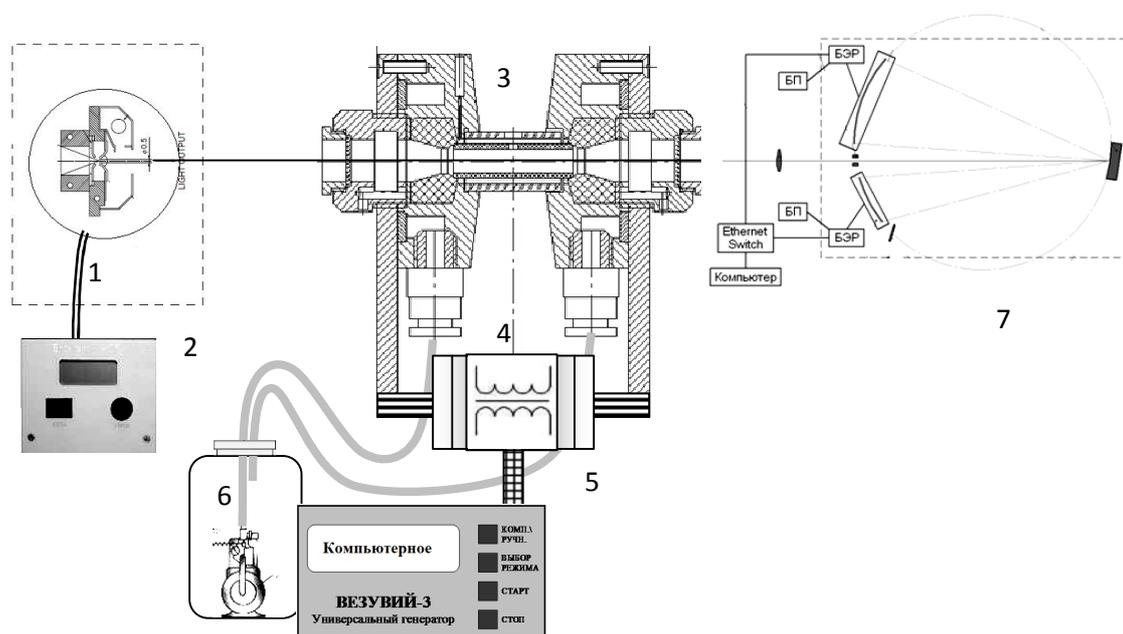


Рис.1. Схема экспериментального комплекса: 1 – дейтериевая лампа; 2 – блок питания для дейтериевой лампы; 3 – электротермический атомизатор; 4 – трансформатор 1:17; 5 – генератор «Везувий-3»; 6 – бак с водой и насосом; 7 – спектрометр

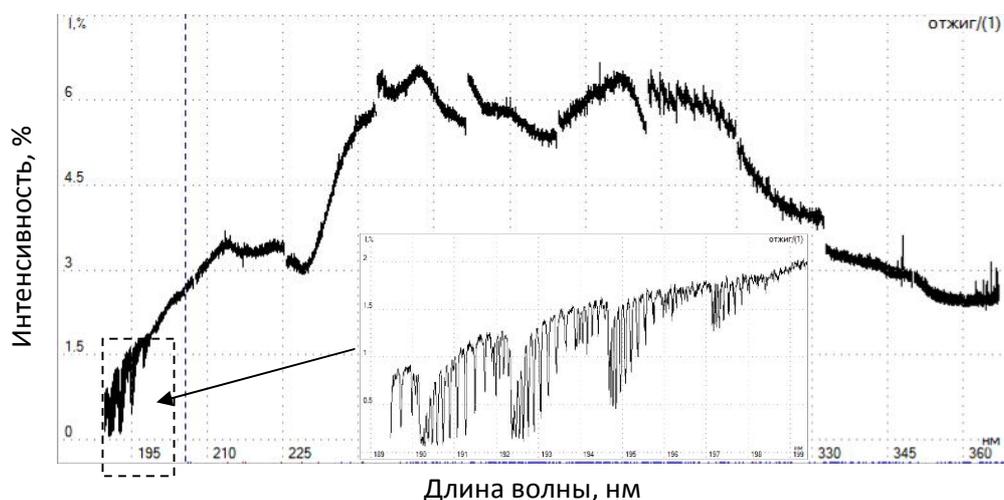


Рис.2. Спектр дейтериевой лампы



В качестве источника паров атомов используется электротермический атомизатор (ЭТА) собственной конструкции. В него устанавливаются трубочки продольного нагрева, которые используются во многих серийных приборах (рис. 3).

Рис.3. Графитовая кювета.

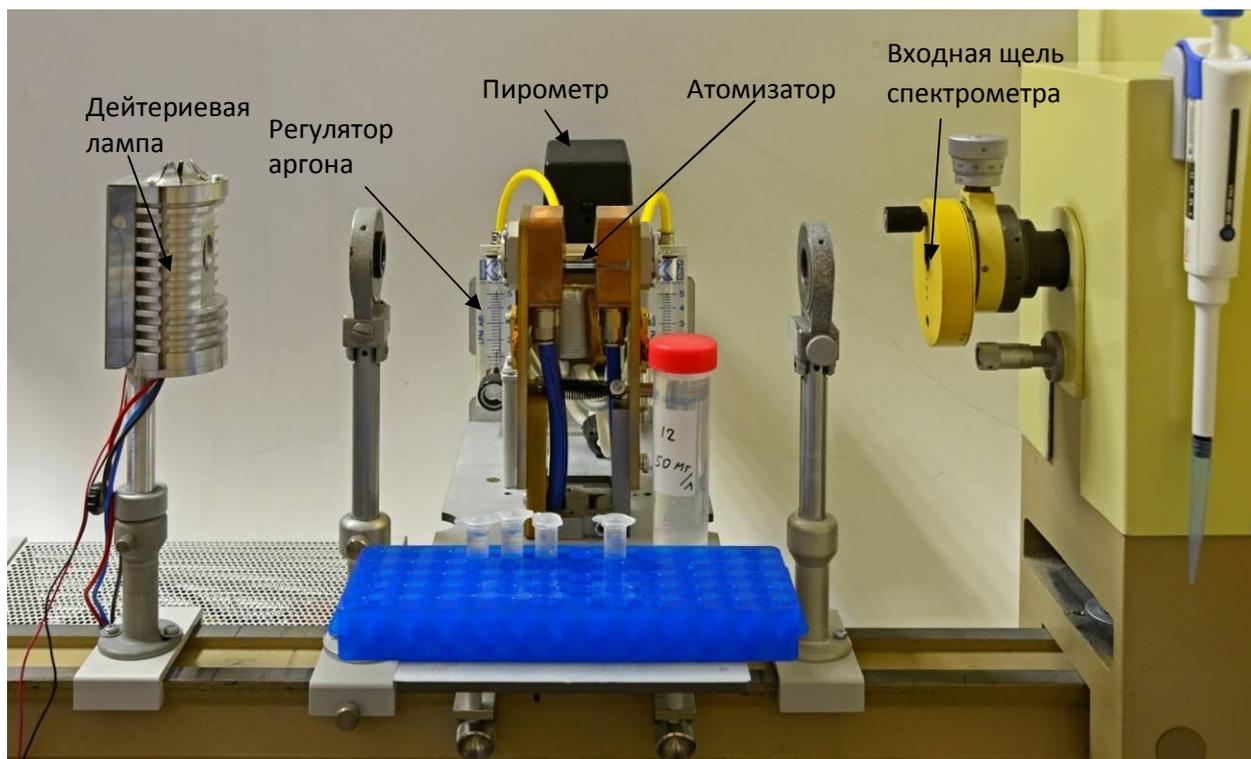


Рис.4. Фотография установки

На рис. 4 представлена фотография блока атомизации. Графитовая трубочка зажимается между контактами, к которым подведен ток от модернизированного генератора тока «Везувий-3» [12] 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, пиролиза и атомизации пробы.

В один из контактов вмонтирована кварцевая трубка, которая окружает графитовую кювету. Во время анализа пространство между ними продувается аргоном для защиты графитовой трубочки от окисления кислородом воздуха. В программе «Атом» в модуле управления генератором «Везувий-3» количество ступеней тока увеличено до пяти, что позволило проводить анализ последовательно в 4 этапа (сушка, пиролиз, атомизация, отжиг). Пятая ступень позволяет реализовать программу с промежуточным охлаждением, а также добавлена возможность управления внутренним потоком аргона из программы «Атом» через генератор (рис.5). На каждой ступени можно включить либо выключить поток аргона. Скорости потоков регулируются ротаметрами. Внешний поток аргона включается автоматически при подаче тока на трубочку. Температура кюветы контролируется с помощью пирометра.

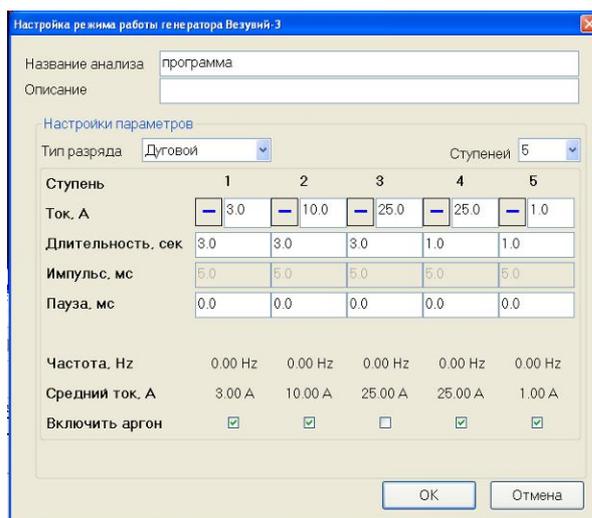


Рис.5. Окно управления температурно-временной программой и потоком аргона

Оптическая схема

Свет от лампы пропускается через графитовую кювету с помощью оптической системы, представленной на рис. 6.

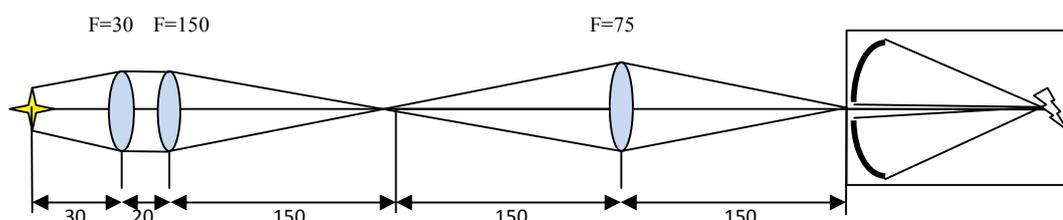


Рис. 6. Оптическая схема

Свет от лампы собирается короткофокусной линзой, которая формирует параллельный пучок. Далее свет собирается линзой с фокусом 150 мм и фокусируется в центре кюветы. Линза с фокусом 75 мм переносит изображение источника на входную щель.

Параметры прибора

В качестве регистрирующего прибора может использоваться любой спектрометр с разрешением, достаточным для разделения линий, например, спектрометры «Гранд» [13] или «Экспресс» [13,14], а также любой другой спектрометр, имеющий в системе регистрации спектра анализатор МАЭС и программу «Атом». Светосила и спектральное разрешение спектрометра будут влиять на пределы обнаружения прибора. Сигнал абсорбции (интенсивность линии поглощения) определяется чувствительностью аналитической линии элемента, плотностью атомных паров и разрешающей способностью спектрального прибора. Зарегистрированный контур линии поглощения складывается из реальной ширины линии, увеличенной за счет доплеровского, лоренцевского и естественного уширения, и полосы пропускания (разрешения) спектрометра. Когда разрешение превосходит ширину линии, мы наблюдаем контур линии поглощения с амплитудой близкой к реальной. В книге Пупышева А.А. [15] говорится, что ширина линий поглощения находится в пределах 0,8 – 4,5 пм, в зависимости от атомной массы элемента и длины волны линии, поэтому ранее выдвигалось требование к разрешению спектрального прибора 4 пм [8]. Нами проводились эксперименты с определением оптимального разрешения спектрального прибора на спектрометре ДФС-458 с анализатором МАЭС путем изменения ширины входной щели. При увеличении ширины входной щели контур линии расплывается – амплитуда уменьшается, а ширина увеличивается при неизменной площади линии (рис. 7).

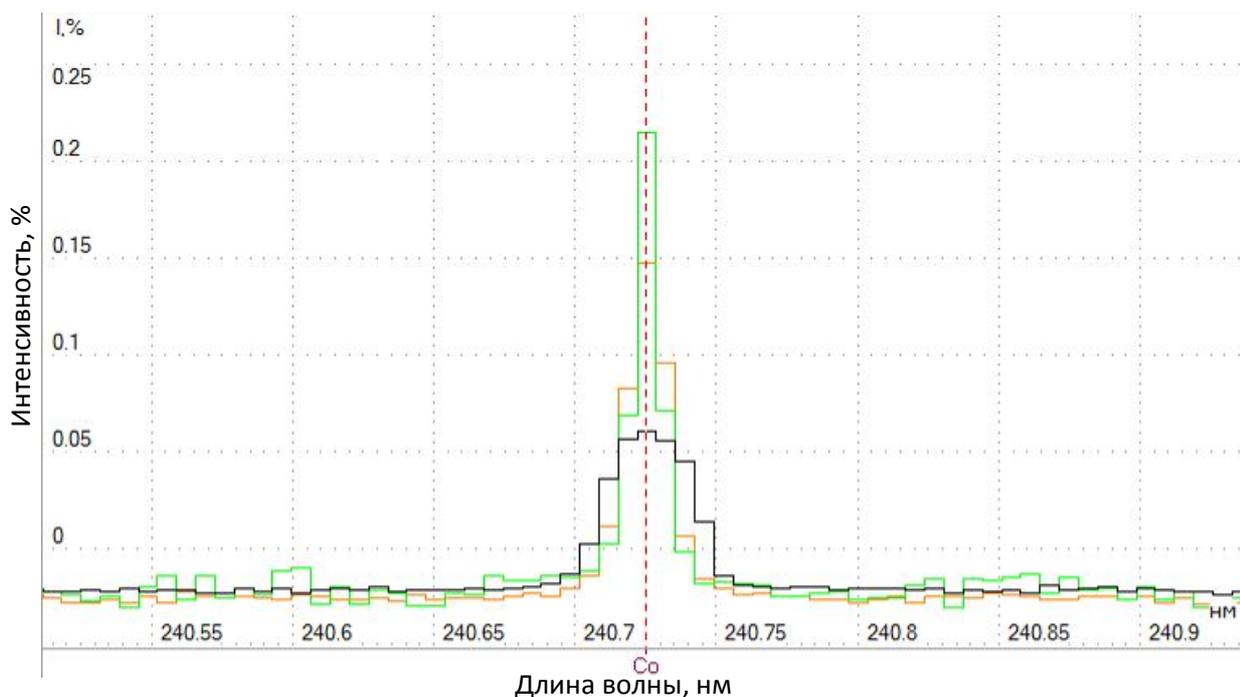


Рис.7. Изменение формы линии при увеличении ширины входной щели 1-15 мкм, 2 - 40 мкм, 3 - 100 мкм

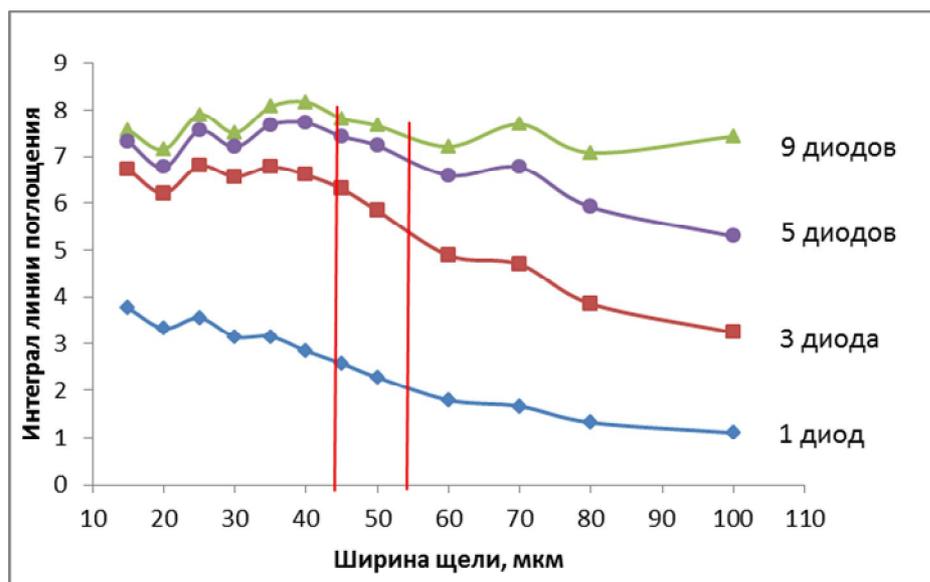


Рис.8. Изменение сигнала абсорбции при изменении количества диодов для вычисления интеграла линии поглощения

Этот эффект мы можем наблюдать на рис. 8, при вычислении площади линии через интеграл по 1, 3, 5 и 9 диодам. Как можно видеть из графиков, при вычислении интенсивности в центре линии по мере увеличения входной щели амплитуда линии падает. Если же вычислять площадь по нескольким диодам, то сигнал в пределах определенной ширины щели не изменяется. При этом за счет увеличения интенсивности излучения, попадающего на диспергирующий элемент спектрометра, уменьшаются шумы обработанного спектра (рис. 9), поэтому увеличивается соотношение сигнал/шум, что можно видеть в табл. 1.

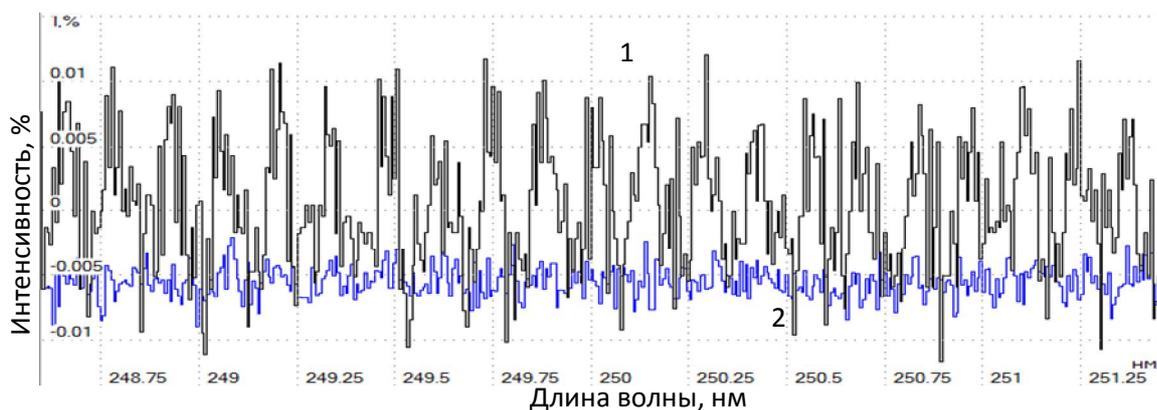


Рис.9. Шумы при ширине щели 15 мкм (1) и 40 мкм (2)

Таблица 1.

Ширина щели, мкм	15	40	50	100
Сигнал/шум	5,5	12,5	12	10

При амплитудах аналитической линии близких к уровню шума системы регистрации, увеличивается погрешность анализа. В нашем случае мы не можем использовать накопления сигнала для уменьшения шумов в полной мере, так как аналитический сигнал изменяется во времени, а этап атомизации занимает всего несколько секунд. Из графиков на рис. 8 можно определить оптимальную ширину щели и количество диодов для вычисления интеграла. Исходя из этих результатов, мы в дальнейшем устанавливали ширину щели спектрометра 40 мкм, а для вычисления аналитического сигнала использовали 3 - 5 диодов.

Выбор рабочих параметров анализа

Выбор температурно-временной программы

Температурно-временную программу нагрева графитовой кюветы определяли экспериментально. Параметры сушки выбирались таким образом, чтобы проба на этапе сушки не закипала и не разбрызгивалась, а постепенно высыхала к моменту начала пиролиза. Температура пиролиза (озоления) выбирается так, чтобы разложить все молекулярные соединения, а анализируемые элементы не перешли в состояние атомного пара и не покинули кювету. Это можно определить путем записи сигнала на этапе пиролиза. На рис. 10 представлен спектр молекулярных полос NO [16], полученных при температуре 700 °С при отсутствии продувки аргоном.

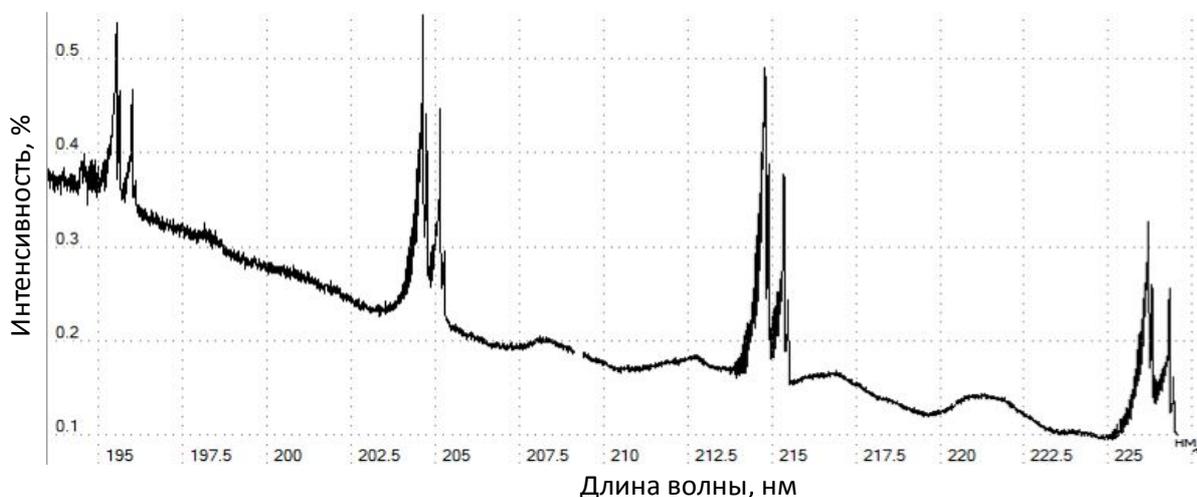


Рис.10. Молекулярные линии поглощения на этапе пиролиза

Когда на этапе пиролиза идет продувка аргоном, молекулярные соединения выносятся из аналитического объема и их линии в спектре на этапе атомизации отсутствуют (рис. 11А).

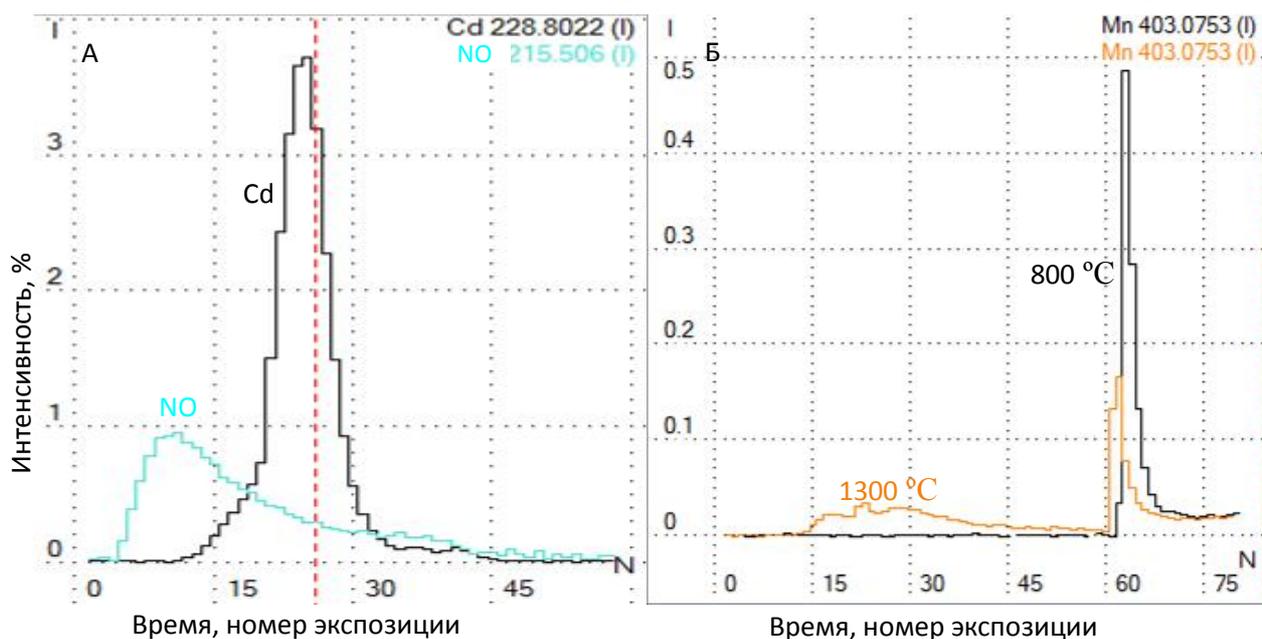


Рис. 11. Графики атомизации: А – молекулярных соединений и атомной линии Cd; Б – марганца при температуре пиролиза 1300 °С и 800 °С

На рис. 11Б видно, что температура пиролиза велика для марганца и его спектр поглощения появляется во время пиролиза. Если эту температуру понизить, то сигнал во время пиролиза исчезает, а сигнал во время атомизации возрастает.

Когда параметры температурно-временной программы выбраны (табл. 2), регистрируется спектр только на этапе атомизации. В нашем случае атомизация длится 5 секунд. Время базовой экспозиции выбрана 250 мс, как оптимальное для записи динамики аналитического сигнала с необходимым разрешением во времени. Таким образом, на этапе атомизации записывается 20 спектров со скоростью 4 спектра в секунду.

Таблица 2.

Шаг	Температура, °С	Ток, А	Время, с	Газ
Сушка	100	34	30	+
Пиролиз	800	136	5	+
Атомизация	2500	408	5	-
Очистка	2500	408	3	+

Выбор аликвоты

Как отмечено ранее, нами используются стандартные трубочки длиной 28 мм, внутренним диаметром 6 мм и внутренними насечками на краях трубочки, которые предотвращают растекание пробы за края кюветы. Увеличение дозируемого объема ведет к увеличению сигнала и снижению пределов обнаружения, но увеличивает продолжительность анализа, что не критично, так как определение всех элементов ведется одновременно. Мы экспериментально определили, какой максимальный объем водных растворов может дозироваться в трубочку такой конфигурации без растекания за края в процессе сушки. На рис. 12 представлены фотографии капель различного объема на внутренней поверхности графитовой кюветы. Увеличение дозируемого объема в 10 раз от стандартного не приводит к растеканию за пределы кюветы, следовательно, для анализа водных растворов можно выбирать объем до 200 мкл, но при этом время сушки увеличится до 1 минуты.

В результирующем спектре выбираются аналитические линии, по которым строятся градуировочные графики для каждого определяемого элемента. Значение интенсивности линии вычисляется как интеграл по пяти диодам, фон же вычисляется по 10 диодам с каждой стороны от линии (рис. 15А). Далее берется интеграл по времени для каждой пробы (рис. 15Б).

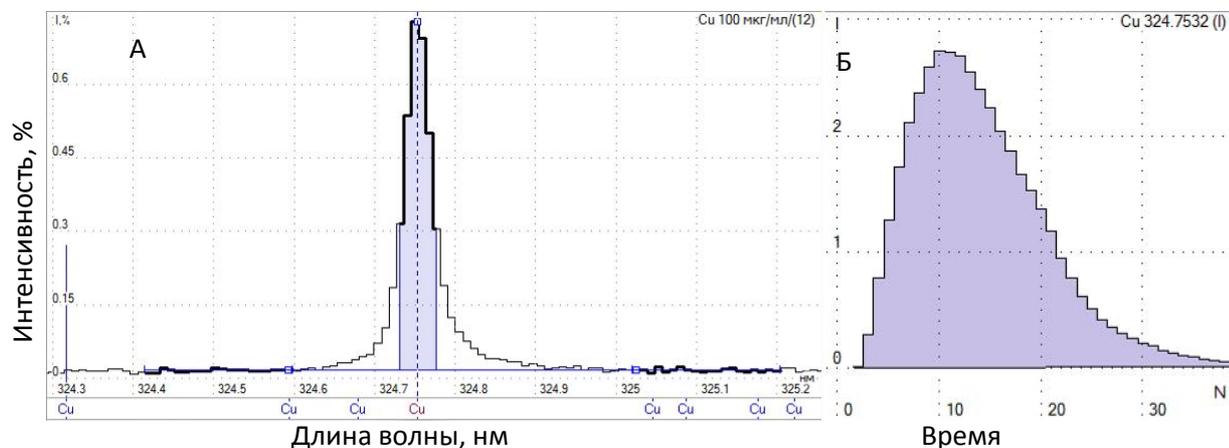


Рис. 15. Вычисление линии поглощения и интегральной абсорбции

Анализ проб

Для построения градуировочных графиков использовался стандартный образец МЭС-11 с элементами: Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Bi, B, V, Ba, Pb, Mg, Sn, Sb. Из раствора концентрацией 5 мг/л были приготовлены растворы последовательным разбавлением с концентрациями 0,0039; 0,0078; 0,0156; 0,03125; 0,0625; 0,125; 0,250; 0,5; 1; 2,5; 5 мг/л

В качестве примера на рис. 16 представлены градуировочные графики для элементов Sn и Cr. На графиках показаны точки пределов обнаружения (ПО), вычисленные по критерию 3 σ .



Рис. 16. Градуировочные графики для определения олова и хрома

Ориентировочные значения пределов обнаружения, вычисленные на элементы присутствующие в стандартах МЭС-11, представлены в табл. 3. В колонке рядом приведены значения ПДК для питьевой воды по этим элементам. Как видно из таблицы 3, полученные нами пределы обнаружения ниже ПДК для питьевой воды по всем выбранным элементам кроме Cd и V, что позволяет проводить аналитический контроль воды. Кроме того, данные ПО по многим элементам близки или даже превосходят ПО пламенного ААС метода.

Таблица 3

Элемент	ПО, мкг/л	ПДК [17], мкг/л	Пламя[18], мкг/л	ИСП[18], мкг/л
Bi	24	100	21	2
Co	2,5	100	4	0,2
Cr	4,6	500	3	0,15
Cu	3,3	1000	0,7	0,3
Pb	26	30	15	0,8
V	180	100	20	0,2
Cd	3,8	1	1,5	0,05
Ni	14	100	1,5	0,3
Mg	0,22		0,045	0,01
Sb	10	50	37	2
Sn	20		74	1

Заключение

Разработан источник атомно-абсорбционного спектра, который включает в себя электротермический атомизатор и непрерывный источник спектра и может использоваться как модуль для атомно-абсорбционного анализа с любым спектрометром высокого разрешения, оснащенным анализаторами МАЭС и программным обеспечением «Атом». Этот прибор позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ проб и может использоваться для получения предварительных данных о составе неизвестной пробы, определения матрицы, некоторых молекулярных соединений, соотношения элементов в сплавах, прямого анализа проб с высококонцентрированной соляной и кислотной матрицей, анализа грунтовых и сточных вод и т.д. Достигнуты пределы обнаружения ниже ПДК, что позволяет проводить анализ питьевой воды на предмет вредных примесей.

Литература

1. *Khaled Elsherif* Simultaneous Determination of Trace Elements using Multi-Element Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, 2009.
2. *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
3. *Eric D. Saline- and Ingle J.D., 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.
4. *Stephen R. Lawson, * Ohn 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.
5. *D.G. Mitchell, K.W. Jackson, and K.M. Aldous* Application of a Silicon-Target Vidicon Detector to Simultaneous Multielement Flame Spectrometry // ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 45, NO. 14, December 1973, p 1215A - 1223A.
6. Atomic absorption spectrophotometer for simultaneous multi-element analysis, patent number 5,066,124; Nov. 19 1991.
7. *James M. Hamly* Multielement Atomic Absorption with a Continuum Source // ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 58. NO. 8. JULY 1986 p 933A - 943A.
8. *Пуньшев А.А.* Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и Контроль. 2008.т.12, №3-4. С. 64-91.

9. Simultaneous Multi-Element Electrothermal Atomic Absorption Determination Using a Low Resolution CCD Spectrometer and Continuum Light Source: The Concept and Methodology, D.A. Katskov and G.E. Khanye, S. Afr. J. Chem., 2010, 63, 45–57.
10. 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.
11. http://www.heraeus-noblelight.com/en/products_1/optikanalytik_1/deuterium_lamps.aspx / сайт фирмы Heraeus, (дата обращения 5.06.2012)
12. 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.
13. 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.
14. Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печуркин В.И. «Экспресс» - новый спектрометр для АЭСА // Материалы X Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009, с 74 – 75.
15. Пупушев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Москва: Техносфера, 2009 – 784с.
16. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. «Изд-во иностранной литературы», М., 1949.
17. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. СанПиН 2.1.4.1074-01 – М. ООО «Рид Групп», 2012 – 128с.
18. <http://www.rbchem.ru/includes/fckeditor/custom/File/Predel.pdf>, (дата обращения 10.07.2013)

РАЗРАБОТКА ИСТОЧНИКА СВЧ ПЛАЗМЫ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

О. В. Пелипасов^{1,2,3}, А. Ю. Максимов², А. Н. Путьмаков^{1,2}, В. М. Боровиков^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: pelipasov@gmail.com

Аннотация

Разработан источник СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. Создана система непрерывного автоматического ввода пробы, в которой для создания аэрозоля используется концентрический распылитель.

Исторически сложилось, что спектральные аналитические приборы эмиссионной спектроскопии классифицируются по способу возбуждения спектров, а не по системе их регистрации. В настоящее время, когда системы регистрации на основе многоэлементных полупроводниковых приёмников достигли совершенства, возможности атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) во многом определяются источниками возбуждения спектров. Необходимость различных источников возбуждения для АЭС диктуется широтой задач, которые решаются спектральными методами и различной формой (твёрдой, жидкой, газообразной) анализируемого материала. Всё это указывает на важность разработки новых источников возбуждения спектров. Для анализа жидких образцов в АЭС широко используется аргоновая индуктивно-связанная плазма (ИСП), вследствие промышленного выпуска оборудования и активной маркетинговой политики. Такие спектрометры производятся многими зарубежными фирмами, выпускающими аналитическое оборудование и, как правило, полностью автоматизированы и иногда даже обладают возможностью автономной работы. Пределы обнаружения, достигнутые ИСП-АЭС, обычно лежат в диапазоне sub-ppb [1]. Для питания ИСП плазматрона применяют мощные ВЧ генераторы (рабочая частота 27 МГц или 40 МГц), типовая мощность которых составляет 1,5 - 2,0 кВт. Для охлаждения кварцевой горелки используют поток чистого аргона до 20 л/мин, что является существенным недостатком таких источников возбуждения. Индуктивно-связанная плазма чувствительна к попаданию в разряд крупнодисперсного аэрозоля, содержащего большую массовую долю жидкости. Для снижения влияния больших капель аэрозоля на температуру плазмы используют туманные или циклонные камеры, в которых происходит разделение пробы на небольшое количество мелкодисперсного аэрозоля, поступающего в плазму, и сконденсировавшегося остатка, который попадает в отходы. Таким образом для проведения анализа с использованием ИСП в качестве источника возбуждения спектров необходимо иметь относительно большое количество пробы, что не всегда возможно.

Впервые попытка сделать СВЧ разряд (высокочастотный ёмкостной разряд) основой высокочастотного плазматрона была сделана в 1961 году [2]. Высокочастотные разряды стали применяться в качестве источников возбуждения спектров в 70-х годах [3]. В обзоре специалистов Института Теплофизики СО РАН [4], посвященном исследованию ВЧ и СВЧ-разрядов для применения их в аналитической химии и спектроскопии, показано, что очень трудно выявить преимущества в использовании в качестве источника возбуждения спектров ВЧ разряда перед СВЧ и наоборот.

Для решения задач АЭС анализа не обязательно иметь объёмный источник спектра. При малых размерах плазмы упрощается осветительная схема входной щели спектрометра и требуется меньшая величина мощности для возбуждения плазмы необходимой яркости. Все

типовые источники возбуждения, такие как дуга, пламя, индуктивно-связанная плазма имеют размеры плазмы 5-10 мм. По нашему мнению, преимуществом СВЧ плазмы перед другими видами разрядов является возможность получения “плазмоида” [5] меньшего размера.

В 2012 году американская фирма Agilent Technologies выпустила серийный спектрометр MP-AES 4100 на основе СВЧ-плазмотрона и провела активную рекламную кампанию [6]. Однако инженеры компании использовали технологические решения, применяемые в ИСП, поэтому их плазмотрон сохранил ряд существенных недостатков. Горелка Фассела, уменьшенная в размерах, потребовала охлаждения потоком газа с массовым расходом порядка 10-20 литров в минуту. Так же как и в ИСП, плазма находится в максимуме магнитного поля и имеет достаточно большой объём.

Так как СВЧ-генераторы с частотой 2,45 ГГц широко распространены, в связи с их широким применением в микроволновых печах, подавляющее большинство источников СВЧ плазмы работают именно на этой частоте. Магнетрон в разработанном нами волноводе возбуждает моду TE_{10} (рис. 1).

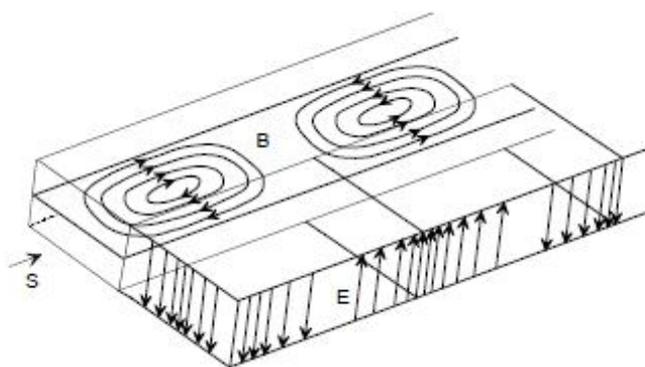


Рис.1. Мода TE_{10} в прямоугольном волноводе

В максимум электрического поля обычно помещают разрядную камеру, представляющую собой кварцевую трубку, внутри которой находится газ. Газ в разрядной камере поглощает СВЧ энергию и ионизируется, образуя плазменный разряд. Нами было проведено моделирование микроволнового поля программой ANSYS HFSS, которой задавалась геометрическая модель СВЧ тракта (рис. 2).

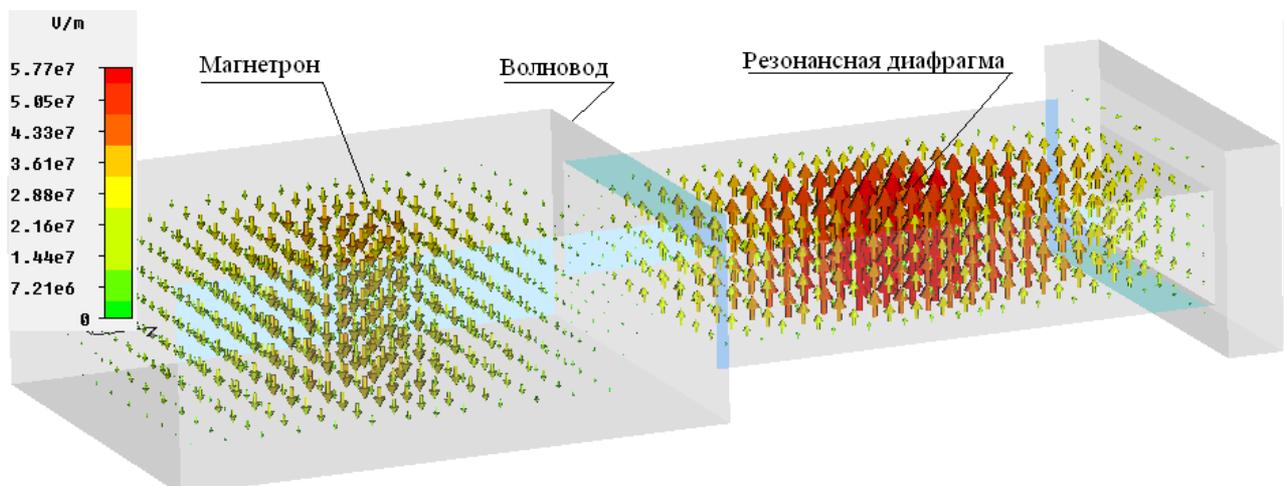


Рис.2. Распределение электромагнитного поля с частотой 2,45 ГГц внутри волновода. Красным цветом отмечены вектора с максимальной напряженностью электрического поля E

На рисунке стрелками показано направление векторов электрического поля E . Для увеличения плотности энергии вблизи разрядной камеры, применена толстая резонансная диафрагма, являющаяся концентратором энергии.

На рис. 3 представлена функциональная схема разрабатываемого плазмотрона. В качестве источника СВЧ поля использовался магнетрон OM75S компании Samsung Electronics, работающий на частоте 2,45 ГГц. Номинальная мощность магнетрона составляет 750 Вт. Так как магнетрон не предназначен для долговременной работы на высоком уровне мощности $\sim 700 - 1000$ Вт, были приняты меры по улучшению его охлаждения и, соответственно, увеличения срока службы. Питание магнетрона осуществлялось от модернизированного генератора «Везувий-3» [7]. СВЧ энергия в основном поглощается свободными электронами, которые впоследствии передают энергию атомам и молекулам, с помощью упругих столкновений (тяжелые частицы нагреваются) и через неупругие столкновения (например, возбуждение, ионизация и диссоциация). Настройка и согласование магнетрона с волноводом осуществляется с помощью подвижного винта-поршня и с помощью торцевых стенок волновода.

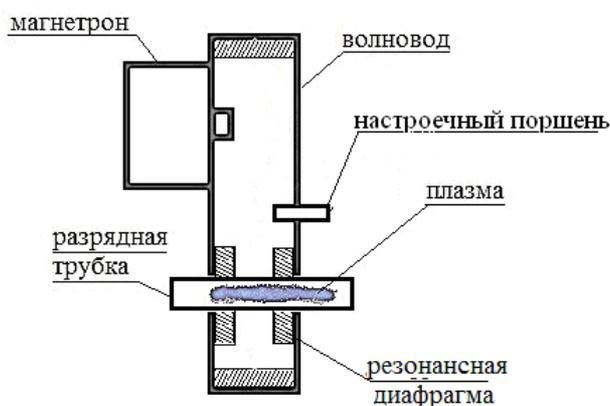


Рис.3. Схема СВЧ плазмотрона

Внешний вид разрабатываемого плазмотрона приведен на рис. 4. Управление системой регистрации и модернизированным генератором «Везувий-3» осуществляется из программы «Атом». В состав плазмотрона входят измерители: потоков газа и воды, электрических напряжений и токов, а также других параметров, необходимых для проведения исследований. Их наличие в серийном приборе не являются обязательным. Автономная система охлаждения и газовая система на рисунке не представлены.

Для ввода анализируемой пробы в СВЧ плазму и создания мелкодисперсного аэрозоля используется концентрический распылитель. Раствор в распылитель вводится с помощью одноразового сменного шприца, поршень которого приводится в движение шаговым двигателем. Нами использован непосредственный впрыск пробы в плазму, что дает возможность работы с микроскопическими количествами образцов и малыми расходами транспортирующего газа до 2 литров в минуту. Расход образца, по предварительным данным, варьируется в значительной степени от 0,01 до 0,5 мл/мин.

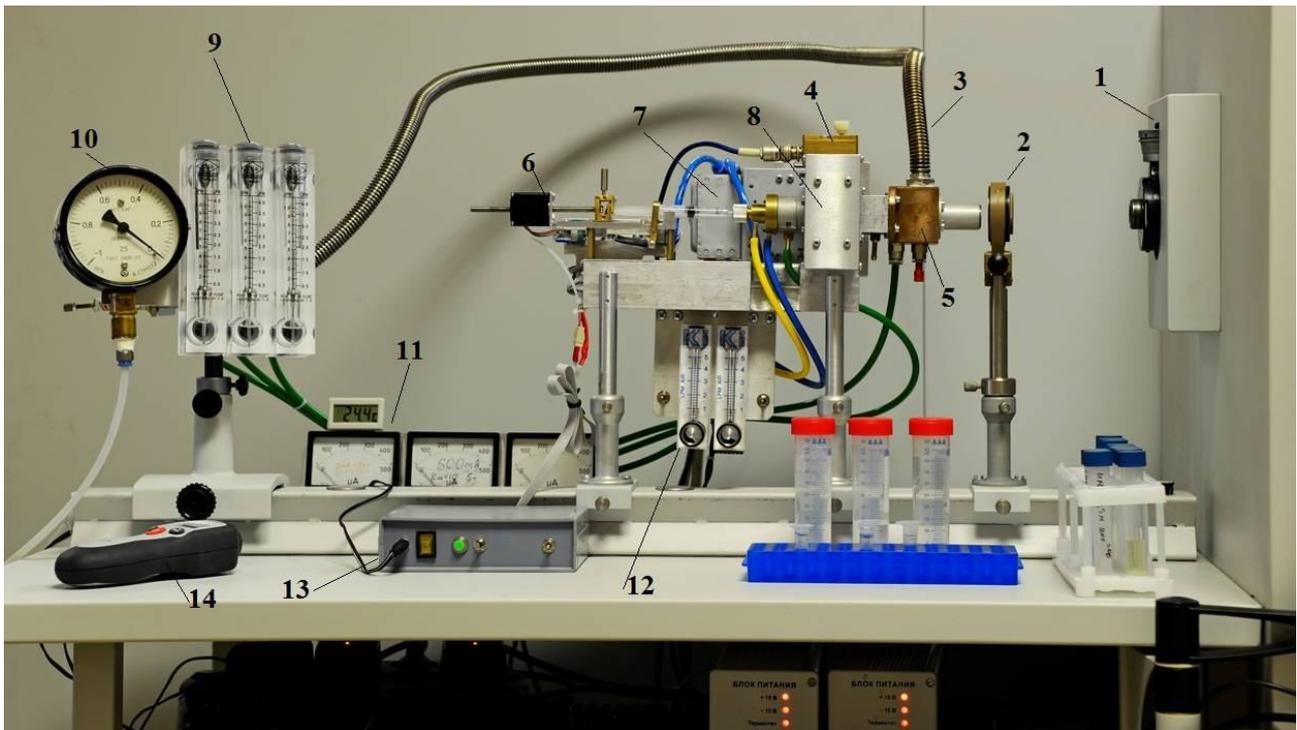


Рис.4. Внешний вид экспериментального СВЧ плазматрона для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов

1 – входная щель спектрометра, 2 – фокусирующая линза, 3 – гофрированная труба для вытяжки продуктов горения, 4 – детекторная головка, 5 – выходной коллектор, 6 – система подачи пробы, 7 – магнетрон, 8 – волновод, 9 – индикаторы потоков воды, 10 – манометр, 11 – индикаторы питания магнетрона, 12 – регуляторы расхода газа, 13 – блок управления пробоподачей, 14 – СВЧ индикатор

Приблизительные оценки необходимого количества образца для проведения анализа показывают, что массовая доля определяемого элемента в пробе может быть очень мала. Например, в эксперименте при скорости подачи пробы 0,1 мл/мин, концентрации образца 5 мг/л и времени регистрации спектра 6 с, необходимое количество определяемого вещества S в пробе в граммах составляет:

$$S = 1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{л}}{\text{мин}} \cdot 10^{-1} \text{ мин} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{г}}{\text{л}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ г}, \text{ что соответствует } \sim 10^9 \text{ частиц.}$$

При понижении давления в соответствии с законом Пашена пробойное напряжение понижается, что способствует зажиганию плазмы без использования внешних систем предварительного поджига. Использование пониженного давления дает дополнительную возможность для согласования плазмы и, как следствие, повышения ее температуры. Продукты горения плазмы из камеры сгорания утилизируются с помощью замкнутого контура вытяжной системы, поэтому продукты горения от загрязняющих, радиоактивных и вредных химических материалов скапливаются в специальном фильтре-контейнере, который затем утилизируется. Система является полностью автономной. Ранее среди источников возбуждения спектров практически не существовало приборов, не требующих вытяжной системы.

Регистрация спектров плазмы осуществлялась с помощью спектрометра высокого разрешения «Экспресс» [8], оснащенного системой регистрации спектров МАЭС. Изображение плазмы фокусировалось на входную щель спектрометра. Для безопасности человека при работе с источником возбуждения все функциональные системы, а также

силовые элементы оборудованы датчиками для аварийного автоматического отключения питания магнетрона.

Задача получения плазмоида малого размера, по нашему мнению, может быть решена только при одновременном применении двух подходов: во-первых – концентрацией СВЧ энергии, а во-вторых – созданием оптимальных газовых потоков в плазмотроне для стабилизации плазмы и эффективного ввода аэрозоля. Важным условием существования малоразмерного плазмоида является наличие высоких поперечных градиентов давления и плотности газа. Пониженное давление газа в разрядной трубке (0,1 – 1 атм.) позволяет увеличить скорость истечения газа из сопел и снизить внутреннее трение между потоками. Реализованная нами динамика движения газа в разрядной трубке позволила получить необходимый градиент плотности и давления газа для стабилизации плазмы (рис. 5). Расчеты скорости истечения газа из сопел показывают, что скорость движения тангенциально-направленного газа выше звуковой. Снижение рабочей температуры кварцевой трубки способствует снижению его химической активности для возможной работы с литиевыми и другими химически-активными образцами, что было проверено экспериментально. При формировании плазменного шнура расход газа составляет 4 л/мин, при этом диаметр плазмоида составляет от 2 до 4 мм.

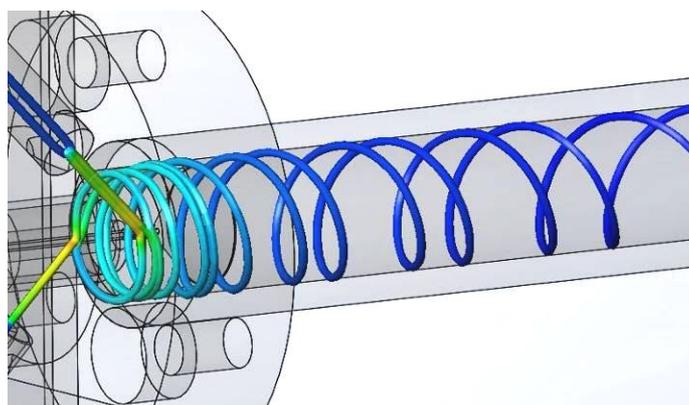


Рис.5. Поток аргона, участвующий в формировании плазменного шнура

При проведении предварительных испытаний источника СВЧ плазмы в качестве анализируемых растворов были выбраны стандартные образцы МЭС-11 и МЭС-12 с концентрациями 0,5; 5; 50 ppm. В состав МЭС-11 входят следующие элементы: Zn, Cd, Ni, Bi, Cr, Cu, Co, B, V, Ba, Pb, Mg, Sn, Sb и, соответственно, в состав МЭС-12: Mo, Fe, Mn, Si, Al, Ti.

Типичный эмиссионный спектр раствора, зарегистрированный анализатором МАЭС, представлен на рис. 6, на котором наряду с атомарными и ионными спектральными линиями видны интенсивные молекулярные полосы OH [9], что необходимо учитывать при выборе аналитических линий. В результате предварительных экспериментов в спектрах вышеперечисленных проб были обнаружены все элементы, присутствующие в использованных стандартных образцах.

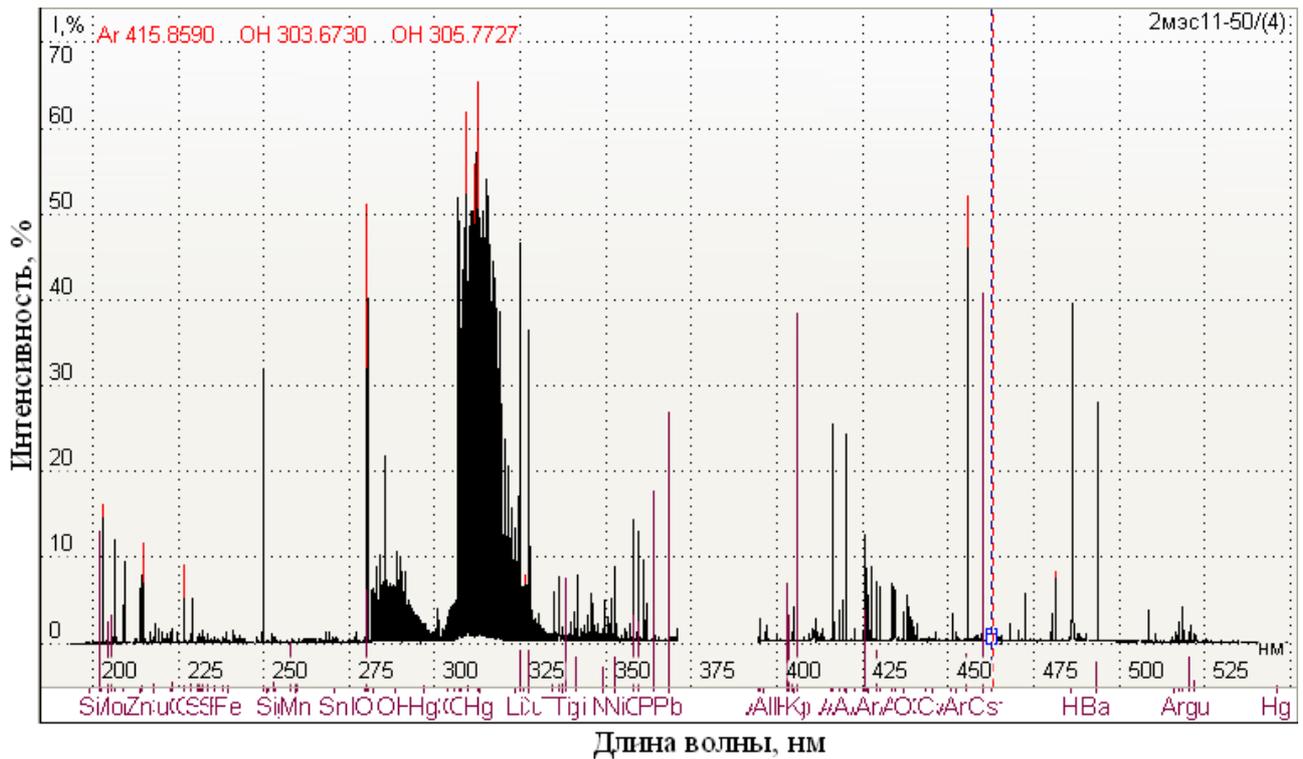


Рис.6. Спектр плазмы с введенным раствором стандартного образца МЭС-12 в концентрации 50 мг/л

На рис. 7 приведены градуировочные графики, сделанные по линиям Ва 455,40 нм (слева) и Mg 279,55 нм (справа) в диапазоне концентраций 0,5 – 50 мг/л. Графики были использованы для анализа питьевой воды разных производителей. Показанные на графиках точки позволяют определять концентрации выбранных химических элементов.

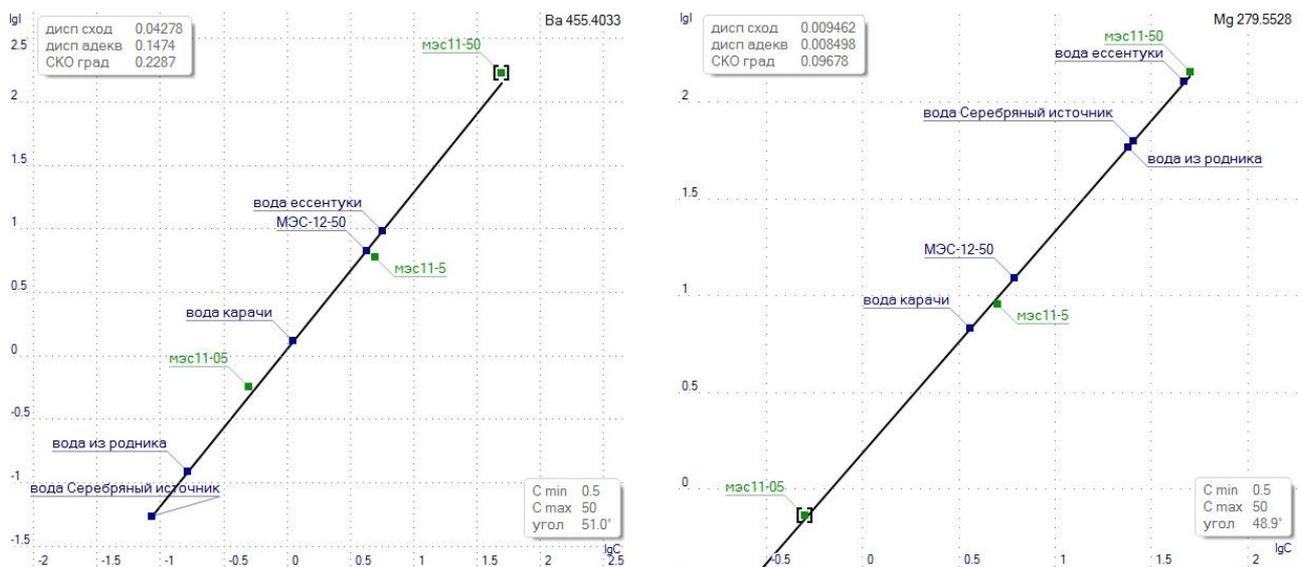


Рис.7. Градуировочные графики, построенные по стандартам МЭС-11

Аналитическая линия Mg 279,55 нм с концентрацией 0,5 мг/л, показанная на рис. 8, имеет интенсивность 0,6 %. Видно, что запас чувствительности для определения концентрации магния по этой линии составляет около порядка величины.

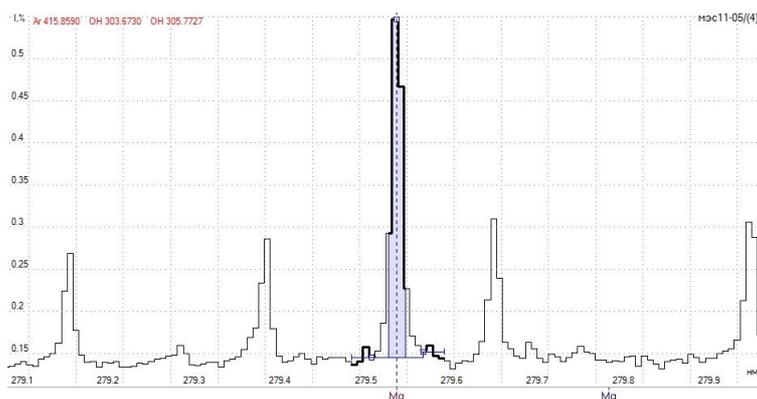


Рис.8. Спектральная линия Mg 279,55 нм при концентрации 0,5 мг/л

По утверждению авторов [3] пределы обнаружения элементов при использовании в качестве источника возбуждения СВЧ плазмы хуже, чем в случае использования источников ИСП. Это связывается с меньшей температурой плазмы СВЧ. Наш подход к получению плазмы малых размеров, привел к увеличению удельного энергозатрата, поступающего в разряд, и повышению температуры плазмы. Считаем, что это скомпенсирует недостатки предыдущих разработок СВЧ-плазмотронов и повысит конкурентоспособность спектрометров с микроволновой плазмой на рынке аналитических приборов. Автономность системы возбуждения спектров позволяет использовать прибор для работы с ядовитыми, радиоактивными и другими вредными веществами. Непосредственный впрыск раствора позволяет использовать микроскопическое количество исследуемого материала. Дальнейшая работа по модернизации и оптимизации прибора проводится в направлении улучшения эффективности возбуждения и ввода пробы в плазму. Прибор может быть востребован специалистами в следующих прикладных областях наук: атомная энергетика, химия, медицина, биология, экология, фармакология, геология и других.

Литература

1. *E.A. Timmermans, J. Jonkers, I.A.J. Thomas, A. Rodero, M.C. Quintero, A. Sola, A. Gamero and J.A.M. van der Mullen*, Spectrochim. Acta **53B**, 1553 (1998).
2. *Бамберг Е.А., Дресвин С.В.* О температуре факельного разряда, стабилизированного воздушным потоком // ЖТФ. – 1962. – Т.32, № 7. – С.772-774.
3. *Бачурина Л.Г., Девяткин И.И., Перминова В.М., Цемко Н.И.* Использование СВЧ-разряда в качестве источника возбуждения спектра при эмиссионном анализе // Журн. приклад. спектроскопии. – 1971. – Т. 15, № 3. – С. 401-404.
4. *Дресвин С.В., Бобров А.А., Лелёвкин В.М. и др.* ВЧ- и СВЧ-плазмотроны / - Новосибирск: Наука. Сибирское Отделение, 1992. – 319 с. – (Низкотемпературная плазма; Т. 6).
5. *Очкин В.Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 472 с.
6. <http://www.chem.agilent.com/>
7. *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.
8. *Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печурин В.И.* «Экспресс» – новый спектрометр для АЭСА // Труды X Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009, С. 74-75.
9. *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.

СОВРЕМЕННОЕ ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ АЭС АНАЛИЗА. ПРОГРАММА «АТОМ»

В. Г. Гаранин¹, О. А. Неклюдов¹, Д. В. Петроченко¹, З. В. Семёнов^{1,2}, С. В. Панкратов^{1,2},
П. В. Ващенко^{1,2}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматизации и электротехники СО РАН

Основным инструментом в спектральных лабораториях, использующих анализатор МАЭС, является программный пакет «Атом» (рис. 1), работающий в среде Windows-XP/Vista/7/8.

«Атом» предоставляет аналитику широкий круг возможностей проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа, позволяет проводить как рутинные, так и нестандартные анализы с высокой эффективностью, выполняет всю необходимую обработку атомно-эмиссионных спектров для вычисления концентраций.

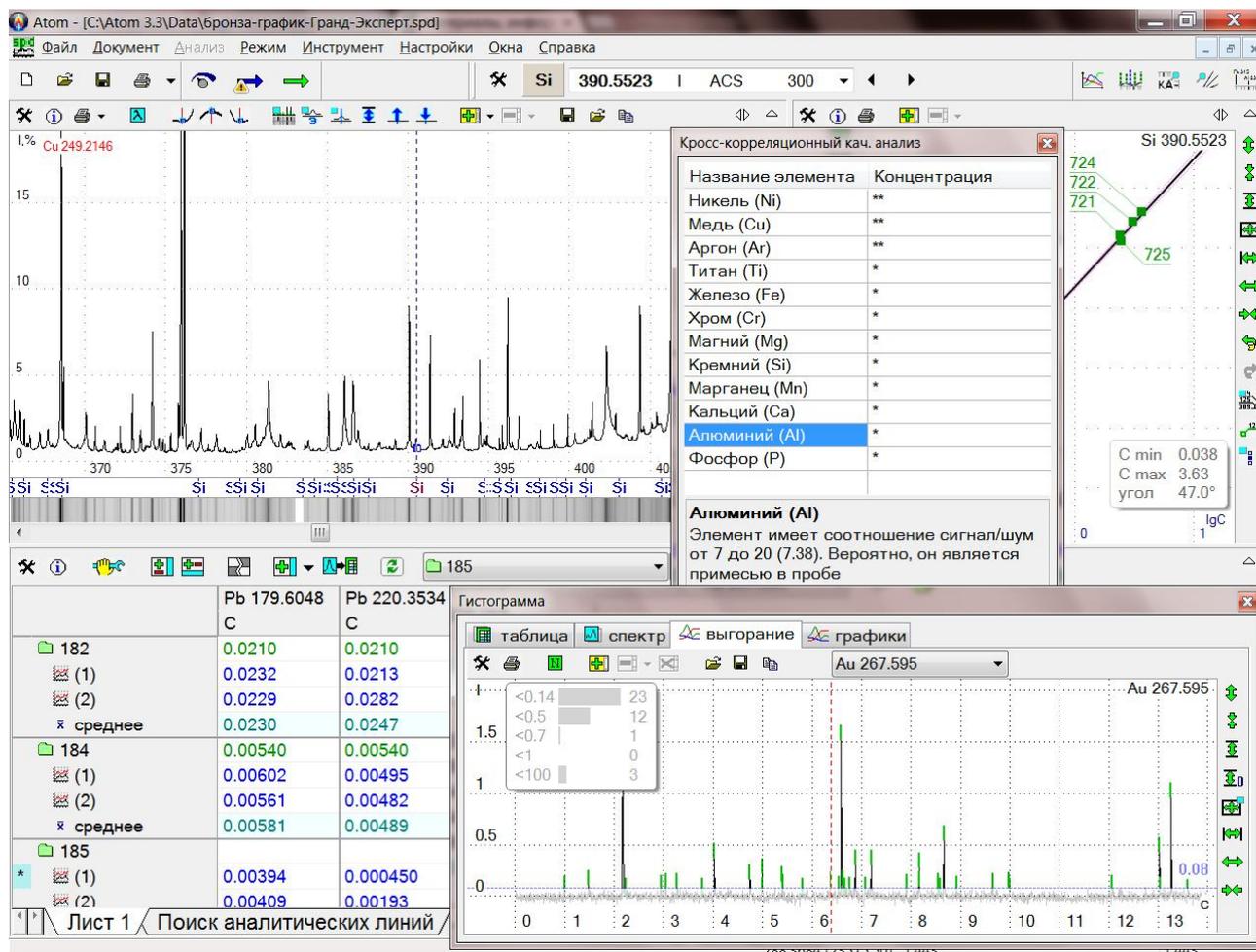


Рис. 1. Внешний вид интерфейса программы «Атом»

Основные задачи, решаемые программой «Атом»:

- измерение спектра, управление всеми составляющими комплекса АЭСА;
- отслеживание и стабилизация важнейших характеристик комплекса: калибровка по длинам волн, уровень темнового сигнала;
- реализация различных методик анализа: количественный, качественный, полуколичественный;
- статистическая обработка результатов: вывод средних значений, среднеквадратичных отклонений, доверительных интервалов, размахов, медиан, контроль сходимости и воспроизводимости по заданным нормативным значениям;
- изменение параметров вычислений и списка анализируемых линий, повторный расчет результатов по уже зарегистрированным спектрам;
- измерение графиков интенсивностей линий за время экспозиции (графики «выгорания»), снижение пределов обнаружения за счет учета фракционного поступления элементов в плазму разряда;
- вывод спектров, градуировочных графиков, результатов анализа на экран и на печать;
- ведение различных баз данных: спектральных линий, состава сплавов, содержаний стандартных образцов, нормативы;
- вывод отчетов и экспорт результатов в другие программы, передача результатов во внешние базы данных предприятий.

Программа непрерывно развивается: реализуются пожелания химиков – аналитиков, постоянно модернизируется приборный парк, совершенствуются информационные технологии. «Атом» разрабатывается высококвалифицированными специалистами с применением передовых технологий разработки. Современная версия программы имеет многоуровневую модульную архитектуру, что позволяет эффективно управлять сложностью проекта в целом и вести независимую разработку отдельных компонент.

Отметим наиболее заметные изменения в программе «Атом» за последний год разработки.

- **«Аргоновый штатив»** - модуль управления вакуумным спектрометром «Гранд-Эксперт»;
- новый алгоритм построения графика выгорания - **«Стабильный»**;
- значительно доработаны модули программы «Атом», работающие на основе алгоритма **кросс-корреляции**: автоматическое профилирование, коррекция профилирования по реперным элементам, качественный анализ;
- дополнены возможности «Атом» по взаимодействию с другими программами – новый модуль интеграции с **«Matlab»**;
- расширенная идентификация проб - **составное имя пробы**.

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ПРИ ПОДТВЕРЖДЕНИИ СТАТУСА «GOOD DELIVERY» LBMA

М. Д. Лисиенко, Л. Д. Горбатова

ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»
624096 Свердловская область, г. Верхняя Пышма, пр. Ленина, 131.
E-mail: m.lisienko@ezocm.ru

Золото и серебро в слитках – продукция ОАО «ЕЗ ОЦМ», имеет статус «Good Delivery» с 1999 года, свидетельствующий о ее признании на международном рынке драгоценных металлов. Лондонская ассоциация участников рынка драгоценных металлов (LBMA) присваивает статус «Good Delivery» («Надежная поставка») стандартным слиткам драгоценных металлов высокого качества – с высокой пробой и клеймом многократно проверенного аффинажного предприятия. Деятельность LBMA направлена на то, чтобы на рынке драгоценных металлов обращались слитки, изготовленные предприятиями самого высокого уровня. При присвоении статуса «Good Delivery» кроме прочего, претендент должен продемонстрировать свою возможность обеспечить высокую точность анализа.

Каждое предприятие, имеющее статус «Good Delivery», один раз в три года проходит плановую процедуру проактивного мониторинга. Мониторинг ОАО «ЕЗ ОЦМ» для серебра включает в себя плавку и отливку серебряных слитков, пробоотбор и анализ отобранных проб в лаборатории предприятия и в нескольких независимых лабораториях, для золота – анализ золотых образцов, присланных LBMA. При получении удовлетворительных результатов анализа и соответствии еще ряду условий, предприятию выдается сертификат и подтверждается его нахождение в списке «Good Delivery».

Анализ проб LBMA заключается в количественном определении основного компонента пробы – серебра или золота. При этом допустимое расхождение с результатом анализа референтной лаборатории по серебру не должно превысить 0,005 %, а по золоту 0,015 %. LBMA рекомендует решать эту задачу, используя для золота пробирную плавку, для серебра спектральный анализ и публикует перечень элементов, выявляемых референтными лабораториями.

В Центральной аналитической лаборатории ОАО «ЕЗ ОЦМ» при прохождении мониторинга, максимально точно определяют возможные примеси, суммируют их массовые доли и вычитанием из 100 % находят массовую долю основного компонента.

Анализ серебряных проб выполняют в лаборатории спектрального анализа, опираясь на действующую методику количественного химического анализа МКХА №110-С-2010 «Определение массовых долей примесей в серебре атомно-эмиссионным спектральным фотоэлектрическим методом». МКХА регламентирует определение 19 примесей и позволяет рассчитать серебро в пробах с его массовой долей не более 99,995 %. Методика основана на испарении компонентов из глобулы (масса навески 100 мг) и возбуждении атомов в разряде дуги переменного тока силой 4 - 5 А, фотоэлектрической регистрации спектра эмиссии анализатором МАЭС и обработке спектральной информации в программе «Атом». При проведении измерений используют модернизированный квантометр МФС-8 с ИВС-28. При анализе контрольной пробы количественно определяют все 25 элементов, содержания

которых аттестованы в ГСО 7817-2000 состава серебра (комплект СН). Кремний определяют по ориентировочным содержаниям в СО состава. Кроме того, проводят качественный анализ на отсутствие значимых в концентрациях кальция, иридия, рутения, бора, молибдена, циркония, фосфора и ванадия. В случае обнаружения этих элементов в пробе, для их определения применяют масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой.

Измерение интенсивностей слабых спектральных линий корректируют «вручную», выверяя идентичность измерений спектров СО (ОГ) и пробы.

Градуировочные зависимости строят в день анализа, при этом используют наиболее чувствительные аналитические линии. При наличии нескольких линий находят среднее арифметическое из результатов по всем линиям. При построении градуировочных графиков руководствуются тем, что зависимость должна быть первой степени с углом наклона около 45° , вторую степень графика допускают только для интенсивных спектральных линий (магний 280,271 нм, 279,553 нм и др.). При определении содержаний элементов вблизи пределов обнаружения из градуировочных зависимостей с широким динамическим диапазоном выключают СО состава с высокими содержаниями аналита, используя метод «трех эталонов» и работая на продолжении графиков.

Содержание примесей в контрольной пробе серебра, как правило, значительно ниже диапазона измерений или вблизи нижней границы определяемых концентраций МКХА. Массовую долю серебра рассчитывают согласно ГОСТ Р 52599-2006 «Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа» с точностью до третьего знака после запятой.

Прохождение мониторинга LBMA по золоту имеет ряд существенных отличий. Время с момента получения образцов до выдачи протокола анализа ограничено шестью рабочими днями. Массовая доля золота в образцах варьируется в широком диапазоне. Поэтому при прохождении мониторинга по золоту спектральный анализ с применением анализатора МАЭС применяют в качестве экспрессного обзорного метода для установления валового состава полученных от LBMA шести золотых образцов. По результатам атомно-эмиссионной методики ставится задача определения примесей, массовая доля которых превышает 0,005 %, методами атомно-абсорбционного анализа и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой.

При спектральном анализе золота используют принципы, описанные для серебра. Для градуировки применяют ГСО 8723-2005 состава золота (комплект Зл-25), ГСО 7427-98 состава золота (комплект Зл-28) и СОП 0208-2002 состава золота (комплект ZGD). Анализ проводят на атомно-эмиссионном спектрометре на базе ДФС-458 С, с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250. Примеси, массовая доля которых ниже 0,005 %, суммируют и прибавляют к сумме примесей, найденной растворными методами.

Положительные результаты мониторинга «Good Delivery» ОАО «ЕЗ ОЦМ» в целом подтверждают правильность подходов применяемых при анализе контрольных проб.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРЯМОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИК НА СОДЕРЖАНИЕ РЕГЛАМЕНТИРУЕМЫХ ПРИМЕСЕЙ

В. И. Отмахов, Е. В. Петрова, Н. В. Варламова, Д. Е. Бабенков

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.
E-mail: otmahov2004@mail.ru

Современная керамика – это широкий класс тугоплавких неорганических материалов, используемых в быту, строительстве и многих отраслях современной техники. Для достижения особых свойств в керамику вводят Al, Ca, Mg, Fe, В и др. элементы (табл. 1).

Таблица 1. Исследуемые керамики и их состав

Название керамики	Регламентированные примеси и их содержание, мас.%
Корундовая	MgO - 1,2; Fe ₂ O ₃ - 0,1; SiO ₂ - 3,1; B ₂ O ₃ - 0,9
Кремниевая	BaO - 4,8; CaO - 5,0; MgO - 3,5; Al ₂ O ₃ - 0,4; Fe ₂ O ₃ - 0,2
Титановая	Fe ₂ O ₃ - 0,1; SiO ₂ - 0,3; P ₂ O ₅ - 0,02
Циркониевая	Y ₂ O ₃ - 5,0; CaO - 3,5; MgO - 2,7

Содержание регламентированных примесей контролируют на всех стадиях технологического процесса. Поэтому производство тугоплавких керамик нуждается в экспрессных и высокоточных методах аналитического контроля, обеспеченных современными средствами измерений. Контролировать широкий ряд регламентированных и случайных примесей, минуя стадию химического разложения проб, позволяет метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (ДАЭС) с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Исследования проводили с использованием атомно-эмиссионного комплекса «Гранд», включающего спектроаналитический генератор «Везувий-3», спектрометр «Гранд» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (производства компании ООО «ВМК-Оптоэлектроника»).

Ранее на основании анализа гистограмм, вольтамперных характеристик, оценки параметров плазмы дуги выбраны оптимальные условия анализа порошковых проб на графитовой основе в отсутствие матричных компонентов. Применяли способ их испарения из канала угольного электрода. Электродами служили графитовые стержни марки ОСЧ-7-3, диаметром 6 мм: нижний электрод – кратер глубиной 4 мм, диаметром 4 мм; верхний электрод – стержень, заточенный на усеченный конус. Электрод с пробой служил анодом, навеска образца для анализа составляла 0,015 г. Непосредственно перед регистрацией спектра в электрод с пробой вводили микродозатором полуспиртовой раствор NaCl в

качестве носителя [1, с. 36–40, 46–49], чтобы концентрация натрия в пробе составляла 5 % мас. Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами – 0,003 м; ширина щели – $3,0 \cdot 10^{-5}$ м; диафрагма – 0,005 м; накоплений – 160; длительность накоплений – 125 мс; полная экспозиция – 20 с.

В выбранном режиме регистрации спектров порошковых проб на графитовой основе (в качестве их моделей использованы стандартные образцы типа СОГ [2]: СОГ-37, СОГ-28, СОГ-21) проведена оценка общей относительной погрешности количественного определения примесей δ в зависимости от их содержания (табл. 2) в соответствии с РМГ 61-2003 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа» [3].

Таблица 2. Зависимость общей относительной погрешности δ от концентрации определяемых элементов в СОГ-37 ($n = 10, P = 0,95$)

Элемент	Общая относительная погрешность δ , %		
	СОГ-37-1 (1–3)×10 ⁻² % мас.	СОГ-37-2 (1–3)×10 ⁻³ % мас.	СОГ-37-3 (1–3)×10 ⁻⁴ % мас.
Al	11	8,5	15
B	9,0	12	16
Ba	9,6	6,5	17
Ca	10	13	20
Fe	11	12	14
Mg	10	7,0	12
Si	12	13	19
Y	9,2	10	18

Из данных табл. 2 видно, что общая относительная погрешность спектрального определения примесей в порошковых пробах на графитовой основе (в отсутствие матричных элементов) минимальна в интервале концентраций ($n \times 10^{-2} - n \times 10^{-3}$)% мас. и составляет в среднем (10±5) отн. %.

Прямой спектральный анализа более сложных по составу тугоплавких керамик, затруднен преобладающим содержанием в них матричных оксидов, присутствием оксидов модифицирующих элементов разной летучести, приводящим к явлениям фракционного испарения и неравномерного парообразования, иногда и отсутствием стандартных образцов (СО) для конкретных видов керамик. Учитывая сложность состава керамических материалов и необходимость проведения стадии пробоподготовки, можно ожидать, что общая относительная погрешность их анализа будет превышать погрешность, установленную ранее

для порошковых проб на графитовой основе, не содержащих матричных элементов. В работе показана возможность прямого атомно-эмиссионного определения регламентируемых примесей в различных тугоплавких керамических материалах по единым стандартным образцам, в качестве которых использованы СО состава графитового коллектора микропримесей СОГ-37 (ГСО 8487-2003) с относительной погрешностью, не превышающей 20 %.

Подготовка различных керамических материалов к анализу состоит в смешивании тонко измельченной пробы со спектроскопическим буфером, основу которого, ориентируясь на СОГ-37, составляет графитовый порошок ОСЧ-6-4 с добавками в качестве носителей солей легкоионизируемых элементов. Для проведения анализа с требуемыми метрологическими характеристиками необходим учет или уменьшение матричного эффекта путем выбора состава буфера и оптимальной степени разбавления им анализируемых проб.

В качестве буфера (разбавителя) использовали графитовый порошок без добавок и с добавками носителей (NaCl, NaF, Na₂CO₃, SrCO₃) в количестве 5 % мас. в расчете на катион соли. С помощью указанного ряда носителей в составе буфера, способствующих стабилизации условий формирования аналитического сигнала контролируемых элементов [1], можно оценить значение массы легкоионизируемого катиона и его химической формы для достижения необходимых метрологических характеристик количественного анализа.

Исследования проводили на модельных образцах корундовой, кремниевой, титановой и циркониевой керамик, полученных путем смешивания оксида матричного элемента (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ или ZrO₂) с рассчитанными количествами оксидов регламентируемых примесей в соответствии с их содержанием (табл. 1) и последующей гомогенизации до однородного состояния (в состав модельных образцов входили только оксиды марки ОСЧ). Модельные образцы керамик, с известным содержанием регламентируемых примесей ($C_{\text{введ}}$), последовательно разбавляли одним из указанных выше буферов от 5 до 1000 раз. Количественное определение регламентируемых примесей в них проводили относительно стандартных образцов СОГ -37 (СОГ-28) без носителя или относительно тех же СОГ после введения в них соответствующего носителя по аналитическим линиям, свободным от наложения линий элементов основы и носителей (табл. 3).

В качестве параметров оптимизации при выборе состава буфера и степени разбавления им исследуемых модельных образцов керамик использована величина значимости расхождения среднего значения найденного результата \bar{X} (с учетом степени разбавления) с введенным (опорным) значением C (оценка погрешности в сравнении с образцом для контроля рассчитана по алгоритму взятому из РМГ-76, $K_k = (\bar{X} - C)$, так же, для оценки внутрилабораторной прецизионности использована величина относительного стандартного отклонения найденного результата (S_r), характеризующего случайную составляющую

погрешности. В табл. 4 приведены данные влияния степени разбавления циркониевой керамики чистым графитовым порошком на результаты контрольной процедуры K_k и относительное стандартное отклонение S_r .

Таблица 3. Характеристика аналитических линий контролируемых элементов

Элемент	Потенциал ионизации, эВ	λ , нм	$E_{\text{возб.}}$, эВ	Элемент	Потенциал ионизации, эВ	λ , нм	$E_{\text{возб.}}$, эВ
Al	5,94	309,27	4,02	Y	6,51	332,78	
Ba	5,21	307,16	4,04	Ca	6,11	315,88 317,93	7,76 7,76
B	8,29	249,67	4,96	Si	8,20	243,52 252,41	5,87 4,93
Fe	7,89	296,69 302,07	4,22 4,10	Mg	7,64	277,67 277,83	7,18 7,17

Таблица 4. Влияние степени разбавления циркониевой керамики графитовым порошком (без носителя) на результаты контрольной процедуры и относительное стандартное отклонение найденного результата ($n = 5$; $P = 0,95$)

Элемент	$C_{\text{введ.}}$, % мас.	K_p	$\lg K_p$	\bar{X}	$K_k = (\bar{X} - C)$	S_r
Ca	2,5	5	0,7	0,70	-1,8	0,27
		10	1	6,5	4,0	0,25
		50	1,7	4,1	1,6	0,27
		100	2	2,0	-0,50	0,3
		500	2,7	3,2	0,73	0,31
		1000	3	4,9	2,4	0,33
Mg	1,63	5	0,7	0,13	-1,5	0,16
		10	1	3,7	2,1	0,15
		50	1,7	1,2	-0,45	0,26
		100	2	1,6	-0,03	0,34
		500	2,7	3,1	1,5	0,45
		1000	3	5,7	4,1	0,5
Y	3,94	5	0,7	1,1	-2,8	0,16
		10	1	5,9	2,0	0,23
		50	1,7	3,3	-0,60	0,26
		100	2	3,9	-0,04	0,29
		500	2,7	2,0	-1,9	0,25
		1000	3	0,94	-3,0	0,3

Данные этой таблицы наглядней интерпретировать двумя параллельными зависимостями: $S_T - (\lg K_p)$ и $K_K - f(\lg K_p)$. Причем последнюю зависимость целесообразно представлять с помощью «модернизированных» карт Шухарта. Модернизация заключается в замене значений, откладываемых по оси абсцисс, которые при построении карт Шухарта определяются временным диапазоном проводимых процедур, логарифмом коэффициента разбавления пробы ($\lg K_p$). Ось ординат остается без изменений и, как и в картах Шухарта, показывает значимость расхождения (K_K) среднего значения найденного результата (\bar{X}) с известным значением ($C_{\text{введ}}$), давая при этом возможность экспрессно реагировать на результаты, выходящие из зон предупреждения $K_{\text{пр}} = C \cdot 0,2$ (2σ -интервал) и действия $K_{\text{д}} = C \cdot 0,3$ (3σ -интервал). Подобного рода модернизация возможна при наличии аттестованных смесей, а также при известной либо заданной погрешности проведения аналитического контроля. Нами вместо аттестованных использованы модельные смеси с известным содержанием введенных примесей. А с учетом ранее установленных возможностей метода при анализе проб на основе графитового порошка принято, что относительная погрешность не должна превышать 20 %.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости результата контрольной процедуры (K_K) и относительного стандартного отклонения (S_T) найденного содержания Ca и Y в циркониевой керамике от логарифма коэффициента ее разбавления графитовым порошком в отсутствие носителей.

При $K_p \leq 10$ результаты контрольной процедуры (K_K) выходят за пределы не только зоны предупреждения, но и действия, располагаясь под и над этими зонами, так как найденные в результате анализа содержания примесей значительно меньше либо, наоборот, больше введенных. Это свидетельствует о наличии систематической погрешности анализа, обусловленной, вероятней всего, влиянием матричных оксидов. При $K_p > 100$ найденные содержания, как правило, превышают введенные, вследствие чего результаты контрольной процедуры находятся выше зон предупреждения и действия. Это может быть обусловлено тем, что с увеличением разбавления содержание контролируемого элемента в анализируемой пробе становится соизмеримо или меньше содержания того же элемента в холостой пробе. Особенно ярко эта тенденция выражена для элементов, широко распространенных в природе (Si, Ca, Al, Fe, Mg и т.д.). Величина относительного стандартного отклонения с увеличением K_p увеличивается. Поскольку большинство регламентируемых примесей керамик являются распространенными, стандартное отклонение для найденной концентрации примеси $S = (C_{\text{Пр.Хол}} - C_{\text{Хол}})$ вычисляют по формуле $S = \sqrt{S_{(\text{Пр.Хол})}^2 + S_{\text{Хол}}^2}$. Из нее следует, что с уменьшением концентрации примеси в пробе все большую роль в общей случайной

погрешности анализа играет дисперсия контрольного опыта. Поэтому с увеличением степени разбавления модельного образца графитовым порошком S_T возрастает.

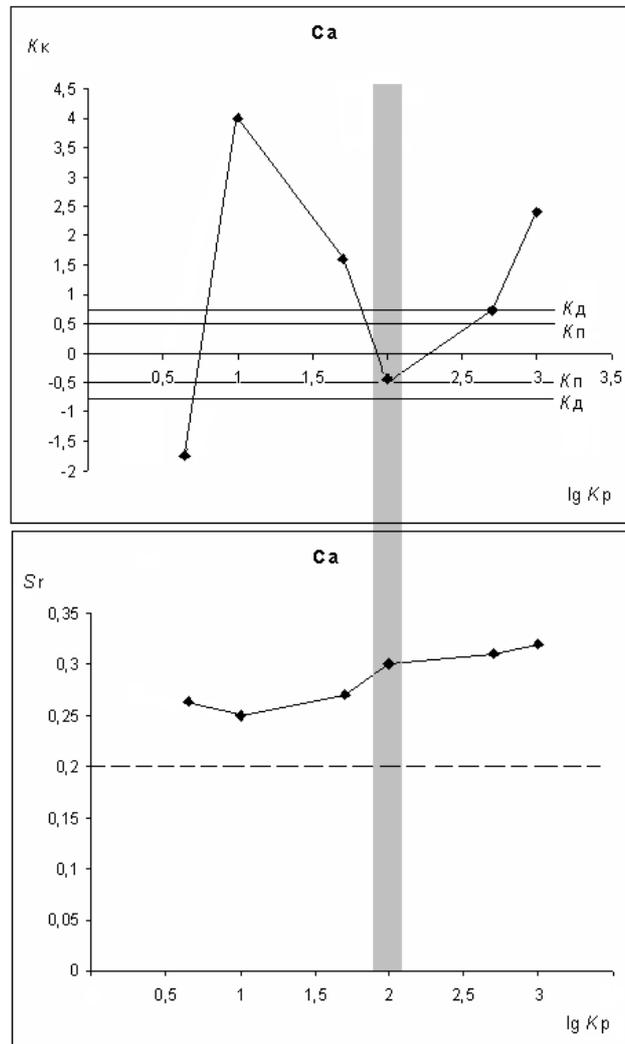


Рис.1. Влияние степени разбавления циркониевой керамики графитовым порошком (без носителя) на результаты контрольной процедуры (K_k) и S_T при определении кальция

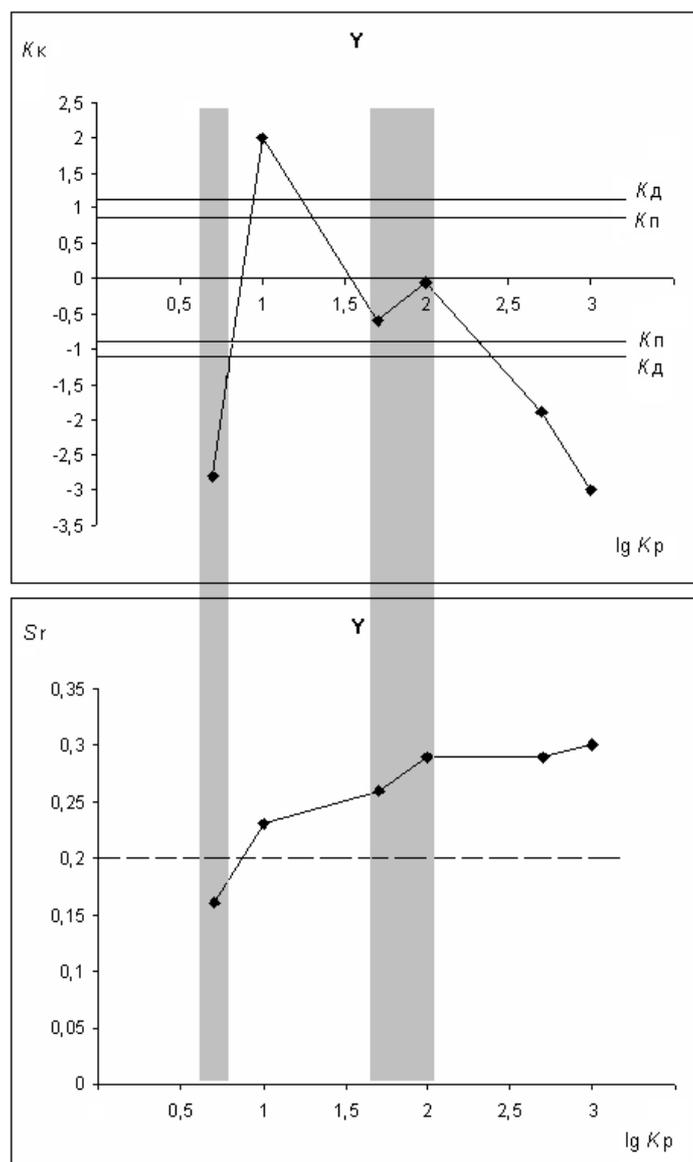


Рис.2. Влияние степени разбавления циркониевой керамики графитовым порошком (без носителя) на результаты контрольной процедуры (K_k) и S_r при определении иттрия

На этих зависимостях затемнены области значений K_p , в которых полученный результат контрольной процедуры не выходит за пределы зоны предупреждения и его относительное стандартное отклонение удовлетворяет условию $S_r \leq 0,20$. Видно, что эти области не перекрываются, если в качестве разбавителя использован чистый графитовый порошок без носителя. Для регламентируемых примесей всех керамик разбавление проб в 5–100 раз не приводит к получению удовлетворительных результатов контрольной процедуры. А при $K_p > 100$ значение относительного стандартного отклонения значительно больше 20 %.

Было исследовано влияние переменного содержания матричных оксидов тугоплавких керамик на условия поступления примесей в зону разряда, эффективные параметры плазмы дуги и величину относительной интенсивности ($I_{отн}$) примесей. Относительную

интенсивность $I_{\text{отн}}$ находили как отношение интенсивностей спектральных линий элемента в пробах с добавкой матричного оксида M_xO_y ($I_{M_xO_y}$) и без добавки (I):

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_{M_xO_y}}{I} .$$

Уровень интенсивности спектральных линий определяли с помощью программного пакета «Атом 3.2» в режиме вычитания фона. На рис. 3 и 4 представлены зависимости $I_{\text{отн}}$ контролируемых элементов от содержания оксида циркония и оксида кремния, соответственно.

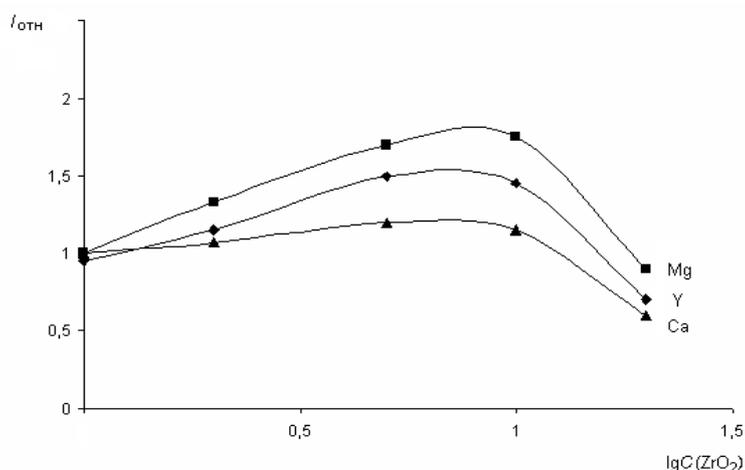


Рис. 3. Изменение относительной интенсивности Ca(II) – 315.88 нм, Y(I) – 332.78 нм; Mg(I) – 277.67 нм при варьировании содержания ZrO_2 ($\lg c(ZrO_2)$)

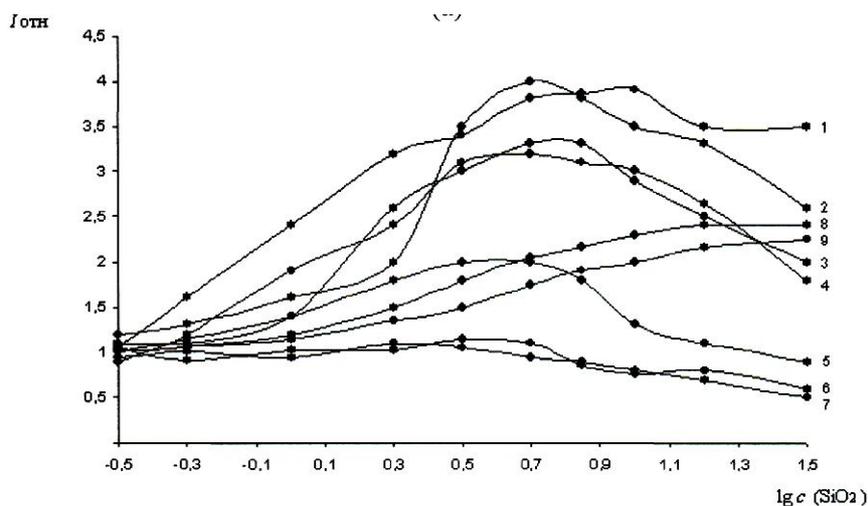


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности примесей*: 1 – Al(I)–308.22 нм, 2 – V(I) –318.4 нм; 3 – Cr(I) –301.75 нм; 4 – Cr(II) –267.72 нм; 5 – Fe(I) –302.06 нм; 6 – Zn(I) –334.5 нм; 7 – Cd(I) –228.8 нм и фона 8 – $\lambda_1=233$ нм и 9 – $\lambda_2=277$ нм при варьировании содержания SiO_2 ($\lg c(SiO_2)$)

С ростом содержания в пробах матричного оксида относительная интенсивность большинства элементов увеличивается от 1,5 до 3–5 раз, достигая максимума, положение которого ограничено 3,0–7,0 мас. % матричного оксида, а затем либо значительно не меняется, либо уменьшается.

В работе проведен расчет эффективных температуры (T) и электронной концентрации (n_e) при различных концентрациях матричных компонентов (табл. 5). Расчеты проводили, применяя модельные смеси, используя программу «СПЕКТРАЛ». Из табл. 5 видно, что матричные компоненты до концентрации 10 % мас. существенно не влияют на физические характеристики. Температура и электронная концентрация меняются в пределах погрешности ($\Delta T = \pm 100$ K).

Таблица 5. Влияние состава пробы на параметры плазмы дугового разряда ($n = 10$; $P = 0,95$)

Состав пробы	$T_{эф}, K$	$n_e \cdot 10^{-15}, \text{см}^{-3}$	Состав пробы	$T_{эф}, K$	$n_e \cdot 10^{-15}, \text{см}^{-3}$
ГП	6500	3,5	ГП	6500	3,5
ГП+1 % SiO ₂	6400	4,4	ГП+1 % ZrO ₂	6500	4,8
ГП+5 % SiO ₂	6400	4,8	ГП+5 % ZrO ₂	6400	7,8
ГП+10 % TiO ₂	6400	3,7	ГП+10 % ZrO ₂	6300	9,8
ГП+1 % TiO ₂	6500	3,4	ГП+1 % Al ₂ O ₃	6400	8,4
ГП+5 % TiO ₂	6500	4,7	ГП+5 % Al ₂ O ₃	6200	8,8
ГП+10 % TiO ₂	6400	5,3	ГП+10 % Al ₂ O ₃	6200	9,3

Следовательно, установленная нами зависимость (рис. 3, 4) не связана с изменением физических параметров плазмы дугового разряда.

Для оптимизации параметров плазмы введение носителей необходимо. В качестве носителей использованы хлориды, фториды, карбонаты натрия и карбонат стронция.

Носители были выбраны такие, которые могли бы или изменять температуру дугового разряда, т.е. быть легкоионизирующимися соединениями, либо использовать элементы, имеющие большую молекулярную массу, т.е. позволяющие уменьшить диффузионные и конвективные выносы примесей из зоны разряда, чтобы увеличить коэффициент использования пара и создать более равномерное поступление примесей в зону разряда. В литературе нет единого мнения и относительно количества вводимого носителя. В случае существенного матричного влияния необходимо чтобы его содержание было преобладающим. Поэтому в данной работе носитель вводили в количестве 5 % мас. по катиону.

На рис. 5 и 6 представлены зависимости результата контрольной процедуры (K_k) и относительного стандартного отклонения (S_r) найденного содержания Ca и Y в циркониевой керамике от логарифма коэффициента ее разбавления буфером.

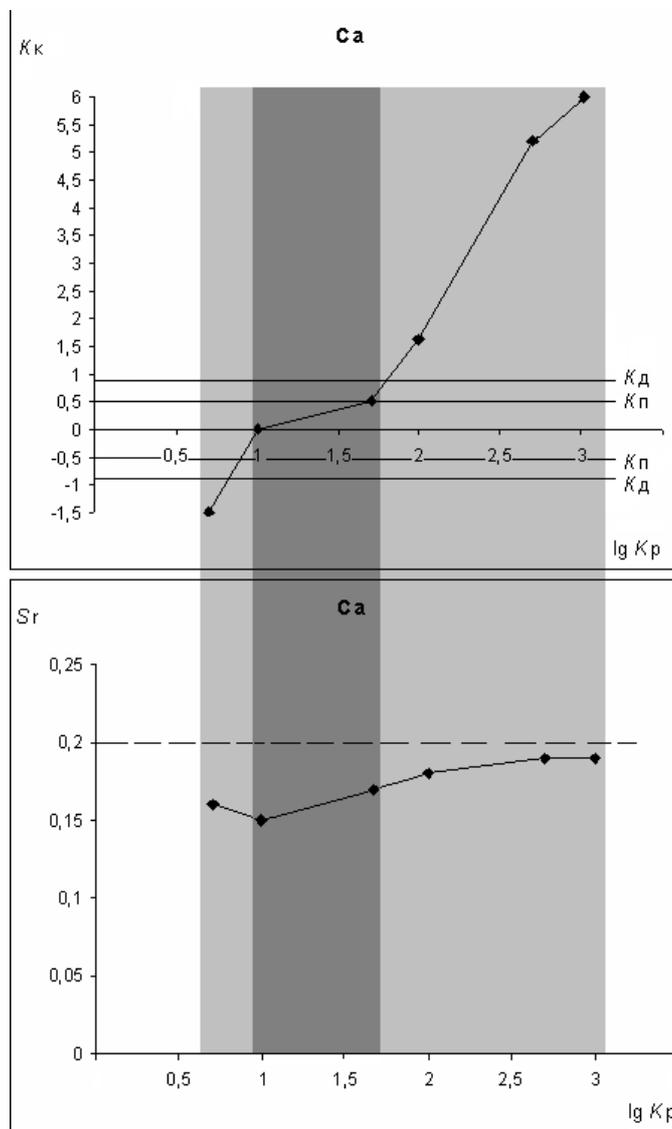


Рис.5. Влияние степени разбавления циркониевой керамики буфером, состоящим из графитового порошка с добавкой 5 % мас. Na в виде хлорида на результаты контрольной процедуры (K_k) и S_r при определении кальция

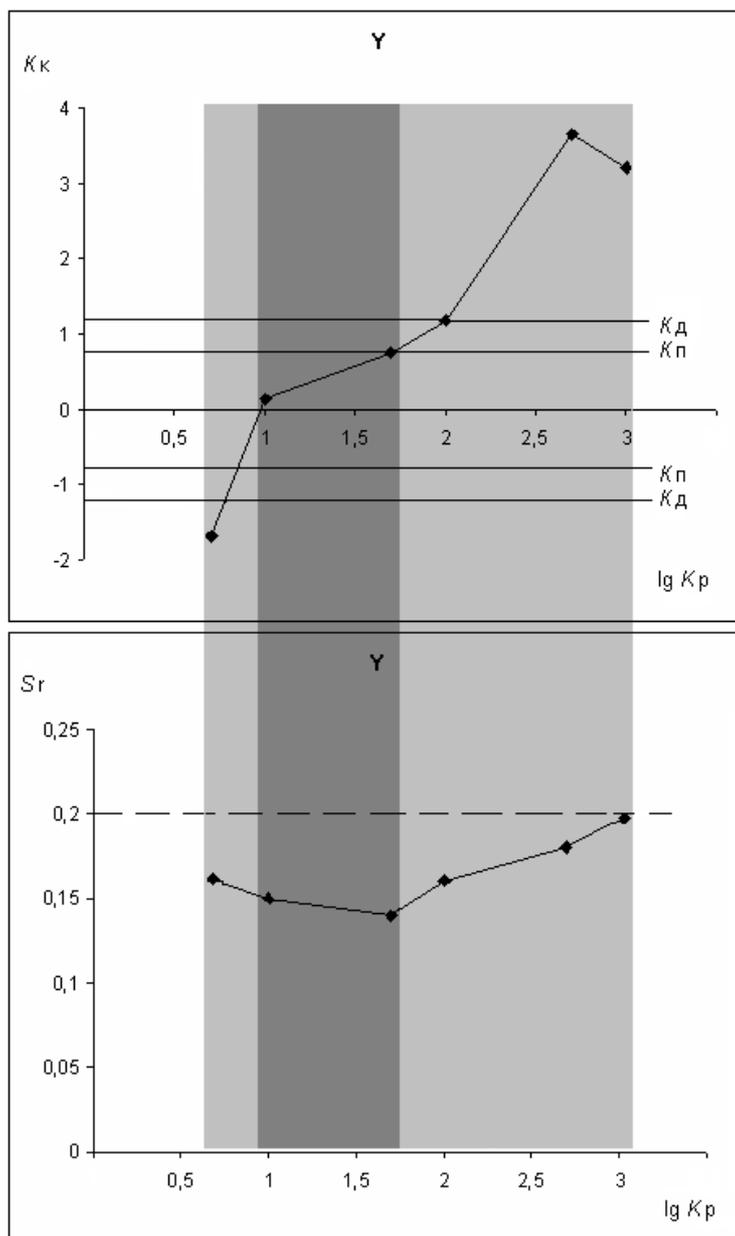


Рис.6. Влияние степени разбавления циркониевой керамики буфером, состоящим из графитового порошка с добавкой 5 % мас. Na в виде хлорида на результаты контрольной процедуры (K_k) и S_r при определении кальция

Как и в предыдущем случае, области значений K_p , в которых полученный результат контрольной процедуры не выходит за пределы зоны предупреждения, а его относительное стандартное отклонение удовлетворяет условию $S_r \leq 0,20$, затемнены. Видно, что в случае, когда разбавителем является графитовый порошок с добавкой NaCl, эти области перекрываются (они отмечены более темным цветом).

Использование такого подхода позволяет выбрать оптимальную степень разбавления проб керамик буфером, с тем, чтобы получить правильный и воспроизводимый результат. Например, при определении кальция в циркониевой керамике пробу необходимо разбавить

буфером, содержащим 3 % мас. натрия в виде хлорида от 10 до 50 раз. А для определения Y – от 50 до 100 раз. Это говорит о том, что на результаты контрольной процедуры (K_k) и S_r большое влияние оказывает содержание контролируемых компонентов. Для одновременного определения Ca и Y оптимальной степенью разбавления будет 1:10. Подобные зависимости получены для четырех видов керамик, при их последовательном разбавлении от 5 до 1000 раз буфером, содержащим разный носитель. Полученные результаты обобщены в табл. 6.

Таблица 6. Выбор оптимальных степеней разбавлений по всем керамикам

Керамика	Элемент	$C_{\text{введ.}}$, % мас	Носители							
			NaCl		NaF		Na ₂ CO ₃		SrCO ₃	
Циркониевая	Ca	2,5	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50	–	
	Mg	1,6	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50	–	
	Y	4,0		1:50 1:100	1:10 1:50 1:100	1:10 1:50 1:100	1:10		1:10	
Кремниевая	Al	0,20	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50	–	
	Fe	0,12	1:10		1:10		1:10		1:10	
	Ca	3,6	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50
	Ba	4,2		1:50 1:100		1:50 1:100		1:50 1:100		1:50
	Mg	2,0	1:10	1:50 1:100	1:10 1:50	1:10 1:50	1:10 1:50	1:10 1:50	1:10 1:50	
Корундовая	B	0,16	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50	–	
	Si	1,5	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50
	Fe	0,07	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	
	Mg	0,72	1:10	1:50 1:100	1:10 1:50 1:100	1:10 1:50 1:100	1:10 1:50 1:100	1:10 1:50 1:100	1:10	
Титановая	Fe	0,07	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	
	Si	0,13	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50	1:10	1:50

Литература

1. Спектральный анализ чистых веществ. /Под ред. Х.И. Зильберштейна. С.-Пб.: Химия, 1994. 336 с.
2. ГСО 8487-2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37, УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2003.
3. РМГ 61-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности и прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Екатеринбург: УНИИМ, 2005. – 40 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВЫХ ДОЛЕЙ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ И ЛЕГИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

О. И. Гураль, А. В. Путенихина, Г. Р. Кочергина

ОАО «Златоустовский металлургический завод»

г. Златоуст, Челябинская обл.

1. Введение.

Производство высоколегированных сталей и сплавов – отрасль металлургии, которая имеет важное значение в связи с проблемой создания и эксплуатации материалов, обладающих необходимыми механическими свойствами и стойких к воздействиям различных агентов при высоких температурах [1].

Кроме обычно контролируемых примесей серы, фосфора и газов в сталь попадают из шихты, легирующих материалов и раскислителей, применяемых в больших количествах для выплавки сталей и сплавов, цветные металлы (Pb, Sn, Bi, Sb, Zn и др.). Учитывая это, необходимо в ряде случаев, особенно при выплавке высоколегированных сталей и сплавов на никелевой основе, знать полный состав шихтовых, добавочных материалов и готового металла не только по обычным элементам, но и всем возможным примесям, чтобы применять необходимые меры для получения максимально чистого по вредным примесям металла.

Широкое распространение спектральных методов определения малых примесей объясняется отсутствием или смягчением многих ограничений, характерных для других способов анализа [2,3]. Эти методы, обеспечивая обычную точность определения малых примесей, не требуют совсем или требуют минимального количества и разнообразия реактивов, что уменьшает число источников загрязнений. Они позволяют определить все или большинство примесей с помощью одного и того же методического приема и не предполагают отделения примесей друг от друга, что делает их наиболее производительными и экономичными.

Целью настоящей работы являлась разработка комплекса методик по определению массовых долей микропримесей спектральным фотоэлектрическим методом в готовой продукции и легирующих материалах металлургического производства.

2. Основная часть.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ – практически самый распространенный экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения малых содержаний элементов [4-7]. Бесспорно, метод имеет ряд преимуществ (многоэлементность, высокая чувствительность, умеренная стоимость оборудования) и занимает ведущее место в аналитических лабораториях предприятий цветной и черной металлургии. Важным достоинством метода по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа является возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы. Основным недостатком его является трудоемкая процедура фотографирования и обработки полученных спектров на фотопластинке. Кроме того, существует ограниченность регистрируемых элементов количеством каналов.

С помощью аналитического комплекса, который включает в себя многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС [8], спектрометр PGS-2 и генератор «Шаровая молния», появилась возможность более широкого выбора режима регистрации,

аналитических линий регистрируемых элементов и линий сравнения. Для регистрации и обработки полученных данных используется программа «Атом 3.2».

При разработке методик применялось целенаправленное использование химических реакций в электродах дуги для снижения пределов обнаружения примесей. К основным термохимическим реакциям в угольных электродах дуги, широко применяемым в спектральном анализе, относятся процессы восстановления, карбидизации, окисления, сульфидизации и галогенирования. Эти реакции позволяют переводить примеси в легколетучие соединения, а элементы основы, мешающие определению примесей, в труднолетучие соединения. Нежелательное влияние основы устранялось разбавлением пробы соответствующими буферными веществами, введением инертных или химически активных добавок, выбором соответствующих электрических параметров и режима разряда, формы, размеров и полярности электродов, величины межэлектродного промежутка.

При разработке методики измерения массовых долей микропримесей в титане металлическом одна из основных задач заключалась в выборе условий определения массовой доли мышьяка. Определению мышьяка по аналитической линии 234,984 нм мешает линия титана 234,993 нм (рис. 1 приложения). В результате исследования различных носителей: NaCl, C + NaCl, S + NaCl установлено, что введении серы в пробу или аттестованную смесь позволяет устранить влияние основы (рис. 2 приложения).

Также была усовершенствована методика количественного химического анализа массовых долей микропримесей в марганце металлическом.

Ранее для проведения анализа использовался режим (сила тока 12 А, экспозиция – 30 с, без носителя), при котором линии основы интенсивны и "загрязняют" спектр (рис. 3 приложения).

При обработке гистограмм с помощью программы «Атом» оптимальным был выбран переменный ток силой 6 А (рис. 4 – 12 приложения). Также при обработке гистограмм, выполненных в данном режиме, было выбрано время обжига и экспозиции (рис. 13 приложения).

Как видно из рис.14 приложения испарение основы происходит в том же временном интервале, что и определяемые элементы. Поэтому проводилась работы по выбору носителя с целью подавления основы.

Были исследованы добавки (носители) хлорида натрия - NaCl и смеси хлорида натрия и серы – S + NaCl.

Полученные результаты съемок представлены в табл.1. В качестве основных параметров оценки выбраны угол наклона, дисперсию сходимости, дисперсию адекватности и СКО градуировочной характеристики.

Таблица 1. Сравнения градуировочных параметров при использовании различных носителей для определения массовых долей элементов в марганце металлическом

Название элемента, длина волны	Угол наклона графика			Дисперсия сходимости			Дисперсия адекватности			СКО градуировки		
	без носителя	Na Cl	NaCl + S	без носителя	NaCl	NaCl + S	без носителя	NaCl	NaCl + S	без носителя	NaCl	NaCl + S
As 234.984	49,5	53,3	46,5	0,015	0,088	0,006	0,099	0,089	0,006	0,179	0,030	0,079
Bi 306.772	42,1	41,5	39,6	0,042	0,004	0,008	0,016	0,012	0,007	0,195	0,075	0,086
Cd 326.106	40,4	42,5	43,1	0,108	0,006	0,002	0,037	0,001	0,0001	0,313	0,070	0,039
Pb 266.315	43,8	44,7	43,1	0,103	0,006	0,0007	0,049	0,003	0,005	0,309	0,067	0,038
Sb 231.147	46,2	37,3	41,3	0,095	0,035	0,006	0,039	0,011	0,013	0,295	0,173	0,086
Sn 317.504	46,1	40,7	48,3	0,149	0,063	0,003	0,099	0,005	0,0005	0,377	0,227	0,049
Zn 334.502	51,4	53,6	47,4	0,142	0,383	0,012	0,021	0,170	0,017	0,353	0,580	0,113

Как видно из табл. 1, градуировочные параметры улучшаются при использовании в качестве добавки смеси хлорида натрия и серы. Кроме того, образование труднолетучего

сульфида марганца уменьшает скорость его испарения, что существенно снижает влияние основы (рис. 15 приложения).

Результаты, полученные при выполнении съемок комплекта марганца металлического в ранее использованном режиме (режим 1 – без носителя, постоянный ток силой 12 А) и в новом режиме (режим 2 – носитель S + NaCl, переменный ток силой 6 А), представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение градуировочных параметров при использовании различных режимов для определения массовых долей элементов в марганце металлическом

Название элемента, длина волны	Угол наклона графика		Дисперсия сходимости		Дисперсия адекватности		СКО градуировки	
	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2
As 234.984	49,5	45,4	0,015	0,005	0,099	0,001	0,179	0,064
Bi 306.772	42,1	42,5	0,042	0,001	0,016	0,016	0,195	0,065
Cd 326.106	40,4	43,8	0,108	0,0006	0,037	0,002	0,313	0,029
Pb 266.315	43,8	45,9	0,103	0,001	0,049	0,014	0,309	0,061
Sb 231.147	46,2	42,4	0,095	0,006	0,039	0,016	0,295	0,107
Sn 317.504	46,1	49,3	0,149	0,007	0,099	0,015	0,377	0,093
Zn 334.502	51,4	41,1	0,142	0,014	0,021	0,006	0,353	0,111

При анализе тугоплавких примесей имеет большое значение способ введения добавок. Чаще всего добавки смешивают с пробой, что не всегда бывает эффективно. Наибольший эффект достигается при введении добавки в источник света пропиткой угольного электрода раствором соли, концентрация которого устанавливается эмпирически. «Метод пропитки» электродов растворами солей-добавок можно применять для повышения чувствительности многих элементов.

Такой метод был реализован в методике количественного определения массовых долей микропримесей в вольфраме компактированном.

Оптимально подобранные условия выполнения измерений такие, как носитель, время и режим дугового разряда, позволили значительно улучшить градуировочные характеристики анализируемых элементов в готовой продукции и материалах металлургического производства. Сравнение градуировочных параметров для некоторых из них приведены в таблицах 3 – 5.

Таблица 3. Сравнение градуировочных параметров при использовании различных режимов для определения массовых долей элементов в молибдене металлическом

Название элемента, длина волны	Угол наклона графика		Дисперсия сходимости		Дисперсия адекватности		СКО градуировки	
	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2
As 234.984	46,4	46,7	0,005	0,0008	0,012	0,002	0,068	0,072
Bi 306.772	47,8	46,0	0,050	0,004	0,081	0,002	0,234	0,064
Cd 326.106	46,4	39,2	0,005	0,002	0,101	0,046	0,068	0,042
Cu 282,437	41,2	44,7	0,005	0,003	0,001	0,0003	0,067	0,048
Pb 266.315	21,5	40,5	0,012	0,004	0,053	0,012	0,143	0,115
Sb 231.147	44,6	43,9	0,003	0,002	0,004	0,003	0,055	0,044
Sn 317.504	43,6	45,0	0,017	0,004	0,005	0,003	0,120	0,061
Zn 334.502	37,1	46,8	0,015	0,001	0,084	0,050	0,157	0,090

Таблица 4. Сравнение градуировочных параметров при использовании различных режимов для определения массовых долей элементов в ферроборе

Название элемента, длина волны	Угол наклона графика		Дисперсия сходимости		Дисперсия адекватности		СКО градуировки	
	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2
As 234.984	49,9	46,6	0,009	0,001	0,015	0,002	0,050	0,038
Bi 306.772	48,5	45,4	0,011	0,004	0,061	0,037	0,144	0,106
Cd 326.106	33,3	42,1	0,009	0,004	0,037	0,007	0,071	0,016
Pb 283,305	42,9	40,0	0,025	0,017	0,021	0,010	0,091	0,025
Sb 259,807	47,0	48,2	0,014	0,003	0,001	0,0009	0,060	0,047
Sn 242,949	39,6	40,6	0,011	0,005	0,011	0,009	0,075	0,025
Zn 328,233	26,1	36,0	0,011	0,005	0,012	0,003	0,081	0,022

Таблица 5. Сравнение градуировочных параметров при использовании различных режимов для определения массовых долей элементов в низколегированных сталях

Название элемента, длина волны	Угол наклона графика		Дисперсия сходимости		Дисперсия адекватности		СКО градуировки	
	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2	Режим 1	Режим 2
As 234.984	48,1	45,3	0,0019	0,0006	0,002	0,0009	0,037	0,026
Bi 306.772	43,8	45,5	0,049	0,002	0,019	0,007	0,206	0,079
Cd 326.106	41,0	47,0	0,003	0,0007	0,010	0,003	0,053	0,014
Pb 283,305	37,8	39,6	0,017	0,004	0,011	0,002	0,087	0,059
Sb 231,147	47,2	44,6	0,019	0,004	0,017	0,008	0,127	0,070
Sn 317,506	43,9	44,9	0,008	0,0009	0,015	0,002	0,047	0,020

3. Выводы.

Интенсивность спектральной линии и фона в спектре являются функцией, как электрических параметров дугового разряда, так и состава анализируемого образца. Именно с последним обстоятельством связано широко применяемое в эмиссионном спектральном анализе введение в пробы различных добавок, называемых буферами и носителями.

При определении массовых долей микропримесей в пробах готовой продукции и легирующих материалах металлургического производства применение различных добавок, спектроскопического буфера часто является необходимым средством улучшения воспроизводимости и правильности результатов анализа.

Применяя спектроскопический буфер для устранения влияния состава пробы на результаты количественного анализа можно регулировать как процессы поступления пробы из электрода в разряд, так и процессы, происходящие в дуговой плазме.

В результате проведенных исследований разработаны методики, позволяющие определять массовые доли микропримесей в готовой продукции (стали высоко и низколегированные, сплавы на никелевой основе) и материалах металлургического производства, таких как ферросплавы (ферромолибден, ферровольфрам, ферробор, феррохром, феррониобий) и чистые металлы (марганец металлический, титан металлический, алюминий металлический, хром металлический, молибден металлический, вольфрам металлический и вольфрам компактированный). Методики прошли аттестацию в ЗАО «ИСО» (г. Екатеринбург):

- НДП «Ферросплавы. Определение массовой доли мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, олова, цинка. Спектральный фотоэлектрический метод»;

- НДП «Чистые металлы. Определение массовой доли мышьяка, висмута, кадмия, меди, свинца, сурьмы, олова, цинка. Спектральный фотоэлектрический метод»;

- НДП «Сталь. Определение массовой доли мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, олова, цинка. Спектральный фотоэлектрический метод»;
- НДП «Сплавы на никелевой, железоникелевой основах и прецизионные. Атомно-эмиссионный метод определения массовой доли мышьяка, висмута, кадмия, свинца, сурьмы, олова, цинка».

4. Литература

1. Бигеев А.М., Бигеев В.А. *Металлургия стали. Теория и технология плавки стали.* Издание третье, переработанное и дополненное. Магнитогорск, МГТУ, 2000.
2. *Спектральный анализ чистых веществ под ред. Х. И. Зильберштейна.* Изд-во «Химия», Ленинградское отделение, 1971 г.
3. *Спектроскопические методы определения следов элементов* Редактор Дж. Вайнфорднер, перевод с английского канд. техн. наук Ю.И. Беляева и канд. техн. наук Г.И. Рамендика под редакцией доктора хим. наук О.М. Петрухина и доктора хим. наук В.В. Недлера, изд-во «Мир», М.: 1979.
4. *Буравлев Ю.М.* Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. Донецк: ДонНУ. 2000. – 437 с.
5. *Дробышев А. И.* Основы атомного спектрального анализа: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во С. – Петербург. Ун-та, 1997. – 200 с.
6. *Зайдель А.Н.* Основы спектрального анализа. Изд-во «Наука», главная редакция физико-математической литературы, М.: 1965.
7. *Нагибина И.М., Михайловский Ю.К.* Фотографические и фотоэлектрические спектральные приборы и техника эмиссионной спектроскопии: Учеб. пособие для студентов оптических специальностей вузов. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1981. – 247 с., ил.
8. *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.

5. Приложение.

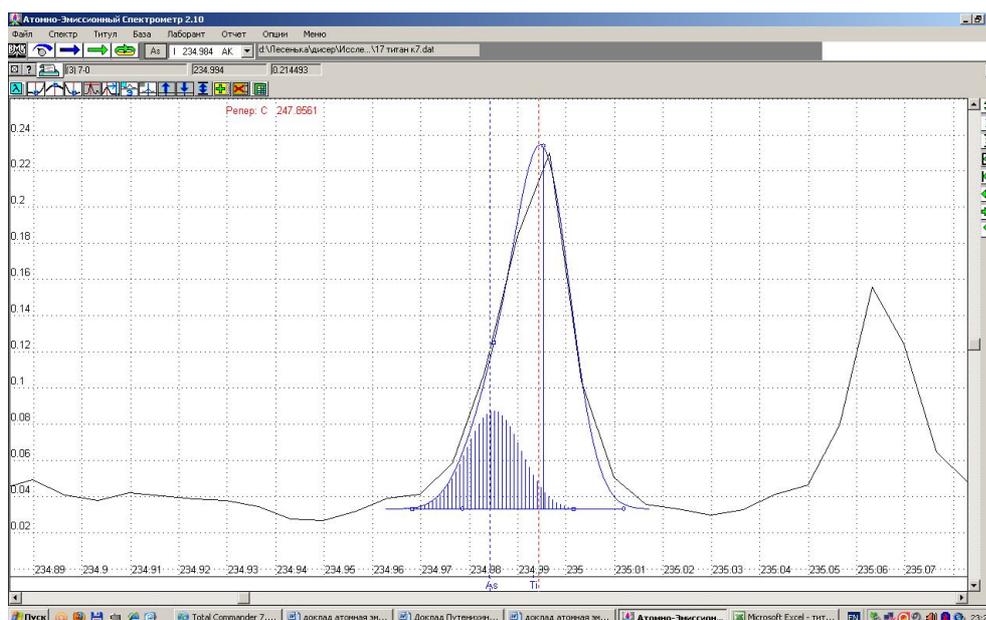


Рис.1. Участок спектра титана металлического, демонстрирующий наложение линии титана 234,993 нм на линию мышьяка 234,984 нм (без носителя)

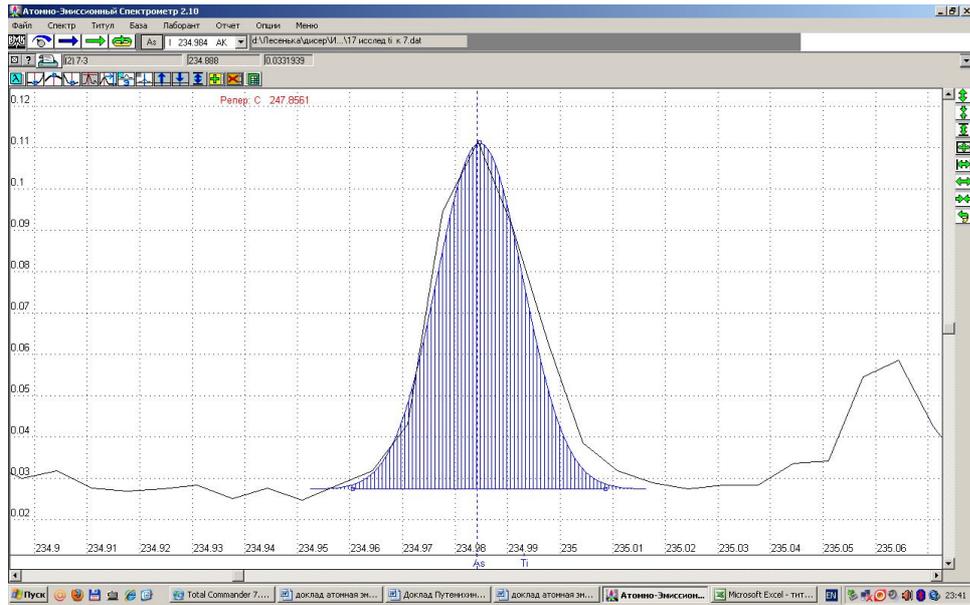


Рис.2. Участок спектра титана металлического, демонстрирующий устранение влияния линии основы на линию мышьяка 234,984 нм (носитель – S+NaCl)

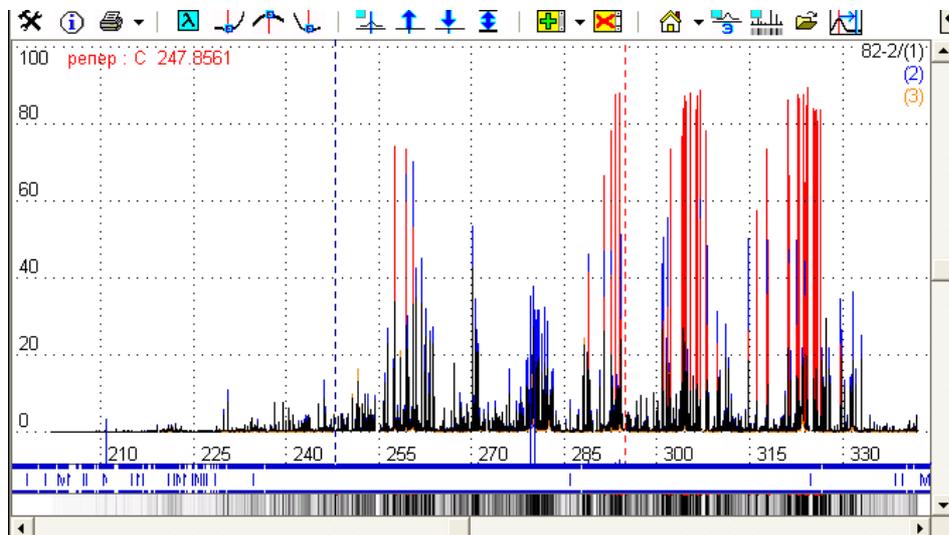


Рис.3. Спектр марганца металлического (режим возбуждения: сила тока 12 А, экспозиция – 30 с, без носителя)



Рис.4. Кривые испарения линии As 234,984 нм при различных режимах возбуждения: переменный ток силой 6 А, переменный ток силой 9 А, постоянный ток силой 12 А

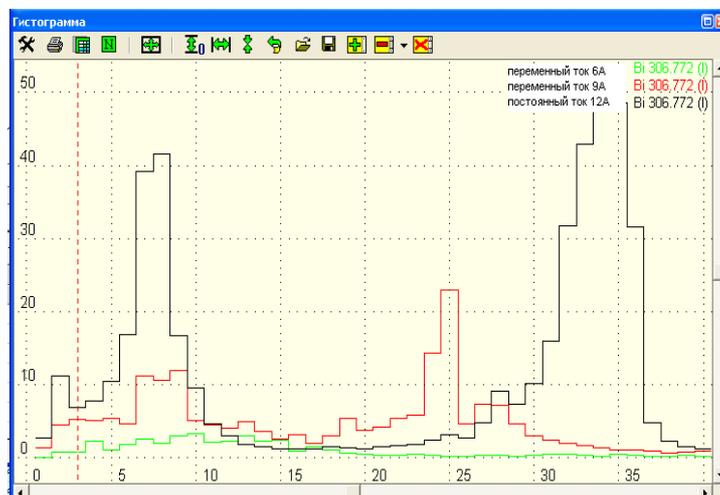


Рис.5. Кривые испарения линии Bi 306,772 нм при различных режимах возбуждения: переменный ток силой 6 А, переменный ток силой 9 А, постоянный ток силой 12 А



Рис.6. Кривые испарения линии Cd 326,1055 нм при различных режимах возбуждения: переменный ток силой 6 А, переменный ток силой 9 А, постоянный ток силой 12 А



Рис.7. Кривые испарения линии Pb 266,3153 нм при различных режимах возбуждения: переменный ток силой 6 А, переменный ток силой 9 А, постоянный ток силой 12 А

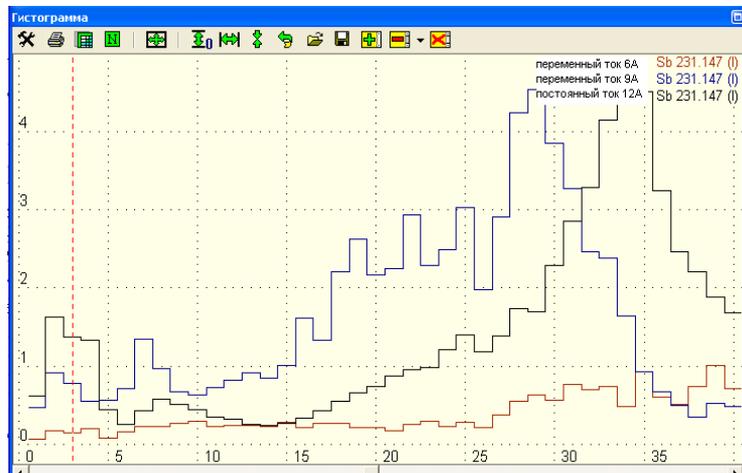


Рис.8. Кривые испарения линии Sb 231,147 нм при различных режимах возбуждения: переменный ток силой 6 А, переменный ток силой 9 А, постоянный ток силой 12 А



Рис.9. Кривые испарения линии Sb 287,7915 нм при различных режимах возбуждения: переменный ток силой 6 А, переменный ток силой 9 А, постоянный ток силой 12 А



Рис.10. Кривые испарения линии Sn 317,5035 нм при различных режимах возбуждения: переменный ток силой 6 А, переменный ток силой 9 А, постоянный ток силой 12 А

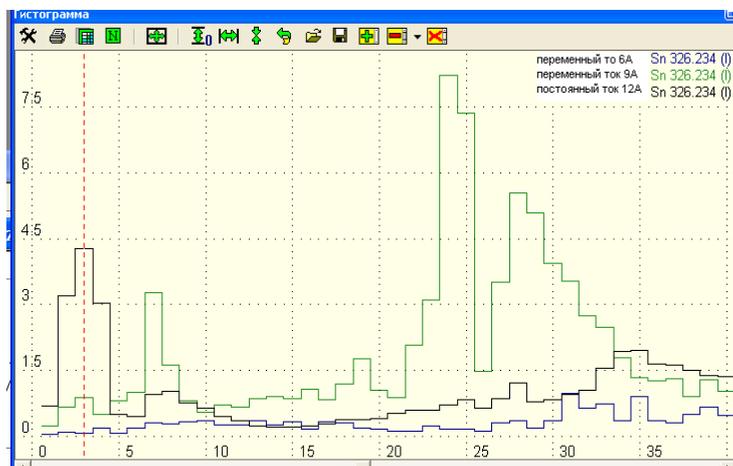


Рис.11. Кривые испарения линии Sn 326,234 нм при различных режимах возбуждения: переменный ток силой 6 А, переменный ток силой 9 А, постоянный ток силой 12 А



Рис.12. Кривые испарения линии Zn 334,5015 нм при различных режимах возбуждения: переменный ток силой 6 А, переменный ток силой 9 А, постоянный ток силой 12 А

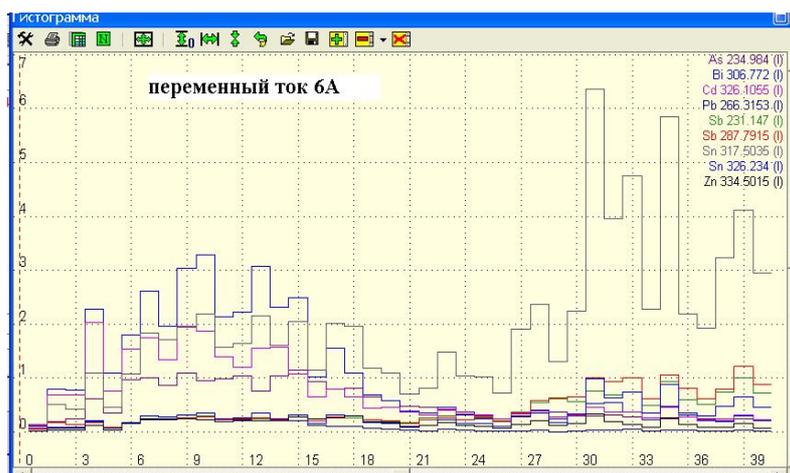


Рис.13. Кривые испарения определяемых микропримесей в марганце металлическом при режиме возбуждения: сила тока – 6 А

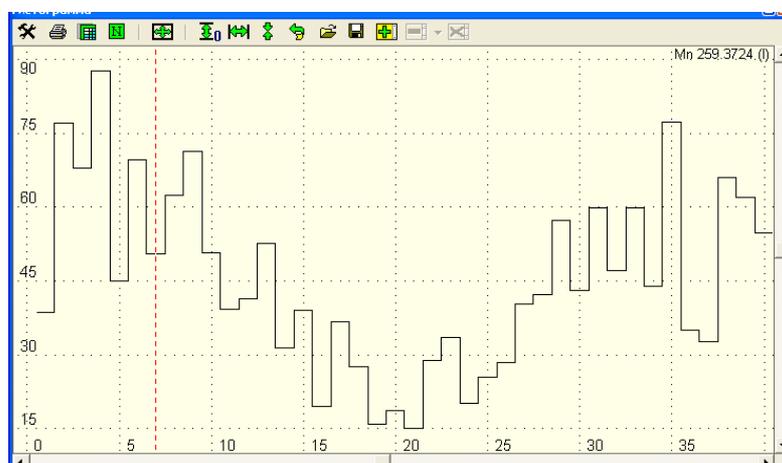


Рис.14. Кривая испарения основы (марганца) при режиме возбуждения: сила тока 6 А

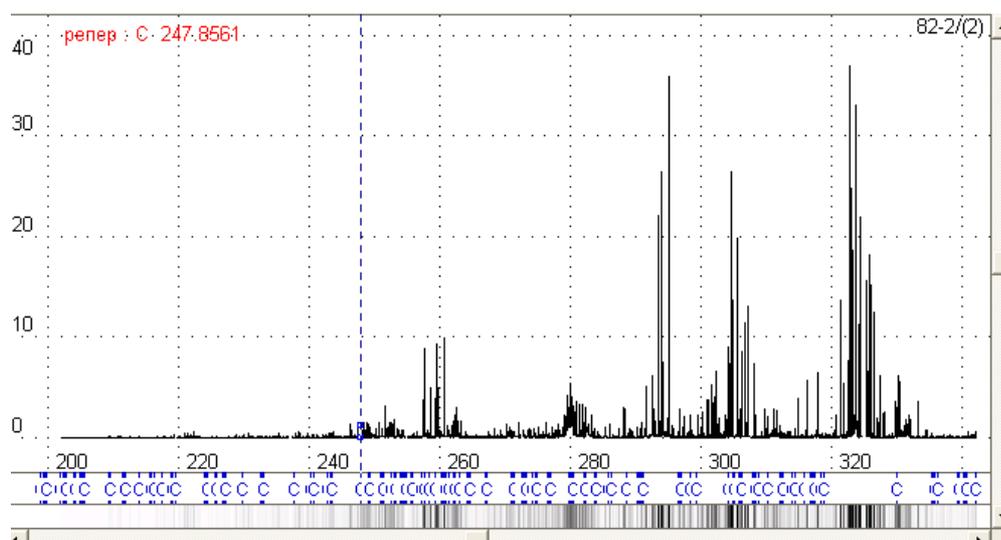


Рис.15. Спектр марганца металлического (режим возбуждения: сила тока 12 А, экспозиция – 30 с, носитель – смесь S+NaCl)

ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЁННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

М. И. Хамдеев, В. М. Чистяков

ОАО «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Ульяновская обл., г. Димитровград-10
E-mail: hamdeev@niiar.ru

Научно-исследовательский институт атомных реакторов создан в 1956 г. по инициативе академика И.В. Курчатова для инженерных и научных исследований в области атомной энергетики.

В настоящее время ОАО «ГНЦ НИИАР» является крупнейшим в России научно-исследовательским экспериментальным комплексом гражданской атомной энергетики.

Радиохимическое отделение (РХО) является структурным подразделением ОАО «ГНЦ НИИАР». Основные научные направления деятельности РХО лежат в области исследования процессов водной и пирохимической переработки отработанного ядерного топлива промышленных реакторов.

Аналитический контроль большинства технологических процессов переработки ОЯТ и конечной радионуклидной продукции осуществляется аналитическим отделом РХО.

При этом элементный и изотопный анализ катионных примесей осуществляется в лаборатории спектральных методов анализа.

Основные объекты анализа лаборатории спектральных методов анализа:

1. облучённое ядерное топливо и продукты его переработки;
2. хлоридные расплавы щелочных металлов, используемые в процессе пирохимической регенерации ОЯТ;
3. цинковые плавы после растворения оболочки ТВЭЛов в жидком цинке;
4. фосфатные концентраты (фосфатная керамика) осколков деления и примесей, получаемых в процессе пирохимической регенерации облученного топлива;
5. благородные металлы в растворах и осадках ОЯТ;
6. различные сорбенты (Цеолит 4А, актив. уголь) с ЩМ и ЩЗМ;
7. радионуклидные препараты промышленного и медицинского назначения (^{252}Cf , ^{131}I , ^{226}Ra , ^{63}Ni , ^{242}Pu , ^{153}Gd , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{99}Mo и др.);
8. входной контроль чистоты реактивов (кислота, вода и т.д.).

1. Опыт модернизации и аналитические возможности анализатора МАЭС.

До последнего момента в лаборатории использовалась установка спектрального анализа радиоактивных проб, включающая специальный бокс со штативом, спектрографы СТЭ-1 и PGS-2, источник возбуждения спектров ИВС-28 и систему управления установкой. При этом спектры регистрировались на фотопластины. Данное оборудование использовалось уже более 35 лет и по понятным причинам не удовлетворяло современным требованиям.

В связи с этим было решено модернизировать спектральное оборудование, путем замены морально устаревшей системы регистрации спектрографов СТЭ-1 и PGS-2, а также источника возбуждения дугового разряда ИВС-28.

В период с 2009 по 2011 года в лабораторию «Спектральных методов анализа» Радиохимического отделения ОАО «ГНЦ НИИАР» было последовательно закуплено и установлено оборудование для атомно-эмиссионного спектрального анализа фирмы «ВМК-Оптоэлектроника».

Так в 2009 г. источник возбуждения спектров ИВС-28 был заменен современным спектроаналитическим генератором «Везувий-3».

В 2010 и 2011 годах спектрографы СТЭ-1 и PGS-2 были переведены с фотографической на фотоэлектрическую регистрацию оптических спектров путем установки анализаторов МАЭС с программным обеспечением «Атом».

Связь генератора и анализатора МАЭС с компьютером осуществляется посредством интерфейса Ethernet-100М и протокола TCP/IP. Благодаря этому, удалось объединить анализаторы МАЭС от спектрографов СТЭ-1 и PGS-2 в общую линейку, при этом получить единый спектр в программе «Атом 3.3». Запуск дугового генератора и анализатора МАЭС от спектрографов СТЭ-1 и PGS-2 происходит синхронно, одной командой.

В процессе модернизации была проведена юстировка спектрографов СТЭ-1 и PGS-2, что позволило добиться более качественной работы всего модернизированного комплекса.

2. Спектральный эмиссионный анализ облученного топлива и продуктов его переработки.

Для научно-обоснованного применения процесса пироэлектрoхимической регенерации облученного уранового и MOX – топлива необходимо знание поведения нерадиоактивных продуктов деления (РЗЭ, благородные металлы) и примесных элементов (Na, Fe, Al, Mg, Ni, Cr и т.д.) в промежуточных и конечных продуктах переработки. Для решения указанных задач нами был применен метод эмиссионного спектрального анализа, позволяющий одновременно контролировать широкий круг элементов с достаточно низкими пределами обнаружения.

Для анализа химической чистоты облученного топлива и продуктов его переработки был разработан и применен метод фракционной дистилляции с носителем с использованием галогенирующих агентов KHF_2 , ScCl_3 . На основании термодинамических расчетов и оптимизации условий возбуждения спектров с помощью методов математического планирования экспериментов были достигнуты пределы обнаружения на уровне от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}$ %, мас. с одновременным уменьшением количества анализируемого вещества в 5 – 10 раз. Метод позволяет определить Fe, Ni, Al, Si, Pb, Co, Cs, B, Mo, Ga, K, Pd, Na, Cu, Ti, Be, Ag, Ru, Rh, Ca, Mg, Cr, Zr в диапазоне массовых долей $n \cdot 10^{-5} \div n \cdot 10^{-1}$ %, с погрешностью 25 – 30 %.

Для спектрального анализа расплавов, возгонов, хлоридов щелочных металлов был разработан метод фракционной дистилляции с применением сульфатирующих агентов. Метод применим для определения Mo, Ru, Rh, Pd, Tc в диапазоне массовых долей $n \cdot 10^{-5} \div n \cdot 10^{-1}$ % с погрешностью 25 – 30 %.

Для определения РЗЭ, благородных металлов и других примесей в плавах и регенерированном топливе был разработан прямой метод анализа сухих остатков растворов с последующим возбуждением спектров в дуговом разряде. В результате оптимизации концентраций пробы и условий возбуждений были достигнуты пределы обнаружения Rh, Pd, Mo, Zr, Tc, Eu примерно 0,01%, мас., Ru, Nd, Pr – 0,02%, мас., Ce – 0,06%, мас., Sm – 0,03%, мас., Y < 0,003%, мас.

Для обеспечения более низких пределов обнаружения ряда элементов, в первую очередь РЗЭ, нами разработаны способы отделения примесей от основы с применением ионного обмена и соосаждения с карбонатами Zn, Bi, Ga.

3. Анализ редкоземельных элементов эмиссионным методом в хлоридных расплавах щелочных металлов.

В ГНЦ РФ НИИАР изучены методы разделения америция и редкоземельных продуктов в расплавах хлоридов щелочных металлов, с целью выбора метода определения содержания редкоземельных элементов Nd, Ce, Pr и La для определения коэффициентов разделения.

Эмиссионный спектральный метод позволяет контролировать содержание Nd, Ce, Pr и La на всех стадиях экспериментальных исследований.

В данной работе представлены исследования в обоснование методики определения массовой доли редкоземельных элементов в хлоридных расплавах щелочных металлов.

При разработке данного метода необходимо было выбрать аналитические линии определяемых элементов свободных от наложения линий америция, выбрать внутренний стандарт, оптимизировать массы навески проб, взятых для анализа, и условия проведения анализа.

В результате проведенных экспериментальных исследований в обоснование методики определения массовой доли редкоземельных элементов в хлоридных расплавах щелочных металлов предложено:

1. брать в анализ растворы хлоридных плавов с концентрацией 15 г/л,
2. анализ проводить при силе переменного тока электрической дуги 14 А, времени экспозиции 20 с,
3. использовать в качестве внутреннего стандарта элемент Y.

4. Анализ фосфатных концентратов осколков деления и примесей получаемых в процессе регенерации облученного топлива.

Проведены исследования в обоснование методики анализа фосфатных концентратов продуктов деления и примесей, получаемых в процессе регенерации облученного топлива.

Для определения химического состава труднорастворимых фосфатов выбран метод прямого анализа порошков, с их испарением и возбуждением в электрической дуге и последующим спектральным определением.

Для устранения влияния физико-химических свойств и состава проб на анализ предложено вскрытие пробы в кратере электрода, восстановлением фосфатов угольным порошком. Показана возможность анализа образцов, полученных различными способами: пироэлектрохимическим и прокалкой растворов по единым образцам сравнения.

Для повышения воспроизводимости и минимизации влияния химического состава пробы на правильность анализа было предложено использование спектроскопического носителя BaCl₂.

Сопоставлением характера кривых «испарения–возбуждения» показано, что влияние физико-химических свойств и состава образцов в присутствии буфера – угольного порошка и носителя – BaCl₂ на условия возбуждения отсутствует.

Выбраны оптимальные параметры: масса пробы – 20 мг; размеры электродов – d = 4 мм, h = 3 мм; сила тока – 18 А; время экспозиции – 20 с.

Методом «введено-найденно» на образце, полученном пироэлектрохимическим путем, показана точность анализа и оценена относительная погрешность определений: 10,0 – 25,0 %.

Заключение.

Оснащение спектрографов СТЭ-1 и PGS-2 анализаторами МАЭС с программным обеспечением «Атом» и генератором «Везувий-3» позволило:

1. существенно расширить анализируемый диапазон измерений нерадиоактивных микропримесей;
2. определять спектральные наложения, идентифицировать мешающие элементы и учитывать их при расчете массовой доли элемента;
3. осуществлять обработку с добавлением новых линий с изменением параметров обработки и хранить спектральную информацию в архиве базы данных;
4. существенно упростить регистрацию кривых выгорания, характеризующих кинетику поступления атомов в зону разряда;
5. значительно повысить экспрессность и качество измерений массовых долей нерадиоактивных примесей в различных технологических пробах (сокращение времени анализа более чем на 30 – 50 %).

Существующий набор методов спектрографического анализа позволяет определять широкий круг элементов в промежуточных и конечных продуктах процесса пироэлектрохимической регенерации ОЯТ.

ВАЛИДАЦИЯ АТТЕСТОВАННОЙ МЕТОДИКИ ДЛЯ АНАЛИЗА НАНОСТРУКТУРНОГО ИРИДИЯ

М. А. Домбровская¹, Д. Г. Лисиенко¹, Е. Д. Кубрина¹, А. С. Казаков²

1 – ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

2 – ООО НПО «Металлы Урала», 620142, г. Екатеринбург, ул. Белинского, 115а
E-mail: lisienko@dpt.ustu, rumetur@convex.ru

Совершенствование технологий получения благородных металлов дало возможность ООО НПО «Металлы Урала» выпустить уникальный продукт – наноструктурный иридий, позволяющий принципиально изменить традиционный способ изготовления иридиевых изделий. Кроме того, данный материал может найти широкое применение в космической промышленности, в качестве электрохимических датчиков при селективном определении токсических газов, в качестве катализаторов в топливных элементах, в виде толстопленочных паст в микроэлектронике и других областях. Одна из партий материала выпущена в виде стандартного образца удельной площади поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$), разработанного ФГУП «УНИИМ» (ГСО 9943-2011).

Очевидно, что потребительские свойства материала существенно зависят от содержания примесей, для определения которых в АИЦ - Российская арбитражная лаборатория испытания материалов ядерной энергетики (РАЛ) УрФУ в качестве базовой была выбрана атомно-эмиссионная методика анализа иридия, разработанная и аттестованная в ОАО «ЕЗ ОЦМ». Сущность методики состояла в возбуждении спектра пробы из глобулы в дуговом разряде постоянного тока при навеске материала 100 мг. В связи с дефицитом анализируемого материала – наноструктурного иридия, а также с его существенно меньшей, чем у обычного порошкового металла крупностью до 100 мкм, насыпной массой ($0,8 \text{ г}/\text{см}^3$) была изменена форма электрода для пробы, навеска пробы и вид разряда. Анализируемый наноструктурный иридий массой 25 мг помещали в электрод формы «узкий кратер»: диаметром 4 мм с отверстием диаметром 2 мм и глубиной 3 мм; спектр возбуждали в дуге переменного тока силой 12 А. Базовая и реализованная методики позволяют контролировать более широкий круг примесных элементов по сравнению с методикой ГОСТ 12223.0-76, включающий Bi, Ca, Mn, Sb и Zn. Градуировку спектрометра PGS-2 с фотоэлектрической регистрацией спектра анализатором МАЭС осуществляли по комплексу стандартных образцов состава иридия (ГСО 7292-96), разработанных и изготовленных АИЦ - РАЛ. Нижний уровень определяемых содержаний реализованной методики полностью соответствует показателям методики ОАО «ЕЗ ОЦМ» и для всех аналитов, кроме осмия и бария, воспроизводит нижнюю границу диапазона аттестованных концентраций ГСО 7292-96. Оценены метрологические характеристики методики в условиях внутрилабораторной прецизионности. Сопоставление результатов анализа партии наноструктурного иридия, аттестованной в качестве национального СО, полученных в АИЦ – РАЛ и в ИАСЦ «ГИРЕДМЕТ» методом искровой масс-спектрометрии на масс-спектрографе JVS-01-ВМ2 явилось дополнительным подтверждением их достоверности. Безусловно, что искровая масс-спектрометрия обеспечивает более низкие пределы обнаружения и более широкий круг определяемых элементов, но в целом результаты анализов не противоречат друг другу. Данное обстоятельство позволяет рекомендовать предложенную методику для оперативного контроля состава наноструктурного иридия особой чистоты.

ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ИРИДИИ

О. А. Пивоварова, О. О. Светличная, Е. А. Алексеева, Г. Р. Исхакова

г. Екатеринбург, ЗАО «Уральские Инновационные Технологии» (ЗАО «УРАЛИНТЕХ»)
Email: olga_pivovarova88@inbox.ru

ЗАО «УРАЛИНТЕХ» выпускает различные изделия из иридия (диски, тигли, проволока, прутки и прочее). Испытательная аналитическая лаборатория, помимо входного контроля поступающего сырья, проводит анализ готовой продукции в компактном и порошковом состоянии. Для этого была разработана методика измерений, позволяющая определять массовые доли контролируемых элементов-примесей в иридии с необходимой точностью и в интересующем нас диапазоне концентраций.

Для определения содержания элементов-примесей была проведена модернизация имеющегося спектрального оборудования. В ходе этих мероприятий на базе дифракционного спектрографа PGS-2 были установлены:

- анализатор МАЭС,
- универсальный генератор «Везувий-3»,
- программное обеспечение «Атом 3.3»,
- спектроаналитический штатив «Кристалл».

Анализатор МАЭС оснащен 9-ю линейками фотодиодов и обладает рабочим диапазоном от 196 до 353 нм. Он позволяет проводить экспрессную одновременную регистрацию всех элементов-примесей, а современное программное обеспечение «Атом 3.3» дает возможность гибкого выбора условий измерений и получения результатов в реальном времени. Новый спектроаналитический штатив «Кристалл» обеспечивает точную установку аналитического зазора, что повышает точность и воспроизводимость результатов измерений.

Наличие комплекса для атомно-эмиссионного спектрального анализа с дуговым возбуждением спектра и многоканальным анализатором спектров производства «ВМК-Оптоэлектроника» позволило провести разработку методики измерений для определения массовых долей элементов-примесей в иридии согласно Техническому заданию.

Выбор определяемых элементов-примесей был обусловлен требованиями к химическому составу иридия, указанными в нормативной документации на сырье и готовую продукцию, а также необходимостью определения отдельных не нормируемых в иридии элементов-примесей, способных снизить качество изготавливаемой продукции. Согласно этим аспектам, в качестве контролируемых элементов-примесей были выбраны следующие:

Al, Ba, Bi, Fe, Au, Co, Cd, Si, Mg, Cu, As, Ni, Sn, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Pb, Ag, Ti, Cr, Zn. Для каждого из этих элементов-примесей были выбраны аналитические линии, позволяющие определять содержание с необходимой точностью в исследуемом диапазоне измерений (табл. 1).

Программное обеспечение «Атом» позволяет изучать кинетику поступления определяемых примесей в плазму разряда. В связи с тем, что в нашем случае перечень контролируемых элементов-примесей достаточно велик, необходимость изучения зависимости интенсивности аналитических линий от времени горения разряда и силы тока в процессе экспозиции играет большую роль. Поэтому для каждого элемента-примеси были построены кривые выгорания. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые выгорания для тугоплавких осмия, платины, рутения и родия, а на рис. 2 – легкоплавких серебра, мышьяка, меди и цинка.

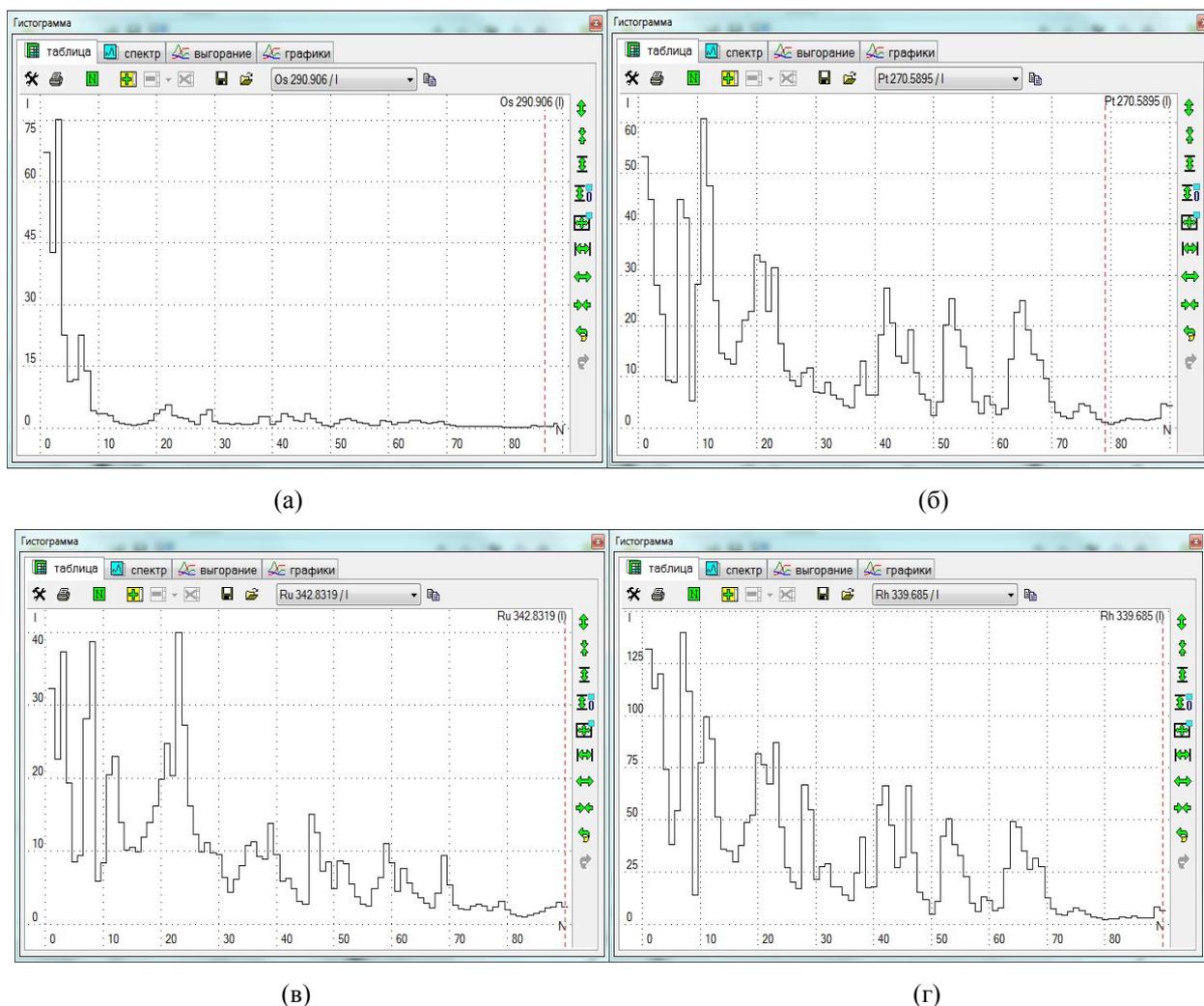
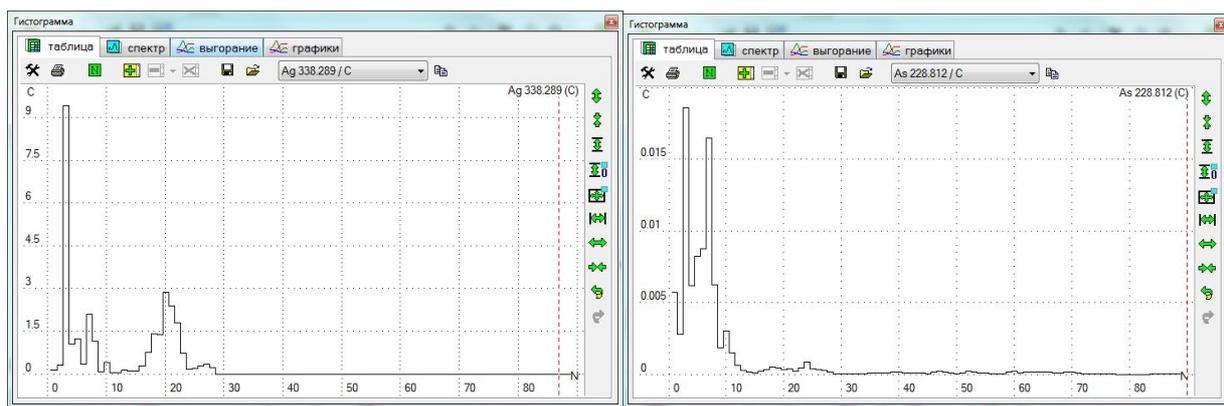
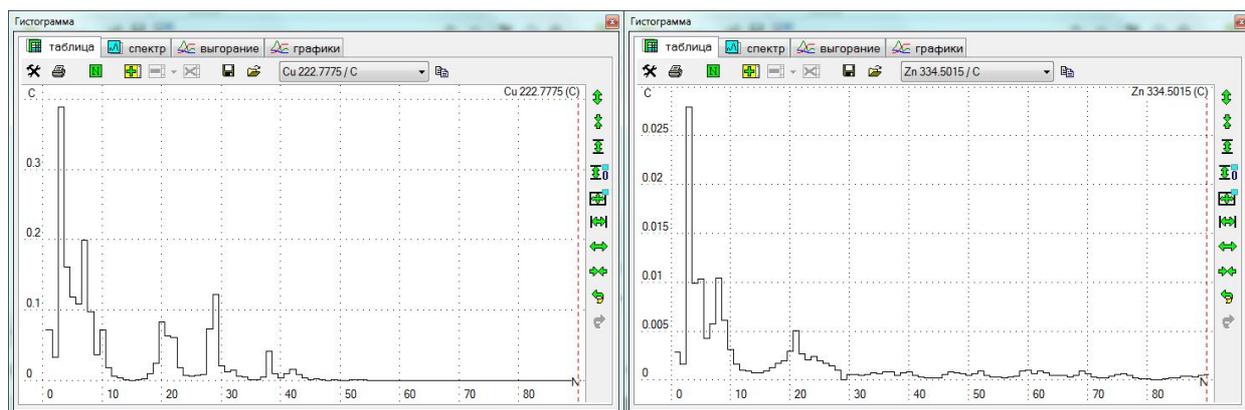


Рис.1. Кривые выгорания. (а) – осмий, (б) – платина, (в) – рутений, (г) – родий



(a)

(б)



(в)

(г)

Рис.2. Кривые выгорания. (а) – серебро, (б) – мышьяк, (в) – медь, (г) – цинк

Как известно, иридий хорошо сплавляется с платиной, палладием и родием, поэтому кривые выгорания этих элементов-примесей имеют «растянутый» вид. Иридий, как более тугоплавкий элемент, удерживает родственные по свойствам компоненты анализируемого вещества. Остальные элементы платиновой группы (рутений и осмий) попадают в плазму быстрее (рутений постепенно, осмий с большей скоростью) за счет образования легколетучих четырехокисей.

Излучение остальных элементов-примесей максимально уже на первых секундах горения дуги. Поэтому для наиболее полного выгорания всех компонентов достаточно 45 секунд.

При выборе силы тока дугового разряда руководствовались в первую очередь физическими свойствами основного компонента и элементов-примесей. Иридий и другие металлы платиновой группы обладают высокими температурами плавления, поэтому для возбуждения спектра необходим ток силой не менее 10 А. Однако, для приборов с меньшей светосилой для возбуждения всех аналитических линий определяемых элементов-примесей требуется более высокое значение силы тока, поэтому приняли оптимальное значение 12 А, обеспечивающее воспроизводимые результаты.

Таблица 1. Аналитические линии элементов-примесей

Элемент-примесь	Аналитическая линия, нм	Линия сравнения, нм	Диапазон концентраций, %
Ag	328,07 338,29	фон	0,00036 ÷ 0,032
Al	308,22 309,27	270,40	0,0025 ÷ 0,025 0,00030 ÷ 0,050
As	228,81	фон	0,0020 ÷ 0,020
Au	312,28 267,59	236,30 270,40	0,0010 ÷ 0,032 0,00032 ÷ 0,032
Ba	233,53	326,64	0,00036 ÷ 0,032
Bi	289,80	271,27	0,0020 ÷ 0,020
Cd	326,11 346,62	фон	0,0020 ÷ 0,020
Co	304,4 306,18	270,40	0,0020 ÷ 0,020 0,0020 ÷ 0,062
Cr	284,32	220,81	0,0020 ÷ 0,062
Cu	222,78 324,75 327,40	Фон 270,40 270,40	0,00030 ÷ 0,050
Fe	299,44 302,11 303,74	270,40	0,0010 ÷ 0,020
Mg	277,83 280,27 285,21	236,30 фон фон	0,00032 ÷ 0,010
Ni	305,08 341,48	236,30 326,64	0,00030 ÷ 0,050 0,00030 ÷ 0,0080
Os	290,91 305,87	326,64 347,78	0,0010 ÷ 0,10
Pb	280,20	326,64	0,0010 ÷ 0,032
Pd	325,16 344,14	270,40	0,0010 ÷ 0,20 0,0010 ÷ 0,032
Pt	260,31 270,14 270,59	225,85 225,85 270,40	0,0010 ÷ 0,20
Rh	339,69 346,20	270,40	0,0010 ÷ 0,20
Ru	281,06 342,83	270,40	0,0010 ÷ 0,20
Si	250,69 251,61	326,64	0,0010 ÷ 0,10
Sn	300,91 303,41 317,50	Фон 270,40 326,64	0,00030 ÷ 0,032
Ti	319,20	326,64	0,0010 ÷ 0,10
Zn	330,26 334,5015	фон	0,0023 ÷ 0,020

На основе всех экспериментов были определены компромиссные условия регистрации спектров всех определяемых элементов-примесей: общее время измерения – 46 с (обжиг – 1 с, экспозиция – 45 с), ширина входной щели – 15 мкм, дуга постоянного тока, сила тока – 12 А.

Градуировочные графики для определения содержания контролируемых элементов-примесей строили, используя комплект стандартных образцов состава иридия ранга СОП (СОП РАЛ 010-2011 (комплект СОИ-23)). Комплект разработан и аттестован в ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (ранее УГТУ-УПИ), на кафедре физико-химических методов анализа.

Определены метрологические характеристики методики измерений для каждого контролируемого элемента-примеси и во всем диапазоне измерения концентраций. Расчет метрологических характеристик проведен согласно требованиям РМГ 61-2010 и ГОСТ Р ИСО 5725-2002 по методу оценки показателей качества методики анализа с помощью набора образцов для оценивания (комплект СОИ-23).

Таким образом, наличие установки для атомно-эмиссионного спектрального анализа на базе PGS-2 и анализатора МАЭС позволило разработать, аттестовать и внедрить методику измерений массовых долей элементов-примесей в иридии с требуемыми Техническим заданием метрологическими характеристиками.

СРАВНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ГЕНЕРАТОРА «ВЕЗУВИЙ-3» И ГЕНЕРАТОРА ИВС-29 ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВОГО КОМПЛЕКТА ГСО СОСТАВА МЕДИ

Д. В. Багаев¹, Д. А. Сергиенко²

1 – ОАО «Уралэлектромедь»

2 – ООО «Виктори-стандарт»

В 2013 году, после консультаций с потребителями, ООО «Виктори-стандарт» начало разработку нового комплекта ГСО состава катодной меди VSM03. Основная задача разработки – ликвидация неравномерного распределения точек внутри графика в области 0,1- 1,0 ppm.

В ходе совместной аттестации нового комплекта был проведен совместный эксперимент по сравнению возможностей методик анализа катодной меди ОАО «Уралэлектромедь» и ООО «Виктори-стандарт». Для сравнения был применен метод спектрального анализа с наиболее низкими пределами обнаружения - дуга постоянного тока.

ОАО «Уралэлектромедь» использовало следующую спектрометрическую установку:

Спектрограф: МФС-8

Генератор: Везувий-3

Параметры генератора:

ток -8А, постоянный, экспозиция 40 с

ток 4 А, переменный, экспозиция 7с

ток +8А, постоянный, экспозиция 40 с

Масса навески - 0,3 г

Заточка электрода – полусфера

Регистрация: анализатор МАЭС

ООО «Виктори-стандарт» использовало следующую спектрометрическую установку:

Спектрограф: PGS-2

Генератор: ИВС-29

Параметры генератора:

ток 8А, постоянный, экспозиция 60 с

Масса навески – 0,2 г

Заточка электрода - полусфера

Регистрация: анализатор МАЭС

В табл. 1 представлено относительное среднее среднеквадратическое отклонение (СКО) по 20 единичным измерениям для образцов с содержаниями примесей 0,1- 3,0 ppm.

Таблица 1. Относительное СКО для образцов с содержаниями примесей 0,1- 3,0 ppm, 20 единичных измерений, %.

Элемент	Аналитическая линия, нм	Анализируемая концентрация, ppm	СКО, % Уралэлектромедь	СКО %, Виктори-стандарт
Ag	338,289	3,0	6,5	5,5
Bi	306,77	0,15	9	12
Cd	326,10	0,3	5,0	9,2
Co	341,2	0,4	9	14
Ni	305,08	0,8	5,3	5,2
Pb	283,30	0,4	4,5	13,0
Sb	289,80	0,8	4,9	10
Sn	283,99	1,5	8	13
Te	238,57	0,5	9	22
Zn	334,50	1,1	7	6
Se	196,02	1,1	8	25

Сравнение полученных результатов выявило следующие закономерности: по большинству элементам (Cd, Co, Pb, Sb, Te, Se) СКО анализа ОАО «Уралэлектромедь» существенно ниже СКО анализа ООО «Виктори-стандарт».

Таким образом, использование генератора «Везувий-3» с разработанной ОАО «Уралэлектромедь» методикой анализа позволяет использовать все преимущества генератора постоянного тока в области низких концентраций примесей (0,1-3,0 ppm) в катодной меди существенно нивелируя недостатки данного типа генераторов по СКО анализа.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПКАЭА НА УСТАНОВКЕ «ПОТОК» С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС

М. С. Малюгин, Л. В. Гребинская

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

Аннотация

В статье рассмотрено применение оборудования ООО «ВМК-Оптоэлектроника» для анализа урановых и золотосодержащих руд при поисково-разведочных работах в Байкальском филиале «Сосновгеология» ФГУГП «Урангео». В сравнении с классическим приближенно-количественным методом эмиссионного спектрального анализа (ПКАЭА) показаны преимущества использования нового оборудования. Выбраны наборы аналитических линий элементов, обеспечивающих качество результатов, удовлетворяющее требованиям нормативных документов (НД). Проведена оценка метрологических характеристик методики анализа в соответствии с отраслевыми требованиями, предъявляемыми при разработке методик анализа.

Приближенно-количественный метод эмиссионного спектрального анализа является основным при поисках любых рудных месторождений [6]. Основные трудности анализа геологических образцов рассмотрены в работах И.Е. Васильевой и Е.В. Шабановой [2,3]. Имея опыт применения ПКАЭА с фотографической регистрацией спектра и работы с ПЗС-линейками [4,5], после приобретения установки «Поток» для спектрального анализа и анализатора МАЭС для СТЭ-1 ЦАЛ начала работы по разработке отраслевой инструкции ПКАЭА геологических образцов по предложению ВИМСа.

В работе Васильевой И.Е. и др. [3] показаны преимущества применения МАЭС для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа. На стадии поисково-оценочных геологоразведочных работ требования к точности определений не так высоки, как при геохимических исследованиях. В работе [7] выбраны условия проведения анализа, группы аналитических линий элементов, условия регистрации спектров, способы вычисления аналитического параметра и показаны преимущества применения оборудования фирмы «ВМК-Оптоэлектроника» по сравнению с классическим способом с фотографической регистрацией спектра.

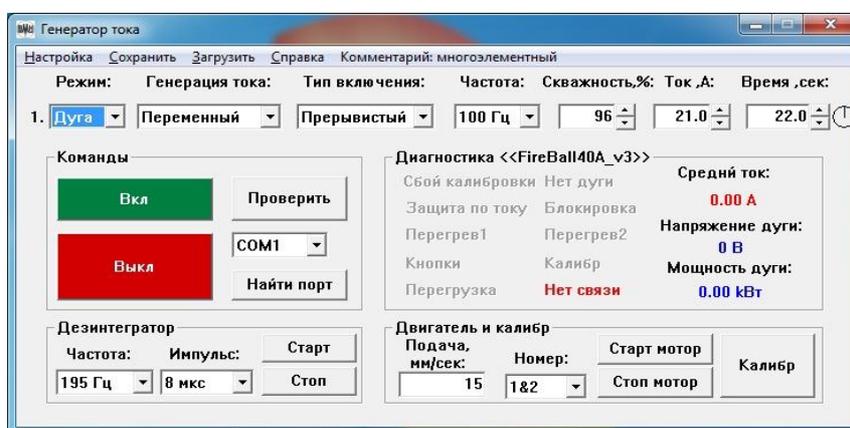


Рис.1. Условия работы генератора

На рис. 1 приведены условия работы генератора «Шаровая молния». Условия регистрации спектров МАЭС показаны на рис. 2.

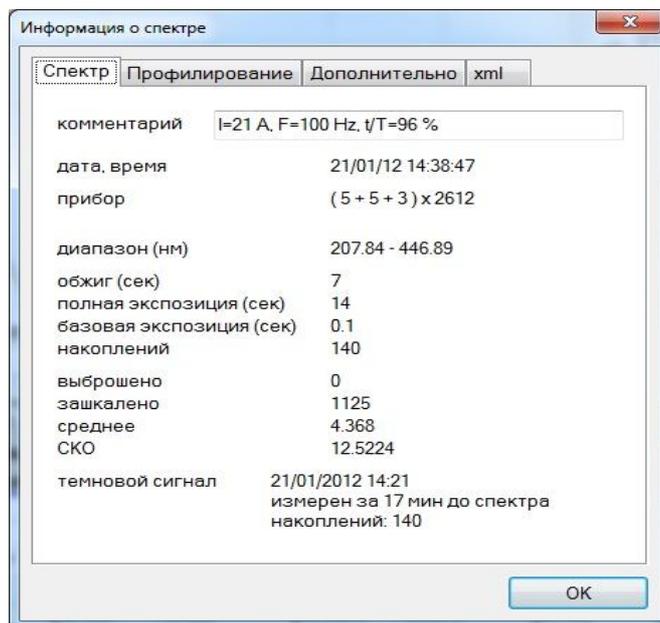


Рис.2. Условия регистрации спектров

В соответствии с ОСТ-41-08-265-04 «Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа» и ОСТ-41-08-212-04 «Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов» оценивались: внутрилабораторная прецизионность, запас точности, категория анализа. Результаты расчетов этих характеристик для отдельных элементов по классам содержаний приведены в табл. 1. Из таблицы следует, и это совпадает с данными работ [1,2], что для основного перечня определяемых элементов результаты анализа соответствуют 3 категории точности.

Оценка значимости систематических расхождений при определении некоторых элементов приведена в табл. 2. Из таблицы следует, что при их определении в геологических объектах при соблюдении условий анализа и при изменении состава, охватываемого набором стандартных образцов, систематические расхождения результатов анализа незначимы.

Результаты внутреннего статистического контроля правильности и точности определения олова и цинка по стандартным образцам приведены, для примера, в табл. 3 и 4. Результаты свидетельствуют об удовлетворительном качестве их определения. Это справедливо для основного количества элементов, определяемых по методике.

Выводы

Оборудование, выпускаемое компанией «ВМК-Оптоэлектроника» с программой «Атом», вполне соответствует требованиям, предъявляемым к качеству аналитических исследований в геологической отрасли и может использоваться при изучении даже таких сложных руд, как урановые. Преимущества его по сравнению с фотографическим способом очевидны.

Метрологические характеристики разработанной методики анализа, оцененные в соответствии с отраслевыми инструктивными документами, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к методикам определения элементов при поисково-разведочных работах.

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 // Материалы XI международного симпозиума « Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2011. 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" // Материалы VII международного симпозиума « Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2006. С. 53-65.
4. *Васильева И.Е., Кузнецов А.М., Кузнецов М.П., Польский Г.М., Малюгин М.С., Гребиновская 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., Гребиновская 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. *Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В.* Спектральный анализ при поиске рудных месторождений. Л.: Недра, 1969. 296 с.
7. *Малюгин М.С., Гребиновская Л.В.* Применение установки "Поток" для анализа руд урановых месторождений Восточной Сибири, Бурятии, Якутии и Забайкалья // Материалы XII международного симпозиума « Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С. 28-33.

Таблица 1. Показатели внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

Элемент	Класс содержаний %	Количество проб	СКО случайной сост-ей абсо- лют. погрешн.	Среднее квадратическое откло- нение относительной погрешности		Запас точности	Категория анализа
				допустимое (III кат.)	фактическое		
Ni	0,00020-0,00049	16	0,00006	30	16	1,80	3
	0,00050-0,00099	16	0,00012	30	16	1,84	3
	0,0010-0,0019	16	0,00034	30	22	1,34	3
	0,0020-0,0049	16	0,00045	30	18	1,68	3
	0,0050-0,0099	16	0,00123	25	16	1,52	3
	0,010-0,019	16	0,00252	23	17	1,37	3
	0,020-0,049	16	0,00420	20	17	1,19	3
Co	0,00020-0,00049	16	0,00004	30	11	2,65	2
	0,00050-0,00099	16	0,00046	30	62	0,50	4
	0,0010-0,0019	16	0,00034	30	22	1,33	3
	0,0020-0,0049	16	0,00041	30	13	2,25	2
	0,0050-0,0099	16	0,00112	30	16	1,87	3
	0,010-0,019	16	0,00202	20	13	1,48	3
Pb	0,00050-0,00099	16	0,00011	30	16	1,87	3
	0,0010-0,0019	16	0,00024	30	16	1,88	3
	0,0020-0,0049	16	0,00073	30	21	1,43	3
	0,0050-0,0099	16	0,00195	30	28	1,06	3
	0,010-0,019	16	0,00300	25	24	1,05	3
Bi	0,0001-0,00019	16	0,00005	30	37	0,80	3
	0,00020-0,00049	16	0,00004	30	12	2,48	2
	0,00050-0,00099	16	0,00006	30	8	3,81	1
Ge	0,0001-0,00019	16	0,00005	30	36	0,83	4
	0,00020-0,00049	16	0,00007	30	20	1,50	3
Cu	0,0001-0,00019	16	0,00003	30	22	1,35	3
	0,00020-0,00049	16	0,00005	30	14	2,16	2
	0,00050-0,00099	16	0,00002	30	22	1,38	3
	0,0010-0,0019	16	0,00039	30	26	1,15	3
	0,0020-0,0049	16	0,00008	30	23	1,31	3
	0,0050-0,0099	16	0,00051	30	7	4,38	1
Mo	0,0001-0,00019	16	0,00007	30	47	0,63	4
	0,00020-0,00049	16	0,00005	30	14	2,1	2
	0,00050-0,00099	16	0,00012	30	16	1,94	3
	0,0010-0,0019	16	0,00024	30	16	1,88	3
Sn	0,0001-0,00019	16	0,00003	30	20	1,47	3
	0,00020-0,00049	16	0,00007	30	20	1,50	3
	0,00050-0,00099	16	0,00016	30	24	1,24	3
Zn	0,0020-0,0049	16	0,00060	29	17	1,69	3
	0,0050-0,0099	16	0,0015	27	24	1,14	3
	0,010-0,019	16	0,0027	25	18	1,36	3
	0,020-0,049	16	0,0049	21	14	1,48	3

Таблица 2. Оценка значимости систематического расхождения

Элемент	Класс содержаний %	Критерий знаков		Отн. систем. расхождение %	Среднее квадратическое отклонение разностей G_d	Критерий Стьюдента		По критерию "ничтожной погрешности"	Оценка значимости систематического расхождения
		+	-			$t_{расч.}$	$t_{табл.}$		
Ni	0,00020-0,00049	9	7	-2,1	0,000083	0,363	2,12	0,069<0,33	незначимо
	0,00050-0,00099	8	8	-2,7	0,000177	0,451	2,12	0,090<0,33	незначимо
	0,0010-0,0019	11	5	5,3	0,000049	0,612	2,12	0,176<0,33	незначимо
	0,0020-0,0049	10	6	-3,7	0,000642	0,623	2,12	0,122<0,33	незначимо
	0,0050-0,0099	8	8	-5,2	0,001761	0,824	2,12	0,210<0,33	незначимо
	0,010-0,019	5	11	-5,1	0,003683	0,903	2,12	0,220<0,33	незначимо
	0,020-0,049	8	8	-3,9	0,006145	0,643	2,12	0,193<0,33	незначимо
Co	0,00020-0,00049	9	7	-3,4	0,000057	0,786	2,12	0,113<0,33	незначимо
	0,00050-0,00099	11	5	-6,1	0,000674	0,256	2,12	0,205<0,33	незначимо
	0,0010-0,0019	8	8	-2,1	0,000491	0,249	2,12	0,070<0,33	незначимо
	0,0020-0,0049	7	9	-8,6	0,000603	1,741	2,12	0,287<0,33	незначимо
	0,0050-0,0099	9	7	2,4	0,001639	0,412	2,12	0,080<0,33	незначимо
Pb	0,00050-0,00099	8	8	-2,9	0,000164	0,519	2,12	0,097<0,33	незначимо
	0,0010-0,0019	9	7	-0,9	0,000346	0,144	2,12	0,030<0,33	незначимо
	0,0020-0,0049	8	8	-0,9	0,001069	0,117	2,12	0,030<0,33	незначимо
	0,0050-0,0099	7	9	-2,1	0,002846	0,202	2,12	0,070<0,33	незначимо
	0,010-0,019	10	6	1,6	0,004376	0,183	2,12	0,064<0,33	незначимо
Bi	0,0001-0,00019	10	6	-6,4	0,000078	0,478	2,12	0,215<0,33	незначимо
	0,00020-0,00049	10	6	8,6	0,000057	1,72	2,12	0,286<0,33	незначимо
	0,00050-0,00099	9	7	2,3	0,000085	0,74	2,12	0,077<0,33	незначимо
Ge	0,0001-0,00019	11	5	-4,6	0,000079	0,33	2,12	0,155<0,33	незначимо
	0,00020-0,00049	11	5	9,8	0,000096	1,18	2,12	0,328<0,33	незначимо
Cu	0,0001-0,00019	10	6	-4,6	0,000048	0,52	2,12	0,154<0,33	незначимо
	0,00020-0,00049	8	8	1,3	0,000071	0,25	2,12	0,043<0,33	незначимо
	0,00050-0,00099	11	5	1,9	0,000239	0,23	2,12	0,065<0,33	незначимо
	0,0010-0,0019	8	8	-8	0,000557	0,81	2,12	0,265<0,33	незначимо
	0,0020-0,0049	8	8	9,1	0,001132	1,04	2,12	0,304<0,33	незначимо
	0,0050-0,0099	10	6	3,5	0,000717	1,15	2,12	0,120<0,33	незначимо
Mo	0,0001-0,00019	11	5	3	0,000104	0,16	2,12	0,099<0,33	незначимо
	0,00020-0,00049	10	6	7	0,000069	1,15	2,12	0,234<0,33	незначимо
	0,00050-0,00099	11	5	9,5	0,000159	1,46	2,12	0,316<0,33	незначимо
	0,0010-0,0019	10	6	-1,4	0,000349	0,22	2,12	0,045<0,33	незначимо
Sn	0,0001-0,00019	10	6	-4,8	0,000042	1,32	2,12	0,159<0,33	незначимо
	0,00020-0,00049	7	9	-3,7	0,000100	0,45	2,12	0,124<0,33	незначимо
	0,00050-0,00099	10	6	3,3	0,000229	0,37	2,12	0,109<0,33	незначимо
Zn	0,0020-0,0049	11	5	6,1	0,000857	0,91	2,12	0,211<0,34	незначимо
	0,0050-0,0099	11	5	2,1	0,002253	0,24	2,12	0,079<0,35	незначимо
	0,010-0,019	10	6	6,8	0,003886	1,00	2,12	0,271<0,36	незначимо
	0,020-0,049	9	7	-2,1	0,007220	0,31	2,12	0,101<0,37	незначимо

Таблица 3. Результаты проведения внутреннего статистического контроля правильности определения Sn с помощью стандартных образцов

№ п/п	Номер п/п СО	№№ шифров	Наименование СО и № по каталогу	Установленное содержание Соу, %	Результат анализа, Сiy %	diy= Ciy-Coy	diy ²	diy - d	(diy-d) ²	Заключение о результатах контроля
1	1	НК - 308	Г-2 (СОП)	0,0044	0,0054	0,0010	0,00000010	0,00008	0,000000007	результаты контроля удовлетворительные
2		КИ - 22	Г-2 (СОП)	0,0044	0,0056	0,0012	0,00000014	0,00010	0,000000011	
3		Ю - 8	Г-2 (СОП)	0,0044	0,0039	-0,0005	0,00000003	-0,00007	0,000000005	
4	2	НК - 309	СТ-1А 519-54П	0,0035	0,0027	-0,0008	0,00000006	-0,00010	0,000000010	
5		КИ - 104	СТ-1А 519-54П	0,0035	0,0043	0,0008	0,00000006	0,00006	0,000000004	
6		Ю - 10	СТ-1А 519-54П	0,0035	0,0034	-0,0001	0,00000000	-0,00003	0,000000001	
7	3	НК - 313	СГД-1А 521-84П	0,0037	0,0033	-0,0004	0,00000002	-0,00006	0,000000003	
8		КИ - 25	СГД-1А 521-84П	0,0037	0,0032	-0,0005	0,00000003	-0,00007	0,000000005	
9		Ю - 11	СГД-1А 521-84П	0,0037	0,0042	0,0005	0,00000003	0,00003	0,000000001	
10	4	НК - 311	СГД-2 521-88П	0,0032	0,0034	0,0002	0,00000000	0,00000	0,000000000	
11		КИ - 24	СГД-2 521-88П	0,0032	0,0023	-0,0009	0,00000008	-0,00011	0,000000012	
12		Ю - 15	СГД-2 521-88П	0,0032	0,0029	-0,0003	0,00000001	-0,00005	0,000000002	
13	5	НК - 312	СА-1 811-76	0,0031	0,0049	0,0018	0,00000032	0,00016	0,000000026	
14		КИ - 17	СА-1 811-77	0,0031	0,0037	0,0006	0,00000004	0,00004	0,000000002	
15		Ю - 16	СА-1 811-78	0,0031	0,0036	0,0005	0,00000003	0,00003	0,000000001	
16		КК - 2	СА-1 811-79	0,0031	0,0028	-0,0003	0,00000001	-0,00005	0,000000002	
Σ				0,00568	0,00596	0,00028	0,000000095		0,000000090	

Оценка значимости систематического расхождения с помощью t-критерия (распределение Стьюдента)

$$t_{расч.} = 0,902$$

Для уровня значимости 0,05 (95%-ная доверительная вероятность) при m=16 величина $t_{0,05}$ составляет 2,12; $t_{расч.} < t_{табл}$

Систематическое расхождение незначимо

Оценка значимости систематического расхождения по критерию "ничтожной погрешности"

$$\frac{dr}{\sigma_{д,г}} = \frac{4,7}{30} = 0,157$$

Систематическое расхождение незначимо

Оценка значимости систематического расхождения по критерию знаков

Число отклонений: со знаком + 8
со знаком - 8

Минимальное число отклонений с реже встречающимся знаком - 3

Систематическое расхождение по критерию знаков статистически незначимо

Таблица 4. Результаты проведения внутреннего статистического контроля правильности определения Zn с помощью стандартных образцов

№ п/п	Номер п/п СО	№№ шифров	Наименование СО и № по каталогу	Установленное содержание Соу, %	Результат анализа, Сiy %	diy= Ciy-Coy	diy ²	diy - d	(diy-d) ²	Заключение о результатах контроля
1	1	НК - 308	Г-2 (соп)	0,012	0,015	0,0030	0,00000900	0,0023	0,00000543	результаты контроля удовлетворительные
2		КИ - 22	Г-2 (соп)	0,012	0,019	0,0070	0,00004900	0,0063	0,00004008	
3		Ю - 8	Г-2 (соп)	0,012	0,011	-0,0010	0,00000100	-0,0017	0,00000278	
4	2	НК - 309	СТ-1А 519-54П	0,015	0,012	-0,0030	0,00000900	-0,0037	0,00001346	
5		КИ - 104	СТ-1А 519-54П	0,015	0,013	-0,0020	0,00000400	-0,0027	0,00000712	
6		Ю - 10	СТ-1А 519-54П	0,015	0,016	0,0010	0,00000100	0,0003	0,00000011	
7	3	НК - 310	СГ-3 3333-85	0,014	0,010	-0,0040	0,00001600	-0,0047	0,00002180	
8		КИ - 23	СГ-3 3333-85	0,014	0,011	-0,0030	0,00000900	-0,0037	0,00001346	
9		Ю - 9	СГ-3 3333-85	0,014	0,016	0,0020	0,00000400	0,0013	0,00000177	
10	4	НК - 311	СГД-2 521-88П	0,012	0,008	-0,0043	0,00001849	-0,0050	0,00002469	
11		КИ - 24	СГД-2 521-88П	0,012	0,014	0,0020	0,00000400	0,0013	0,00000177	
12		Ю - 15	СГД-2 521-88П	0,012	0,011	-0,0010	0,00000100	-0,0017	0,00000278	
13	5	НК - 312	СА-1 811-76	0,012	0,015	0,0030	0,00000900	0,0023	0,00000543	
14		КИ - 17	СА-1 811-77	0,012	0,016	0,0040	0,00001600	0,0033	0,00001110	
15		Ю - 16	СА-1 811-78	0,012	0,020	0,0080	0,00006400	0,0073	0,00005375	
16		КК - 2	СА-1 811-79	0,012	0,011	-0,0010	0,00000100	-0,0017	0,00000278	
Σ				0,207	0,218	0,0107	0,00021549		0,00020833	

Оценка значимости систематического расхождения с помощью t-критерия (распределение Стьюдента)

$$t_{расч.} = 0,718$$

Для уровня значимости 0,05 (95%-ная доверительная вероятность) при m=16 величина $t_{0,05}$ составляет 2,12; $t_{расч.} < t_{табл}$

Систематическое расхождение незначимо

Оценка значимости систематического расхождения по критерию "ничтожной погрешности"

$$\frac{dr}{\sigma_{д,г}} = \frac{4,92}{25} = 0,197$$

Систематическое расхождение незначимо

Оценка значимости систематического расхождения по критерию знаков

Число отклонений: со знаком + 8
со знаком - 8

Минимальное число отклонений с реже встречающимся знаком - 3

Систематическое расхождение по критерию знаков статистически незначимо

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ВАКУУМНОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

В.Г. Гаранин¹, И.А. Зарубин^{1,2}, В.А. Лабусов^{1,2,3}, Д.О. Селюнин^{1,2}, М.С. Саушкин^{1,2}

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: info@vmk.ru

Аннотация

Представлен опыт анализа сплавов на основе железа, меди, алюминия, титана и цинка на вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт». Приведены описания параметров и особенностей спектрометра, режимов анализа и параметров градуировочных графиков.

Оперативное определение состава металлов и сплавов в ходе их производства, а также входного и выходного контроля продукции является важным элементом системы контроля качества предприятия. Часто решение о соответствии сплава производственным требованиям должно быть принято в течение 3-5 минут, а задержки ведут к дорогостоящим простоям производственных линий.

Самыми распространенными объектами анализа в заводских лабораториях являются сплавы на основе железа (стали и чугуны), алюминия и меди (бронзы и латуни) [1-4]. Количество лабораторий, проводящих определение состава сплавов на основе никеля, титана, свинца, драгметаллов и т.д. несколько меньше, но метрологические требования по ним такие же, в том числе и по времени выполнения анализа.

Настоящая работа представляет результаты адаптации на спектрометре «Гранд-Эксперт» существующих методик прямого спектрального анализа высоколегированных сталей ГОСТ 18895-97, первичного алюминия, алюминиевых сплавов, безоловянных бронз, титана, цинка.

Многоканальный спектрометр «Гранд-Эксперт»

Регистрация спектров в спектрометрах «Гранд-Эксперт» осуществляется многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС, выполненными на основе многокристальныхборок линеек фотодиодов. В данной работе мы использовали два исполнения спектрометра «Гранд-Эксперт»: с одним полихроматором для анализа сталей и с двумя полихроматорами для анализа цветных металлов.

В первом варианте, представленном в работе [5] использовался один вакуумированный полихроматор высокого разрешения (0,4 нм/мм) с рабочими диапазонами длин волн 170-360 и 390-445 нм. Первый диапазон регистрирует открытая (без входного окна) многокристальная сборка из 14 линеек фотодиодов, второй – сборка из 5 линеек со стеклянным окном, поглощающим излучение с длинами волн меньше 350 нм для исключения наложений линий второго порядка дифракции из диапазона 170-220 нм. Второй вариант спектрометра обладает расширенным спектральным диапазоном и может быть использован как для анализа сплавов на основе железа, так и меди, алюминия и других металлов, в том числе благородных. Основу спектрометра составляет вакуумированный полихроматор высокого разрешения (0,4 нм/мм) с рабочим диапазоном длин волн 170-360 нм и воздушный полихроматор среднего разрешения (1,1 нм/мм) с диапазоном 360-700 нм.

Вакуумной системой и подачей аргона во всех вариантах спектрометров управляет микропроцессорный блок, который по командам компьютера и автономно управляет поддержанием вакуума, продувкой штатива во время ожидания и экспозиции, а также измерением давления в вакуумном корпусе и потока аргона через штатив. Для дозированной подачи аргона применяется специальный регулятор массового расхода аргона, откалиброванный для работы в рабочих режимах искрового штатива от 0,2 до 3 л/мин. Линия подачи газа выполнена герметично, с минимальным количеством соединений. Компьютерное управление позволяет задать поток аргона для каждого режима работы (продувки, обжига, экспозиции, ожидания), а также варьировать время перехода из режима ожидания в состояние «сна». Значения давления и потока аргона во время регистрации спектров сохраняются в каждом спектре. Их можно посмотреть в любое время в программе «Атом», в которой включен модуль управления спектрометром [6]. В спектрах также фиксируются мгновенные значения тока разряда во время обжига и экспозиции. Возможности программы «Атом» по оценке качества градуировочных графиков, выбору оптимальных аналитических пар линий, учету фракционного поступления элементов в плазму разряда и других существенно сократили время получения результатов.

Возбуждение атомно-эмиссионных спектров металлических проб проводилось с помощью генератора «Шаровая молния-250» в атмосфере высокочистого аргона в искровом штативе, установленном на входе вакуумного полихроматора. Ввод излучения в воздушный полихроматор выполнялся с помощью кварцевого световода. Основные рабочие параметры приборов приведены в табл. 1. Выбранные режимы возбуждения обеспечивали первичное интенсивное обескряивание поверхности проб и хорошо воспроизводимое пятно прожига при любом количестве измерений (рис. 1,а,б).

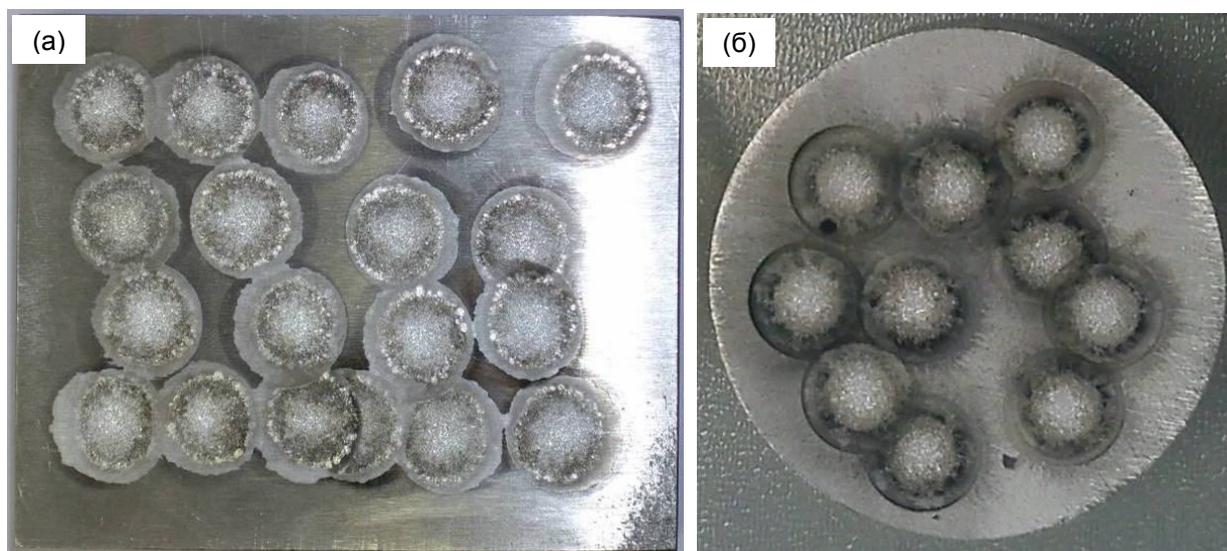


Рис.1. Пятна обескряивания на поверхности проб: а – стали, б – первичного алюминия

Таблица 1. Основные рабочие параметры оборудования при анализе металлов

Базовая экспозиция МАЭС	100 мс
вольфрамовый противоэлектрод	6 мм, конус с площадкой 1 мм
аналитический промежуток	3 мм
подача аргона в режиме продувки	3 л/мин
подача аргона в режиме анализа	1,5 л/мин
Режим генератора «Шаровая молния-250»	
для анализа сталей – вариант 1	
Обжиг и 1 ступень	200 Гц, 200 А, 200 мкс, 8 сек
2 ступень	200 Гц, 100 А, 100 мкс, 8 сек
для анализа сталей – вариант 2	
Обжиг и экспозиция	100 Гц, 100 А, 100 мкс
для анализа алюминия и сплавов на его основе	
Обжиг и экспозиция	100 мкс, ток 150 А с частотой 100 Гц
для анализа безоловянных бронз	
Обжиг и экспозиция	100 мкс, ток 100 А с частотой 50 Гц
для анализа металлического цинка	
Обжиг и экспозиция	100 мкс, ток 50 А с частотой 400 Гц
для анализа титана и сплавов	
Обжиг и экспозиция	100 мкс, ток 100 А с частотой 100 Гц

Анализ стали

При анализе сталей в работе [5] регистрация спектра была разделена на несколько этапов – продувка 4 сек, обжиг 6 сек, первая экспозиция 3 сек, вторая переходная 3 сек, третья экспозиция 3 сек. Сразу после обжига регистрировался спектр первой экспозиции, по которой проводили расчет для серы и фосфора. Во время переходной экспозиции происходила смена режимов генератора, а по третьей экспозиции рассчитывали концентрации всех остальных элементов.

В этот раз мы провели унификацию методики и выполнили регистрацию спектров в одну экспозицию с обжигом. С помощью образцов ГСО легированных сталей из комплектов серии РГ, ЛГ, УГ, 129, 1ФМ построены градуировочные графики для определения ряда элементов (табл. 2) с расширением рабочих диапазонов относительно [5]. В качестве линий сравнения использовались линии железа с совпадающей степенью ионизации, номером экспозиции и расположенные на расстоянии до 30 нм от аналитической линии.

Таблица 2. Рабочие диапазоны концентраций для определяемых в сталях элементов

Элемент	ГСО мин	ГСО макс	№ экспозиции	Элемент	ГСО мин	ГСО макс	№ экспозиции
хром	0,037	26,9	3	вольфрам	0,02	4,24	3
никель	0,037	37	3	кремний	0,017	2,36	3
углерод	0,016	1,33	3	титан	0,001	1,48	3
марганец	0,015	2,31	3	алюминий	0,002	1,07	3
ниобий	0,013	2,01	3	ванадий	0,011	0,71	3
сера	0,0023	0,085	1	кобальт	0,012	0,072	3
фосфор	0,0027	0,06	1	медь	0,011	0,388	3

Большая разница в концентрациях легирующих элементов потребовала тщательного выбора линий сравнения и аналитических линий. Одной из основных задач, которые мы хотели решить, было определение состава жаропрочных высоколегированных сталей, поэтому несколько линий хрома и никеля, по которым были построены близкие по качеству градуировочные зависимости, были подвергнуты длительным проверкам с помощью нескольких проб сталей типа сильнолегированной 10X18H и слаболегированной ХВГ. В течение нескольких дней регистрировали спектры этих проб, проводили зачистку поверхностей, переустановку электродов, чистку штатива и прочие действия, которые обычно приходится выполнять при рутинном анализе металлических проб. В результате был набран большой массив данных, по которому удалось проследить влияние разных факторов на результаты определения концентраций и выбрать самые устойчивые аналитические пары линий. В табл. 3 приведены результаты за отдельные дни, средние значения, нормативы воспроизводимости для двух результатов по ГОСТ 18895-97 [7] (для хрома дана оценка норматива за пределами 10 % масс.). Сравнение показывает, что нам удалось оставаться в границах допуска по воспроизводимости в условиях одного градуировочного графика, т.е. без переградуировки, в течение нескольких дней. Таким образом, были найдены устойчивые градуировочные зависимости для всех определяемых элементов, а более редкое проведение переградуировки по контрольным образцам позволяет сократить время выполнения анализов и расход материалов.

Таблица 3. Результаты контроля воспроизводимости в образцах сталей

	C	Co	Cr	Mn	Ni	P	S	Si	Ti	
	193.027	258.032	231.938	255.861	221.318	177.435	180.670	181.632	307.298	
Сталь типа ХВГ, % масс.										
1	24-06	0,629	0,0055	0,98	0,731	0,339	0,0247	0,026	0,158	0,0017
2	29-06	0,634	0,0058	0,98	0,724	0,307	0,0262	0,029	0,150	0,0011
3	30-06	0,618	0,0056	1,00	0,691	0,310	0,0284	0,030	0,151	0,0012
4	01-07	0,618	0,0056	0,99	0,722	0,313	0,0272	0,035	0,160	0,0013
5	03-07	0,608	0,0055	0,96	0,699	0,305	0,0278	0,032	0,140	0,0013
6	04-07а	0,635	0,0054	0,99	0,705	0,319	0,0258	0,035	0,156	0,0015
7	04-07б	0,633	0,0063	1,05	0,73	0,309	0,0283	0,033	0,141	0,0014
	среднее	0,62	0,006	0,99	0,71	0,31	0,027	0,032	0,15	0,0013
	ОСКО, %	0,62	2,14	1,04	0,86	1,40	1,95	3,90	1,99	5,81
	размах	0,027	0,0009	0,09	0,041	0,034	0,004	0,009	0,020	0,0006
	допуск	0,030	0,0050	0,10	0,100	0,040	0,010	0,010	0,025	0,0050
Сталь типа 10X18H, % масс.										
1	29-06	0,037	0,116	17,20	0,913	9,30	0,0207	0,0043	0,18	0,360
2	30-06	0,040	0,117	17,13	0,918	9,20	0,0211	0,0051	0,20	0,387
3	01-07	0,042	0,122	17,19	0,942	9,37	0,0224	0,0057	0,21	0,398
4	03-07	0,043	0,117	17,06	0,941	9,28	0,0211	0,0050	0,21	0,381
5	04-07	0,037	0,120	17,30	0,905	9,34	0,0213	0,0051	0,21	0,364
	среднее	0,040	0,12	17,18	0,92	9,30	0,021	0,0050	0,20	0,38
	ОСКО, %	3,22	0,93	0,23	0,82	0,32	1,33	4,39	2,48	1,90
	размах	0,0063	0,005	0,24	0,037	0,18	0,0017	0,0014	0,026	0,04
	допуск	0,0100	0,020	(0,30)	0,050	0,20	0,0020	0,0020	0,040	0,06

Анализ первичного алюминия и сплавов на его основе

Наиболее часто задача определения марки алюминиевого сплава стоит при входном контроле материалов, а контроль соответствия заданной марке проводится в лабораториях литейных цехов и требует большой оперативности. Поэтому решалась задача поиска условий возбуждения спектров, построение и контроль градуировочных зависимостей единых для первичного алюминия и сплавов на основе алюминия.

При выборе режима обжаривания учитывалось, что в зависимости от количества кремния в сплаве длительность обжаривания сильно варьируется (рис. 2). В целях оптимизации времени анализа для первичного алюминия можно обойтись обжариванием в 5 с, но для сплавов типа АК9 – АК12 требуется до 15 с предварительного обжаривания, это время и было выбрано для обжаривания.

Итогом стало построение градуировочных графиков по нескольким комплектам ГСО для большого числа элементов (табл. 4). У большинства элементов были выбраны аналитические линии для построения градуировочного графика во всем диапазоне, а для элементов с очень большим диапазоном концентраций, например медь и кремний, были выбраны несколько линий, чтобы обеспечить определение и высоких и низких содержаний. В качестве линий сравнения использовались линии алюминия с совпадающей степенью ионизации и расположенные на расстоянии до 100 нм. В силу меньшего количества подходящих линий важным критерием при выборе были наилучшие значения дисперсий адекватности и сходимости градуировочных графиков.

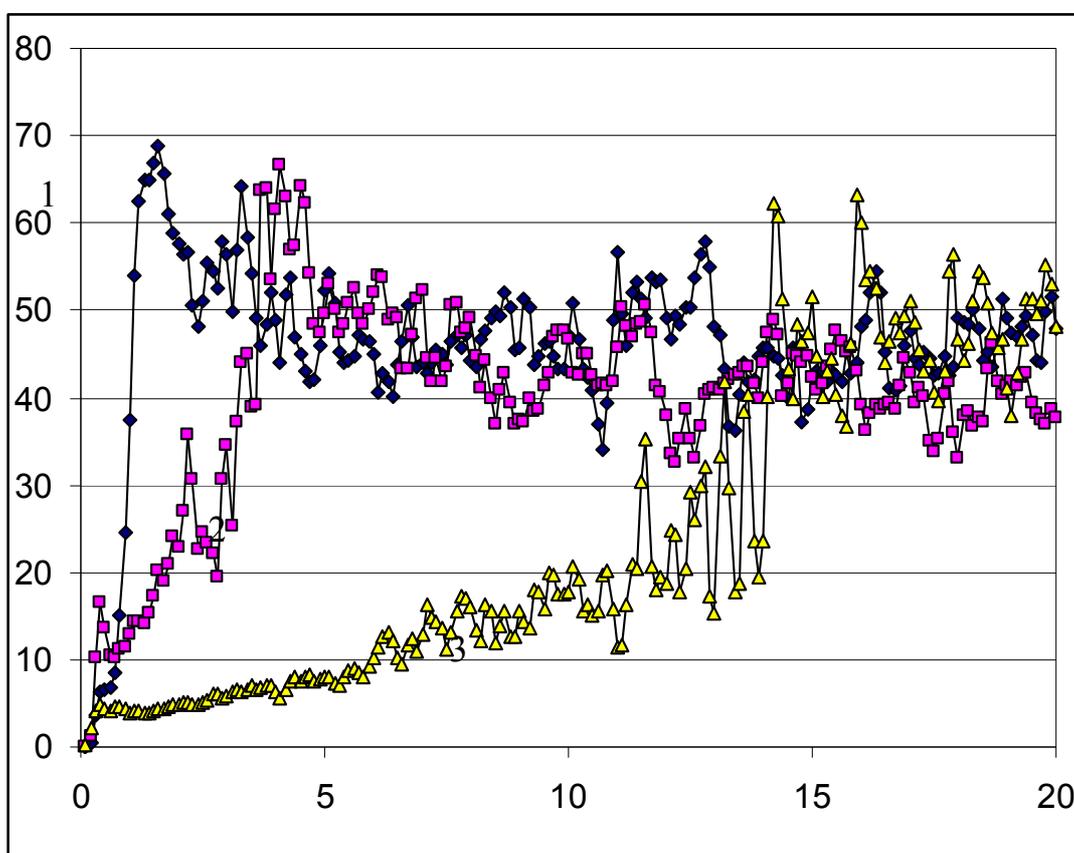


Рис.2. Зависимость интенсивности спектральной линии алюминия 176,85 нм от времени: 1 – образец состава с концентрацией кремния 0,455 % масс., 2 и 3 – параллельные измерения образца состава с концентрацией кремния 12,6 % масс.

Таблица 4. Рабочие диапазоны концентраций для определяемых в алюминии и алюминиевых сплавах элементов

Элемент	Аналитическая линия	ГСО мин	ГСО макс
Бериллий	Be 234,8610	9,40E-05	0,23
Кальций	Ca 422,6728	0,00026	0,0151
Кадмий	Cd 214,439	0,00019	0,0094
Кобальт	Co 345,3511	0,000519	0,0263
Хром	Cr 287,798	0,000157	0,35
Медь	Cu 224,7002	0,0009	0,3
Медь	Cu 282,437	0,04	4,91
Железо	Fe 248,3271	0,0185	1,76
Галлий	Ga 417,2043	0,00128	0,0474
Литий	Li 670,776	9,00E-05	0,0103
Магний	Mg 277,6690	0,00089	12,8
Марганец	Mn 294,9205	0,00113	0,0491
Натрий	Na 588,9950	0,00025	0,006
Никель	Ni 230,2983	0,0008	0,77
Свинец	Pb 220,3534	0,001	0,18
Кремний	Si 390,5523	0,05	12,59
Олово	Sn 317,5035	0,00022	0,0494
Стронций	Sr 407,7714	9,10E-05	0,0876
Титан	Ti 316,8541	0,00043	0,39
Ванадий	V 318,3983	0,0006	0,0414
Цинк	Zn 481,053	0,00203	0,95
Цирконий	Zr 318,286	0,00167	0,22

Градуировочные графики для титана, кремния, магния и стронция приведены на рис. 3, а-г в качестве примеров. Для некоторых элементов – висмут, сурьма, бор, мышьяк – количество образцов сравнения было недостаточным для построения градуировочных графиков, поэтому исследования по перечисленным элементам планируется на следующем этапе работ. Проверка стабильности градуировок выполнялась путем регистрации спектров образцов сравнения в разное время (табл.5 и 6). Как видно из таблиц, для определяемых элементов наблюдается хорошее соответствие результатов требованиям нормативной документации [8].

Таблица 5. Результаты определения концентраций в ГСО VSA3-5

Элемент	Mn	Mg	Be	V	Zr	Cu
Аттестованное значение, % масс.	0,049	0,16	0,00018	0,0078	0,032	0,33
Найдено 15-08, % масс.	0,052	0,18	0,00022	0,0095	0,031	0,30
-/-, % масс.	0,046	0,17	0,00018	0,0072	0,030	0,31
-/-, % масс.	0,045	0,17	0,00017	0,0075	0,036	0,30
Найдено 02-09, % масс.	0,048	0,17	0,00022	0,0088	0,039	0,32
-/-, % масс.	0,048	0,16	0,00018	0,0083	0,035	0,30
-/-, % масс.	0,054	0,18	0,00025	0,0093	0,033	0,31
Найдено 23-09, % масс.	0,051	0,16	0,00021	0,0077	0,029	0,31
-/-, % масс.	0,050	0,16	0,00018	0,0078	0,028	0,32
-/-, % масс.	0,051	0,16	0,00018	0,0079	0,029	0,32
Среднее, % масс.	0,049	0,170	0,00019	0,008	0,032	0,31
Относительное СКО, %	6,1	5,5	14	9,9	11,6	3,1
Допуск по ГОСТ 7727-81 [9], %	15	8	н/д (15)	15	15	8

Таблица 6. Результаты исследования стабильности в тестовых пробах*

Элемент	Cd	Ti	Sn	Mn	V	Mg	Ga	Be
Аттестованное значение, % масс.	0,0013	0,1	0,0026	0,0047	0,0027	0,28	0,0085	0,0003
Найдено 22-08, % масс.	0,0015	0,085	0,0029	0,0049	0,0027	0,31	0,011	0,00031
-//- , % масс.	0,0014	0,089	0,0028	0,0055	0,0027	0,32	0,011	0,00030
-//- , % масс.	0,0015	0,089	0,0029	0,0050	0,0028	0,32	0,012	0,00027
Найдено 02-09, % масс.	0,0014	0,089	0,0033	0,0053	0,0029	0,32	0,012	0,00032
-//- , % масс.	0,0015	0,090	0,0034	0,0052	0,0027	0,32	0,011	0,00030
-//- , % масс.	0,0013	0,093	0,0029	0,0050	0,0021	0,32	0,012	0,00032
Найдено 06-09, % масс.	0,0013	0,094	0,0029	0,0054	0,0022	0,31	0,012	0,00032
-//- , % масс.	0,0014	0,094	0,0028	0,0047	0,0023	0,31	0,012	0,00032
Найдено 07-09, % масс.	0,0014	0,090	0,0026	0,0046	0,0024	0,29	0,010	0,00031
-//- , % масс.	0,0014	0,093	0,0029	0,0050	0,0023	0,30	0,011	0,00033
-//- , % масс.	0,0014	0,088	0,0026	0,0044	0,0021	0,29	0,011	0,00032
-//- , % масс.	0,0014	0,089	0,0024	0,0047	0,0025	0,30	0,011	0,00031
Найдено 16-09, % масс.	0,0013	0,091	0,0030	0,0047	0,0022	0,30	0,011	0,00030
-//- , % масс.	0,0013	0,093	0,0033	0,0049	0,0025	0,30	0,011	0,00030
-//- , % масс.	0,0013	0,095	0,0036	0,0048	0,0023	0,30	0,012	0,00031
Найдено 23-09, % масс.	0,0012	0,098	0,0027	0,0048	0,0024	0,30	0,012	0,00030
-//- , % масс.	0,0013	0,098	0,0025	0,0049	0,0022	0,29	0,012	0,00031
-//- , % масс.	0,0012	0,101	0,0026	0,0050	0,0022	0,30	0,012	0,00032
-//- , % масс.	0,0012	0,101	0,0027	0,0050	0,0025	0,30	0,013	0,00032
Среднее, % масс.	0,0014	0,093	0,0029	0,0049	0,0025	0,30	0,011	0,00030
Относительное СКО, %	8	4,7	10	4,7	9,9	3,3	4,2	5,5
Допуск** по ГОСТ 7727-81 [8], %	н/д (15)	15	н/д (15)	н/д (15)	н/д (15)	8	н/д	н/д (15)

* В качестве тестовых использовались образцы с хорошей однородностью из комплекта отраслевых стандартных образцов состава алюминия первичного технической чистоты ОСО 1-2009 и отраслевых стандартных образцов состава литейных алюминиевых сплавов ОСО 2-2010 производства компании "СТАГНУМ" (г. Красноярск)

** в случае значений концентраций ниже, чем нормируется в ГОСТ, показано ближайшее значение норматива.

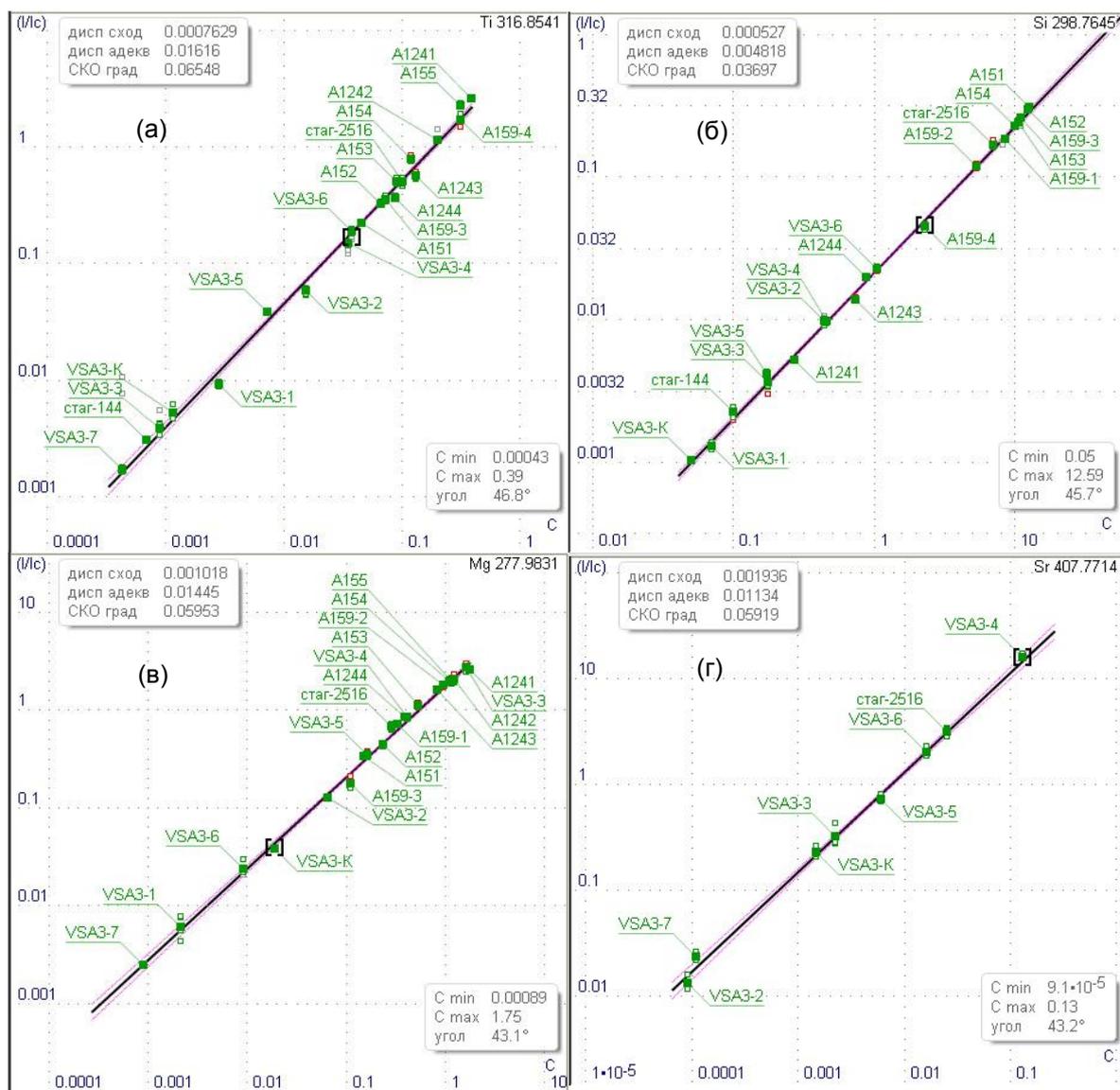


Рис.3. Градуировочные графики для аналитических линий элементов в первичном алюминии и алюминиевых сплавах: а – титана $\lambda = 316,8541$ нм, б – кремния $\lambda = 298,7645$ нм, в – магния $\lambda = 298,7645$ нм, г – стронция $\lambda = 407,7714$ нм

Анализ бронз и латуней

Задача определения марки медных сплавов, как и для алюминиевых, актуальна при контроле материалов, используемых при изготовлении разнообразных деталей в машиностроении [2]. Первым этапом решалась задача выбора условий возбуждения и регистрации спектров для определения состава сплавов на основе меди – бронз с комплектами образцов сравнения 721-725 (БрК*), 1261-1264 (БрАЖ*) и 181-186 (БрБ*). На втором этапе в дополнение к бронзам были сняты спектры образцов латуней и построены градуировочные единые графики.

При выборе режима обескряивания учитывалось, что высокая теплопроводность сплавов на медной основе требует «энергичного режима» для разогрева пятна обескряивания, но превышение мощности приведет к существенному переносу материала пробы на противоэлектрод и его засорению.

Выбранный нами режим работы генератора предусматривал «щадящее» обескряивание в течение 30 секунд при токе 100 А с частотой 50 Гц. Увеличенное время обескряивания позволило нивелировать различия в примесном составе трех комплектов образцов сравнения и получить хорошие градуировочные зависимости для всех определяемых элементов.

Регистрация спектров длилась 10 секунд. На рис. 4 показан обзорный спектр образца сравнения 182 (бериллиевая бронза). Видно, что аналитические линии определяемых элементов используются практически по всему рабочему диапазону спектрометра. В качестве линий сравнения использовались линии меди с совпадающей степенью ионизации и расположенные на расстоянии до 50 нм.

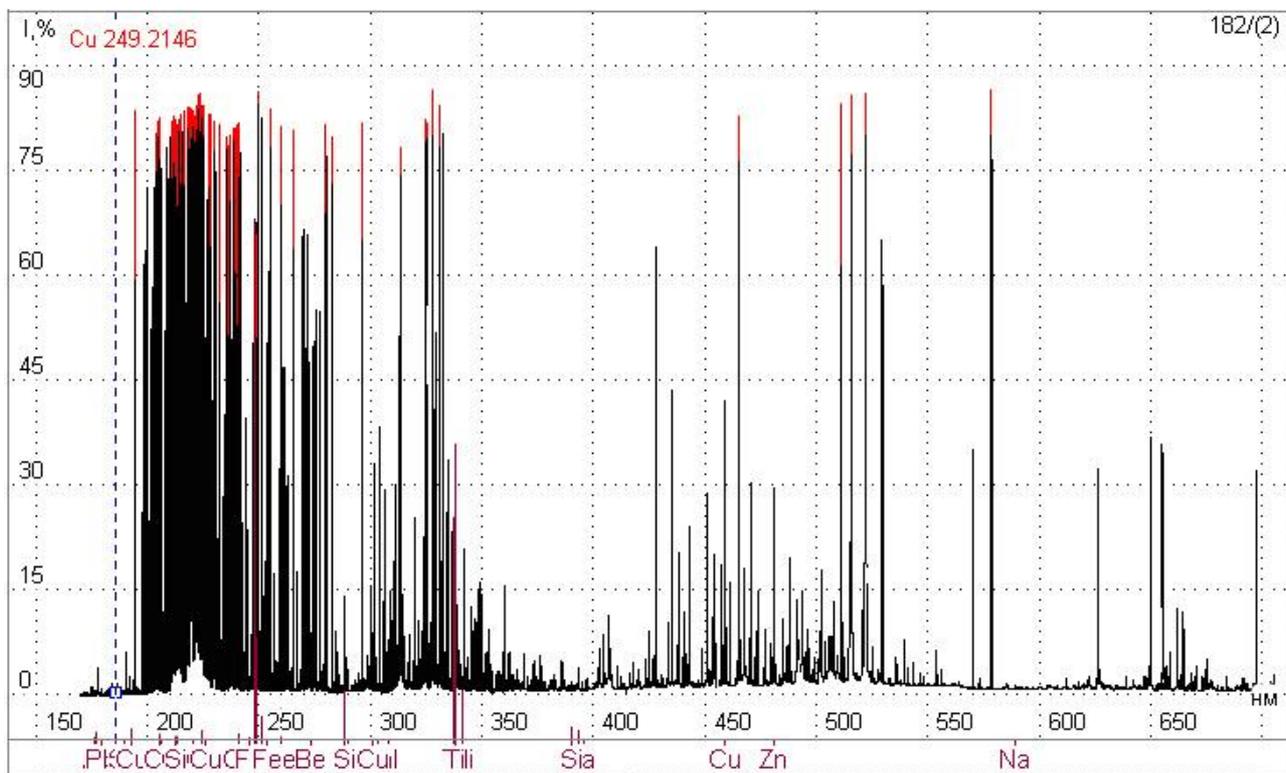


Рис.4. Обзорный спектр образца сравнения 182 (бериллиевая бронза)

Диапазоны проверенных в работе концентраций в комплектах ГСО указаны в табл. 7. В качестве примера на рис. 5,а-г приведены градуировочные графики для алюминия, цинка, кремния и олова в бронзе на весь рабочий диапазон. Большая разница в концентрациях легирующих элементов потребовала тщательного выбора линий сравнения и аналитических линий. В итоге получились градуировочные графики, которые охватывают определение состава широкого ассортимента безоловянных бронз. Расширение количества определяемых элементов и расширение рабочих диапазонов концентраций выполняется добавлением новых спектров подходящих комплектов ГСО.

Таблица 7. Рабочие диапазоны концентраций для определяемых в бронзах элементов

Элемент	ГСО мин	ГСО макс	Элемент	ГСО мин	ГСО макс
Алюминий	0,037	11,4	Кремний	0,038	3,63
Бериллий	0,95	2,77	Олово	0,026	0,4
Железо	0,23	4,02	Титан	0,035	0,33
Никель	0,07	1,17	Цинк	0,037	1,68
Свинец	0,0054	0,045			

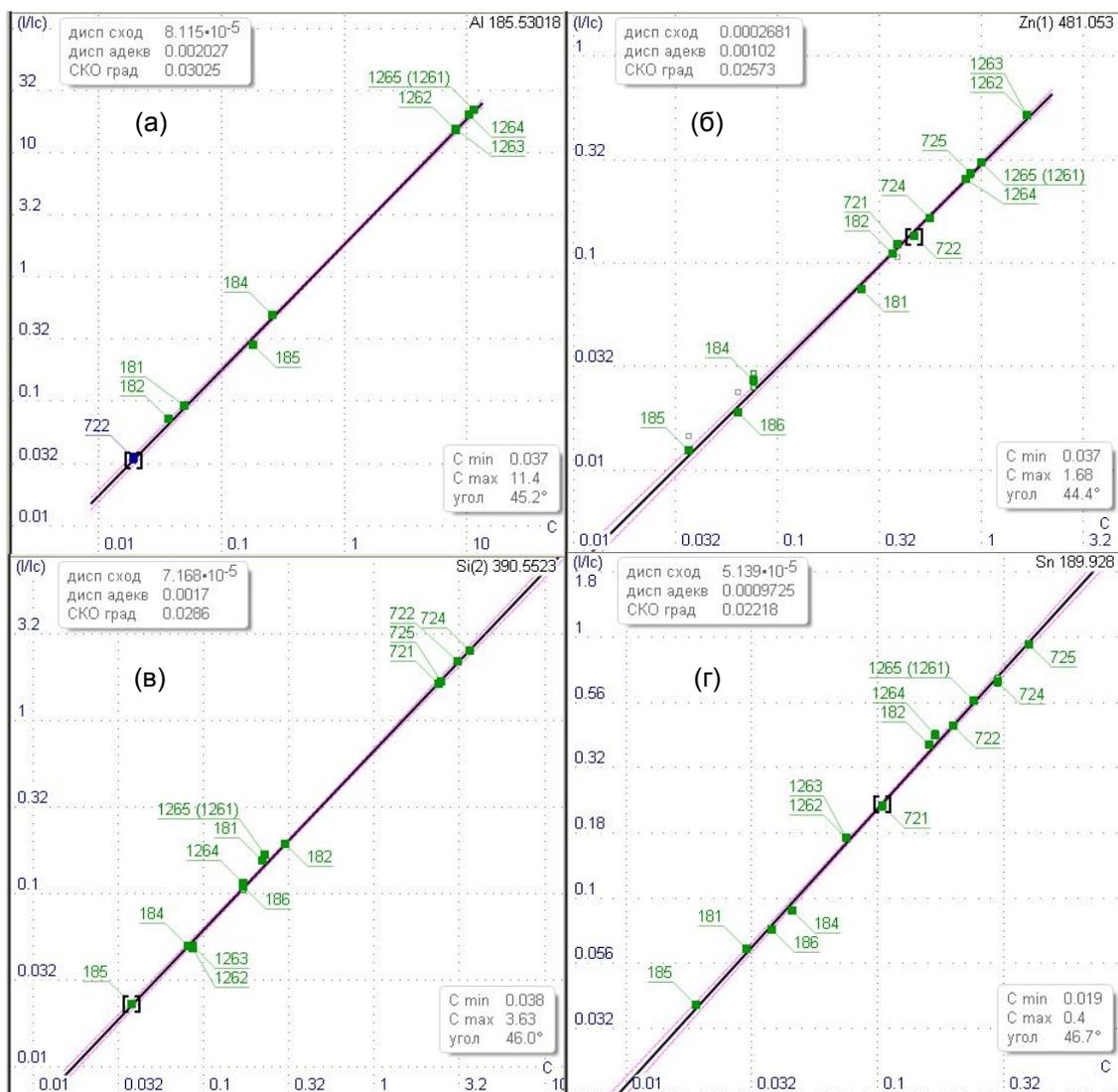


Рис.5. Градуировочные графики для аналитических линий элементов в бронзе: а – алюминия 185,5302 нм, б – цинка 481,053 нм, в – кремния 390,5523 нм, г – олова 189,928 нм

Анализ титана и сплавов на его основе

В авиационной и аэрокосмической промышленности остро стоит задача контроля качества применяемых титановых сплавов как при входном контроле материалов, так и при производстве в лабораториях литейных цехов. Задача поиска условий возбуждения спектров, построение и контроль градуировочных зависимостей единых для титана и сплавов на основе титана решается путем схожим с поиском условий для алюминиевых сплавов.

В промышленности применяется большое количество сплавов титана с различными легирующими элементами – алюминием, цирконием, молибденом, ванадием и многими другими и все они доступны для определения эмиссионным спектральным методом. Основные определяемые концентрации таких элементов лежат в диапазоне 1-10 % мас, что, в сравнении со сталями, можно отнести к низкой и средней легированности.

Для построения графиков использовались комплекты образцов сравнения ПК «ЦНТУ «Прометей». Полезной особенностью исследованных нами титановых сплавов является плохая теплопроводность, что позволяет использовать очень короткие времена обжига – достаточно 5-10 секунд для получения хорошо обработанной площадки для начала экспозиции. Примеры градуировок для железа и алюминия приведены на рис. 6.

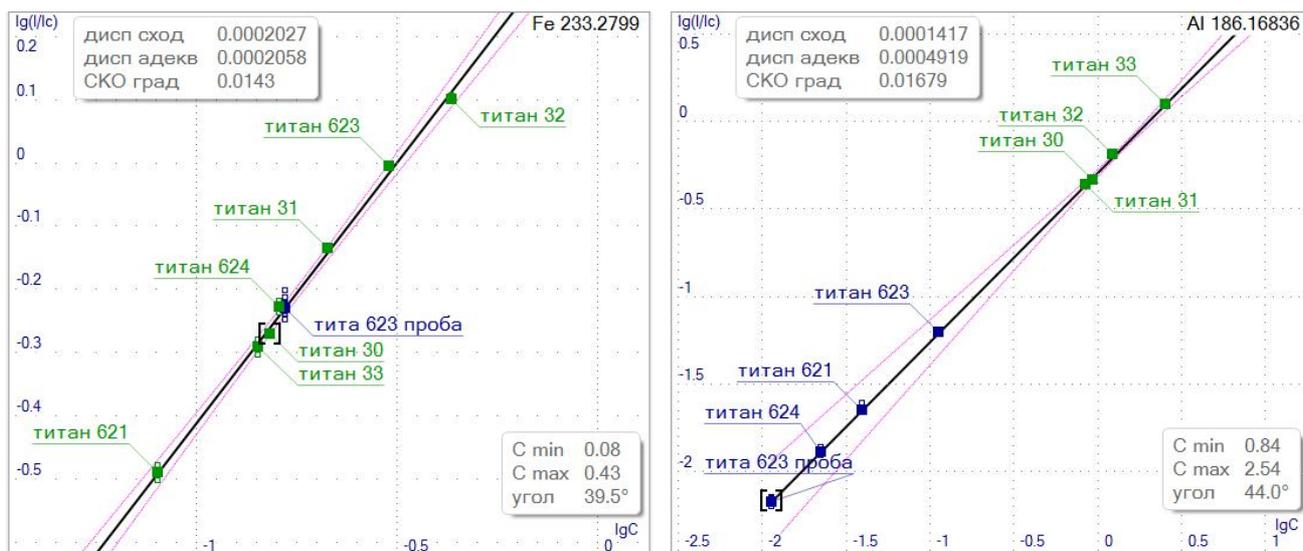


Рис.6. Градуировочные графики для аналитических линий железа и алюминия в титане

Анализ цинка

Цинк является металлом, близким по свойствам к меди, но более легкоплавким, поэтому применение высокоэнергичных режимов обсыкивания приводит к локальным расплавлениям и сильному переносу материала пробы на противоэлектрод.

На многих предприятиях производится металлический цинк марок ЦВ0, ЦВ, Ц0А, Ц0, Ц1, Ц2, Ц3 по ГОСТ 3640-94 «Цинк. Технические условия». В табл. 8 приведены оценки пределов обнаружения на «Гранд-Эксперт» в сравнении с предельными значениями для основных марок чистого цинка ЦВ0, ЦВ, Ц0А.

Таблица 8.

	Цинк, не менее	Примесь в цинке, не более							всего
		свинец	кадмий	железо	медь	олово	мышьяк	алюминий	
ПО на Гранд-Эксперт	99,998	0,0005	0,00005	0,0001	0,0003	0,0005	0,0002	0,0001	0,0018
Обозначение марок									
ЦВ0	99,995	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,0005	0,005	0,005
ЦВ	99,99	0,005*	0,002	0,003	0,001	0,001	0,0005	0,005	0,01
Ц0А	99,98	0,01	0,003	0,003	0,001	0,001	0,0005	0,005	0,02

Градуировочные графики строились по комплекту ГСО VSZ1 производства «Виктори-Стандарт». Примеры графиков для кадмия 214,44 нм, свинца 182,143 нм, мышьяка 188,979 нм и алюминия 396,152 нм приведены на рис. 7.

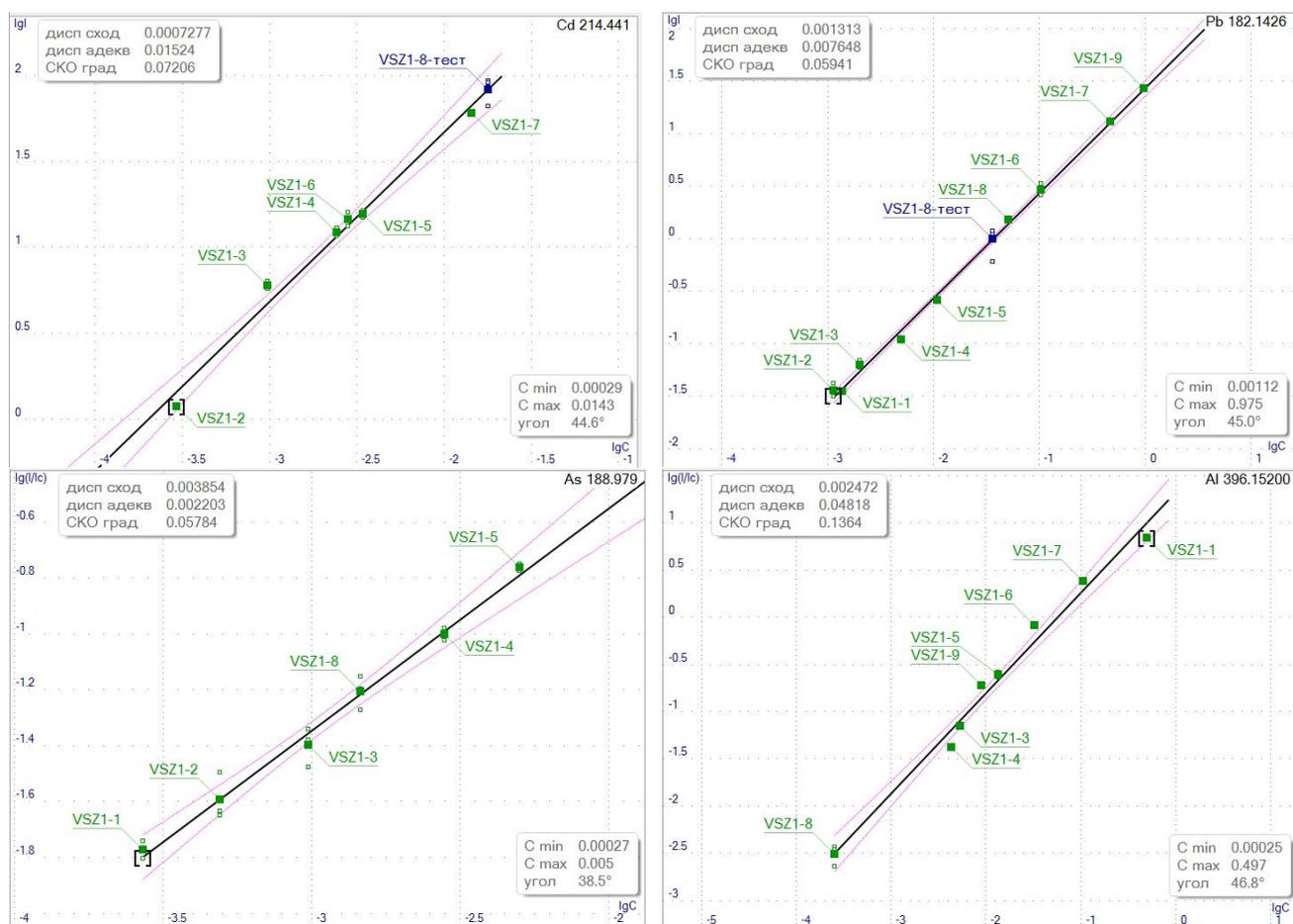


Рис.7. Градуировочные графики для аналитических линий кадмия, свинца, мышьяка и алюминия в цинке

Заключение

Для спектрометра «Гранд-Эксперт» были найдены устойчивые градуировочные зависимости для всех определяемых элементов в сплавах на основе железа, алюминия, меди, титана и цинка. Показана правильность определяемых концентраций и долговременная стабильность результатов. Более редкое проведение переградуировки по контрольным образцам позволило сократить время выполнения анализов и расход образцов сравнения.

Для определения состава высоколегированных сталей было проведено расширение до 25-35 % мас. рабочих диапазонов концентраций никеля и хрома (основных легирующих элементов). Также было показано, что при условии однородности состава рабочих проб спектрометр «Гранд-Эксперт» может решить задачу одновременного определения примесных и легирующих элементов за несколько минут, из которых основное время уходит на подготовку исследуемых образцов к анализу.

При выбранных условиях анализа средний расход аргона на получение одного спектра составил от 1 до 2 литров, в зависимости от материала основы. С учетом увеличенного периода контроля градуировки и съемки двух параллельных измерений на пробу, стандартный 40 л баллон аргона сможет обеспечить проведение до 2000 определений состава рабочих проб с производительностью до 20-30 проб в час.

Литература

1. Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. Донецк: ДонГУ, 2000. 437 с.

2. *Мосичев В.И., Николаев Г.И., Калинин Б.Д. и др.* Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ. Том 2. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. 716 с.
3. *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-II. С.124-127.
4. *Сарычева Н.А., Кондрашева М.Е.* Модернизация вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 (Hilger Analytical) с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС. Спектральный анализ чугуна // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С.128-134.
5. *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.
6. *Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Селюнин Д.О., Гаранин В.Г., Петроченко Д.В.* Программный модуль управления спектрометром «Гранд-Эксперт» // Материалы XIII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С. 129-132.
7. ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. — Минск. ИПК Издательство стандартов, 1998.
8. ГОСТ 3221-85 Алюминий первичный. Методы спектрального анализа. Переиздание с Изменениями.— Москва. ИПК Издательство стандартов. 1998.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НЕСТАНДАРТНОЙ ФОРМЫ

И. Н. Куропятник^{1,2}, А. В. Макаров^{1,2}

1 – Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН

2 – Центр коллективного пользования по стандартизации СО РАН

E-mail: kuropyat@tdisie.nsc.ru

Одной из наиболее важных составляющих Системы менеджмента качества является входной контроль, включая контроль химического состава металлов и сплавов, из которых впоследствии будут изготавливаться детали изделий. Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС в комплекте с программным обеспечением «Атом 3.3» позволяет проводить анализ металлов и сплавов оперативно и с высоким качеством [1].

Довольно часто возникает необходимость проведения анализа образцов «нестандартной» формы: прутков малого диаметра, проволоки, брусков сложной формы. В общем, это образцы, не закрывающие полностью отверстие пластины штатива, под которой располагается электрод. На рис.1 показан такой образец, представляющий собой стальную пластину.

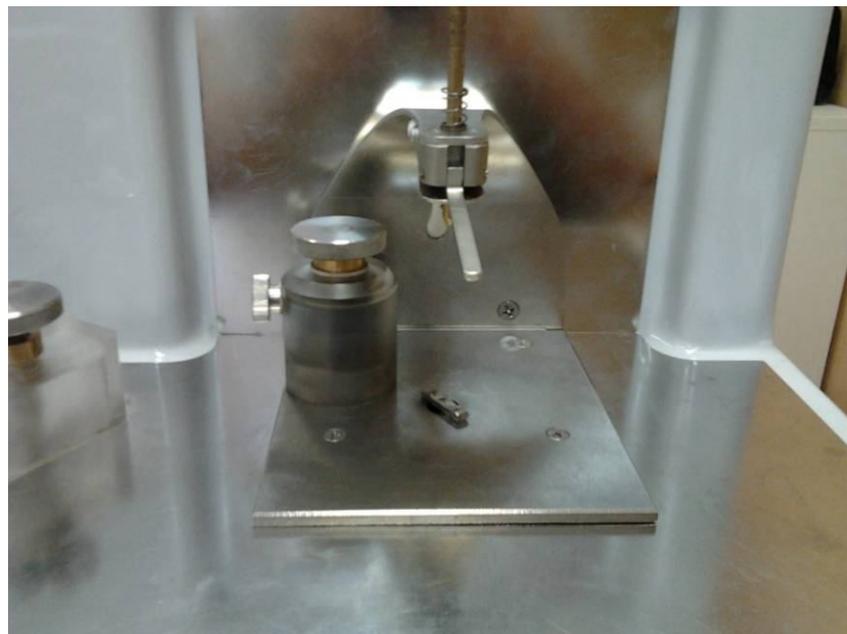


Рис.1. Образец "нестандартной" формы на штативе спектрометра.

Слева – устройство для герметизации

В компании «ВМК-Оптоэлектроника» разработан ряд устройств для работы с образцами "нестандартной" формы. Принципы конструкции таких устройств показаны в ГОСТ 18895 [2]. Опыт работы с такими устройствами показал, что для надежного получения воспроизводимых спектров все детали должны быть тщательно герметизированы с помощью резиновых уплотнений или фум-ленты. Все поверхности образцов должны быть очищены от

загрязнений, особенно от ржавчины. Прежде, чем начать измерения, необходима более длительная продувка аргоном. Так для устройства с размерами внутренней камеры Φ (50 × 50) мм оказалось достаточным 3 мин продувки.

С целью проверки возможного влияния размеров исследуемого образца на измеряемые значения концентрации элементов проведены измерения состава серии стальных пластин длиной 25 мм, толщиной 4 мм и шириной от 25 до 6 мм. Пластины вырезались из одного и того же материала. Измерения состава пластины с размерами (25 × 25) мм проводились без использования устройства для герметизации, для остальных пластин устройство использовалось. Для получения усредненных значений концентраций на каждом образце было выполнено 4 измерения. При этом образец после каждого измерения извлекался из устройства для герметизации с целью удаления следов разряда с рабочей поверхности и затем снова устанавливался на штативе спектрометра. В результате полученные значения концентрации характеризуются повышенной погрешностью.

Результаты измерений для основных элементов приведены в таблице 1. С учетом погрешности, измеренные значения концентраций не зависят от размера при его уменьшении до 6 мм. Характерный размер эрозионного пятна, оставляемого на поверхности образца, составляет 5 – 6 мм. При получении спектров режим генератора «Шаровая молния», а также время обжига и экспозиции оставались одним и тем же.

Таблица 1

	C	Cr	Cu	Mn	Ni	Si
	193,0268	C общая	C общая	192,061	C общая	185,0056
ширина 25 мм	0,186	0,0413	0,0492	0,536	0,0355	0,0766
ширина 15 мм	0,228	0,042	0,0484	0,521	0,0354	0,0808
ширина 12 мм	0,211	0,044	0,0492	0,547	0,0356	0,0837
ширина 10 мм	0,262	0,0422	0,0481	0,524	0,0349	0,0838
ширина 8 мм	0,254	0,0428	0,0492	0,527	0,0352	0,0821
ширина 6 мм	0,202	0,0429	0,0486	...	0,034	0,0758

При проведении измерений использовался следующий режим: продувка аргоном – 5 с, обжиг – 25 с, экспозиция – 10 с. Параметры генератора: частота 150 Гц, длительность импульса – 100 мкс, токи 1 и 2 – 100 А. Для увеличения интенсивности спектральных линий было опробовано увеличение мощности разряда путем увеличения частоты генератора до 250 и 400 Гц аналогично [3, 4]. Увеличение частоты действительно является эффективным способом увеличения интенсивности линий. При этом ухода градуировки обнаружено не было. Последнее объясняется тем, что в градуировочных зависимостях используется отношение интенсивностей линии элемента и линии сравнения, и это отношение

практически не изменяется при изменении частоты. Однако проверку градуировки при изменении частоты необходимо делать.

При работе с алюминиевыми сплавами, образцы которых представляли собой пластины различных размеров, нам не удалось найти пару спектральных линий для определения содержания магния в диапазоне концентраций от 0,004 до 13 % мас. Пара линий Mg 277,66 – Al 305,91 оказалась адекватной для определения концентрации ниже 3 %, но для больших концентраций более подходящей парой оказалась пара Mg 516,73 – Al 466,33. Градуировочные зависимости приведены на рис. 2.

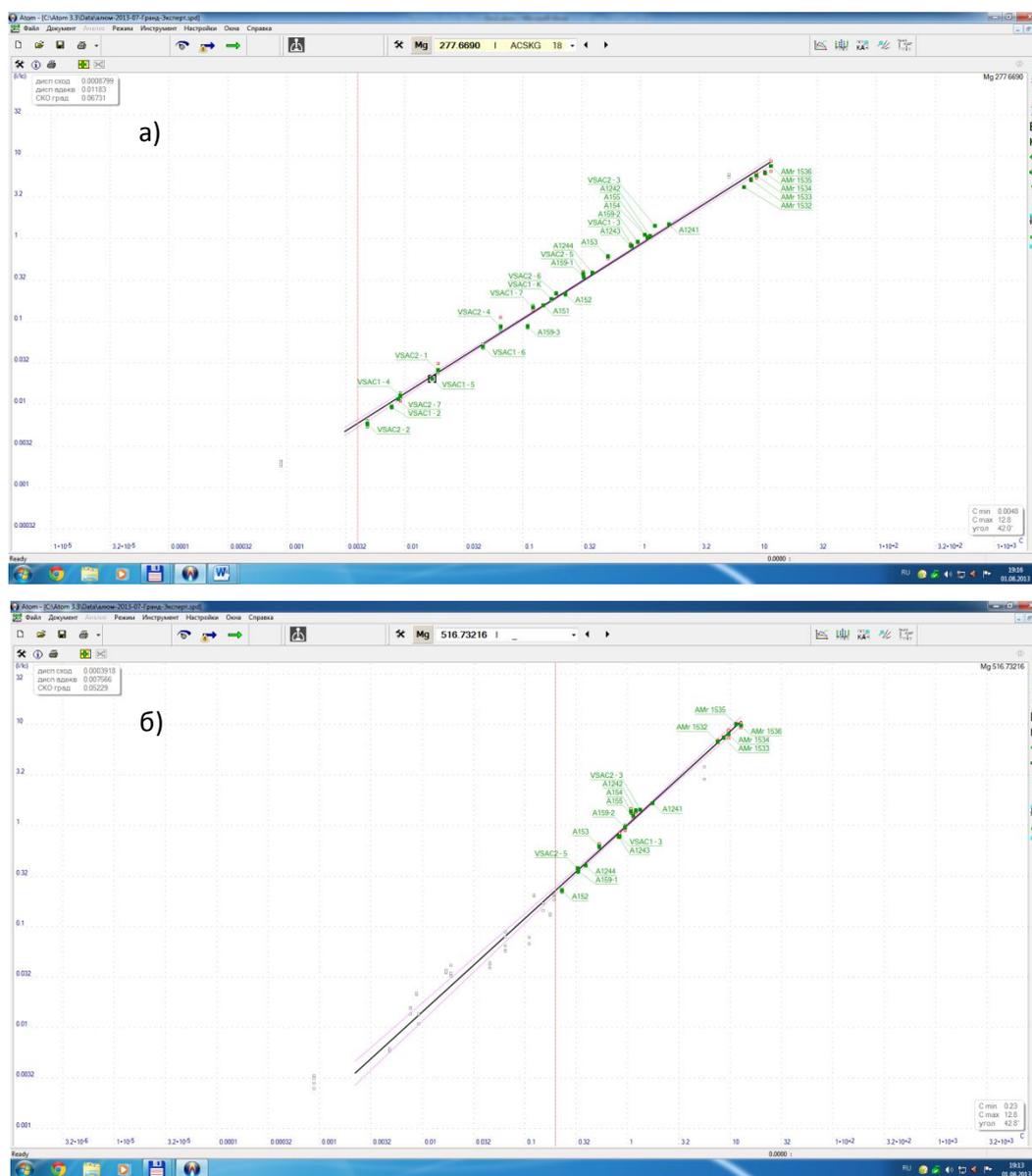


Рис.2. Градуировочные зависимости для пар линий: а – Mg 277,66 – Al 305,91;
б – Mg 516,73 – Al 466,33

При работе довольно часто возникает необходимость определить не только состав образца, но также и марку сплава. Программа «Атом 3.3» позволяет это делать в автоматическом и ручном режимах. В автоматическом режиме в настройках указываются элементы, по которым необходимо провести поиск, после чего программа выдает вместе с концентрациями элементов марку сплава в графе «Сплав». Для более тщательного поиска необходимо перейти в режим «Марочник» и вручную задать параметры поиска в окне «Поиск». Программа содержит обширную базу данных, но при этом допускает ввод дополнительных данных в базу.

Наша практика использования вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» показала, что технические возможности прибора позволяют быстро и качественно проводить анализ металлов и сплавов.

Работа выполнена на вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт» Центра коллективного пользования по стандартизации на базе КТИ ИП СО РАН.

Литература

1. *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.
2. ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. - Минск: ИПК Издательство стандартов, 1998. - 12 с.
3. *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 // Материалы XII Международного симпозиума "Применение анализаторов МАЭС в промышленности", Новосибирск. 2012. С.84.
4. *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-II. С. 128-134.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В ЧУГУНЕ
ПРИ ПОМОЩИ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО
СПЕКТРОМЕТРА POLYVAC E980 (HILGER ANALYTICAL),
МОДЕРНИЗИРОВАННОГО АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС И
ГЕНЕРАТОРОМ «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ - 250»**

Н. А. Сарычева, Е. А. Карпова

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 дуговым генератором SY 274. Спектрометры Polyvac E983 были предназначены для анализа чугунов и высоколегированных сталей и оснащены дуговым генератором SY 169.

В 2006 году в химической лаборатории литейных цехов была проведена модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 путем замены фотоэлектронных умножителей на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС производства «ВМК-Оптоэлектроника» и замены английского программного обеспечения «PC-PLUS» на программный пакет «Атом 3.2». Штатный генератор SY 169 был оставлен в эксплуатации. В 2008 году была проведена модернизация следующего спектрометра Polyvac модели E980. Источник возбуждения спектра SY 274 заменен генератором «Шаровая молния-250» (ШМ-250). Генератор ШМ-250 обладает рядом преимуществ, недоступных ранее для SY169 и SY274. Он имеет более высокую мощность импульса разряда, возможность гибкого изменения параметров разряда в одной аналитической программе, а также, меньшую чувствительность разряда к чистоте аргона. Полученные результаты опубликованы в работах [1, 2].

Изначально, разработчиками спектрального оборудования фирмы «Hilger Analytical» не была предусмотрена возможность анализа углерода в чугуне. Определение содержания общего углерода в чугуне спектральным методом до недавнего времени не являлось достоверным. Это обусловлено тем, что в чугунах, в отличие от сталей, углерод присутствует в различных формах: в виде карбида железа и в виде свободного графита [3]. Поэтому, добиться равномерного облака разряда возможно только при анализе отбеленной пробы чугуна, в которой весь углерод находится в связанном состоянии. Такие пробы крайне затруднительно изготовить в условиях реального производства.

Современные западные спектрометры позволяют анализировать содержание углерода в чугуне. Для этого постоянно совершенствуются источники возбуждения спектра, условия проведения анализа, а также математическая обработка полученных данных. В арсенале современного оборудования на ОАО «ГАЗ» имеются вакуумные атомно-эмиссионные спектрометры фирмы «BARD» модель DV-6 и фирмы «Termo – Electron SA» модель ARL 3460, на которых успешно проводится анализ углерода в производственных пробах чугуна.

Перед нами была поставлена задача – исследовать такую возможность на модернизированных спектрометрах. Эту задачу мы попытались решить с помощью спектрометра Polyvac E980-МАЭС с генератором «Шаровая молния-250». Подбирая режим генератора, мы следили за изменением интенсивности аналитической линии углерода С

193,0 нм. Лучшая повторяемость результатов достигается при использовании искрового разряда следующих параметров:

Режим генератора «Шаровая молния-250» для углерода в чугуна

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

Для построения графика углерода были использованы ГСО состава серого чугуна комплекта ЧГ18 – ЧГ22 и рабочие пробы, многократно проанализированные химическими методами. При построении графика и выборе линии сравнения железа учитывали угол наклона графика, дисперсию сходимости и дисперсию адекватности точек графика, рассчитанные программой «Атом 3.2». Для анализа углерода в чугуна на спектрометре Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния-250» мы использовали линию сравнения Fe 178,745 нм. Гомологичная пара линий С 193,0 нм – Fe 178,745 нм позволяет построить график, имеющий наибольший угол наклона, а также хорошие показатели дисперсии сходимости и адекватности. Градуировочный график линии углерода приведен на рис. 1.

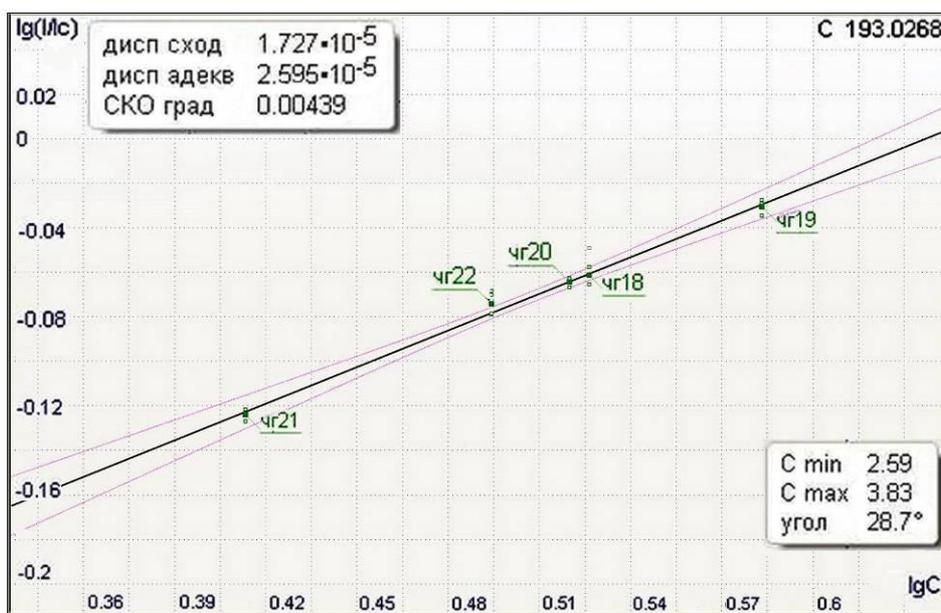


Рис.1. Градуировочный график аналитической линии углерода

Нами было проведено исследование повторяемости результатов спектрального анализа образца серого чугуна С23, на спектрометре Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250, а также на спектрометрах Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором SY169 и Polyvac E983 с генератором SY169 и фотоэлектронными умножителями. Результаты этой работы представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что лучшая повторяемость результатов анализа достигается при использовании искрового разряда генератора ШМ-250. В связи с тем, что в ГОСТ 27611-88 [4] отсутствует погрешность спектрального анализа углерода, мы опирались на величину погрешности, приведенную в ГОСТ 22536.1- 88 [5] на химические методы определения общего графита. Важной характеристикой спектрального анализа является правильность результатов. Большое количество рабочих проб серого чугуна с известным содержанием углерода мы проанализировали на разных спектрометрах. Результаты этого исследования представлены

в табл. 2. Очевидно, что лучшая правильность результатов анализа достигается также на спектрометре Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250.

Таблица 1. Повторяемость результатов измерений массовой доли углерода в образце серого чугуна С23

Время измерения	Спектрометр Polyvac E980 с анализатором МАЭС Генератор ШМ 250, Частота 400 Гц	Спектрометр Polyvac E983 с анализатором МАЭС Генератор SY169, Частота 400 Гц	Спектрометр Polyvac E983 с ФЭУ Генератор SY 169, Частота 400 Гц
	С 193,0 нм – Fe 178,745 нм	С 193,0 нм – Fe 188,873 нм	С 193,0 нм – Fe 271,4 нм
8-00	3,56	3,55	3,65
8-01	3,54	3,61	3,62
8-03	3,59	3,52	3,56
8-04	3,56	3,61	3,49
8-05	3,47	3,51	3,45
8-06	3,53	3,54	3,51
8-07	3,50	3,38	3,67
8-08	3,51	3,41	3,68
8-09	3,58	3,33	3,67
8-10	3,56	3,32	3,44
8-11	3,48	3,37	3,54
8-12	3,57	3,42	3,61
8-13	3,54	3,40	3,59
8-14	3,51	3,44	3,59
8-15	3,56	3,36	3,49
8-16	3,52	3,58	3,66
Статистические характеристики			
Среднее значение	3,54	3,46	3,58
Опорное значение	3,56	3,56	3,56
СКО	0,035	0,10	0,08
ОСКО, %	0,98	2,90	2,28
Размах	0,12	0,29	0,24
Погрешность Δ %, ГОСТ 22536.1-88	0,08	0,08	0,08

В условиях непрерывного производства важно, чтобы повторяемость и правильность результатов анализа сохранялись в течение рабочей смены. Для выполнения этого эксперимента мы воспользовались методикой поверки вакуумных оптико-эмиссионных спектрометров фирмы ARL [6]. Согласно этой методике, каждый час в течение 6 часов работы спектрометра производится по 3 измерения массовой доли химического элемента сплава в стандартном образце. Далее рассчитывают относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра в каждой из 6 серий измерений и относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра за 6 часов непрерывной работы. Спектрометр признают годным для применения, если относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра в каждой серии не превышает 1,5 % и относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра за 6 часов непрерывной работы не превышает 2 %.

Эту работу мы выполнили на спектрометрах Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250, Polyvac E983 с анализатором МАЭС генератором SY169 и спектрометре BARD DV-6 с генератором HR 400. Результаты представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что удовлетворительные результаты долговременной повторяемости и

правильности получены только для спектрометра фирмы BARD. Мы полагаем, что алгоритм обработки экспериментальных данных программы «Атом 3.2», основанный на расчете отношения величины интенсивности аналитической линии к величине интенсивности линии сравнения в случае с определением углерода в чугуне оказывается недостаточным. Подобрать линию сравнения железа, интенсивность которой изменялась бы пропорционально с интенсивностью аналитической линии углерода, не удалось.

Таблица 2. Правильность результатов измерений массовой доли углерода (%) в рабочих пробах серого чугуна

Образец	Опорное значение	Спектрометр Polyvac E980 с анализатором МАЭС Генератор ШМ-250	Спектрометр Polyvac E983 с анализатором МАЭС Генератор SY169	Спектрометр Polyvac E983 с ФЭУ Генератор SY 169	d_k %
С 23	3,56	3,56	3,56	3,50	0,10
В 8	3,16	3,16	2,99 *	3,41 *	0,10
В 9	3,17	3,17	3,05 *	3,37 *	0,10
П 5	3,29	3,31	3,28	3,33	0,10
П 4	3,31	3,32	3,16 *	3,49 *	0,10
П 14	3,35	3,31	3,24 *	3,49 *	0,10
П 6	3,36	3,33	3,23 *	3,49 *	0,10
П 9	3,37	3,34	3,27	3,54 *	0,10
Пр 1	3,49	3,43	3,33 *	3,46	0,10
П 1	3,49	3,46	3,52	3,42	0,10
В 5	3,58	3,50	3,48	3,57	0,10
В 3	3,60	3,57	3,54	3,42 *	0,10

d_k % - расхождение средних результатов анализа, выполненных в различных условиях, ГОСТ 22536.1-88

* - отклонение массовой доли углерода превышает нормированное значение

В работе [7] для анализа углерода в чугуне авторы предлагают использовать линию сравнения Fe 227,99 нм. К сожалению, в работе отсутствуют результаты повторяемости и правильности спектрального анализа. Мы попытались применить рекомендованную линию железа. Улучшения результатов анализа не произошло.

Таким образом, чтобы получить правильный результат спектрального анализа углерода в чугуне на спектрометре Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором ШМ-250 необходимо несколько раз за смену выполнить переградуировку графика.

Выводы:

Модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 с дуговым генератором SY274 фирмы «Hilger Analytical» при помощи анализатора МАЭС и искрового генератора «Шаровая молния-250», позволяет правильно выполнить недоступный ранее анализ углерода в чугуне в течение небольшого промежутка времени.

Для получения достоверных результатов анализа углерода в чугуне на спектрометре Polyvac E980 с генератором ШМ-250 в течение длительного времени необходима дополнительная переградуировка графиков.

Таблица 3. Долговременная повторяемость и правильность результатов измерений массовой доли углерода в образце серого чугуна С23

Время измерения	Спектрометр Polyvac E980 с анализатором МАЭС Генератор ШМ-250	Спектрометр Polyvac E983 с анализатором МАЭС Генератор SY169	Спектрометр BARD, DV-6 с ФЭУ Генератор HR 400
	С 193,0 нм – Fe 178,745 нм	С 193,0 нм – Fe 188,873 нм	С 193,0 нм – Fe 271,4 нм
1 серия 8-00	3,58	3,57	3,57
	3,58	3,53	3,59
	3,52	3,59	3,58
Среднее значение	3,56	3,56	3,58
ОСКО, %	0,96	0,85	0,27
2 серия 9-00	3,44	3,59	3,59
	3,28	3,61	3,57
	3,29	3,60	3,59
Среднее значение	3,34	3,60	3,58
ОСКО, %	2,7	0,30	0,31
3 серия 10-00	3,27	3,76	3,58
	3,27	3,79	3,59
	3,28	3,75	3,61
Среднее значение	3,27	3,77	3,59
ОСКО, %	0,26	0,51	0,425
4 серия 11-00	3,40	3,83	3,54
	3,41	3,90	3,58
	3,34	3,89	3,56
Среднее значение	3,38	3,87	3,56
ОСКО, %	1,1	0,95	0,52
5 серия 12-00	3,24	3,70	3,58
	3,30	3,64	3,59
	3,36	3,83	3,59
Среднее значение	3,30	3,72	3,59
ОСКО, %	1,8	2,6	0,22
6 серия 13-00	3,26	4,23	3,62
	3,15	4,08	3,60
	3,25	4,30	3,59
Среднее значение	3,22	4,20	3,60
ОСКО, %	2,0	2,6	0,37
Опорное значение	3,56	3,56	3,56
Среднее значение (18 измерений)	3,35	3,79	3,585
ОСКО, % (18 измерений)	3,6	5,9	0,353

Литература

1. *Гуляев А. П.* Металловедение. – М.: Металлургия, 1968. – 480 с.
2. ГОСТ 27611 - 88 Чугун. Метод фотоэлектрического спектрального анализа.- Москва: Издательство стандартов, 1988.- 14 с.
3. ГОСТ 22536.1- 88 Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения общего углерода и графита. – Москва: Издательство стандартов, 1989.- 16 с.
4. Спектрометры оптико-эмиссионные моделей ARL 3460, ARL 4460. Методика поверки. – Приложение 1 к Руководству по эксплуатации, 2008. С. 53-56.
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- II. С. 124-127.
6. *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-II. С. 128-134.
7. *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 // Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2012. С 84-89.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ ПОДПРОФИЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА ПО ЗАДАНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ С ПОМОЩЬЮ КРОСС-КОРРЕЛЯЦИИ

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 кросс-корреляционного метода для коррекции смещения и растяжения спектра относительно фотодиодов анализаторов МАЭС, неизбежно возникающих при регулярной эксплуатации спектрометра с МАЭС. Метод позволяет автоматически скорректировать профилирование спектрометра по спектрам, в которых присутствуют элементы с количеством линий более 10. Приведен принцип работы и результаты тестирования. Метод реализован в программе «Атом».

Введение

Анализаторы МАЭС для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа созданы на основе линеек фотодиодов. Количество линеек может составлять от одной до нескольких десятков, они могут быть объединены в одну или несколько сборок, между линейками могут быть зазоры или они могут частично или полностью накладываться друг на друга. После разложения входного излучения в спектр на каждый фотодиод попадает излучение с определенной длиной волны, в результате чего можно сопоставить каждый номер фотодиода и длину волны падающего на него излучения. Этот процесс называется профилированием спектрометра, и в ходе него определяется физическое положение фотодиодов, в результате чего длина волны, соответствующая некоторому фотодиоду может быть аппроксимирована полиномиальным преобразованием его физического положения. Обычно для каждой линейки используется собственный полином от второй до пятой степени

$$\lambda(x) = c_0 + c_1x + c_2x^2 + \dots + c_5x^5. \quad (1)$$

Важной характеристикой спектрометра [1] является дрейф (смещение) спектральных линий относительно фотодиодов. Основной причиной дрейфа является изменение температуры окружающей среды и, как следствие, изменение размеров элементов спектрометра. С учётом термостабилизации сборки суммарное смещение спектральной линии Δl относительно фотодиодов анализатора МАЭС для оптической схемы Пашена-Рунге может быть найдено по формуле

$$\frac{\Delta l}{\Delta T} = \alpha_{\text{корп}} L - 2R \left(\alpha_{\text{ст}} - \frac{1}{n'} \frac{dn'}{dT} \right) (N\lambda - \sin \varphi), \quad (2)$$

где ΔT – изменение температуры окружающей среды, $\alpha_{\text{корп}}$ – коэффициент теплового расширения материала корпуса, L – расстояние точки крепления многокристальной сборки от оптической оси, R – радиус окружности Роуланда, $\alpha_{\text{ст}}$ – коэффициент теплового расширения стеклянной подложки дифракционной решетки, n' – показатель преломления воздуха, N – количество штр/мм дифракционной решетки, λ – длина волны, φ – угол падения излучения на дифракционную решетку.

Дрейф спектральных линий мешает работе большинства инструментов программы «Атом», предназначенной для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа. При смещении на 10 фотодиодов в большинстве случаев будет практически невозможна работа инструментов для качественного и для количественного анализа. Необходимо использование инструментов для коррекции этих смещений. Опытным путем установлено, что эти смещения линейны для большинства спектральных приборов, и могут быть скорректированы линейным преобразованием

$$\lambda(x') = \lambda(kx + b). \quad (3)$$

Данное преобразование не меняет степени полинома профилирования. Выполнение подобной коррекции называется **подпрофилированием**. Для вычисления смещения сборки достаточно одной пары «линия из спектра - линия из базы данных» (реперной линии), а для вычисления растяжения и смещения достаточно двух реперных линий, максимально близких к границам сборки. Для линейного преобразования большого количества реперных линий не требуется. Коррекция реперными линиями реализована в программе «Атом». Данный инструмент имеет следующие недостатки: высокие требования к используемым пикам (необходимы несколько качественных одиночных пиков в спектре), необходимость наличия выбранных пиков в каждом спектре. Инструмент успешно работает во множестве случаев, но в ряде случаев он неприменим даже опытными пользователями. Например, при исследовании геологических проб зачастую получаются очень насыщенные линиями спектры, в которых тяжело найти подходящую одиночную линию, а в весьма схожей пробе этой линии может уже не оказаться.

В настоящее время в программе «Атом» реализованы инструменты для автоматического профилирования [2] и качественного анализа [3] с помощью функции кросс-корреляции, которая себя хорошо зарекомендовала. Из графика функции кросс-корреляции пиков интенсивности из спектра (далее – пиков) и линий некоторого элемента из базы данных (далее – линий) хорошо видно, присутствует ли данный элемент в пробе. Кажется целесообразным использование кросс-корреляционной функции и для выполнения подпрофилирования.

Цель настоящей работы – разработка алгоритма подпрофилирования (коррекции профилирования) спектров с использованием функции кросс-корреляции и реализация его в программном обеспечении «Атом».

Подбор коэффициентов коррекции по сборкам. Работа по нескольким химическим элементам

Если пики имеют систематическое смещение относительно линий – b в формуле (3), то оно совпадает со смещением пика кросс-корреляционной функции относительно нуля. Таким образом, смещение b может быть вычислено из каждого графика кросс-корреляционной функции.

Растяжение линейки или сборки обычно приводит к уменьшению величины корреляционного пика вплоть до его полного исчезновения. Перебор различных коэффициентов растяжения, построение соответствующих кросс-корреляционных графиков (рис. 1) и выбор наилучшего (рис. 1, г) из них позволяют оценить коэффициент растяжения k формулы (3) с хорошей точностью. Смещение b должно вычисляться по этому же графику, т.к. для каждого коэффициента k значение b различается. На рис. 1, г смещение $b=5,15$ фотодиода.

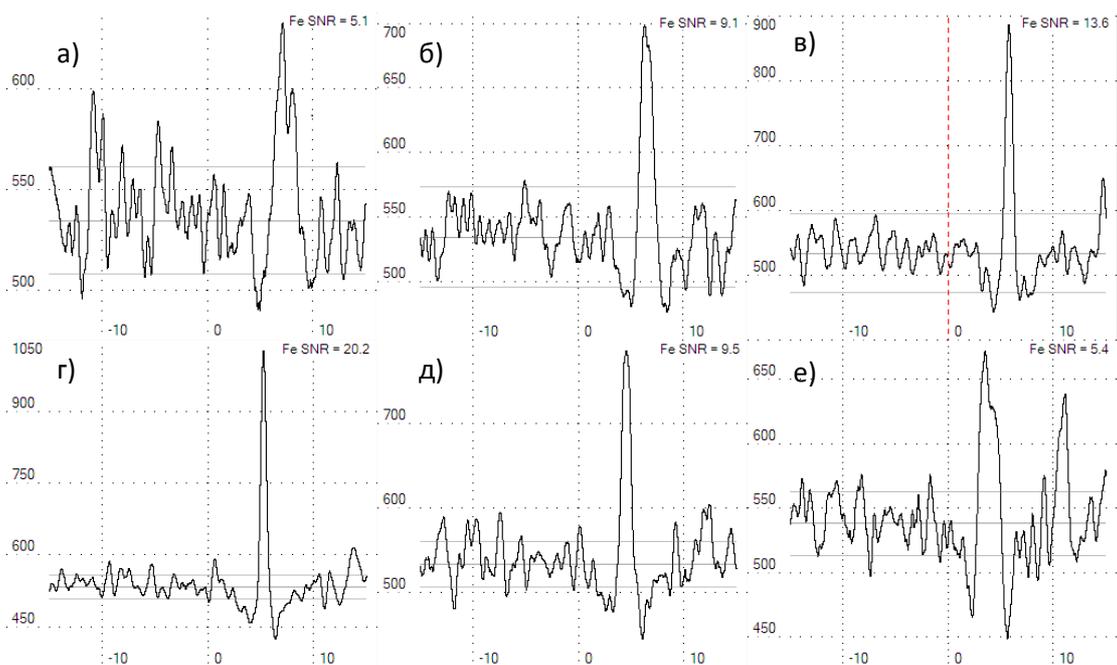


Рис.1. Кросс-корреляционные графики железа при коэффициентах растяжения k , равных 0,99975 (а); 0,99979 (б); 0,99983 (в); 0,99986 (г); 0,99990 (д) и 0,99994 (е)

Массив элементов для поиска коэффициентов может содержать от одного элемента до всей таблицы Менделеева. В первом случае желательно, чтобы в каждой пробе присутствовало достаточно большое количество линий этого элемента, а во втором – такой элемент будет выбран, если он существует, автоматически по значению отношения сигнал-шум пика кросс-корреляционной функции. Однако построение кросс-корреляционных графиков для всех элементов занимает существенно больше времени, что не всегда приемлемо.

Покристалльное подпрофилирование

Подпрофилирование сборки целиком не всегда дает удовлетворительный результат. Это связано, по-видимому, со смещением кристаллов друг относительно друга внутри сборки, например, из-за включения или выключения МАЭС. В этом случае кросс-корреляционный график может быть построен для каждой линейки, а благодаря малому линейному размеру одной линейки по сравнению со всей сборкой обычно достаточно поиска смещения линейки, перебор коэффициентов растяжения не требуется.

Покристалльное подпрофилирование в некоторых случаях дает существенно более точные результаты, однако у него есть существенные недостатки:

- Количество пиков на каждой линейке всегда меньше, чем на всей сборке. Корреляционный пик получается менее выраженным;
- Пики расположены неравномерно. На некоторых линейках пиков может вовсе не быть, в то время как на других линейках их более чем достаточно.

Таким образом, покристалльное подпрофилирование обычно более точно, но не всегда возможно из-за требования наличия не менее 10 линий на линейку. Данный алгоритм реализован, и будет включен в программу «Атом», если его точность будет востребована.

Реализация подпрофилирования

Модуль подпрофилирования разработан и внедрен в программу «Атом».

Для того чтобы вызвать подпрофилирование одиночного спектра необходимо перейти в программе «Атом» в режим «Профилирование», нажать на кнопку «сог» (коррекция) и

выбрать предположительно присутствующие элементы, наиболее богатые спектральными линиями.

Подпрофилирование всего файла выполняется следующим образом: в окне спектра необходимо нажать «настройки анализа», далее «Общие настройки анализа», выбрать вкладку «Реперные линии», поставить галочку «использовать привязку», выбрать «к реперному элементу». Затем необходимо указать предположительно присутствующие элементы, наиболее богатые спектральными линиями, нажать «ОК», нажать «Да». После этого в нижней части программы «Атом» появится индикатор прогресса.

Из опыта эксплуатации анализаторов МАЭС на различных спектральных приборах известно, что максимальные смещения спектра относительно фотодиодов обычно не превышают ± 20 фотодиодов. В модуле подпрофилирования задан предел поиска ± 50 фотодиодов. Поиск коэффициента растяжения ведется в пределах 0,9996 – 1,0004.

В случае выхода коэффициентов смещения или растяжения за соответствующие пределы подпрофилирование не даст результатов. В этом случае требуется провести профилирование многоканального спектрометра.

Результат подпрофилирования существенно зависит от качества изначального профилирования. В случае если профилирование было сделано с погрешностью $\pm 0,2$ фотодиода, то и погрешность подпрофилирования будет иметь такое же значение.

Тестирование модуля на 15 файлах, в каждом из которых содержится от 10 до 100 спектров, показало стабильную работу в тех случаях, когда на каждой сборке возможно получить различимый пик кросс-корреляционной функции. Обычно такие пики получаются, если на каждой сборке присутствует более десяти линий некоторого элемента. Чувствительность и скорость работы модуля оказались существенно выше, чем у инструмента «Автоматическое профилирование». Точность подпрофилирования не уступает точности коррекции реперными линиями.

На рис. 2 показаны смещения линеек в одном из тестовых спектров до и после работы разных алгоритмов. Из рисунка видно, что погрешность коррекции по реперным линиями составляет от -0,5 до 0,7, а подпрофилирования – от -0,45 до 0,3. При этом по всей сборке получен результат максимально близкий к тому, что можно получить при работе по сборкам. Существенное улучшение профилирования в этом случае можно получить лишь построением нового профилирования, либо покрystalным подпрофилированием.

Подпрофилирование выполняется на современных ПК со скоростью порядка нескольких спектров в секунду.

К достоинствам рассмотренного алгоритма можно отнести следующие:

1. Работа алгоритма на всех спектрах, в которых присутствует достаточное количество линий некоторого элемента. В кросс-корреляционном анализе это количество составляло порядка десятка, для подпрофилирование необходимо несколько десятков. Наиболее устойчивая работа на богатых спектрах, где коррекция реперными линиями дает наихудшие результаты;

2. Существенно более низкая вероятность ошибки, чем при коррекции реперными линиями. Ложный пик кросс-корреляционной функции образуется достаточно редко, в то время как ошибка выбора пика для реперной линии – обычная ситуация;

3. Экономия времени пользователя – возможность полной автоматизации.

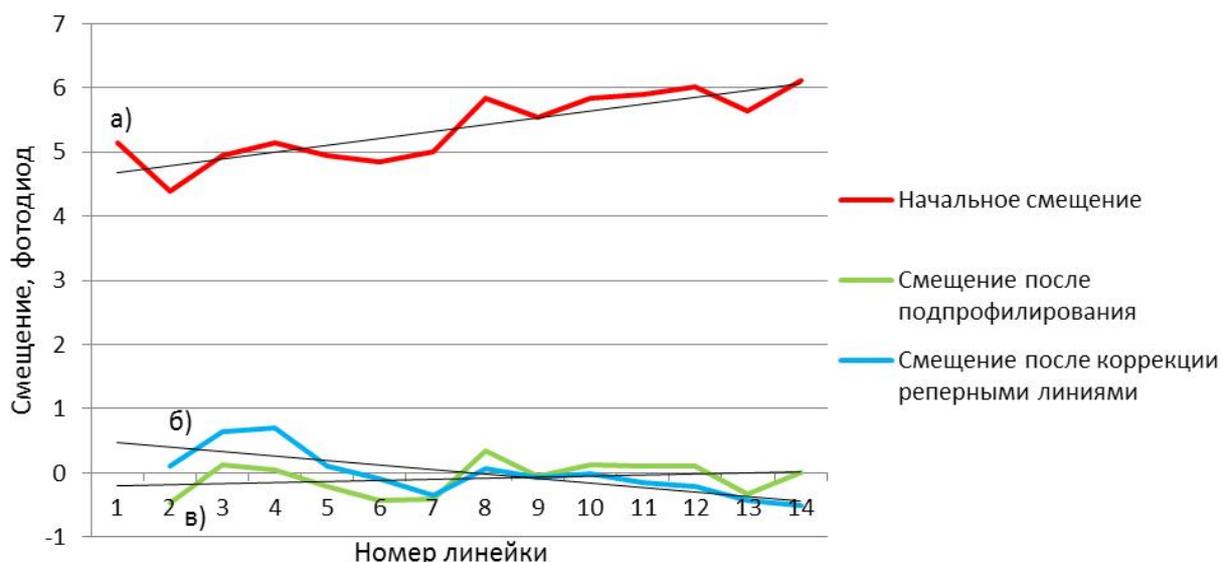


Рис.2. Зависимость смещения линеек от их номера: а – начальное смещение линеек, б – после коррекции реперными линиями, в – после подпрофилирования с помощью функции кросс-корреляции.

Недостатком алгоритма является невозможность работы на бедных спектрах, в которых видно не более десятка линий каждого элемента. Однако в этом случае хорошо себя показывает коррекция реперными линиями.

Предложенный алгоритм, по-видимому, будет хорошо дополнять существующий алгоритм с использованием реперных линий, но не являться его заменой.

Заключение

Разработан алгоритм подпрофилирования (коррекции профилирования) спектров с использованием функции кросс-корреляции. Он реализован в программном обеспечении «Атом». Протестирован на 15 файлах, содержащих от 10 до 100 спектров. Получена быстрая и стабильная работа на богатых спектральными линиями спектрах, в которых плохо работает коррекция реперными линиями. Он успешно работает так же на спектрах со средним (100-1000) количеством спектральных линий. При работе с бедными спектрами (менее 10-100 линий) рекомендуется использовать вместо подпрофилирования коррекцию реперными линиями.

Литература

1. Разработка автоматизированного спектроаналитического комплекса (ДДП – спектрометра) для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых объектов на содержание низких концентраций элементов: Отчёт о НИР / ООО предприятие «Медтех»; № ГР 4818; Руководитель Лабусов В.А. Новосибирск, 2005.
2. 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.
3. Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Качественный элементный анализ вещества с использованием функции кросс-корреляции // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 33-40.

ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ УПРАВЛЕНИЯ СПЕКТРОМЕТРОМ «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

З. В. Семёнов^{1,2}, О. А. Неклюдов², Д. О. Селюнин^{1,2}, В. Г. Гаранин², Д. В. Петроченко²

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: info@vmk.ru

Аннотация

Создан программный модуль управления вакуумным спектрометром «Гранд-Эксперт», предназначенным для экспресс-анализа сплавов на основе железа, меди, алюминия и других металлов в заводских и исследовательских лабораториях. Модуль интегрирован в программное обеспечение для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа «Атом 3.3» и включён в установочный пакет. Модуль решает задачи визуализации информации о состоянии узлов и готовности спектрометра в реальном времени, управления аргоновой продувкой и позволяет избежать ошибочных сценариев использования спектрометра.

Введение

В настоящее время расширяется применение вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» [1], предназначенного для экспресс-анализа сплавов на основе железа, меди, алюминия и других металлов в заводских и исследовательских лабораториях, включая определение элементов, имеющих в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) аналитические линии (например, S, P и C в сталях). Возбуждение атомно-эмиссионных спектров металлических проб проводится с помощью генератора «Шаровая молния-250» в атмосфере высокочистого аргона в искровом штативе, установленном на входе вакуумного полихроматора. Вакуумной системой и подачей аргона управляет микропроцессорный блок, который управляет поддержанием вакуума, продувкой штатива во время ожидания и экспозиции, а также измерением давления в вакуумном корпусе и потока аргона через штатив. Ввод параметров и запуск этого блока осуществляется через панель управления на корпусе спектрометра. Запуск, измерения сигнала и обсчёт спектральных данных производится в программном обеспечении для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа «Атом 3.3».

Для удобства использования и оперативности предоставляемой информации требовалось разработать программный модуль управления, который бы был интегрирован в программное обеспечение «Атом 3.3» и позволял бы упростить работу аналитика, поскольку как управление, так и обсчёт данных производились бы в одном программном пакете.

Цель данной работы — ознакомить специалистов с разработанным программным модулем управления спектрометром «Гранд-Эксперт».

Состояния спектрометра

Спектрометр (рис. 1) оснащён блоком управления с компактным дисплеем, на котором в реальном времени отображаются: поток аргона (л/мин), давление внутри вакуумного полихроматора (Па), статус состояния, прогрессор измерения. Спектрометр может находиться в различных состояниях: сон, продувка, ожидание измерения, измерение, откачка (поддержание вакуума в корпусе спектрометра) и состояние ошибки. Переход между состояниями возможен как плановый (например, запуск экспозиции, переход в сон), так и внештатный (например, закончился аргон, сработала блокировка). На основании контрольных датчиков выбирается состояние спектрометра и, соответственно, необходимость подачи аргона в штатив, необходимость откачки газа для достижения рабочего давления внутри спектрометра, или запуск «сильной продувки» штатива аргоном и прочее.



Рис.1. Внешний вид спектрометра «Гранд-Эксперт»

На рис. 2 изображена схема состояний спектрометра. Все эти состояния и характеристики потока и давления необходимо отображать в программном модуле управления в реальном времени для возможности оперативного информирования пользователя.

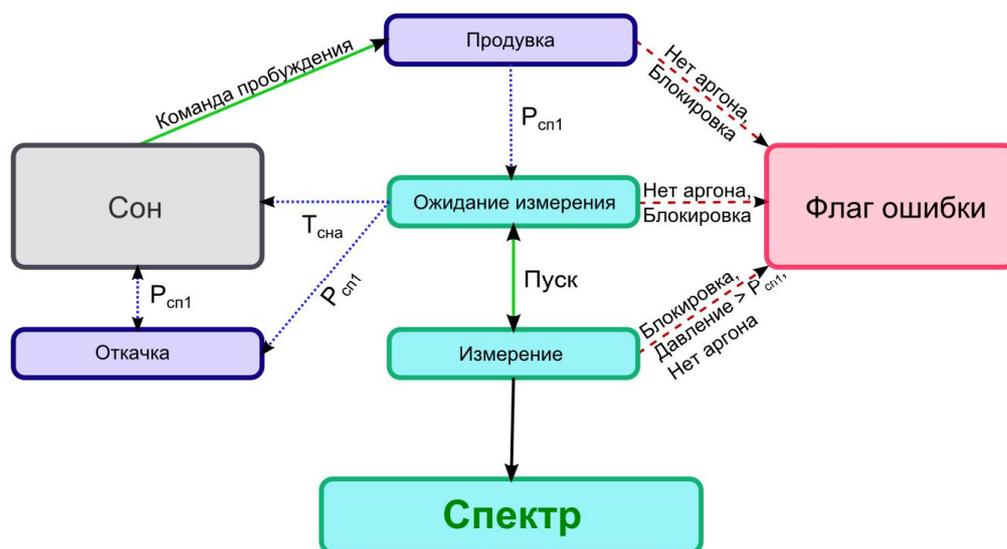


Рис.2. Схема состояний спектрометра Гранд-Эксперт

Модуль управления спектрометром

Основной задачей при написании программного модуля управления вакуумным спектрометром «Гранд-Эксперт» являлись интуитивность и оперативность предоставляемой

информации и интерфейса программы. Модуль решает задачи визуализации информации о состоянии узлов и готовности спектрометра в реальном времени, управления аргоновой продувкой и позволяет избежать ошибочных сценариев использования данного спектрометра. Состояния спектрометра, показания контрольных датчиков давления и потока, состояния ошибки и блокировки получили отражение в индикативных областях программного модуля (рис. 3).

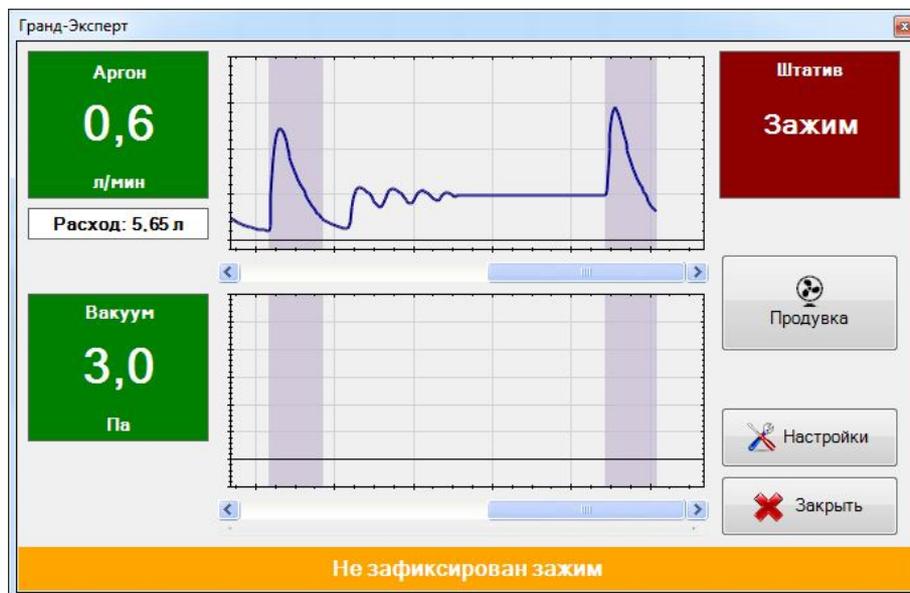


Рис.3. Главное окно модуля «Гранд-Эксперт»

Если обнаружена какая-либо проблема, которая препятствует запуску спектрометра, то эта проблема будет ярким цветом отображена в модуле (см. рис. 3, предупреждение про зажим). В случае, если по какой-то причине пользователь не заметил такого рода индикацию и произвёл попытку запуска экспозиции, то он увидит от модуля соответствующее сообщение (рис. 4). Благодаря тесной интеграции модуля в основное программное обеспечение «Атом 3.3», это сообщение будет выдаваться в том случае, если модуль находится в скрытом состоянии и не виден пользователю. Удобно то, что индикации неготовности спектрометра к измерению не требует от пользователя действий на компьютере, а лишь необходимость устранения причины неготовности. Например, если зажим пробы открыт и не герметичен, то в модуле данное событие будет отображено, но стоит зажим закрыть, информация сразу отобразится в модуле, и можно будет производить запуск экспозиции.

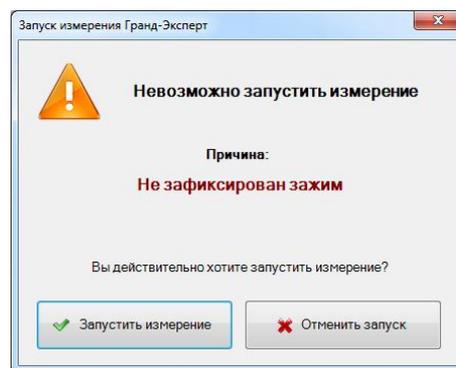


Рис.4. Окно предупреждения

Интеграция с ПО «Атом» позволяет модулю через систему внутренних событий получить информацию о начале и окончании экспозиции. В случае использования вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», данный модуль подключен и автоматически открывается при запуске ПО «Атом». Возможна так же работа в режиме автоматического открытия модуля на время экспозиции и закрытия по её окончании.

В модуле используется относительно новая для ПО «Атом» функциональность — индикация состояния через иконки на панели инструментов. Готовность и состояние спектрометра и можно определить по цвету и изображению рисунка на панели инструментов. Это незначительное новшество видится нам интуитивным, ненавязчивым и удобным для аналитика. Ранее такое в ПО «Атом» было применено в модуле управления спектроаналитическим штативом «Глобула» [2] и для кнопки считывания темнового сигнала.

Программный модуль управления включён в установочный пакет ПО «Атом 3.3» в виде программного модуля «Аргоновый штатив Гранд-Эксперт». Включение и отключение модулей в Атом осуществляется через «Конфигуратор», который устанавливается вместе с ПО «Атом 3.3».

Заключение

Создан программный модуль управления вакуумным спектрометром «Гранд-Эксперт». Модуль решает задачи визуализации информации о состоянии узлов и готовности спектрометра в реальном времени, управления аргоновой продувкой и позволяет избежать ошибочных сценариев использования данного спектрометра. Поток аргона задаётся для каждого режима работы (продувка, обжиг, экспозиция, ожидание) с варьированием времени в режиме ожидания.

Модуль интегрирован в программное обеспечение для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа «Атом 3.3» и включён в установочный пакет.

Литература

1. *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.
2. *Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Строков И.И., Гаранин В.Г.* Автоматизация атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием видеоконтроля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 78-81.

АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ В ПО «АТОМ»

П. В. Ващенко^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, О. А. Неклюдов², З. В. Семёнов^{1,2}

1 – Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: vaschenko@vmk.ru

В настоящее время в атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭС) расширяется практика использования последовательности спектров во времени для определения концентрации элементов, полученных, например, с помощью анализаторов МАЭС [1]. Это позволяет снизить пределы обнаружения элементов таблицы Менделеева без изменения пробоподготовки в классическом АЭС путём анализа графиков выгорания, а в сцинтилляционном АЭС дополнительно получить информацию о фазовом составе вещества, определить распределение частиц по размерам и др.

В программном обеспечении (ПО) «Атом» [2] реализован алгоритм обработки зарегистрированной последовательности спектров выгорания $S^0_{\lambda,t}$ (последовательности спектров $S^0_{\lambda,t}$) с целью повышения отношения сигнал/шум вспышек спектральных линий и, соответственно, снижения пределов обнаружения элементов [3]. Одной из задач данного алгоритма является поиск спектрального фона $V_{\lambda,t}$, который изменяется как в зависимости от длины волны, так и от времени из-за нестабильности дуговой плазмы, неравномерности подачи пробы и др. Этот алгоритм даёт хорошие результаты в случае, если фон $V_{\lambda,t}$ представим в виде:

$$V_{\lambda,t} = aV_{\lambda}V_t, \quad (1)$$

где V_{λ} – вектор характеризующий изменение (форму) спектрального фона в пространстве, V_t – вектор характеризующий форму спектрального фона во времени, a – нормировочный коэффициент. Но в случае, если форма изменяется, например, в моменты выключения и изменения полярности дуги или изменения состава пробы то это увеличивает погрешность найденного фона $V_{\lambda,t}$, а следовательно и пределы обнаружения элементов.

Для преодоления указанных недостатков необходим новый алгоритм оценки спектрального фона. При анализе последовательности спектров было замечено, что фон $V_{\lambda,t}$ может быть оценен в каждый момент времени t' , как константа, и любое отклонение спектра $S^0_{\lambda,t}$ от него на величину большую, чем $3\sigma_0$, является достаточным условием, чтобы считать это отклонение не фоном, а спектральной линией, где σ_0 – параметр алгоритма, определяемый шумом чтения выходного сигнала детектора. Например, типичные значения шума чтения анализатора МАЭС – менее 0,01%.

Цель данной работы – разработка нового алгоритма обработки зарегистрированной последовательности атомно-эмиссионных спектров во времени для расширения его области применения, снижения количества настраиваемых параметров, увеличение скорости работы алгоритма.

Описание работы алгоритма

Последовательность спектров $S^0_{\lambda,t}$ представляет собой матрицу размера $\Lambda \times T$, где $\lambda \in [1, \Lambda]$, $t \in [1, T]$, Λ – размер спектра в фотодиодах, T – количество зарегистрированных спектров во времени, которую можно представить в виде изображения. На рис. 1а приведен пример изображения фрагмента последовательности спектров $S^0_{\lambda,t}$, полученный при проведении сцинтилляционного АЭС, а на рис. 1б. соответственно зависимость интенсивности линии золота Au 267.595 нм от времени, полученная из последовательности спектров $S^0_{\lambda,t}$ без вычитания спектрального фона $V_{\lambda,t}$.

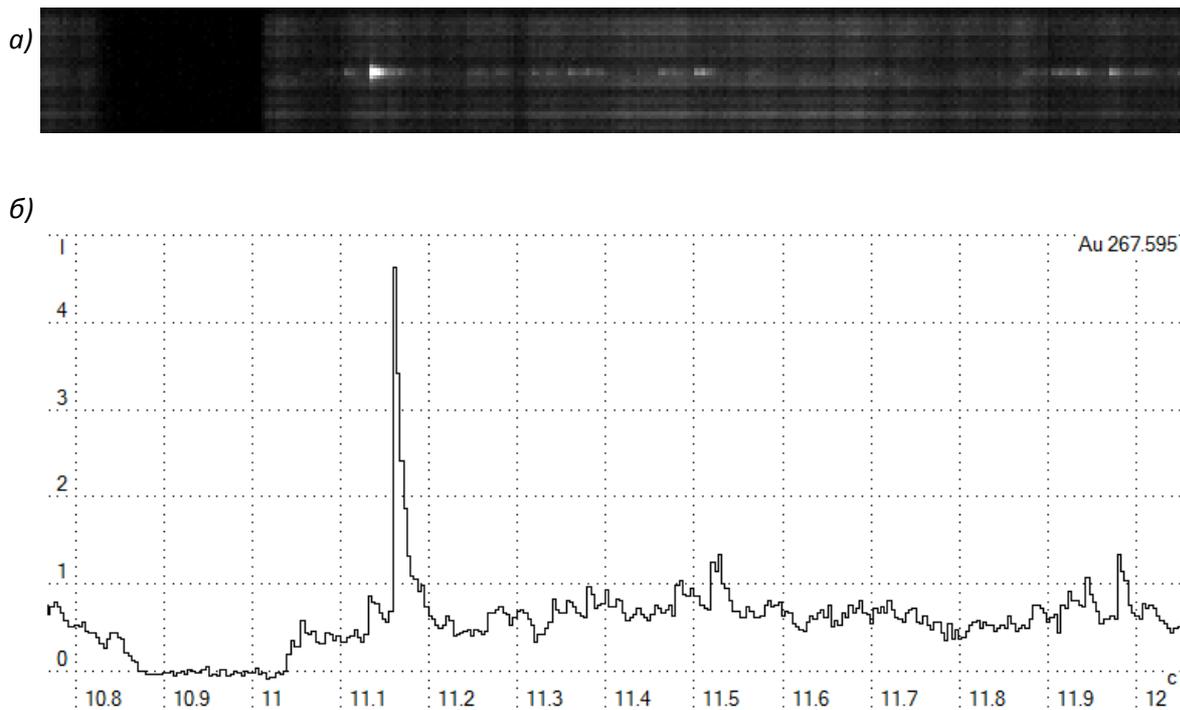


Рис.1. Зависимость выгорания линии золота 267.595 нм во времени: а – фрагмент последовательности спектров выгорания, б – зависимость интенсивности линии золота от времени без вычитания спектрального фона

На рисунках видно, что спектральный фон, изменяющийся во времени, может достигать интенсивности аналитической линии золота, что затруднит анализ. Поэтому для снижения погрешности измерения интенсивности, а значит и снижения пределов обнаружения элементов, необходимо вычислить значения спектрального фона.

Для оценки спектрального фона предлагается следующий итерационный алгоритм, состоящий из трех основных этапов. Входными данными алгоритма является матрица последовательности спектров $S^0_{\lambda,t}$, выходными: $B^{out}_{\lambda,t}$ – матрица спектрального фона, $S^{out}_{\lambda,t}$ – матрица последовательности спектров $S^0_{\lambda,t}$ с вычтенным спектральным фоном $B^{out}_{\lambda,t}$ (матрица полезного сигнала), $M^{out}_{\lambda,t}$ – матрица маски фона, значения которой определялись для $\forall \lambda, \forall t$, как:

$$M^{out}_{\lambda,t} = 0, \text{ если } S^0_{\lambda,t} \text{ - точка принадлежит фону,}$$

$$M^{out}_{\lambda,t} \neq 0, \text{ если } S^0_{\lambda,t} \text{ - точка принадлежит спектральной линии.}$$

Изначально $\forall \lambda, \forall t: M^{out}_{\lambda,t} = 0$, т.е. вся последовательность спектров считается фоном.

– *оценка фона*

На первом этапе алгоритма проводится операция оценки фона $B^{out}_{\lambda,t}$, которую можно записать для каждого момента времени t , как

$$B^{out}_{\lambda,t} = \overline{S^0_{m,t}}, \quad (2)$$

где $m: M^{out}_{m,t} = 0, m \in [1, \Lambda]$.

получение полезного спектра

На втором этапе происходит получение полезного спектра: вычитание найденного фона $B^{out}_{\lambda,t}$ из последовательности спектров $S^0_{\lambda,t}$:

$$S^{out}_{\lambda,t} = S^0_{\lambda,t} - B^{out}_{\lambda,t}. \quad (3)$$

подавление спектральных линий в полезном спектре

В последующих итерациях для более точной оценки фона $V_{\lambda,t}^{out}$ необходимо подавление спектральных линий в полезном спектре $S_{\lambda,t}^{out}$ с помощью создания маски фона $M_{\lambda,t}^{out}$. Данный этап разбит на две части:

3.1 подавление спектральных линий

В первой части подавляются точки полезного сигнала с интенсивностью больше, чем $3\sigma_0$. То есть для $\forall \lambda, \forall t$:

$$M_{\lambda,t}^{out} = M_{\lambda,t}^{out}, \text{ если } S_{\lambda,t}^{out} \leq 3\sigma_0$$

$$M_{\lambda,t}^{out} = 1, \text{ если } S_{\lambda,t}^{out} > 3\sigma_0$$

3.2 подавление “хвостов” спектральных линий

Во второй части маска $M_{\lambda,t}^{out}$ размывается по λ и t до первой точки перегиба полезного сигнала $S_{\lambda,t}^{out}$.

Критерий остановки итерационного алгоритма поиска фона $V_{\lambda,t}^{out}$ для $\forall t$:

1. спектральный фон найден

Спектральный фон считается найденным, если для полезного спектра $S_{\lambda,t'}^{out}$, в момент времени t' , $t' \in [1, T]$:

$$S_{\lambda,t'}^{out} \leq 3\sigma_0,$$

где $\lambda' : M_{\lambda',t'}^{out} = 0, \lambda' \in [1, \Lambda]$.

2. спектральный фон не может быть найден

Спектральный фон не может быть найденным, если для полезного спектра $S_{\lambda,t'}^{out}$ в момент времени t' , $t' \in [1, T], \forall \lambda$:

$$M_{\lambda,t'}^{out} \neq 0,$$

то есть все точки зарегистрированного спектра не могут быть фоном.

При решении задачи предложенным алгоритмом есть вероятность, что $\exists S_{\lambda,t}^{out}, \exists t'$, что для $\forall \lambda : \forall M_{\lambda,t'}^{out} \neq 0$. Данная ситуация приведет к тому, что в последующей итерации на первом этапе поиска фона мы не сможем найти фон спектра в момент времени t' . В этом случае разумным решением было бы использовать на следующей итерации в качестве фона минимальную точку зарегистрированного спектра $S_{\lambda',t'}^0$, то есть присвоить значению $M_{\lambda',t'}^{out} = 0$, где $\lambda' \in [1, \Lambda] : S_{\lambda',t'}^0 \leq S_{\lambda,t}^{out}$.

Результаты работы алгоритма

Результаты работы существующего на данный момент в ПО “Атом” алгоритма поиска спектрального фона (“Расширенного” алгоритма) и предложенного в данной работе показаны на примере последовательности спектров выгорания линии золота Au 267.595 нм (рис.2) на рис.3 и 4 соответственно.

Приведенный пример является иллюстрацией некорректной работы “Расширенного” алгоритма потому, что примерно после примерно 0.12 с (30-го отсчета при времени экспозиции 0.004 с) электрическая дуга источника возбуждения спектра была отключена и это привело к изменению формы фона, что внесло значительный вклад в

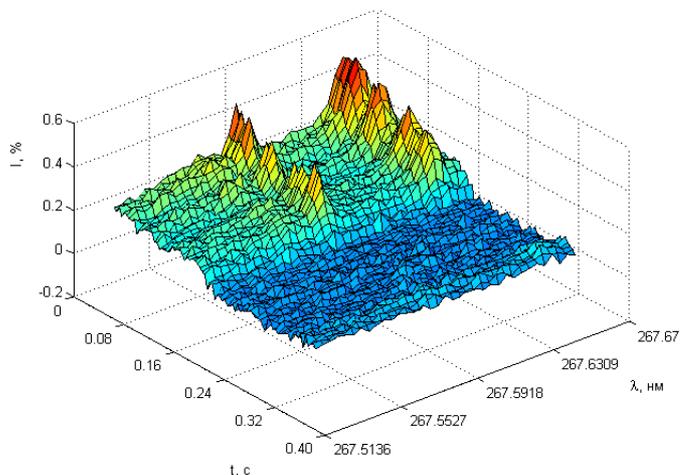


Рис.2. Фрагмент зарегистрированной последовательности спектров выгорания $S_{\lambda,t}^{out}$, содержащий линию золота Au 267.595 нм без учета спектрального фона

итоговую форму спектрального фона (рис. 3а).

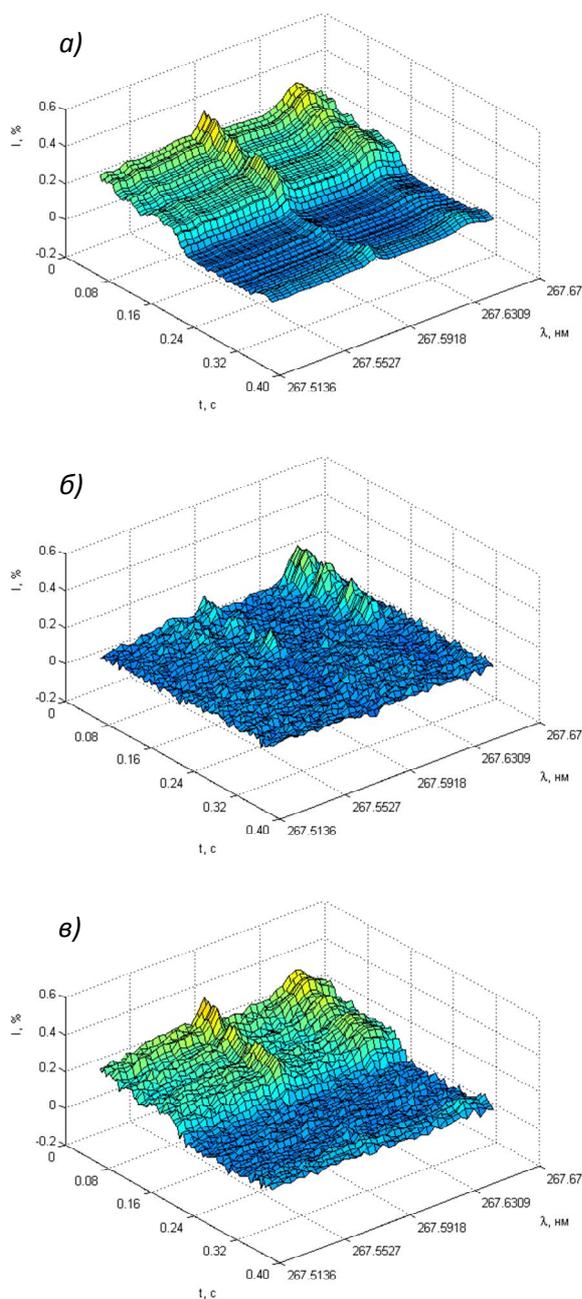


Рис.3. Результат поиска спектрального фона “Расширенным” алгоритмом:
 а – фон $V_{\lambda,t}^{out}$, найденный из сигнала $S_{\lambda,t}^0$;
 б – полезный сигнал спектра $S_{\lambda,t}^{out}$;
 в – зарегистрированный спектр $S_{\lambda,t}^0$ с подавленными спектральными линиями

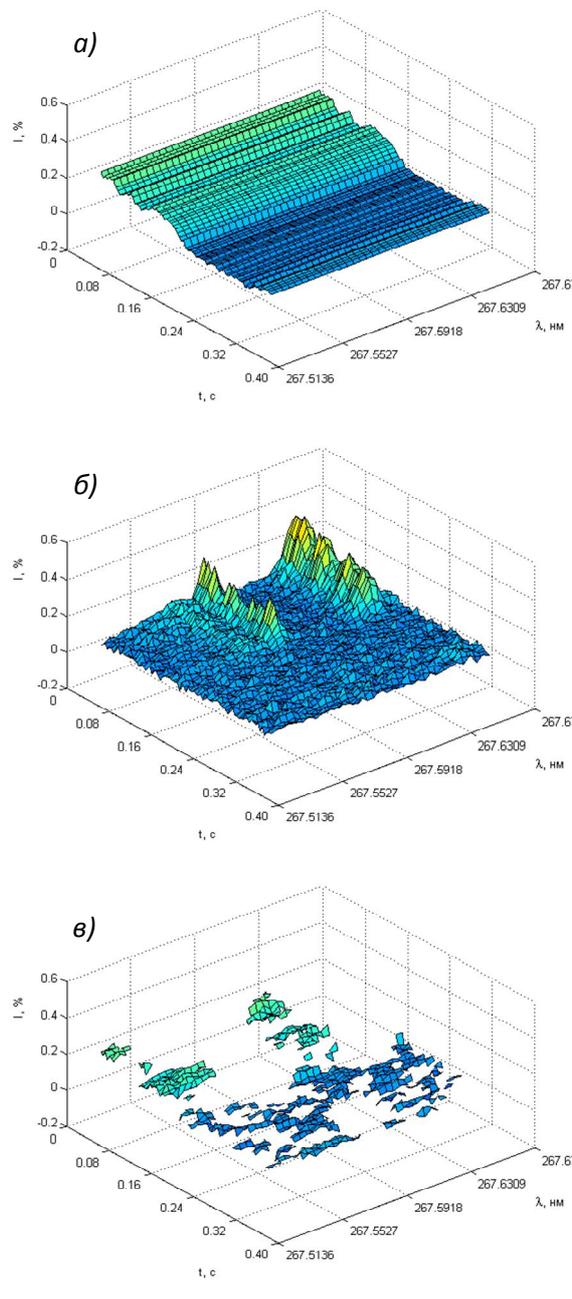


Рис.4. Результат поиска спектрального фона предложенным алгоритмом:
 а – фон $V_{\lambda,t}^{out}$, найденный из сигнала $S_{\lambda,t}^0$;
 б – полезный сигнал спектра $S_{\lambda,t}^{out}$;
 в – зарегистрированный спектр $S_{\lambda,t}^0$ с учетом маски $M_{\lambda,t}^{out}$

Поиск фона в последовательностях спектров с линией основы, приводил к тому, что в “Расширенном” алгоритме, фон находился завышенным. На рис. 5 представлена последовательность спектров выгорания серебра $Ag\ 338.289\ nm$ с линией титана $Ti\ 338.3768\ nm$. Найденный фон обозначен синей пунктирной линией в случае использования

“Расширенного” алгоритма (рис. 5а) и в случае использования предложенного в данной работе (рис. 5б). В правой части данного участка спектра видно, что спектральный фон будет

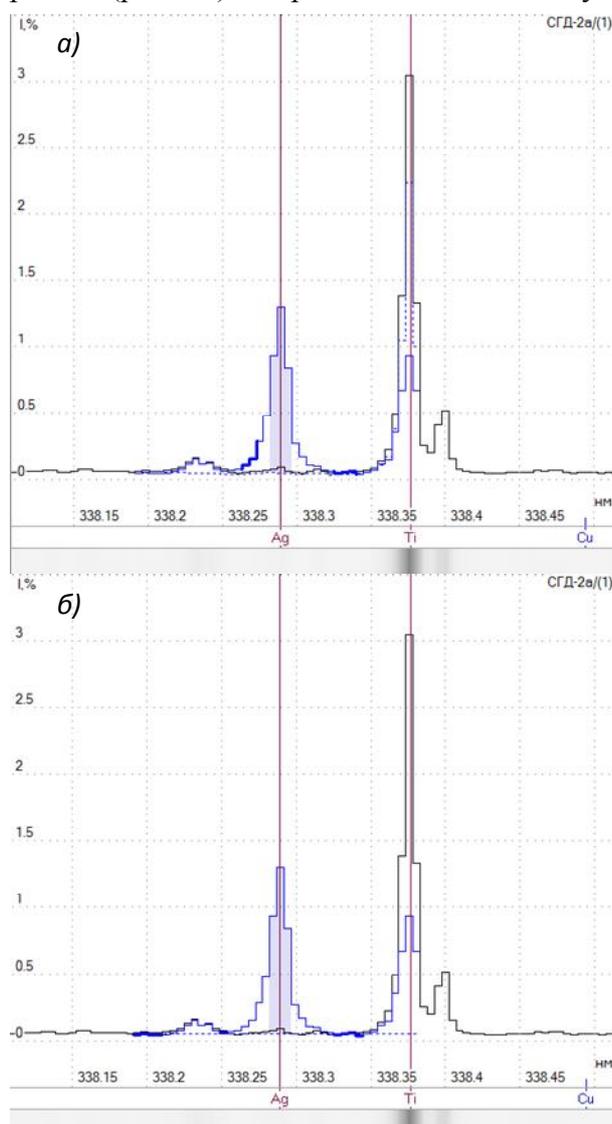


Рис.5. Пример участка спектра выгорания с линией основы. Черная линия – интегральный спектр, синяя линия – спектр выгорания в данный момент времени, синяя пунктирная линия – найденный спектральный фон.
 а – результат поиска спектрального фона “Расширенным” алгоритмом,
 б – результат поиска спектрального фона предложенным в данной работе алгоритмом

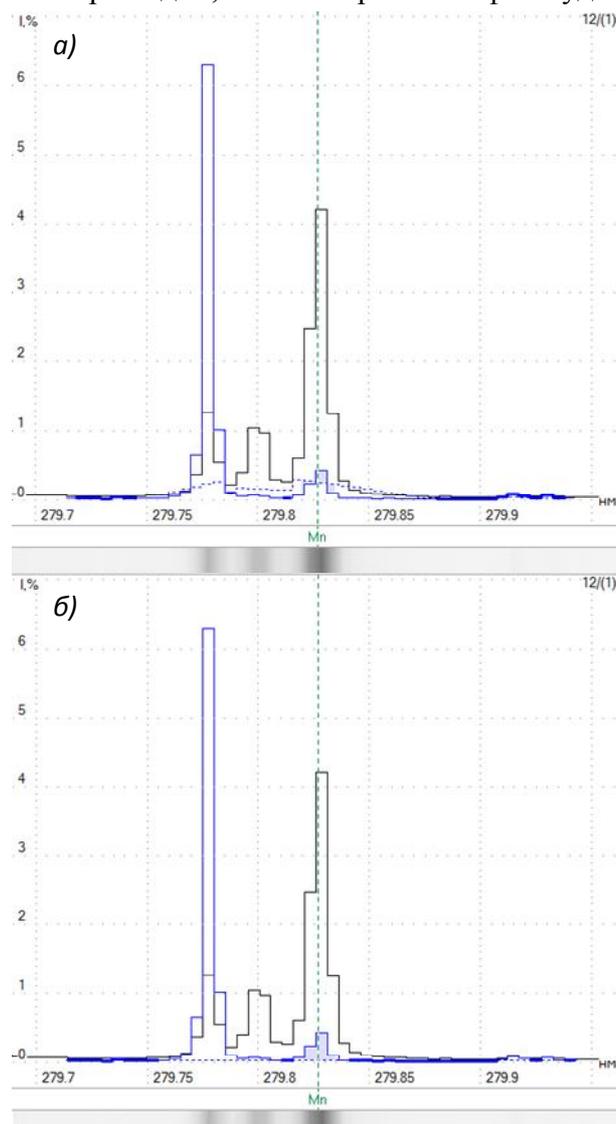


Рис.6. Пример участка спектра с несцинтилляционным выгоранием. Черная линия – интегральный спектр, синяя линия – спектр выгорания в данный момент времени, синяя пунктирная линия – найденный спектральный фон.
 а – результат поиска спектрального фона “Расширенным” алгоритмом,
 б – результат поиска спектрального фона предложенным в данной работе алгоритмом

найден “Расширенным” алгоритмом неверно, так как он завышен по сравнению с текущим спектром выгорания (синяя линия), что занизит интенсивности аналитической линии.

В качестве примера работы алгоритмов не со сцинтилляционными спектрами выгорания на рис. 6 представлен спектр выгорания марганца Mn 279.8269 нм, полученный при испарении вещества из кратера графитового электрода. Найденный фон так же

обозначен синей пунктирной линией. На рис. 6а видно, что в случае использования “Расширенного” алгоритма спектральный фон найден завышенным по отношению к текущему выгоранию, что так же занизит интенсивности аналитической линии. В предложенном алгоритме этого недостатка нет.

В случае малого числа точек фона использование “Расширенного” алгоритма также приводило к неудовлетворительным результатам (рис. 7а). Новый алгоритм позволил решить данную проблему (рис. 7б).

Возможность использовать поиск спектрального фона для построения графика интенсивности в зависимости от времени в инструменте “Монитор измерения” в ПО «Атом» является дополнительным преимуществом предложенного алгоритма. Данный инструмент позволяет наблюдать в реальном времени за процессом измерения, текущим спектром; определять оптимальные параметры, временные интервалы, когда происходит возбуждение анализируемого элемента таблицы Менделеева.

Заключение

Предложен новый алгоритм оценки спектрального фона, устойчивый к изменениям формы фона во времени. Данный алгоритм позволяет расширить область применения на последовательности спектров во времени, содержащие линии основы, спектры выгорания, полученные при испарении вещества из кратера графитового электрода, а также при недостаточном количестве точек спектрального фона. Алгоритм обладает высокой скоростью работы и малым количеством параметров, имеющих физический смысл.

Литература

1. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелтакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.
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., 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.

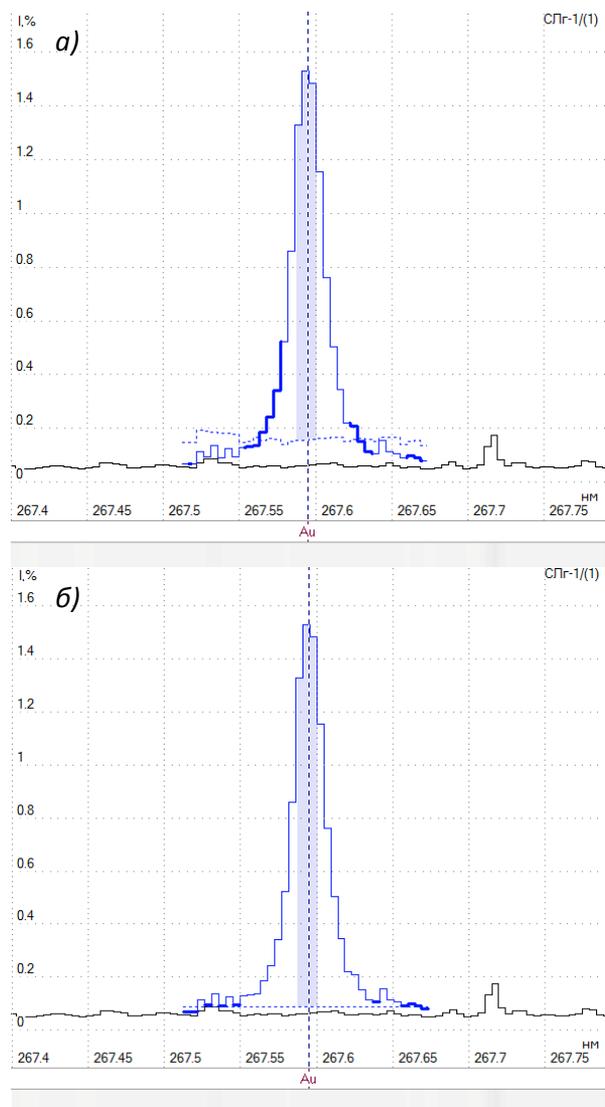


Рис. 7. Пример участка спектра с недостаточным количеством точек фона. Черная линия – интегральный спектр, синяя линия – спектр выгорания в данный момент времени, синяя пунктирная линия – найденный спектральный фон. а – результат поиска спектрального фона “Расширенным” алгоритмом, б – результат поиска спектрального фона предложенным в данной работе алгоритмом

КОНТРОЛЬ ТОЛЩИН СЛОЁВ МНОГОСЛОЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2»

З. В. Семёнов^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, И. А. Зарубин^{1,2}, М. С. Саушкин²,
Г. В. Эрг⁴, С. И. Ковалёв⁴

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

4 – Институт лазерной физики СО РАН

E-mail: info@vmk.ru

Аннотация

Создана система прецизионного спектрального контроля толщин слоёв многослойных диэлектрических покрытий в широком спектральном диапазоне на основе многоканального малогабаритного спектрометра «Колибри-2». Система основана на измерении зависимости коэффициента отражения от длины волны в диапазоне 525 – 1000 нм с последующим вычислением толщины слоя и имеет случайную погрешность определения толщины 0,02 нм. В состав системы входят малогабаритный многоканальный спектрометр «Колибри-2» и специализированное программное обеспечение LayerControl, поддерживающее интеграцию с пакетом численного расчёта. Система поддерживает два метода контроля — «прямой» и «непрямой» по дополнительным контрольным подложкам. Приведён пример применения системы для изготовления просветляющего покрытия с максимальным коэффициентом отражения 0,15 % в спектральном диапазоне 400 – 660 нм на вакуумной установке «ВУ-2М».

Введение

В настоящее время нанесение многослойных диэлектрических покрытий осуществляют в вакуумной или газонаполненной камере путём многократного последовательного напыления слоёв из двух или более материалов с различными показателями преломления. Для получения требуемого спектра отражения или пропускания покрытия (узкополосные и ступенчатые фильтры, лазерные зеркала, просветляющие покрытия в широком спектральном диапазоне и др.) часто необходимо наносить от нескольких десятков до сотни слоёв с характерными толщинами от единиц до сотен нм, что предъявляет высокие требования к системе контроля толщин слоёв покрытия.

Среди существующих методов контроля (акустические, резонансные, магнитные, микрометрические и спектральные) наиболее точными являются методы спектрального контроля. Спектральный контроль может проводиться на одной длине волны, на нескольких длинах волн и в широком спектральном диапазоне. Самым информативным из них, а в перспективе и самым точным, является метод контроля в широком спектральном диапазоне, основанный на измерении зависимости коэффициента отражения или пропускания покрытия от длины волны.

Появление доступных спектрометров с многоэлементными фотоприёмниками дало возможность использовать этот метод в промышленных установках нанесения многослойных диэлектрических покрытий [1, 2]. Однако часто при контроле используются значения коэффициентов отражения (пропускания) только на нескольких длинах волн. Кажется целесообразным для определения толщины слоя использовать весь зарегистрированный спектр (тысячи значений), что должно привести к снижению случайной погрешности определения толщины слоя.

Цель данной работы — ознакомить специалистов с применением малогабаритного многоканального спектрометра «Колибри-2» для контроля толщин слоёв многослойных оптических покрытий основанного на измерении зависимости коэффициента отражения от длины волны.

Система спектрального контроля

На рис. 1 показана схема системы спектрального контроля в составе вакуумной установки нанесения многослойных диэлектрических покрытий. В качестве источника излучения (1) использовалась галогеновая лампа HL-2000-FHSA (производитель – Ocean Optics, дрейф менее 0,3 % в час, цветовая температура 2800 К, выходная мощность 7 Вт) с достаточной интенсивностью излучения в диапазоне 400 – 1000 нм. Для компактности и удобства расположения элементов системы применялись волоконно-оптические кабели (2А и 2Б) с диаметром световода 1 мм. Поскольку система работает в режиме углов падения близких к нормальным, то вносимые в волокне поляризационные изменения не являются значимыми. Излучение источника (1) заводилось в световод (2А), изображение торца которого диаметром 6 мм строилось линзой (3А) на контрольной подложке (8). Отражённое от подложки излучение собиралось линзой (3Б) на торец световода (2Б) и подавалось на вход спектрометра (10). Линзы-ахроматы (3А и 3Б) и торцы световодов (2А и 2Б) были расположены в блоке коллиматоров (11), обеспечивающем юстировку оптической системы контроля. Управление системой контроля и расчёт толщины наносимого слоя осуществлялось с помощью специализированного программного обеспечения LayerControl.

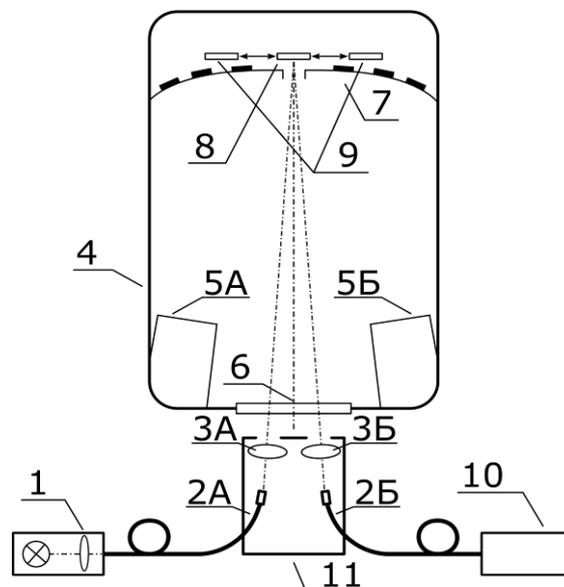


Рис.5. Схема системы спектрального контроля

В качестве вакуумной камеры 4 использовалась модернизированная вакуумная установка «ВУ-2М», расположенная в Институте лазерной физики СО РАН. Ввод и вывод излучения системы контроля осуществлялся через окно 6. Материалы в данной камере наносились методом электронно-лучевого испарения из соответствующих водоохлаждаемых тиглей (5) с ассистированием кислородной плазмой.

Держатель контрольных подложек (8 и 9) обеспечивал их смену для проведения калибровки системы контроля и при изменении материала очередного наносимого слоя. Зависимость коэффициента отражения от длины волны $R(\lambda)$ рассчитывалась следующим образом:

$$R(\lambda) = R_K(\lambda) \frac{U(\lambda) - U_T(\lambda)}{U_K(\lambda) - U_T(\lambda)} \quad (1)$$

где $R_K(\lambda)$ — коэффициент отражения калибровочной подложки, $U(\lambda)$ — выходной сигнал спектрометра в ходе контроля, $U_T(\lambda)$ — выходной сигнал спектрометра в отсутствие излучения (темновой сигнал), $U_K(\lambda)$ — выходной сигнал спектрометра при установке калибровочной подложки в область спектрального контроля. Измерение сигналов $U_T(\lambda)$ и $U_K(\lambda)$ производилось спектрометром системы контроля в процессе калибровки, а $R_K(\lambda)$ была

предварительно измерена на стационарном спектрометре. Обратная сторона контрольных подложек матировалась, поэтому в отражённом излучении вклад отражения от второй границы подложки был существенно ослаблен.

На рис. 2 показано основное окно ПО LayerControl, входящего в состав системы контроля. ПО LayerControl обеспечивает:

1. импорт дизайна покрытия, включающего материалы, порядок и толщины слоёв, из программного обеспечения OptiLayer [3];

2. автоматическое разбиение дизайна покрытия в случае проведения «непрямого» контроля с использованием нескольких контрольных подложек;

3. калибровку системы по калибровочной подложке с известной $R_K(\lambda)$,

4. измерение зависимости коэффициента отражения (пропускания) от длины волны в спектральном диапазоне контроля;

5. визуализацию расчётной и экспериментальной зависимостей коэффициента отражения (пропускания);

6. расчёт текущей толщины напыляемого слоя и визуализация значения разницы текущей и проектной толщины слоя. Расчёт толщин реализован через взаимодействие с библиотекой численного расчёта OptiReOpt;

7. сигнализацию оператору о завершении напыления слоя;

8. визуализацию скорости напыления для контроля однородности слоя,

9. возможность ручного изменения дизайна покрытия;

10. сохранение последовательности измеренных спектров отражения за время напыления каждого слоя покрытия для последующего анализа процесса напыления.

ПО LayerControl поддерживает «прямой» и «непрямой» методы контроля. При «прямом» методе контроля используется одна контрольная подложка, напыление слоёв на которую производится одновременно с напылением на рабочие подложки. Многослойные покрытия на контрольной и на рабочих подложках совпадают. Недостатком такого метода является существенная зависимость погрешности определения толщин слоёв от спектра напыляемого покрытия. Например, при создании просветляющего покрытия в области, перекрывающей диапазон спектрального контроля, начиная с некоторого слоя, спектр отражения практически не изменяется с приростом слоя и не имеет выраженных экстремумов, что существенно увеличивает погрешность определения толщин напыляемых слоёв.

Более универсальным является метод «непрямого» контроля по двум и более контрольным подложкам, на каждую из которых напыляется, например, только один материал. При напылении каждого материала только одна контрольная подложка находится в области напыления и контроля, остальные контрольные подложки скрыты от осаждения материала. Спектр отражения такой контрольной подложки в координатах $1/\lambda$ имеет характерный вид, близкий к гармоническому. Это гарантирует наличие экстремумов и их изменение в процессе напыления в области контроля. Как результат, погрешность определения толщины слоя не зависит от спектральной задачи.

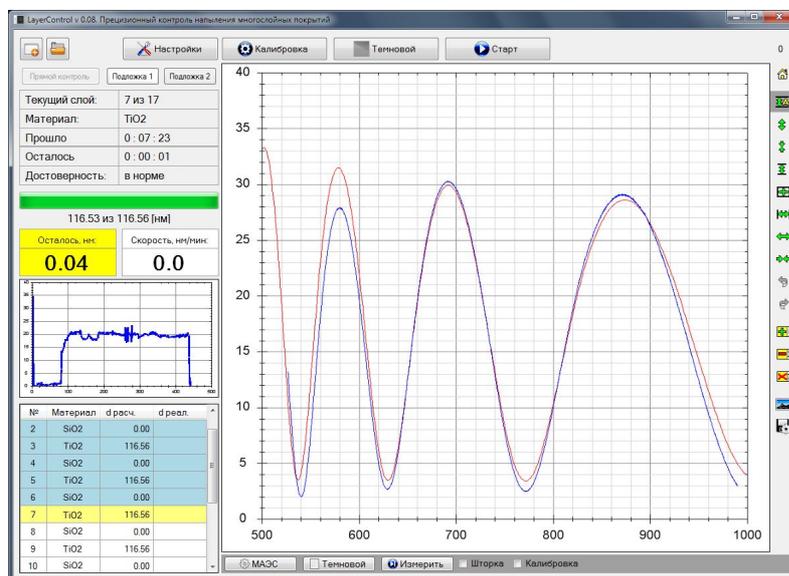


Рис.6. Основное окно ПО системы контроля LayerControl

Выбор спектрометра для данной системы

Спектры отражения регистрировались спектрометром «Колибри-2» (рис. 2), созданным по схеме Черни-Тёрнера на основе плоской дифракционной решётки и линейки фотодиодов [4].

Для создания системы контроля нанесения покрытия такие характеристики как количество фотодиодов, спектральное разрешение не являются важным, поскольку происходит измерение широкого *непрерывного* спектра, а не индивидуальный спектральных линий.

Важными являются: динамический диапазон, спектральный рабочий диапазон, и время экспозиции, поскольку они соответственно определяют диапазон измеряемых коэффициентов отражения, спектральный диапазон контроля, частоту измерений толщин и визуализации. Спектрометр «Колибри-2» имеет высокий по современным меркам динамический диапазон 10^4 , поддерживает работу в спектральном диапазоне 190 нм – 1100 нм и имеет время экспозиции от 5 мс. Кроме этого, малогабаритность спектрометра «Колибри-2» позволила разместить его в напылительной установке под вакуумной камерой.

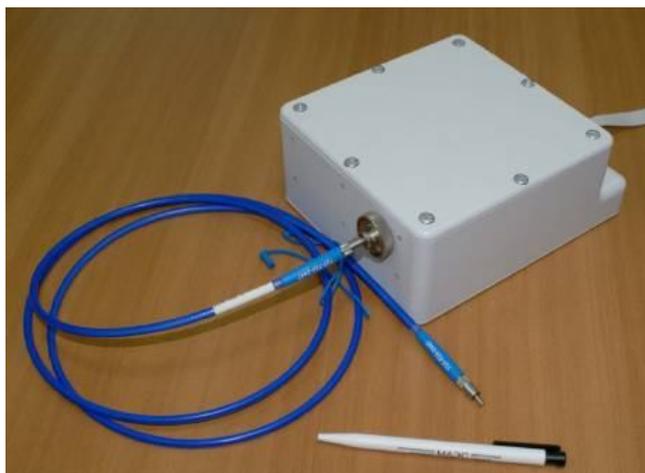


Рис.7. Внешний вид спектрометра «Колибри-2»

Таким образом, малогабаритный спектрометр «Колибри-2» фактически оптимальным образом подошёл для задачи создания системы контроля толщин слоёв многослойных покрытий.

Технология нанесения покрытия

Рассмотрим технологию создания многослойного диэлектрического покрытия с применением «непрямого» метода контроля в широком спектральном диапазоне.

Первым этапом создания покрытия является расчёт конфигурации слоёв (дизайна покрытия) для имеющихся материалов и подложек, который позволяет получить соответствующее спектральной задаче покрытие. Расчёт производится в программном пакете численного расчёта. Мы используем ПО OptiLayer, которое позволяет учесть погрешности контроля и нанесения слоёв и промоделировать возможные спектральные отклонения в покрытии.

Далее дизайн покрытия переносится на напылительную установку в ПО спектрального контроля LayerControl. При этом дизайн покрытия автоматически разбивается на вспомогательные дизайны покрытий для отдельных контрольных подложек под соответствующие материалы.

Затем на вакуумной установке вращением держателя контрольных подложек выставляется калибровочная подложка в область светового пятна системы контроля. Система производит калибровку путём измерения темнового сигнала $U_T(\lambda)$ и спектра калибровочной подложки $U_K(\lambda)$. Калиброванный коэффициент отражения $R(\lambda)$ вычисляется из входного сигнала спектрометра $U(\lambda)$ в соответствии с формулой (1).

После этого выставляется текущая контрольная подложка и производится нанесение очередного слоя. Нанесение покрытия контролируется в реальном времени программным обеспечением LayerControl с визуализацией спектра отражения в диапазоне контроля 525 – 1000 нм.

При таком способе нанесения покрытия, на вакуумной установке «ВУ-2М», оснащённой системой контроля, были получены следующие характеристики контроля:

3. время измерения спектра отражения — от 8 мс,
4. время измерения толщины текущего слоя — 1 с,
5. случайная погрешность измерения толщины слоя — 0,02 нм,
6. случайная погрешность напыления слоя — 1,0 нм.

Полученная случайная погрешность измерения толщины слоя 0,02 нм существенно меньше размера атома водорода, что, на первый взгляд, кажется ошибкой. Однако эта погрешность является величиной, усреднённой по размеру светового пятна системы контроля диаметром 6 мм, и получена за счёт высокой информативности регистрируемых спектров отражения, содержащих 2580 точек спектра. Таким образом, минимальное детектируемое приращение усреднённой толщины наносимого слоя не превышает 0,02 нм. Значение случайной погрешности нанесения слоя в большей степени определяется исполнением вакуумной установки, механизмом прекращения нанесения материала, характеристиками применяемых материалов и системой ассистирования.

Благодаря такой точности измерения толщин слоёв на экспериментальной установке в ходе тестирования системы удалось обнаружить эффект «паразитного подпыления» даже при закрытых заслонках. Величина такого «подпыления» в некоторых случаях могла достигать скорости 2 нм/минуту. «Подпыление» устраняется при выключении электронно-лучевого испарителя по окончании напыления каждого из слоёв.

Применение системы контроля

На вакуумной установке «ВУ-2М», оснащённой системой спектрального контроля в Институте лазерной физики СО РАН были изготовлены сотни многослойных оптических покрытий: зеркала, ступенчатые спектральные фильтры, просветляющие покрытия в широком спектральном диапазоне и другие. В том числе покрытия для спектральных областей, не пересекающихся со спектральным диапазоном контроля. Так, например, были изготовлены плотные зеркала для инфракрасного диапазона 2600 – 3400 нм. В таких случаях основным требованием являлась прозрачность используемых для покрытия материалов в диапазоне контроля.

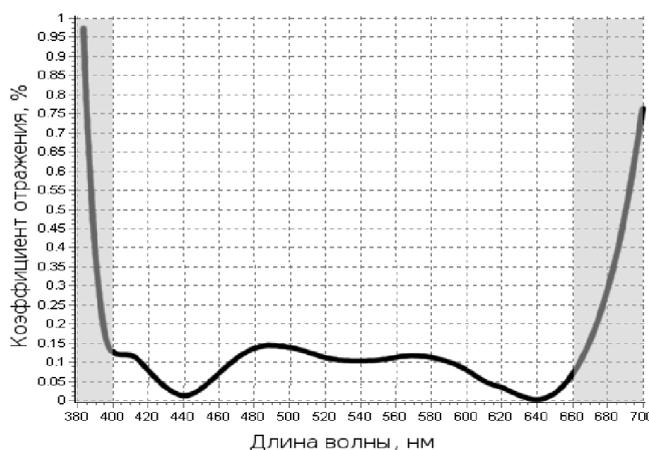


Рис.8. Просветляющее покрытие для видимого диапазона

В качестве примера приведём решение актуальной задачи создания просветляющего покрытия (AR-фильтров) [5]. Требовалось получить коэффициент отражения от подложки с покрытием не более 0,3 % в спектральном диапазоне 400 – 660 нм. Для изготовления просветляющего покрытия были использованы материалы TiO₂, SiO₂, MgF₂. Дизайн покрытия содержал 9 слоёв. На рис. 4 приведён коэффициент отражения для созданного просветляющего покрытия. В спектральном диапазоне 400 – 660 нм покрытие имеет максимальный коэффициент отражения 0,15 %, что близко к результатам численного расчёта конфигурации покрытия и с запасом удовлетворяет требованиям поставленной задачи.

Заключение

Создана система прецизионного спектрального контроля толщин слоёв многослойных диэлектрических покрытий в широком спектральном диапазоне. Она основана на измерении зависимости коэффициента отражения от длины волны в диапазоне 525 – 1000 нм с последующим вычислением толщины слоя в реальном времени и имеет случайную погрешность определения толщины — 0,02 нм. В состав системы входят малогабаритный спектрометр «Колибри-2» и специализированное программное обеспечение LayerControl, поддерживающее интеграцию с пакетом численного расчёта OptiLayer/OptiReOpt. Система поддерживает два метода контроля — «прямой» и «непрямой» по дополнительным контрольным подложкам. С её применением на вакуумной установке «ВУ-2М» изготовлено просветляющее покрытие с максимальным коэффициентом отражения 0,15 % в спектральном диапазоне 400 – 660 нм.

Литература

4. *Badoil B., Lemarchand F., Cathelinaud M., Lequime M.* Manufacturing of an absorbing filter controlled by a broadband optical monitoring. // OSA, Optics Express. 2008. Vol. 16, No. 16.
5. *Wilbrandt S., Leitel R., Gabler D., Stenzel O., Kaiser N.* In-situ broadband monitoring and characterization of optical coatings. // Optical Interference Coatings. 2004. OSA, Technical Digest Series, paper TuE6.
6. *Tikhonravov A.V., Trubetskov M.K.* Computational manufacturing as a bridge between design and production. // OSA, Applied Optics. 2005. Vol. 44, No. 32.
7. *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.
8. *Schulz U.* Wideband antireflection coatings by combining interference multilayers with structured top layers. // Optics Express. 2009. Vol. 17, No. 11.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА МАЭС И СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

А. А. Дзюба¹, В. Р. Шаяпов²

1 – Новосибирский государственный технический университет

2 – Институт неорганической химии СО РАН

E-mail: dzuba@eml.ru

С развитием оптико-электронных приборов все проще становится изучение оптических свойств материалов. Так, используя малогабаритный спектрометр «Колибри-2», следует лишь правильно установить и защитить волоконно-оптические кабели, с помощью которых освещается исследуемый образец и производится регистрация отраженного или прошедшего света к спектрометру. А применение анализатора МАЭС в комплексе с программой Atom дает эффективный комплекс, с помощью которого можно строить различные спектральные схемы измерения.

В группе оптических исследований Института неорганической химии СО РАН разрабатываются различные приставки к спектрометру «Колибри-2», в которых определенная фиксация волоконно-оптических кабелей позволяет производить измерения различных твердых материалов с применением одного лишь спектрометра. С помощью анализатора МАЭС производятся модификации существующих оптических приборов и разработка новых. Далее будут рассмотрены некоторые из разработанных устройств.

Для измерения спектров отражения порошков нами была спроектирована и изготовлена приставка к спектрометру Колибри-2, в которой реализован принцип максимального сближения двух волоконно-оптических кабелей, которые располагаются под углом 45° к объекту измерения. Такая конструкция позволяет без дополнительных сложных оптических элементов получать спектры отражения сильно рассеивающих объектов. Максимально близко расположенное к объекту измерения волокно позволяет собирать больше света, рассеянного под разными углами от образца. Результаты использования данной установки показали ее высокую эффективность в исследовании порошков люминофоров. Можно быстро и просто оценивать относительную интенсивность полос в серии образцов. Эта установка незаменима для рутинного контроля качества люминофоров.

Для изучения оптических свойств тонких пленок методом спектрофотометрии мы используем спектрометр Колибри-2. Интересные возможности дает регистрация спектров отражения пленок при изменении температуры. Температурные зависимости величин, которые описывают спектр отражения, несут важную информацию о строении образца. Для таких исследований была разработана конструкция, в которую помещается печь, на которой находится образец. Облучение образца светом происходит под углом 45°, а прием отраженного света на спектрометр осуществляется волоконно-оптическими кабелями, закрепленными в специальных коллиматорах. Кроме того в установке возможна откачка воздуха до форвакуума. Разработанная конструкция позволила производить измерения при повышенных температурах без вреда оптическому волокну и коллиматорам.

На базе гониометра ГС-5 разработаны новые оптические схемы измерения углов с использованием современной элементной базы оптоэлектроники. Найдены технические решения для исследования твердых тел, например кристаллов, стекол.

В классической схеме гониометра ГС-5 свет от осветителя через коллиматор попадает на образец, где отразившись от грани, попадет обратно в коллиматор и наблюдается с

помощью окуляра коллиматора, либо свет проходит через образец в зрительную трубу, где тоже наблюдается с помощью окуляра.

Идея модификации гониометра состоит в том, чтобы проводить измерения с использованием гелий-неонового лазера как источника света, а также отказаться от субъективного визуального наблюдения путем установки линейки МАЭС. Эта схема – простая и, благодаря этому, требует мало настроек, которые могут ввести ошибки в измерения. Изначально такую схему предложил Б.М. Аюпов для работы с маленькими образцами [1]. В дальнейшем была проведена модификация этой схемы с установкой линейки МАЭС и использованием схемы автоколлимации. Первые результаты измерения стеклянной призмы на модифицированном гониометре показали, что в такой схеме можно добиться хорошей точности в измерениях, а проведение измерений значительно упрощается.

Еще одна схема модификации гониометра ГС-5 была разработана с целью получения спектров показателей преломления (дисперсии) стекол и кристаллов. В этой схеме были убраны окуляры и осветитель, остались только коллиматор и зрительная труба. В фокус коллиматора установлена щель, которая освещается лампой с полым катодом, а в фокус зрительной трубы установлена линейка МАЭС. Данная схема предусматривает работу в режиме наименьшего отклонения. Спектр лампы полого катода пространственно разлагается призмой и регистрируется линейкой МАЭС, что позволяет строить дисперсионные кривые исследуемого образца по многим точкам.

С использованием разработанной спектральной схемы была исследована призма из кварцевого стекла. Образец был измерен дважды и результаты измерений имели отклонения от работы Малитсона [2] и друг от друга не более $5 \cdot 10^{-4}$. Кроме того образец измерялся на рефрактометре Пульфриха по методу V-призмы, так же обнаружены отклонения на 4-ом знаке после запятой. Для многих практических целей такой точности достаточно.

С помощью этой же схемы был измерен анизотропный кристалл калий-гадолиниевого вольфрамата и получены дисперсии показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн. Результаты измерения этого же кристалла на рефрактометре Пульфриха по особой методике Б.М. Аюпова [3] дали результаты, отличающиеся только на 4-ом знаке после запятой.

Литература

1. Аюпов Б.М. Модификация гониометра ГС-5 // ПТЭ. — 1993. — 5. — С. 185-187.
2. Malitson I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica // J. of the Optical Society of America. — 1965. — Vol. 55, 10. — P. 1205-1209.
3. Аюпов Б.М., Соколов В.В. Расширение диапазона измерения показателя преломления твердых тел на рефрактометре PR-2 // Оптический журнал. — 1994. — 7. — С. 69-70.