

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ, МАТЕМАТИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ, А ТАКЖЕ СЕРТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции:

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
“Заводская лаборатория.
Диагностика материалов”.
Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

Журнал включен в список изданий,
рекомендованных ВАК при защите
докторских диссертаций.

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская
лаборатория. Диагностика материалов», 2017

Перепечатка материалов журнала
«Заводская лаборатория. Диагностика
материалов» допускается только
с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

**ЗАВОДСКАЯ[®]
ЛАБОРАТОРИЯ**
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика
материалов[®]” является зарегистрированной тор-
говой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраня-
ются законом.

Барановская В. Б., Болдырев И. В., Карпов Ю. А., Федотов П. С. Международные организации в области аналитической химии и участие России в их деятельности	7
Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС	15
Пушпов А. А. О возможности снижения систематических и случайных погрешностей атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием многолинейчатой градуировки	20
Баладина Н. П., Захарова М. Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород	31
Пелевина Н. Г., Жарликова Т. Н., Герашенко Е. А. Опыт применения анализатора МАЭС для определения мышьяка, олова, сурьмы, таллия, галлия, германия и индия в рудах и продуктах их переработки	35
Зак А. А., Шабанова Е. В., Васильева И. Е. Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов	38
Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Кубрина Е. Д. Синтез и испытания стандартного образца состава графитового коллектора микропримесей	45
Домбровская М. А., Лисиенко Д. Г., Гильмуллина Ч. Г., Кубрина Е. Д. Совершенствование атомно-эмиссионной методики анализа графитового коллектора микропримесей	51
Кошель Е. С., Барановская В. Б., Карпов Ю. А. Новые возможности дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия	54
Сафронова Н. С., Гришанцева Е. С., Гаранин В. Г., Федорова Л. П. Атомно-эмиссионное определение редкоземельных и редких элементов в эколого-геологических объектах с использованием анализатора МАЭС	57
Дробышев А. И., Рядчикова Н. А., Савинов С. С. Атомно-эмиссионное спектральное определение микроэлементов в волосах человека с использованием МАЭС	63
Буренко Н. Д. Опыт применения спектрометрических комплексов «Экспресс-Ойл» в лабораториях ОАО «РЖД»	68
Степановских В. В. Стандартные образцы чугуна и стали для спектрального анализа, разработанные ЗАО «Институт стандартных образцов»	70
Троицкий Д. Ю., Медведев Н. С., Сапрыкин А. И. Возможности установки искрового пробоотбора для анализа металлических образцов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	77
Куропятник И. Н. Метрологические характеристики вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт»	81
Заксас Н. П., Веряскин А. Ф., Лабусов В. А. Возможности двухструйной дуговой плазмы для прямого анализа проб разной природы	86
Черевко А. С., Морозова А. А. Исследование матричных помех в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном	90
Шавекин А. С., Купцов А. В., Заякина С. Б., Аношин Г. Н. Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, полученных с использованием установки «Поток» и дугового двухструйного плазмотрона «Факел»	97
Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1	101
Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Анализаторы МАЭС для спектрометра «Гранд» с улучшенными характеристиками в области 258 – 269 нм	105
Пелипасов О. В., Путьмаков А. Н., Чернов К. Н., Бурумоз И. Д., Селюнин Д. О., Боровиков В. М. Спектрометр с источником микроволновой плазмы для одновременного многоэлементного атомно-эмиссионного анализа растворов	108
Зарубин И. А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе	114
Семенов З. В., Лабусов В. А., Зарубин И. А., Эрг Г. В. Применение многослойных диэлектрических покрытий для подавления излучения нерабочих порядков спектра в спектрометрах с дифракционной решеткой	117
Бокс Д. Н., Лабусов В. А., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Однолинзовая система освещения входной щели вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт»	122
Ращенко В. В. Спектроаналитические генераторы «Шаровая молния». Модернизация и расширение ассортимента приборов	127
Семенов З. В., Ващенко П. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Болдова С. С. Алгоритм расчета формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения	129
Панкратов С. В., Лабусов В. А. Оценка содержания элементов при автоматическом качественном анализе вещества с использованием функции кросс-корреляции	132
Семенов З. В., Неклюдов О. А., Гаранин В. Г. Новые модули «Экспорт спектров» и «Информация из спектра» программы «Атом»	138

Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН

С. М. БАРИНОВ,

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

чл.-корр. РАН

К. В. ГРИГОРОВИЧ,

акад. РАН

А. Г. ДЕДОВ,

акад. РАН

Ю. А. ЗОЛОТОВ,

докт. техн. наук

Л. К. ИСАЕВ,

акад. РАН

В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (*Хорватия*),

И. И. КУСЕЛЬМАН (*Израиль*),

докт. техн. наук

Ю. Г. МАТВИЕНКО,

чл.-корр. РАН

Н. А. МАХУТОВ,

докт. техн. наук

Е. М. МОРОЗОВ,

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

М. Е. НОСОВА

(*зам. главного редактора*),

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

Журнал зарегистрирован
в Комитете по печати РФ:
№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии
издательства "Фолиум"
127411, Москва,
Дмитровское ш., 157, стр. 6.
Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 15.01.2017

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 10,25

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель О. А. ШПИГУН

Химические, физические и физико-химические методы анализа — канд. техн. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, канд. хим. наук О. Д. ВЕРНИДУБ, чл.-корр. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, проф. докт. хим. наук Ю. М. ДЕДКОВ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, акад. РАН Ю. А. КАРПОВ, канд. хим. наук И. А. РОДИН, докт. техн. наук В. А. СИМАКОВ, докт. хим. наук П. С. ФЕДОТОВ, доц. канд. хим. наук Д. Г. ФИЛАТОВА, проф. докт. физ.-мат. наук М. Н. ФИЛИППОВ

Редактор отдела канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель Н. А. МАХУТОВ

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт. физ.-мат. наук С. Г. БУГА, канд. физ.-мат. наук В. Ю. ВВЕДЕНСКИЙ, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН, проф. докт. хим. наук Б. М. МОГУТНОВ, канд. физ.-мат. наук А. О. РОДИН, канд. физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБРЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность — чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ, чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф. докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНОВА, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КАЗАНЦЕВ, проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТВИЕНКО, проф. докт. техн. наук В. М. МАТЮНИН, проф. докт. техн. наук Е. М. МОРОЗОВ, докт. техн. наук В. Н. ПЕРМЯКОВ, проф. докт. техн. наук И. А. РАЗУМОВСКИЙ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель Д. А. НОВИКОВ

Проф. докт. техн. наук Н. Н. БАХТАДЗЕ, докт. физ.-мат. наук М. В. ГУБКО, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук А. И. ОРЛОВ, проф. докт. техн. наук Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ, проф. докт. техн. наук Н. В. СКИБИЦКИЙ, канд. физ.-мат. наук В. В. СТРИЖОВ, проф. докт. техн. наук В. О. ТОЛЧЕЕВ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель Л. К. ИСАЕВ

И. В. БОЛДЫРЕВ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад. РАН А. Г. ДЕДОВ, канд. техн. наук Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ, канд. техн. наук В. И. ПАНЕВА

Редактор отдела канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА

CONTENTS

Baranovskaya V. B., Boldyrev I. V., Karpov Yu. A., and Fedotov P. S. International Institutions in the Field of Analytical Chemistry and Russian Participation in Their Activities	7
Labusov V. A., Garanin V. G., and Zarubin I. A. New Spectral Systems Based on MAES Analyzers	15
Pupyshev A. A. On the Possibility of Reducing the Systematic and Random Errors of Atomic Emission Spectral Analysis Using Multiline Calibration.	20
Balandina N. P. and Zakharova M. L. New Applications of a Three-Phase Arc and a MAES Analyzer for Spectral Analysis of Rocks	31
Pelevina N. G., Zharlikova T. N., and Gerashchenko E. A. Experience of Using MAES Analyzers in Determination of Arsenic, Tin, Antimony, Thallium, Gallium, Germanium, and Indium in Ores and Products of Their Processing.	35
Zak A. A., Shabanova E. V., and Vasil'eva I. E. New Capabilities of Multichannel Spectrometer "Kolibri-2" for Analysis of Geological Samples	38
Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A., and Kubrina E. D. Synthesis and Testing of the Reference Material of Graphite Collector of Microimpurities	45
Dombrovskaya M. A., Lisienko D. G., Gil'mullina Ch. G., and Kubrina E. D. Improvement of the Atomic-Emission Method for Analyzing Graphite Collector of Trace Impurities	51
Koshel' E. S., Baranovskaya V. B., and Karpov Yu. A. New Opportunities for Arc Atomic-Emission Analysis of Europium Oxide	54
Safronova N. S., Grishantseva E. S., Garanin V. G., and Fedorova L. P. Atomic Emission Determination of Rare Earth and Trace Elements in Ecological and Geological Samples Using MAES Analyzer	57
Drobyshev A. I., Ryadchikova N. A., and Savinov S. S. Atomic Emission Spectral Determination of Microelements in Human Hair Using MAES	63
Burenko N. D. Experience of Using Universal Spectrometer "Express-Oil" in Chemical and Technical Laboratories of the JSC "Russian Railways"	68
Stepanovskikh V. V. Standard Cast-Iron and Steel Samples for Spectral Analysis Developed at JSC "Institute for Certified Reference Materials"	70
Troitskiy D. Yu., Medvedev N. S., and Saprykin A. I. Analytical Capabilities of Spark Sampling Device for ICP-AES Analysis of Metal Samples	77
Kuropyatnik I. N. Metrological Characteristics of a "Grand-Expert" Vacuum Atomic Emission Spectrometer	81
Zaksas N. P., Verjaskin A. F., and Labusov V. A. Assessment of the Capabilities of Using a Two-Jet Arc Plasma for Direct Analysis of the Samples of Different Nature.	86
Cherevko A. S. and Morozova A. A. Study of Matrix Interference in Atomic Emission Spectrometry with a Two-Jet Arc Argon Plasmatron	90
Shavekin A. S., Kuptsov A. V., Zayakina S. B., and Anoshin G. N. Comparison of the Results of Scintillation Atomic Emission Analysis Obtained on Spectral System "Potok" and a Two-Jet Arc Plasmatron "Fakel"	97
Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., and Shabanova E. V. Luminosity and Spectral Resolution of "Grand," "Grand-1500," and STE-1 Spectrometers	101
Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., and Dzyuba A. A. MAES Analyzers for a Grand Spectrometer with Improved Performance in the Range of 258 – 269 nm	105
Pelipasov O. V., Put'makov A. N., Chernov K. N., Burumov I. D., Selyunin D. O., and Borovikov V. M. Microwave Plasma Spectrometer for Simultaneous Multielement Atomic-Emission Analysis of Solutions	108
Zarubin I. A. Capabilities of a Compact Kolibri-2 Spectrometer in Atomic Emission Spectral Analysis.	114
Semenov Z. V., Labusov V. A., Zarubin I. A., and Erg G. V. Application of Multilayer Dielectric Coatings for Suppression of Non-Working Spectrum Orders in Diffraction Grating Spectrometers.	117
Bock D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A., and Garanin V. G. Single-Lens Entrance Slit Illumination System for a "Grand-Expert" Vacuum Spectrometer.	122
Rashchenko V. V. Spectroanalytical Generators "Sharovaya Molniya": Upgrading and Diversification	127
Semenov Z. V., Vaschenko P. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., and Boldova S. S. Algorithm of Background Shape Calculation in a Sequence of Atomic-Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source	129
Pankratov S. V. and Labusov V. A. Evaluation of the Element Content in an Automatic Qualitative Analysis of Substances Using a Cross-Correlation Function.	132
Semenov Z. V., Neklyudov O. A., and Garanin V. G. New Modules "Spectrum Export" and "Information from Spectrum" Developed for "Atom" Software	138

ABSTRACTS

International Institutions in the Field of Analytical Chemistry and Russian Participation in Their Activities <i>Baranovskaya V. B., Boldyrev I. V., Karpov Yu. A., and Fedotov P. S.</i>	7
Basic information about the structure, functions and interaction of international institutions in the field of analytical chemistry is presented including the role of Russian representatives in the activity of Eurachem, CITAC, ILAC-APLAC, and IUPAC. Attention is paid to the regulatory and methodological international documents of Eurachem used by Russian analysts and metrologists. Novel publications (in Russian language) regarding inter-laboratory quality control, validation of the methods (techniques) and evaluation of the uncertainty of analytical results are presented. Information regarding the requirements of international accreditation system ILAC is summarized. A fundamental role of IUPAC in the development of chemical nomenclature, terminology and standardization in the field of chemical research is shown. An emphasis is made on the necessity and efficiency of Russian participation in the work of international institution in the field of analytical chemistry. The necessary of further expansion and promotion of scientific and technical cooperation of Russia with the world scientific community is demonstrated.	15
Keywords: international institutions; accreditation; metrology; analytical chemistry.	15
UDC 543.423	57
New Spectral Systems Based on MAES Analyzers <i>Labusov V. A., Garanin V. G., and Zarubin I. A.</i>	63
We present a review of the spectral systems developed by "VMK-Optoelektronika" company for atomic-emission spectral analysis: Grand Globula, Grand Kristall, and Express intended for direct atomic-emission spectral analysis of solid metal and powder samples; Grand-Potok desired for rapid analysis of powders by the spill-injection method; Grand-Expert and Favorit for rapid analysis of metals and alloys; spark sampling systems Aspekt for analysis of metal samples using ISP-AES and ISP-MS; Express-Oil for direct analysis of oils; and Pavlin for rapid determination of sodium, lithium, potassium, calcium, barium, cesium, and rubidium in solutions. The design of the spectrometers and performance data are presented.	68
Keywords: atomic emission spectrometry; spectral systems; spectrometers; spectrum analyzers; multi-element solid-state detectors; detector arrays; spectrum excitation sources.	86
UDC 543.423.1	90
On the Possibility of Reducing the Systematic and Random Errors of Atomic Emission Spectral Analysis Using Multiline Calibration <i>Pupyshev A. A.</i>	97
The main systematic and random errors of atomic emission spectral analysis and various procedures used for their reduction are considered: classical internal standard approach, non-spectral matrix effects, the use of several spectral lines of the analyte and internal standard with and without weight coefficients, signal drift, instability of sample injection and conditions of spectra excitation. The necessity of incorporating those methods into the software of the devices intended for atomic emission spectral analysis with various sources of spectrum excitation, including inductively coupled plasma is demonstrated. An algorithm and stand-alone program for optimization of the calibration curve based on multiline recording of the spectral lines of matrix elements and analyte, internal standards, solvent, and discharge atmosphere, capable of implementing the above methods of error reduction both in calibration and analysis are developed.	101
Keywords: atomic emission spectroscopy; systematic and random errors of analysis; internal standard; non-spectral interference; multi-signal calibration.	105
UDC 550.4.08	117
New Applications of a Three-Phase Arc and a MAES Analyzer for Spectral Analysis of Rocks <i>Balandina N. P. and Zakharova M. L.</i>	122
The results of using a multi-channel analyzer of emission spectra (MAES) and "Atom" software for multielement atomic-emission spectral analysis of rocks using spill-injection method are presented. Replacing of the visual interpretation of spectra by high-quality digital processing significantly in-	127

creases the performance of the analysis, extends the range of detectable concentrations, and improves the metrological characteristics of determination of micro and macro components of rocks.

Keywords: atomic emission spectroscopy; three-phase arc; spill-injection method; multichannel emission spectrum analyzer.

UDC 543.423

Experience of Using MAES Analyzers in Determination of Arsenic, Tin, Antimony, Thallium, Gallium, Germanium, and Indium in Ores and Products of Their Processing

Pelevina N. G., Zharlikova T. N., and Gerashchenko E. A.

The advantages of atomic-emission determination (validated for photoelectric spectra recording) of arsenic, tin, antimony, thallium, gallium, germanium, and indium in rare metal ores and products of their processing are demonstrated. Replacement of the spectrum recording system of a DFS-8-3 diffraction spectrograph by MAES analyzer transforms it into a modern spectrometer capable of rising labor efficiency of the analytical laboratory.

Keywords: atomic emission spectroscopy; MAES; rare and trace elements; ores and products of their processing.

UDC 543: (225+423.1)

New Capabilities of Multichannel Spectrometer "Kolibri-2" for Analysis of Geological Samples

Zak A. A., Shabanova E. V., and Vasil'eva I. E.

A method of sample preparation is developed for geological samples of various compositions to provide simultaneous determination of cesium and other alkali metals (Na, K, Li and Rb) on a multichannel spectrometer "Kolibri-2" using flame photometry. The lower limit of cesium determination is close to its average abundance. The procedures of sample preparation and calibrations using reference material standards (RMS) of rocks, soils, sediments and coal ash provided the following ranges of the determinable contents (% wt.): Na 0.025 – 7.4; K 0.085 – 15.0; Li 0.00025 – 0.33; Rb 0.0005 – 0.15; Cs 0.0002 – 0.0070. The accuracy of the results for cesium is confirmed in analysis of RMS and spiking tests. The reduction of time spent for each stage of analysis compared to existing techniques increases the efficiency of the proposed flame photometric technique of determination of alkali metals on a spectrometer "Kolibri-2" and diminishes the time of the classical silicate analysis.

Keywords: flame photometry; spectrometer "Kolibri-2"; cesium; alkali metals; geological samples.

UDC 543.089.68 : 661.666

Synthesis and Testing of the Reference Material of Graphite Collector of Microimpurities

Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A., and Kubrina E. D.

Synthesis features of a set of six samples of the reference material of the new type of graphite collector of microimpurities SOG-30 are discussed. The results of analysis of the matrix composition (high purity graphite HP-8-4), degree of unhomogeneity, stability, and mutual consistency of the samples are presented. The results of testing SOG-30 carried out in Federal State Unitary Enterprise "UNIIM" using state secondary standard GUAT 196-1–2012 by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma (mass-spectrometer NexION-300D) are presented.

Keywords: reference material standard; graphite collector; material synthesis; testing.

UDC 543.42:661.666

Improvement of the Atomic-Emission Method for Analyzing Graphite Collector of Trace Impurities

Dombrovskaya M. A., Lisienko D. G., Gil'mullina Ch. G., and Kubrina E. D.

Conditions for atomic emission spectroscopic determination of trace impurities in graphite powder using fractional distillation in arc AC discharge are optimized. A PGS-2 spectrometer with MAES analyzer are used for spectra recording. The effect of the discharge current, composition and concentration of buffering agents, as well as sample dispensing process on the results of analysis is studied.

Keywords: graphite collector of trace impurities; atomic emission spectral analysis; fractional distillation.

UDC 543.423

New Opportunities for Arc Atomic-Emission Analysis of Europium Oxide

Koshel' E. S., Baranovskaya V. B., and Karpov Yu. A.

A possibility of direct arc atomic emission analysis of europium oxide is analyzed using a high-resolution spectrometer "Grand Extra" ("VMK-Optoelektronika," Russia). The curves of burning-out the impurities in the presence of different carriers are studied. We have optimized conditions of the analysis and parameters of the spectrometer. The developed advanced techniques of arc atomic emission analysis of europium oxide with improved (compared to standard procedure) metrological characteristics provides determination of the rare earth impurities in the concentration range of $3 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$ % wt.

Keywords: atomic-emission analysis; arc excitation source; rare earth metals; europium; multichannel analyzers of emission spectra (MAES).

UDC 543.423, 550.4, 502.65(282.247.411.6)

Atomic Emission Determination of Rare Earth and Trace Elements in Ecological and Geological Samples Using MAES Analyzer

Safronova N. S., Grishantseva E. S., Garanin V. G., and Fedorova L. P.

A method of direct simultaneous determination of rare earth (Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Sc) and trace elements (V, Cr, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, In, W, Pb), Fe and Mn in sediments and ash of aquatic vegetations of Ivan'kovo Reservoir using atomic emission spectrometry with ac arc discharge is developed. MAES spectrum analyzer ("VMK-Optoelektronika") and software package "Atom 3.2" are used with a high-resolution (0.003 nm) diffraction spectrograph DFS-13-2 (flat grating 1200 lines/mm), thus providing determination of 11 from 17 rareearth elements within an optical range of 402.71 – 452.64 nm. The detection limits of the method range within 1 – 3 mg/kg, depending on the element. Spectral overlapping of the molecular bands of CN and analytical lines of Pr, Eu, Dy, Tm, Lu renders determination of these elements impossible.

Keywords: atomic-emission spectral method; multichannel spectrometer (MAES); rare-earth elements; rare elements; bottom sediments; aquatic vegetation.

UDC 543.423.1

Atomic Emission Spectral Determination of Microelements in Human Hair Using MAES

Drobyshev A. I., Ryadchikova N. A., and Savinov S. S.

Biomonitoring of essential and toxic elements present in human is an urgent task of modern medicine. In that context, human hair is a promising matrix for the analysis. We present the results of atomic emission spectral analysis of hair mineralizates (obtained after acid digestion) with excitation of a dried residue spectrum from the end of carbon electrode in ac arc. Spectrum recording was carried out using a MFS-8 spectral device modernized by linear photodiode array MAES. The developed technique is used for determination of Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, P, Pb, and Zn in 42 different hair samples. Using the obtained data we derived a law of the element distribution in the sample and compare the results with the literature data. Statistically significant influence of the donor gender on the content of several elements in human hair is revealed.

Keywords: atomic emission spectrometry; dried residue; hair; microelements; average concentrations; subpopulation factors.

Experience of Using Universal Spectrometer "Express-Oil" in Chemical and Technical Laboratories of the JSC "Russian Railways"

Burenko N. D.

Experience of using a universal spectrometer "Express-Oil" (developed by "VMK-Optoelektronika") in combination with a set of devices available in railway chemical and technical laboratories and used for spectral analysis of oils, lubricants and alloys is described. A complete specification and advantages of the spectrometer are presented are considered.

Keywords: fuel/diesel oil; abrasive wear; journal-box; railway laboratory; "Express-Oil"; spectrometer; stirrer.

UDC 006.9:53.089.68:543.42:669.14

Standard Cast-Iron and Steel Samples for Spectral Analysis Developed at Institute for Certified Reference Materials*Stepanovskikh V. V.*

Current state and prospects of developing reference standards in the present context are considered. Metrological characteristics of the reference specimens of cast iron and steel developed at Institute for Certified Reference Materials (ICRM) over the last 5 years and certified for spectrometric analysis are presented.

Keywords: standard sample of cast-iron; standard sample of steel; testing of standard samples; spectral analysis.

UDC 543.423.1

Analytical Capabilities of Spark Sampling Device for ICP-AES Analysis of Metal Samples*Troitiskiy D. Yu., Medvedev N. S., and Saprykin A. I.*

The analytical performance of a spark sampling device "Aspect" ("VMK-Optoelektronika") is evaluated for steel analysis by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES). The results of studying the effect of pulse duration, frequency and current of the spark discharge on the character of sample erosion, size and quantity of aerosol particles are presented. The dependences of the analytical signal on the spark duration are obtained and the optimal duration of preliminary sparking is specified. The limit of Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si, and V detection ranges from $n \times 10^{-5}$ to $n \times 10^{-2}$ % wt. The accuracy of the ICP-AES analysis with a spark sampling using standard reference sample showed the good agreement between certified and determined values of analyte concentration.

Keywords: atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-AES); spark sampling; analysis of steels and alloys.

UDC 543.423

Metrological Characteristics of a "Grand-Expert" Vacuum Atomic Emission Spectrometer*Kuropyatnik I. N.*

The results of studying the repeatability and stability of quantitative determination of different chemical elements in steels on a "Grand-Expert" vacuum atomic emission spectrometer (time scale from 10 min up to 3 months) are presented. The validity of the method is estimated from analysis of the calibration characteristics. It is shown that a vacuum atomic emission spectrometer ("Grand-Expert") provides a reliable determination of alloying elements in steels with a relative error of 1 – 2 %.

Keywords: atomic emission spectral analysis; steel; multichannel analyzer of emission spectra; MAES.

UDC 543.423

Assessment of the Capabilities of Using a Two-Jet Arc Plasma for Direct Analysis of the Samples of Different Nature*Zaksas N. P., Verjaskin A. F., and Labusov V. A.*

An expediency of application of two-jet arc plasma to analytical problems, which are not easily solved by other spectral, is shown. Atomic emission techniques for analysis of brown coal and protein complex compounds of small weight, both direct and after thermal treatment of the sample, are suggested using reference samples based on graphite powder and simple sample preparation procedure of dilution of the sample by a spectroscopic buffer. Owing to "ATOM" software which provides spectrum registration of each basic exposure, a procedure of qualitative determination of the element inclusions in diamond particles (weight less than 1 mg) is developed. Advantages of this method compared to other spectral methods used for solving specific analytical tasks are discussed. All the techniques described here are performed using the new plasmatron developed at the "VMK-Optoelektronika" Company.

Keywords: two-jet plasma; brown coal; protein; diamond; inclusions.

UDC 533.9

Study of Matrix Interference in Atomic Emission Spectrometry with a Two-Jet Arc Argon Plasmatron*Cherevko A. S. and Morozova A. A.*

The effects of Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Ce, La, and Y matrix elements on the spectra excitation conditions in plasma flow of argon two-jet plasmatron (DDP) are studied. The dominant excitation mechanisms in atoms and ions of analyte with different energy structure in the presence of a particular

matrix are revealed. A new kind of matrix interference attributed to the low second ionization potential of matrix elements is found. Those elements, especially having low-lying thermal levels of double-charged ions, are shown to quench the population of argon excited state in plasma, thus decreasing the efficiency of ion emission excitation of the analyte through Penning ionization.

Keywords: two-jet arc argon plasmatron; matrix interference; electronic configuration; Penning ionization; charge transfer; ion-electron recombination.

UDC 543.423.1;543.07

Comparison of the Results of Scintillation Atomic Emission Analysis Obtained on Spectral System "Potok" and a Two-Jet Arc Plasmatron "Fakel"*Shavekin A. S., Kuptsov A. V., Zayakina S. B., and Anoshin G. N.*

Gold, palladium, and platinum contents are determined by scintillation atomic-emission spectral analysis of comparison standard specimens made of standard GSO KP-1 (Platinum Concentrate sample) using its serial dilution with a pure graphite powder. Two spectral systems ("Grand-Potok" and "Grand Fakel") which differ only in the source of spectrum excitation were used: "Potok" (an electric arc device for analysis of powder samples by the spill-injection method) and "Fakel" (a two-jet arc plasmatron). It is shown that the detection limits of noble metals determined on a "Grand Fakel" spectral system are lower than those obtained on the "Grand Potok" spectral system: 56 times lower for gold, 11 times for palladium, and 77 times for platinum. The measured plasma temperature in the sources was 5346 K ("Potok") and 7478 K ("Fakel"). It is shown that increase in the plasma temperature entails significant 10-fold increase in the spectral line intensity of the analytes which determines the advantage of a two-jet arc plasmatron in the detection of noble metals.

Keywords: scintillation atomic emission spectral analysis; two-jet arc plasmatron; multichannel spectrometers; MAES analyzer.

UDC 543.423

Luminosity and Spectral Resolution of "Grand," "Grand-1500," and STE-1 Spectrometers*Dzyuba A. A., Labusov V. A.,**Vasil'eva I. E., and Shabanova E. V.*

We present the results of measuring the luminosity, inverse linear dispersion, and spectral resolution in the range of 235 – 344 nm for Grand, Grand-1500, and STE-1 spectrometers operating in combination with an electric-arc unit ("Potok") intended for analysis of powder samples by spill-injection method and being a part of a scintillation atomic emission facility. The resolution of the Grand-1500 spectrometer is 1.5 – 2 times higher than that of other spectrometers thus considered. In the fifth diffraction order the resolutions of Grand and STE-1 spectrometers are almost the same while in the fourth diffraction order the resolution of Grand spectrometer is significantly better than that of STE-1. The luminosity of Grand spectrometer in the range of 240 – 270 nm is by an order of magnitude higher than that of STE-1, however, in the vicinity of 342 nm the advantage decreases up to 4-fold difference. Compared to the luminosity of STE-1, the luminosity of the Grand-1500 spectrometer being slightly higher near 240 nm, becomes 2 and 5 times lower at 267 nm and 342 nm, respectively.

Keywords: MAES; spectrometer; arc atomic emission spectrometry; spectral resolution; luminosity.

UDC 543.423

MAES Analyzers for a Grand Spectrometer with Improved Performance in the Range of 258 – 269 nm*Babin S. A., Labusov V. A.,**Selyunin D. O., and Dzyuba A. A.*

A multichannel atomic emission spectrum analyzer MAES is developed for a spectrometer "Grand" with a hybrid assembly of 12 BLPP-369M1 photodetector arrays (recorded range 190 – 350 nm) and one BLPP-2000 array (recorded range 258 – 269 nm). The minimum exposure time is 3 msec. It is been shown that at a basic exposure time of 3 msec the signal-to-noise ratio of Au 267.595 nm analytical spectral line recorded by a BLPP-2000 array is 10-fold higher on average than that recorded by a BLPP 369M1 array.

Keywords: time-resolved spectroscopy; atomic emission spectrometry; powdered geological samples; scintillation; multi-element solid-state radiation detectors; detection limit reduction.

UDC 543.07:543.423

Microwave Plasma Spectrometer for Simultaneous Multielement Atomic-Emission Analysis of Solutions*Pelipasov O. V., Put'makov A. N., Chernov K. N., Burumov I. D., Selyunin D. O., and Borovikov V. M.*

A design and principle of operation of a microwave plasma spectrometer for elemental analysis of inorganic and organic solutions are presented. The spectrometer operates at a frequency of 2.45 GHz in the atmosphere of both atomic and molecular gases. The plasma is sustained by TEM₁₀ mode field. The detection limits of the spectrometer (with argon as a plasma forming agent) attain 10 µg/liter for most of the elements.

Keywords: atomic emission spectrometry; microwave plasma; spectrum excitation source; magnetron; resonator; spectrometer; analytical characteristics.

UDC 543.423:543.08

Capabilities of a Compact Kolibri-2 Spectrometer in Atomic Emission Spectral Analysis*Zarubin I. A.*

The main characteristics of a compact Kolibri-2 spectrometer are presented. The expediency of using the spectrometer in atomic-emission analysis for expanding the range of detectable concentrations and extending a line of the elements to be determined due to simultaneous determination of the alkali and alkaline earth elements using flame photometry and spark sampling devices is demonstrated.

Keywords: atomic emission spectroscopy; multichannel spectrometer; flame photometry; linear photodiode array.

UDC 543.4;539.23;681.785.557

Application of Multilayer Dielectric Coatings for Suppression of Non-Working Spectrum Orders in Diffraction Grating Spectrometers*Semenov Z. V., Labusov V. A., Zarubin I. A., and Erg G. V.*

The calculation of the combined optical filter configuration for suppression (reflection) of the non-working spectrum orders in diffraction grating spectrometers is presented. Combined filter consists of a substrate with deposited dichroic filters based on multilayer optical coatings. The calculation takes into account the acceptable width of spectral transitions in the filters transmission spectra and dichroic filters positioning accuracy on the substrate. A filter was designed and manufactured for suppression of the non-working diffraction spectrum orders of small-sized spectrometer "Kolibri-2" with operating spectral range of 190 – 1100 nm. The filter's degree of intensity suppression of non-working orders is at least 2×10^4 times. Artifacts observed in the spectrum are attributed to the light refraction at the edges of the multilayer coatings. A method providing reduction of the aforementioned negative effect is developed.

Keywords: order filters; dichroic filter; multilayer dielectric coatings; deposition control; spectrophotometry; thin films.

UDC 543.423

Single-Lens Entrance Slit Illumination System for a "Grand-Expert" Vacuum Spectrometer*Bock D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A., and Garanin V. G.*

The advantages of a single-lens slit illumination system of a "Grand-Expert" vacuum spectrometer compared to a three-lens system are considered. It is shown that the analytical gap can be chosen using a diaphragm located near the excitation source. Operating range of the residual gas pressure in the vacuum case of the device has been determined experimentally. A possibility of expanding the spectral band of "Grand-Expert" in the vacuum ultraviolet region up to 130 nm is demonstrated.

Keywords: optical emission spectroscopy (OES); analysis of steels and alloys; spectrum analyzers; multi-element solid-state detectors; "Grand-Expert" spectrometer.

UDC 543.423

Spectroanalytical Generators "Sharovaya Molniya": Upgrading and Diversification*Rashchenko V. V.*

A brief overview of the new electric arc and spark discharge generators of ShM series ("Sharovaya Molniya") developed at the "VMK-Optoelektronika company" over a period of 2011 – 2016 and designed for atomic-emission spectral analysis is presented. A number of hardware changes that improve characteristics of existing generators are considered. In addition to well-known ShM-40 and ShM-250 generators, lightweight modifications of ShM generators have been developed and manufactured (mainly for the laboratories of educational institutions). "Sharm" arc generators have the same parameters as ShM-40 with an arc current of up to 20 A. "SKAT" spark generators forms a spark discharge of a positive polarity with the parameters similar to those of ShM-250. ShM-20 arc generators form an ac arc discharge (frequency 25 kHz) and dc arc discharge with a current up to 20 A. The generator control system has been upgraded using advanced microcontrollers to extend the capabilities of the devices and improve their performance.

Keywords: atomic emission spectrometry; generator; arc discharge; spark discharge; generator "Sharovaya Molniya."

UDC 543.421

Algorithm of Background Shape Calculation in a Sequence of Atomic-Absorption Spectra with a Continuous Radiation Source*Semenov Z. V., Vaschenko P. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., and Boldova S. S.*

An algorithm of mathematical processing of the sequence of atomic-absorption spectra in time intended to be used for background shape calculation is presented. Each spectrum of the sequence considered in terms of the optical density is approximated by Savitzky – Golay algorithm (polynomial approximation with a moving window) after removal of the absorption lines. Removal of the absorption lines is done through determination of the line position by the inflection points, evaluation of the amplitudes and removal of the lines up to the local minima. The algorithm is implemented as a load library for "Atom" software.

Keywords: absorption; time-resolved spectroscopy; algorithm of spectra processing; atomic-absorption spectrometry.

UDC 543.423:543.08

Evaluation of the Element Content in an Automatic Qualitative Analysis of Substances Using a Cross-Correlation Function*Pankratov S. V. and Labusov V. A.*

A method and tools for automated evaluation of the element content in a sample using the only one sample spectrum is presented. The presence of elements in the sample is determined by qualitative cross-correlation analysis with a low probability of false alarm and high performance. The element content is calculated by modified spectral-line detection and enhancement method and adjusted to use in modern automated systems. The tool kit requires tuning to a particular spectral system using previously obtained results of quantitative spectral analysis for this system. The efficiency of the procedure is exemplified in evaluation of the content of matrix elements of geological powder samples of Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, and Mn using two different analytical spectral systems.

Keywords: cross-correlation function; qualitative analysis; content evaluation; atomic emission spectra; multi-element solid-state detectors.

UDC 543.423:543.421:543.08

New Modules "Spectrum Export" and "Information from Spectrum" Developed for "Atom" Software*Semenov Z. V., Neklyudov O. A., and Garanin V. G.*

New software modules developed for "Atom" software are presented: module for spectral data export to divers file formats and module for operational visualization of the information attached to spectra of analytical table. Export module supports export of the integral spectra and time resolution spectra to external files thus allowing processing spectral data gained using a MAES analyzer in external software such as spreadsheet editors, software for numerical calculation, simulation, and mathematical processing. This is required, in particular, for developing new algorithms of spectrum signal processing. Information visualization module allows specialist to display information attached to the storage of spectra in analytical table in the form of columns, thereby increasing the efficiency and usability of the "Atom" software.

Keywords: atomic-emission spectrometry; absorption spectrometry; data export; storage of spectral information.

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ОРГАНИЗАЦИИ В ОБЛАСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И УЧАСТИЕ РОССИИ В ИХ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

© В. Б. Барановская¹, И. В. Болдырев², Ю. А. Карпов¹, П. С. Федотов³

Статья поступила 4 октября 2016 г.

В статье приведена основная информация о структуре, функциях и взаимодействии международных организаций в области аналитической химии. Показана роль российских представителей в деятельности Еврахим (Eurachem), СИТАК (СИТАС), ИЛАК-АПЛАК (ILAC-APLAC), ИЮПАК (IUPAC). Обращено внимание на нормативные и методические международные документы Еврахим, необходимые для работы российских аналитиков и метрологов. Представлены новые публикации на русском языке по внутрिलाбораторному контролю качества, валидации методов (методик) и расчету неопределенности результатов аналитических измерений. Обобщена информация о требованиях международной системы аккредитации ИЛАК. Показана фундаментальная роль ИЮПАК в разработке химической номенклатуры, терминологии и стандартизации в области химических исследований. Подчеркнуто, что российское участие в работе международных организаций в области аналитической химии необходимо и эффективно. Его нужно всемерно развивать для ускорения научно-технического прогресса и полноценного вхождения России в мировое научное сообщество, чтобы вклад нашей страны в мировую науку, в том числе в науку определения состава веществ и материалов — аналитическую химию — был по достоинству оценен.

Ключевые слова: международные организации; аккредитация; метрология; аналитическая химия.

Международный аспект в работе российских аналитических лабораторий, научных работников — аналитиков, в производстве и международной торговле сырьем и материалами с каждым годом играет все большую роль. В настоящее время многие международные стандарты, основополагающие нормативные документы, методические руководства, монографии и учебные пособия в данной области переведены на русский язык и широко используются в повседневной практике химиками-аналитиками [1–3]. Сегодня решения по таким важным для аналитических служб вопросам, как метрология химического анализа, аккредитация аналитических лабораторий, проведение межлабораторных сличительных испытаний, принимают на основе международных документов.

Поэтому крайне необходимо участие российских представителей в деятельности международных организаций в области аналитической химии — для своевременного получения необходимой информации, разработки новых рекомендаций и стандартов, учета достижений нашей страны в области аналитической химии на международном уровне.

Настоящая статья подготовлена представителями России в ряде авторитетных международных организаций — Еврахим (В. Б. Барановская), ИЛАК-АПЛАК (И. В. Болдырев), СИТАК (Ю. А. Карпов), ИЮПАК (П. С. Федотов) (рис. 1).

Указанные организации — только часть (хотя и значительная) российского представительства в международных организациях аналитического профиля, и авторы данной работы надеются на расширение перечня публикаций по данной проблеме, учитывая значимость участия России в международных организациях, необходимость достижения мирового уровня аналитических работ и признания результатов отечественных аналитических лабораторий как в нашей стране, так и за рубежом.

Данная статья посвящена деятельности международных организаций Еврахим (Eurachem), СИТАК (СИТАС), ИЛАК-АПЛАК (ILAC-APLAC), ИЮПАК (IUPAC) и участию в ней России.

Европейское сообщество по метрологии в аналитической химии Еврахим было создано в 1989 г. по инициативе Правительственной химической лаборатории (LGC) Великобритании. Основная цель этой общественной организации — содействие в решении проблем обеспечения качества в аналитической химии.

Управление Еврахим консолидированно осуществляют Генеральная ассамблея (General Assembly), ее глава и исполнительный комитет.

Членство в Еврахим открыто для всех стран. На сегодняшний день 32 страны являются членами этой организации. Россию в Еврахим несколько лет

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия; e-mail: baranovskaya@list.ru, karprov-yury@yandex.ru

Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия.

² Ассоциация аналитических центров «Аналитика», Москва, Россия; e-mail: boldyrev@analitica.org.ru

³ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия.



Представители России в международных организациях



Болдырев И.В.
Исполнительный директор Ассоциации аналитических центров России «Аналитика», действительный член Международного сообщества по аккредитации лабораторий – ИЛАК (International Laboratory Accreditation Cooperation)

Карпов Ю.А.
Президент Ассоциации аналитических центров России «Аналитика», член Международного сообщества по обеспечению единства измерений в аналитической химии – СИТАК (Cooperation in International Traceability in Analytical Chemistry)

Барановская В.Б.
Руководитель отделения качества и аналитики института «Гиредмет», национальный представитель России в Европейском сообществе по метрологии в аналитической химии – Еврахим (Eurachem)

Федотов П.С.
Президент Отделения «Химия и окружающая среда» и член Бюро Международного союза теоретической и прикладной химии – ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) на срок 2016-2017 гг.

Рис. 1. Представители России в международных организациях

представлял Г. И. Фридман, главный арбитр Системы аккредитации аналитических лабораторий. С 2009 г. по инициативе Ассоциации аналитических центров «Аналитика» в качестве представителя России выступает В. Б. Барановская, руководитель отделения качества и аналитики института Гиредмет, член Правления ААЦ «Аналитика», ученый секретарь комиссии по метрологии химического анализа Научного совета по аналитической химии РАН. С 2015 г. вторым национальным представителем от России в Еврахим стала заведующая лабораторией Уральского института метрологии (УНИИМ) М. Ю. Медведевских.

Основное внимание Еврахим сосредоточено на просветительской работе. Адаптация международных стандартов и требований к аналитическим лабораториям, разъяснения по тому или иному вопросу, сбор, обобщение и подготовка информационных материалов, обучение — вот основные аспекты деятельности этой организации.

Сфера деятельности Еврахим распределена между следующими рабочими группами (рис. 2):

Валидация методов (Method validation);

Образование и повышение квалификации (Education and Training);

Неопределенность и прослеживаемость результатов измерений (Measurement Uncertainty and Traceability);

Проверка квалификации (Proficiency Testing);

«Профессиональное тестирование в аккредитации» — объединенная рабочая группа EA, Eurolab и Eurachem (EEE Proficiency Testing — “Proficiency Testing in Accreditation”);

Качественный анализ (Qualitative Analysis);

Неопределенность опробования (Uncertainty from Sampling).

Функции рабочих групп включают разработку Руководств по методическому решению метрологических и терминологических проблем, формирование предложений, вносимых в перспективный план дея-



Рабочие группы – Working groups

1. «Method validation» – Валидация методов
2. «Education and Training» – Образование и повышение квалификации
3. «Measurement Uncertainty and Traceability» – Неопределенность и прослеживаемость результатов измерений
4. «Proficiency Testing» – Проверка квалификации
5. EEE Proficiency Testing – “Proficiency Testing in Accreditation” – Проверка квалификации при аккредитации” – Объединенная рабочая группа EA, Eurolab и Eurachem
6. «Qualitative Analysis» – Качественный анализ
7. «Uncertainty from Sampling» – Неопределенность опробования

В неактивном режиме находится рабочая группа:

1. Reference Materials Working Group (действовала в период 1995-2005).

Рис. 2. Рабочие группы Еврахим

тельности Еврахим и других международных профильных организаций, организацию и проведение международных семинаров, конференций, курсов повышения квалификации.

Для многих специалистов-аналитиков логотип «Еврахим» знаком по Руководствам в области метрологии химического анализа, таким как «Прослеживаемость в химических измерениях», «Неопределенность в аналитических измерениях», переведенным на русский язык во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.

На данный момент действующими являются тринадцать Руководств, разработанных в соавторстве с такими авторитетными организациями, как СИТАК и Евролаб.

Обеспечение качества, аккредитация и терминология

Руководство по качеству в аналитической химии: Подготовка к аккредитации (Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation) (2002).

Аккредитация микробиологических лабораторий (Accreditation for Microbiological Laboratories) (2013).

Обеспечение качества нестандартных методов анализа (Quality Assurance for Research and Development and Non-routine Analysis) (1998).

Терминология в аналитических измерениях: Введение к ВИМ 3 (Terminology in Analytical Measurement: Introduction to VIM 3) (2011).

Проверка квалификации

Выбор, использование и интерпретация схем проверки квалификации (Selection, Use and Interpretation of Proficiency Testing (PT) Schemes by Laboratories) (2011).

Неопределенность результатов измерений и валидация методов

Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях (Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition) (2012).

Издательство «Профессия»
 1. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd Edition (2012)
<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam>
 2. The Fitness for Purpose of Analytical Methods (2014), 2nd Edition (2014)
<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>
Барановская В.Б.
 1. Terminology in Analytical Measurements – **Терминология в аналитических измерениях. Введение к VIM 3** – в ближайшем времени на сайте ААЦ «Аналитика»
Перевод украинских коллег
 1. **Неопределенность измерения, связанная с отбором пробы**

Рис. 3. Переводы Руководств Еврахим на русский язык

Неопределенность измерений, связанная с отбором проб (Measurement uncertainty arising from sampling) (2007).

Использование информации о неопределенности в оценке соответствия (Use of uncertainty information in compliance assessment) (2007).

Установление целевой неопределенности измерений (Setting target measurement uncertainty) (2015).

Оценка пригодности для достижения поставленной цели: Руководство для лабораторий по валидации методов и решению сопутствующих задач (The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics) (2014).

Гармонизированные руководящие указания по использованию информации о степени извлечения в аналитических измерениях (Harmonised Guidelines for the Use of Recovery Information in Analytical Measurements) (1998).

Прослеживаемость и стандартные образцы

Прослеживаемость в химических измерениях (Traceability in Chemical Measurement) (2003).

Выбор и использование стандартных образцов (The Selection and Use of Reference Materials) (2002).

Руководства Еврахим содержат подробное методическое описание по той или иной теме, глоссарий, практические советы по достижению целей в области обеспечения качества и выполнения нормативных требований, а также статистические приемы обработки результатов, характеристики аналитических методов, информацию о неопределенности, практические примеры. Все Руководства и информационные материалы Еврахим находятся в свободном доступе на сайте организации на английском языке.

В 2016 г. в России при содействии Ассоциации «Аналитика» вышел из печати сборник «Валидация аналитических методик. Неопределенность в аналитических измерениях. Руководства для лабораторий» издательства «Профессия», в котором два руководства Еврахим/СИТАК объединены в одну книгу.

Информационные листки – краткое иллюстрированное разъяснение по определенной теме, предназначенное для информирования и повышения квалификации руководства и персонала лабораторий, заказчиков.

В ближайшем времени на сайте ААЦ «Аналитика»:

- Важная информация для наших клиентов о качестве измерений
- Как проверка квалификации может помочь моей лаборатории
- Метрологическая прослеживаемость аналитических результатов
- Преаналитические и постаналитические проверки квалификации
- Применение неопределенности измерений
- Схемы проверки квалификации и другие межлабораторные сличения

Информационный листок, иллюстрирующий необходимость использования единой терминологии при обсуждении метрологических проблем в аналитической химии

Рис. 4. Пример информационного листка Еврахим

Переводы подготовлены под ред. Г. Р. Нежиховского и Р. Л. Кадиса. В 2015 г. увидело свет руководство Нордтест/Еврахим «Внутренний контроль качества» — Трель-бук (рис. 3).

В скором времени будут опубликованы на русском языке «Руководство по Терминологии в аналитических измерениях. Введение к Международному словарю по метрологии VIM-3» и Информационные листки — краткая информация по основным направлениям деятельности Еврахим (рис. 4).

Ежегодно одна из стран проводит у себя главное мероприятие организации — Генеральную ассамблею и сопутствующие мероприятия: семинары, заседания исполнительного комитета и рабочих групп. В 2011 г. Россия в лице Ассоциации «Аналитика», Научного совета по аналитической химии приняла эту эстафету и организовала на базе НИТУ МИСИС проведение Генеральной ассамблеи и семинара «Актуальные проблемы качества аналитических измерений», в котором приняли участие более 50 специалистов в области метрологии аналитических измерений и экспертов по аккредитации.

Ежегодно обновляемые информационные бюллетени открытого доступа освещают все аспекты деятельности Еврахим и содержат сведения о разработанных документах, перспективных разработках, планируемых и завершенных мероприятиях, а также отчеты национальных представителей и рабочих групп.

Колоссальную роль в успехе деятельности Еврахим играет взаимодействие с другими профильными организациями, такими как Европейская Аккредитация (EA), ЕВРОЛАБ (EUROLAB), Технический комитет по метрологии в химии (Technical Committee of Metrology in Chemistry, TC-MC) ЕВРАМЕТ, Европейская комиссия, в частности, Институт стандартных материалов (IRMM) (the European Commission, via the Institute for Reference Materials and Measurements). На международном уровне кооперация осуществляется с СИТАК (CITAC — Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry), CCQM, IUPAC и



Сотрудничество с европейскими и международными организациями

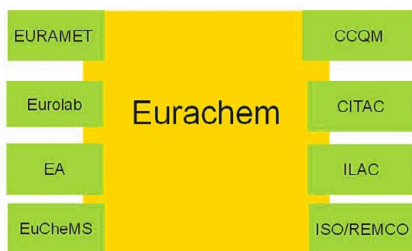
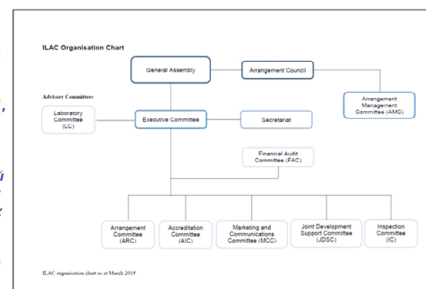


Рис. 5. Сотрудничество Еврахим с другими европейскими и международными организациями



«Международное сотрудничество по аккредитации лабораторий (ИЛАК)» International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC)»

Организационная структура ИЛАК



ИЛАК — международная организация, объединяющая органы по аккредитации, соответствующие требованиям ИСО/МЭК 17011, и работающих в сфере оценки соответствия испытательных и калибровочных лабораторий международному стандарту ИСО/МЭК 17025, медицинских лабораторий международному стандарту ИСО 15189 и органов инспекции международному стандарту ИСО/МЭК 17020

Рис. 7. Организационная структура ИЛАК



Руководства IUPAC/CITAC

1. IUPAC/CITAC Guide: Investigating out-of-specification test results of chemical composition based on metrological concepts (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. Vol. 84, No. 9, 1939–1971, 2012. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REP-11-10-04>, 9 July 2012 Ilya Kuselman, Francesca Pennecchi, Cathy Burns, Aleš Fajgelj, Paolo de Zorzi

Исследование результатов анализа химического состава, не соответствующих техническим требованиям, на основании метрологических принципов



2. IUPAC/CITAC Guide: Selection and use of proficiency testing schemes for a limited number of participants - chemical analytical laboratories (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., Vol. 82, No 5, 2010, 1099-1135

Выбор и использование схем проверки квалификации для ограниченного числа участников - химико-аналитических лабораторий

Рис. 6. Совместные руководства ИЮПАК/СИТАК

CODEX Alimentarius Commission, ISO/REMCO и Комитетом ISO по стандартным образцам [4]. Но основным партнером Еврахим по разработке Руководств является СИТАК (рис. 5).

Сотрудничество по международной прослеживаемости (обеспечению единства измерений) в аналитической химии — СИТАК — возникло на основе международного семинара, проведенного в рамках Питсбургской конференции в Атланте в марте 1993 г. На этом семинаре были подняты актуальные вопросы о соответствии деятельности в области аналитической химии потребностям XXI века, сопоставимости результатов аналитических измерений, полученных в разных странах и в разное время, разработке основ метрологической прослеживаемости в аналитике и гармонизации способов контроля качества.

Образовавшаяся рабочая группа в качестве приоритетов выбрала составление каталога разрабатываемых стандартных образцов, разработку руководящих принципов по обеспечению качества для производителей стандартных образцов, разработку справочника по международной метрологической деятельности,

установлению критериев прослеживаемости химических измерений к моллю и подготовку международного руководства по качеству в области аналитической химии.

Многие из этих мероприятий стали носить стратегический характер, закладывая основу для совершенствования международных аналитических измерений (рис. 6).

Россия в СИТАК представлена как персональным членом — Президентом Ассоциации «Аналитика» Ю. А. Карповым, так и коллективным — институтом «Гиредмет», представителем которого является В. Б. Барановская.

Организация «Международное сотрудничество по аккредитации лабораторий (ИЛАК)» — International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC)» (рис. 7) была создана в 1977 г. как конференция для обсуждения вопросов признания результатов испытаний и калибровки в целях облегчения международной торговли. В 1996 г. «конференция» была преобразована в «кооперацию» и зарегистрирована в качестве международной ассоциации органов по аккредитации. Целью ИЛАК была провозглашена «гармонизация в международном масштабе критериев и практики аккредитации».

В 2000 г. 36 органов по аккредитации из 28 стран подписали Многостороннее соглашение о признании эквивалентности аккредитации (MRA) (рис. 8).

Соглашение о признании базируется на трех принципах.

Первый принцип: единые требования установлены ко всем испытательным лабораториям в соответствии с международным стандартом ИСО/МЭК 17025 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». Другие объекты аккредитации, вошедшие в Соглашение о признании ИЛАК и его региональных организаций, приведены на рис. 9.



«Международное сотрудничество по аккредитации лабораторий (ИЛАК)-International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC)»

Многостороннее соглашение о признании эквивалентности аккредитации (MRA)



Рис. 8. Многостороннее соглашение о признании эквивалентности аккредитации (MRA)

Второй принцип: единые требования установлены ко всем органам по аккредитации. В качестве единого документа выбран международный стандарт ИСО/МЭК 17011 «Общие требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия» (идентичный перевод на русский язык — ГОСТ ИСО/МЭК 17011–2009).

Эти принципы были реализованы во многих странах мира, в том числе и в России, где различные системы аккредитации оценивали лаборатории на соответствие общему документу — ИСО/МЭК 17025. Но этого было недостаточно для глобального признания, так как отсутствовал механизм, обеспечивающий доверие.

Такой механизм изящно реализован в *третьем принципе* Соглашения — органы по аккредитации организуют систему паритетной оценки за соблюдением друг другом первых двух условий. В чем основная «сила» данного принципа? А в том, что никто лучше самого органа по аккредитации не знает свои «сильные» и «слабые» стороны, требования соответствующих стандартов и обладает компетентными специалистами, а значит, паритетная, т.е. равносильная, оценка равными и незаинтересованными сторонами обеспечит наиболее компетентный анализ соответствия, уровень доверия к практике органа по аккредитации и результатам деятельности аккредитованных им органов по оценке соответствия.

Для обеспечения механизма паритетной оценки органов по аккредитации лабораторий в рамках ИЛАК действуют три признанные региональные организации:

«APLAC» — Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation (создана в 1992 г.);

«EA» — European cooperation for Accreditation (создана в 1997 г.);

ИСО/МЭК 17025

- Испытательные лаборатории
- Калибровочные лаборатории

ИСО/МЭК 17020

- Инспектирующие органы

ИСО/МЭК 15189

- Медицинские лаборатории

ИСО/МЭК 17043

- Провайдеры МСИ

ИСО 34 – Производители СО, планируется включение

Рис. 9. Объекты аккредитации, вошедшие в Соглашение ИЛАК

«IAAC» — InterAmerican Accreditation Cooperation (создана в 1996 г.).

Готовится к признанию «AFRAC» Africa Accreditation Cooperation (создана в 2014 г.).

Участие в региональном Соглашении о взаимном признании автоматически означает участие в Соглашении о взаимном признании ИЛАК. Соглашение ИЛАК является более «консервативным», и когда появляется потребность включения новых объектов в Соглашение, то сначала схема их оценки и включения «отрабатывается» на регионах.

Какие же обязательства берут на себя участники подобных Соглашений? Участники Соглашения признают аккредитацию, проведенную другими участниками соглашения, эквивалентной своей собственной аккредитации, тем самым принимая на себя ответственность за результаты испытаний, проведенных лабораториями, аккредитованными в иных органах по аккредитации. Обязательства Участников прописаны в правилах Соглашения, приведенных ниже:

использовать эквивалентные процедуры по ИСО/МЭК 17011 при аккредитации;

признавать аккредитацию, выданную другим участником соглашения, эквивалентной аккредитации со стороны своей собственной организации;

рекомендовать и продвигать признание потребителями своего государства протоколов и сертификатов, выданных лабораториями, аккредитованными участниками Соглашения;

проводить анализ претензий, полученных от участников Соглашения;

информировать друг друга о любых значительных изменениях в своем статусе и/или практике деятельности органов по аккредитации.

Такая схема была создана и действует уже более 15 лет. Если в 2001 г. Соглашением было охвачено 36 органов по аккредитации из 28 стран, то в настоящее время в это Соглашение входят 90 органов по аккредитации из 74 стран. Кроме того, еще 16 органов по аккредитации имеют статус ассоциированного члена и могут рассматриваться как кандидаты на присоединение к Соглашению в ближайшее время. Согла-

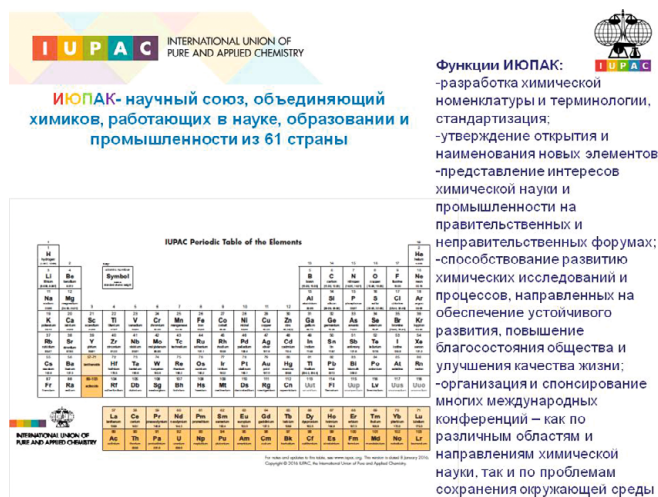


Рис. 10. Функции ИЮПАК

шением охвачены практически все экономически развитые и развивающиеся страны мира, включая США, страны Европы, Японию, Китай, Индию, Канаду, Австралию и т.д. Россия в Соглашении представлена Ассоциацией аналитических центров «Аналитика». Еще один орган по аккредитации из России (Росаккредитация) имеет статус ассоциированного члена.

Важно отметить, что подобная схема при всех своих достоинствах является сугубо добровольной и даже участие в ней органа по аккредитации не означает, что правительство страны и участники рынка обязаны безоговорочно признавать результаты. Участникам Соглашений рекомендуется продвигать Соглашение и его преимущества в своих странах. Этим же занимаются руководители региональных организаций и ИЛАК, участвуя в межправительственных совещаниях, международных конференциях и в работе международных организаций, которые признаются правительствами стран.

ИЛАК является развивающейся организацией. План развития ИЛАК на 2015–2020 гг. отражает стремление охватить Соглашением о взаимном признании органы по аккредитации большинства стран мира, реализовав тем самым лозунг: «Испытано однажды — признано везде!»

Взаимодействие России с ИЛАК началось в 2004 г. Один из органов по аккредитации российской Системы аккредитации аналитических лабораторий — Ассоциация аналитических центров «Аналитика» — была принята в качестве аффилированного члена в ИЛАК, а через год ААЦ «Аналитика» стала ассоциированным членом этой организации. ААЦ «Аналитика» планировала присоединиться к Соглашению о признании ИЛАК, минуя членство в региональных организациях, однако это не устроило руководство ИЛАК, и ААЦ «Аналитика» было предложено присоединиться к региональной организации (АПЛАК). Выполняя эту рекомендацию, ААЦ «Аналитика», оставаясь ассоциированным членом ИЛАК, подала

заявление на вступление в АПЛАК и в 2007 г. была принята в эту организацию, что дало возможность начать процедуру присоединения к многостороннему соглашению о признании. В 2009 г. ААЦ «Аналитика» подписала Соглашение о взаимном признании эквивалентности аккредитации АПЛАК и ИЛАК в части испытательных лабораторий. В 2012 г. соглашение АПЛАК было распространено на аккредитацию производителей стандартных образцов, а в 2016 г. ожидается подписание Соглашения АПЛАК и ИЛАК в части провайдеров межлабораторных сравнительных испытаний.

В настоящее время Реестр аккредитованных органов по оценке соответствия ААЦ «Аналитика» включает около 200 аккредитованных лабораторий с действующей аккредитацией.

Особого внимания заслуживает участие российских химиков-аналитиков в деятельности *Международного союза теоретической и прикладной химии — ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC)*. ИЮПАК создан в 1919 г. и является одним из крупнейших и авторитетнейших международных научных союзов. Он объединяет химиков, работающих в сферах науки, образования и промышленности, из 61 страны (рис. 10).

Как международная неправительственная организация ИЮПАК входит в Международный совет по науке, взаимодействует с ООН и ЮНЕСКО, принимает участие в организации и реализации практически всех значимых международных проектов, связанных с химией и родственными областями.

ИЮПАК разрабатывает химическую номенклатуру, терминологию и стандартизацию; утверждает открытие и наименование новых элементов; отвечает за другие вопросы, требующие критической оценки и международного согласования; представляет интересы химической науки и промышленности на правительственных и неправительственных форумах; способствует развитию химических исследований и процессов, направленных на обеспечение устойчивого развития, повышение благосостояния общества и улучшения качества жизни. ИЮПАК организует и спонсирует многие международные конференции как по различным областям и направлениям химической науки, так и по проблемам сохранения окружающей среды, устойчивого развития, обеспечения человечества качественной водой и продуктами питания, борьбы с различными болезнями и их профилактики.

В структуру ИЮПАК входят 8 отделений (физической и биофизической химии, неорганической химии, органической и биомолекулярной химии, полимеров, аналитической химии, химии и окружающей среды, химии и здоровья человека, химической номенклатуры), 9 постоянных комитетов, в том числе по химическому образованию; химической промышленности; терминологии, номенклатуре и символам;



Рис. 11. Организационная структура ИЮПАК

химическим исследованиям в интересах человечества (KEMPROH; Chemical Research Applied to World Needs — CHEMRAWN) (рис. 11). Ранее основную научную работу ИЮПАК осуществляли постоянно действующие комиссии при отделениях, после ликвидации которых в 2002 г. ведущую роль играют специальные рабочие группы, создаваемые на время выполнения международных проектов, финансируемых ИЮПАК. Около 1000 специалистов из разных стран ведут работу по более чем 150 проектам. Высший руководящий орган ИЮПАК — Совет, который собирается раз в два года во время Генеральной ассамблеи ИЮПАК.

ИЮПАК издает журналы, в том числе «Теоретическая и прикладная химия» (“Pure and Applied Chemistry”) и «Международная химия» (“Chemistry International”) (рис. 12), выпускает труды конференций и других международных совещаний, рекомендации, например: «Номенклатурные правила по химии» в шести томах (1979 – 1988), “Compendium of Chemical Terminology — The Gold Book” («Рекомендации по химической терминологии — “золотая книга”», 1997), “Nomenclature of Inorganic Chemistry — IUPAC Recommendations 2005 — The Red Book” («Номенклатура неорганических соединений — Рекомендации ИЮПАК 2005 — “красная” книга»), “Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry — The Green Book” («Единицы измерения и обозначения в физической химии — “зеленая” книга», 2007), “Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules 1987 — The Orange Book” (Терминология в аналитической химии — “оранжевая” книга», 1989) (рис. 13), монографии (например, по электрохимии), обзоры (например, по прикладной химии), справочники (например, «Данные о растворимости»), таблицы (например, Периодическая система химических элементов, уточненные атомные массы, термодинамические свойства веществ, спектральные характеристики) и др.

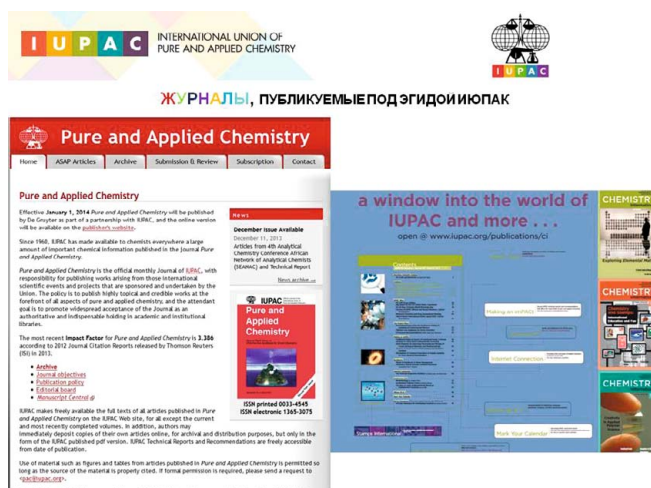


Рис. 12. Журналы, публикуемые под эгидой ИЮПАК



- «ЗОЛОТАЯ» Рекомендации по химической терминологии
- «КРАСНАЯ» Номенклатура неорганических соединений
- «ЗЕЛЕНАЯ» Единицы измерения и обозначения в физической химии
- «ОРАНЖЕВАЯ» Терминология в аналитической химии и другие

Рис. 13. Рекомендации ИЮПАК — «Цветные книги»

Нашу страну, которая является членом ИЮПАК с 1931 г., представляет РАН в лице Национального комитета российских химиков (НКРХ) под председательством академика О. М. Нефедова. Российские ученые-химики и, прежде всего, сотрудники РАН активно участвуют в деятельности ИЮПАК, включая его руководящие органы, отделения и комитеты. В частности, академик О. М. Нефедов, а затем член-корреспондент РАН Н. П. Тарасова в период 2000 – 2013 гг. избирались членами Бюро и Исполнительного комитета ИЮПАК. В настоящее время Н. П. Тарасова является избранным президентом Союза. Следует отметить, что ранее лишь три наших академика удостоивались столь высокой чести — В. Н. Кондратьев (1968 – 1969 гг.), В. А. Коптюг (1988 – 1989 гг.), К. И. Замараев (1994 – 1995 гг.).

Член-корреспондент РАН Б. Я. Спиваков в течение 12 лет (до 2001 г.) принимал участие в работе Союза, был избран титулярным членом Отделения аналитической химии. В настоящее время титулярным членом Отделения является докт. хим. наук Т. А. Ма-



Россия в ИЮПАК



Академик О.М.Нефедов

в период 2000-2013 гг. избирались членами Бюро и Исполнительного комитета ИЮПАК

Чл.-корр. РАН
Спиваков Б.Я.

Титулярный член
Отделения
аналитической химии

Д.х.н.
Марютина Т.А.

Титулярный член
Отделения
аналитической химии

Член-корр. РАН Н.П.Тарасова –
Президент ИЮПАК

Рис. 14. Представители России в ИЮПАК

рютина (ГЕОХИ РАН), которая возглавляет рабочую группу, ответственную за обновление раздела «Методы разделения» для нового издания Оранжевой книги (терминология в аналитической химии). Доктор хим. наук П. С. Федотов (ГЕОХИ РАН) является избранным президентом отделения «Химия и окружающая среда» (рис. 14).

Участие российских ученых в деятельности ИЮПАК позволяет достойно представлять российскую химическую науку, в том числе аналитическую химию, в мировом научном сообществе.

В заключение подчеркнем еще раз, что российское участие в работе международных организа-

ций в области аналитической химии необходимо и эффективно. Его нужно всемерно развивать для ускорения научно-технического прогресса и полноценного вхождения России в мировое научное сообщество, чтобы вклад нашей страны в мировую науку, в том числе в науку определения состава веществ и материалов — аналитическую химию — был по достоинству оценен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии / Пер. с англ. под ред. И. В. Болдырева. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. — 320 с.
2. Внутренний контроль качества. Руководство для аналитических лабораторий / Пер. с англ. 4-го изд. под ред. И. В. Болдырева. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2015. — 80 с.
3. Валидация аналитических методик / Пер. с англ. 2-го изд. под ред. Г. Р. Нежиховского. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / Пер. с англ. 3-го изд. под ред. Р. Л. Кадиса. Руководства для лабораторий. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2016. — 312 с.
4. Magnusson B., Ellison S. L. R., Patriarca M. Impact of Eurachem 25 years of activity / Accred. Qual. Assur. 2014. Vol. 19. N 2. P. 59 – 64.

REFERENCES

1. Prichard E., Barwick V. Quality assurance in analytical chemistry. — John Wiley & Sons Inc., 2007
2. Boldyrev I. V. (ed.). Vnutrennii kontrol' kachestva. Rukovodstvo dlya analiticheskikh laboratorii [Internal quality control. Guide for analytical laboratories]. — St. Petersburg: TsOP «Professiya», 2015. — 80 p. [Russian translation].
3. The Fitness for Purpose of Analytical Methods, EURACHEM Guide, 2014; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM/CITAC Guide, 2011.
4. Magnusson B., Ellison S. L. R., Patriarca M. Impact of Eurachem 25 years of activity / Accred. Qual. Assur. 2014. Vol. 19. N 2. P. 59 – 64.

УДК 543.423

НОВЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС¹© В. А. Лабусов^{2,3}, В. Г. Гаранин^{2,4}, И. А. Зарубин^{2,3}*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Представлен обзор спектральных комплексов для атомно-эмиссионного спектрального анализа, производимых компанией «ВМК-Оптоэлектроника»: «Гранд-Глобула», «Гранд-Кристалл» и «Экспресс» — для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твердых металлических и порошковых проб; «Гранд-Поток» — для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания; «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» — для экспресс-анализа металлов и сплавов; установки искрового пробоотбора «Аспект» — для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС; «Экспресс-Ойл» — для прямого анализа масел; «Павлин» — для экспресс-определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в растворах. Приведены их состав и технические характеристики спектрометров.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; спектральные комплексы; спектрометры; анализаторы спектров; многоэлементные твердотельные детекторы; линейки детекторов; источники возбуждения спектров.

Атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС) широко используют для контроля технологических процессов и готовой продукции на предприятиях цветной и черной металлургии, в машиностроении, в атомной, автомобильной, авиационной промышленности, в геологии, при обогащении руд полезных ископаемых, в криминалистической экспертизе и в других областях. В настоящее время АЭС — один из наиболее информативных и экспрессных многоэлементных методов анализа. Таким его сделало внедрение в аппаратуру метода систем регистрации спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения. Свой вклад в этот успех внесли и многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) [1].

Компания «ВМК-Оптоэлектроника», расположенная в Новосибирском Академгородке, осуществляет разработку, производство, модернизацию и сервисное обслуживание оборудования для АЭС. Компания работает на рынке с 1991 г. Около пятисот спектральных комплексов, модернизированных компанией, работают на предприятиях России, стран СНГ и ЕС. На рис. 1 показано распределение этого количества по типам спектральных приборов, на основе которых они были созданы. Регистрация спектров в этих приборах осуществляется с помощью линеек фотодетекторов собственной разработки. На их основе созданы гибридные сборки, входящие в состав анализаторов

МАЭС, предназначенных для оснащения отечественных и зарубежных спектральных приборов взамен фотопластинок и ФЭУ, а также для создания новых спектрометров. Для эффективного возбуждения излучения пробы используют программируемые генераторы электрического разряда серий «Везувий» и «Шаровая молния», штативы «Глобула» и «Кристалл», а также установку «Поток» при анализе порошков методом просыпки-вдувания. Все спектральные комплексы с МАЭС являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-11 в Госреестре средств измерения РФ).

При установке анализаторов МАЭС на существующие спектральные приборы удается улучшить характеристики этих приборов настолько, насколько позволяют их конструкция и входящие в состав элементы оптической системы. Однако наилучших результатов для рабочего спектрального диапазона, разрешения и светосилы удается достичь в случае проектирования оптической системы спектрального прибора под систему регистрации на основе анализатора МАЭС. На рис. 1 зеленым цветом выделены спектрометры, выпускаемые компанией. Видно, что они составляют уже заметную часть от всех используемых в аналитических лабораториях спектральных приборов с МАЭС.

Цель настоящей работы — ознакомить специалистов с современным техническим уровнем спектральных комплексов, выпускаемых компанией «ВМК-Оптоэлектроника» и успешно используемых в аналитических лабораториях России и СНГ для решения задач атомно-эмиссионного анализа. Основой для построения таких комплексов являются спектрометры собственной разработки с анализаторами МАЭС.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2016-8.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

³ Институт автоматики и электрометрии СО РАН; Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

⁴ Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

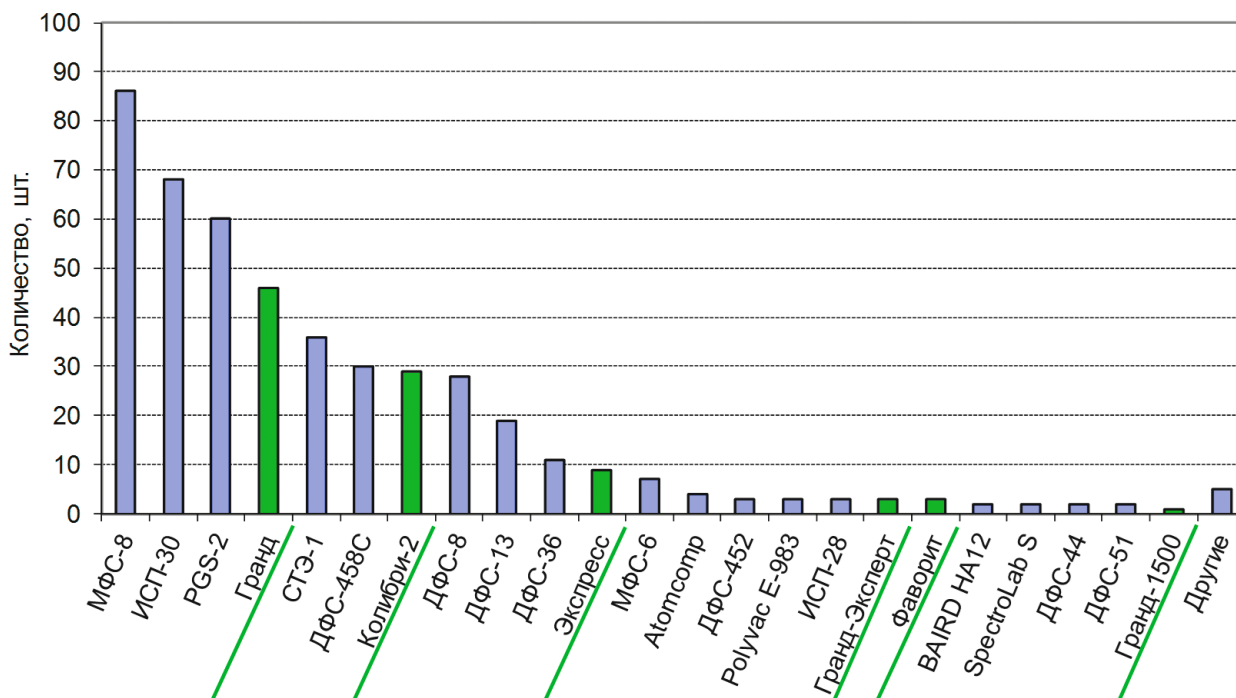


Рис. 1. Распределение спектральных комплексов с МАЭС по типам спектральных приборов

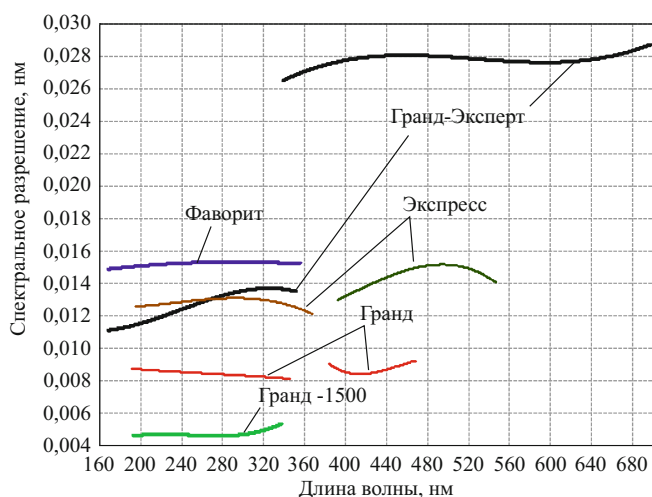


Рис. 2. Спектральное разрешение спектрометров в зависимости от длины волны

Спектрометры

Оптимальной для построения спектрометров высокого разрешения с использованием в качестве системы регистрации спектров анализаторов МАЭС, в которых фотоэлектрическое преобразование спектра осуществляет гибридная сборка линеек фотодетекторов, является оптическая схема Пашена – Рунге с отражательными вогнутыми дифракционными решетками. По этой схеме созданы спектрометры «Гранд», «Гранд-1500», «Экспресс», «Гранд-Эксперт» и «Фаворит». В этих спектрометрах спектры регистрируют анализаторы МАЭС, содержащие от 11 до 28 линеек фотодетекторов. В таблице приведены характерис-

тики спектрометров высокого разрешения. Можно заметить, что рабочий спектральный диапазон приборов, предназначенных для работы с источниками возбуждения проб в атмосфере воздуха, начинается с коротковолновой границы пропускания воздуха — 190 нм, а работающих с искровым разрядом в аргоне — со 169 нм, что получено вакуумированием корпусов этих спектрометров. Такая граница определяется необходимостью регистрации аналитических линий в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ), но может быть снижена и до 130 нм [2]. Лучшее спектральное разрешение имеет спектрометр «Гранд-1500» за счет использования вогнутой дифракционной решетки с частотой штрихов 3600 штр./мм и радиусом кривизны 1500 мм. Обратная линейная дисперсия решетки более чем в два раза превышает дисперсию спектрометра «Гранд», что дает соответствующее уменьшение предела спектрального разрешения.

На рис. 2 показана зависимость спектрального разрешения спектрометров от длины волны в их рабочем спектральном диапазоне. Методика получения этих зависимостей, а также схема и конструктивные особенности некоторых спектрометров приведены в работе [3]. Видно практически двукратное преимущество спектрометра «Гранд-1500» по сравнению со спектрометром «Гранд» по разрешению, однако его светосила на порядок величины меньше [4], что делает преимущество спектрометра «Гранд-1500» не столь очевидным. Спектрометр «Гранд» по совокупности параметров (спектральное разрешение, светосила и рабочий спектральный диапазон) превосходит спектрометры указанных на рис. 1 типов, что определило

высокую востребованность пользователями спектральных комплексов на его основе. В работе [4] проведено сравнительное исследование светосилы и спектрального разрешения спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и широко используемого при анализе геохимических проб спектрографа СТЭ-1 с анализатором МАЭС. В качестве источника излучения применяли электродуговую установку для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток».

Для решения задач, не требующих высокого разрешения, например, для реализации метода эмиссионной фотометрии пламени, достаточно малогабаритных спектрометров с одной линейкой фотодетекторов. Такие спектрометры оптимально строить по оптической схеме Черни – Тернера, по которой построен спектрометр «Колибри-2» [5], имеющий 8 вариантов исполнения, различающихся по рабочему спектральному диапазону и разрешению. В настоящее время разработано исполнение этого спектрометра на основе линейки БЛПП-2000 для высокоскоростной регистрации спектров: минимальное время базовой экспозиции составляет 0,4 мс.

Если необходимо существенно (в 5 – 10 раз) увеличить светосилу спектрометра и можно пожертвовать спектральным разрешением, например, для регистрации люминесценции, используют оптическую схему на основе вогнутой отражательной дифракционной решетки «с плоским полем». По этой схеме создан опытный образец спектрометра, который по светосиле в четыре раза превосходит спектрометр «Колибри-2» в варианте исполнения с рабочим диа-

пазоном 190 – 1100 нм, однако спектральное разрешение у этого образца составляет 1,5 – 2,5 нм, что в 2 – 3 раза хуже, чем у спектрометра «Колибри-2».

Спектральные комплексы для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твердых металлических и порошковых проб различной природы

Спектральные комплексы формируют на основе спектрометров собственной разработки путем их оснащения источниками возбуждения спектра и другим необходимым оборудованием. Более подробное описание составных частей комплексов приведено в работе [6]. В состав каждого из них, кроме комплекса «Павлин», входит специальный стол для размещения спектрометра, штатива, генератора, автономной системы охлаждения, блока бесперебойного питания и другого дополнительного оборудования. На ножках столов установлены колеса для облегчения их перемещения. Для дополнительной защиты от перепадов температуры, света и пыли в комплект поставки комплекса может входить внешний пластиковый корпус, внутри которого создается повышенное давление и осуществляется вентиляция внутреннего рабочего пространства с помощью бесшумного вентилятора и пылеулавливателя. Получаемые с помощью спектральных комплексов компании результаты анализа удовлетворяют требованиям отечественных стандартов. На рис. 3 приведено количество спектральных комплексов различных типов, выпускаемых компанией и работающих в аналитических лабораториях.

Характеристики спектрометров

Характеристика	Тип спектрометра				
	Гранд	Гранд-1500	Экспресс	Гранд-Эксперт	Фаворит
Совместимые источники возбуждения спектров	Источники возбуждения спектров эмиссии веществ в воздухе			Искровой разряд в аргоне	
Количество измерительных каналов	52240	73136	52240	62688	28732
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 – 350, 385 – 470	190 – 350	190 – 367, 390 – 545	169 – 700	169 – 350
Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, нм	0,012	0,0045	0,016	0,014 (0,04)*	0,022
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4	0,16	0,55	0,4 (1,0)*	0,55
Вогнутая дифракционная решетка:	нарезная	голографическая	нарезная	нарезная	голографическая
частота штрихов, штр./мм	2400	3600	1800	2400 (900)*	3600
радиус кривизны, мм	1000	1500	1000	1000	498
рабочий порядок спектра	первый	первый	первый	первый	первый
угол падения, град.	26,5	39,7	20	28,45 (21,45)*	42
направление угла блеска, нм	220	230	260	195 (550)*	225
размер заштрихованной области, мм	60 × 50	60 (диаметр)	66 × 40	40 × 30 (66 × 40)*	60 (диаметр)
Минимальное время экспозиции, мс	80 (3)**	100 (3)**	70	80	
Габариты, мм	1700 × 750 × × 920	1944 × 1518 × × 868	1230 × 750 × × 1400	1655 × 930 × × 1150	1050 × 700 × × 1000
Вес, кг	80	180	110	275	110

* Данные для рабочего спектрального диапазона 350 – 700 нм.

** Быстродействующий анализатор МАЭС для сцинтилляционной АЭС.

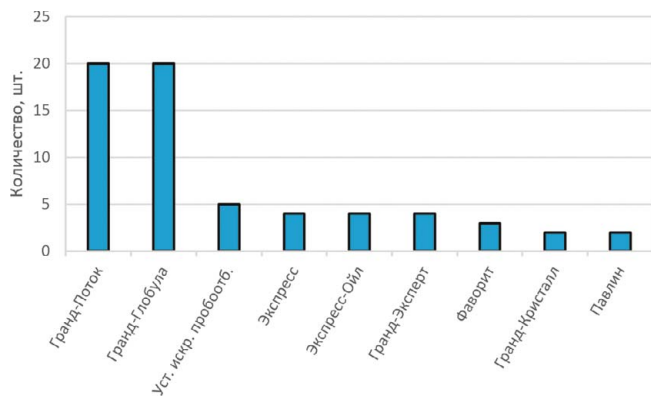


Рис. 3. Количество спектральных комплексов различных типов

Спектральные комплексы с дуговым и искровым разрядом для анализа порошков методом испарения из канала графитового электрода, а также металлов формируют на основе спектрометров «Гранд» и «Экспресс» путем их оснащения источниками возбуждения спектров эмиссии веществ на воздухе. Для ввода излучения в спектрометр служит система освещения входной щели на основе двух ахроматических конденсоров с фокусными расстояниями 83 и 110 мм собственной разработки [7]. При работе со штативом для продления срока службы электрододержателей применяют блок водяного охлаждения замкнутого типа. В комплект поставки могут быть включены станок для заточки графитовых электродов, калибратор длины (ломатель) графитовых электродов, специализированные держатели электродов и другое оборудование.

Спектральный комплекс «Гранд-Глобула» сформирован на основе спектрометра высокого разрешения «Гранд», штатива «Глобула» и генератора «Шаровая молния»; «Гранд-Кристалл» — на основе спектрометра высокого разрешения «Гранд», штатива «Кристалл» и генератора «Везувий-3»; «Экспресс» — на основе компактного спектрометра «Экспресс», штатива «Кристалл» и генератора «Везувий-3». В последнем случае в названии комплекса сохранено название спектрометра, так как спектрометр «Экспресс» не поставляется со штативом «Глобула».

Спектральный комплекс «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания сформирован на основе спектрометра высокого разрешения «Гранд» и электродуговой установки для экспресс-анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» и предназначен для массового анализа порошковых геологических или технологических проб. В комплект поставки могут входить: дополнительный монитор, устройство для перемешивания порошковых проб, стол с каменной столешницей, снабженный металлической решеткой и поддоном для сбора порошка, и другое оборудование. Размеры столов произвольные по согласованию с организацией-потребителем.

На базе этого спектрального комплекса предприятием создан комплекс для сцинтилляционной АЭС с целью снижения пределов обнаружения благородных металлов до 0,01 г/т и ниже путем повышения чувствительности и быстродействия анализатора МАЭС. Восемь комплексов, обеспечивающих пределы обнаружения благородных металлов 0,1 г/т, уже используются заказчиками. Оценка метрологических характеристик определения содержания частиц золота и серебра в геологических порошковых пробах с применением нового сцинтилляционного спектрального комплекса «Гранд-Поток» приведена в работе [8]. Для реализации этого метода также создан макет сцинтилляционного спектрального комплекса «Гранд-1500-Поток», однако его аналитические возможности нуждаются в дополнительном исследовании.

Вакуумные спектрометры для экспресс-анализа металлов и сплавов. Компания производит два типа вакуумных спектральных комплексов с возбуждением образца искровым разрядом в аргоне: вакуумный спектрометр «Гранд-Эксперт» и малогабаритный вакуумный спектрометр «Фаворит». Эти комплексы можно называть спектрометрами, так как существует только один вариант их исполнения. В таблице вес и габариты приведены для комплексов «Гранд-Эксперт» и «Фаворит». Типичный диапазон определяемых концентраций элементов составляет от десятых долей ppm до десятков процентов. Возможности спектрометра «Гранд-Эксперт» несколько выше за счет более широкого рабочего спектрального диапазона (см. таблицу), однако спектрометр «Фаворит» способен решать большую долю задач по рутинному экспресс-анализу металлов и сплавов. Состав и конструктивные особенности спектрометров приведены в работе [3]. В комплект поставки спектрометров могут входить диско-шлифовальный станок для подготовки поверхности металлических проб, печь для очистки аргона, набор адаптеров для проб, щетки и др.

В настоящее время разработана новая однолинзовая система освещения входной щели, которая позволила увеличить интенсивность регистрируемых спектральных линий и реализовать устройство для оперативной чистки линзы [2]. Проблема чистки линз существовала при использовании вакуумных спектрометров «Гранд-Эксперт» и «Фаворит». В ближайшее время компания планирует в рамках гарантийного обслуживания заменить старые системы освещения входной щели на новые с таким устройством.

Установка искрового пробоотбора «Аспект» для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС состоит из штатива, продуваемого аргоном, для установки металлического образца, искрового генератора «Шаровая молния»-250А, а также спектрометра «Колибри-2» для контроля наличия и стабильности разряда по излучению. Искровой разряд между поверхностью образца и противоэлектродом из вольфрама создает твердый аэрозоль пробы, который

транспортируется потоком аргона по пластиковой трубке. Для фильтрации крупных частиц используют водяные фильтры, после которых этот поток попадает в ИСП с оптическим или масс-спектральным детектированием. Возможна передача излучения во внешний оптический спектрометр по оптоволокну. Рабочий столик штатива изготовлен из нержавеющей стали и снабжен керамическим адаптером, который ограничивает зону обыскривания рабочей пробы. Сверху пробу поджимает удерживающий шток, который также обеспечивает блокировку подачи аргона и включения генератора при открытом столике в отсутствие пробы. Предусмотрен блок переключающихся клапанов для исключения попадания воздуха в тракт подачи аэрозоля. Аналитические возможности установки искрового пробоотбора «Аспект» для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС приведены в работе [9].

Спектральный комплекс «Экспресс-Ойл» для прямого анализа масел создан на основе спектрометра «Экспресс», промышленного штатива для анализа масел и смазок по ГОСТ 20759–90 и генератора «Шаровая молния-40». Комплекс предназначен для анализа масел подвижного состава железных дорог и используется в аналитических лабораториях ОАО «РЖД». В комплект поставки может входить устройство для перемешивания проб для масел и другое оборудование.

Пламенный спектрометр «Павлин» для экспресс-определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в растворах создан на основе спектрометра «Колибри-2» и трехщелевой горелки с контролем наличия пламени, пневматического распылителя, распылительной камеры, а также автоматической системы подачи воздуха и ацетиленов с возможностью контроля и регулировки расхода газов. Спектрометр предназначен для одновременного экспресс-определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в технологических растворах методом эмиссионной фотометрии пламени в широком диапазоне концентраций (до 8 порядков величины) [10]. Получены пределы обнаружения кальция менее 0,01 мг/л, натрия и калия — около 0,001 мг/л при их одновременном определении [11].

В заключение отметим, что компания «ВМК-Оптоэлектроника» освоила производство ряда спектральных комплексов: «Гранд-Глобула», «Гранд-Кристалл» и «Экспресс» для прямого атомно-эмиссионного спектрального анализа твердых металлических и порошковых проб; «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания; «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов; «Экспресс-Ойл» для прямого анализа масел; «Павлин» для экспресс-определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в растворах, а также установку искрового пробоотбора «Аспект» для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС. Эти комплексы явля-

ются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-11 в Госреестре средств измерения РФ) и успешно используются в аналитических лабораториях России и стран СНГ для решения задач атомно-эмиссионного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697–707.
2. **Бокк Д. Н., Лабусов В. А., Зарубин И. А., Гаранин В. Г.** Однолинзовая оптическая система освещения входной щели вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 122–126.
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. Ч. II. С. 7–13.
4. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е., Шабанова Е. В.** Светосила и спектральное разрешение спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 101–105.
5. **Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А.** Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 86–89.
6. **Лабусов В. А.** Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12–21.
7. **Зарубин И. А., Лабусов В. А., Бокк Д. Н.** Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 114–116.
8. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е. и др.** Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 1 (в печати).
9. **Троицкий Д. Ю., Медведев Н. С., Сапрыкин А. И.** Возможности установки искрового пробоотбора для анализа металлических образцов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 77–81.
10. **Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Бурумов И. Д., Селонин Д. О.** Спектрометр «Павлин» для атомно-эмиссионного спектрального анализа с атомизацией в пламени / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 105–108.
11. **Андросова Н. В., Зарубин И. А.** Определение Са, К, Na и Сг в природных объектах на пламенном спектрометре «Павлин» / Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием, Краснодар, 2015. С. 232.

REFERENCES

1. **Labusov V. A., Garaniin V. G., Shelpakova I. R.** Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra: Current State and Analytical Potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632–641.
2. **Bokk D. N., Labusov V. A., Zarubin I. A., Garaniin V. G.** Odnolinzovaya opticheskaya sistema osveshcheniya vkhodnoi shcheli vakuumnogo spektrometra «Grand-Expert» [Single-lens optical system of the lighting of the entrance slit of the spectrometer vacuum “Grand Expert”] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 122–126 [in Russian].
3. **Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garaniin V. G.** Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAES [New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7–13 [in Russian].

4. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Svetosila i spektral'noe razreshenie spektrometrov «Grand», «Grand-1500» i STEÉ-1 [The intensity and spectral resolution "Grand" spectrometers "Grand-1500" and the STE-1] / *Zavod. Labor. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 101 – 105 [in Russian].
5. Zarubin I. A., Garanin V. G., Labusov V. A. Primenenie malogabaritnogo spektrometra «Kolibri-2» v atomno-émissiionnom analize [The use of small-sized spectrometer "Kolibri-2" in the atomic-emission analysis] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 86 – 89 [in Russian].
6. Labusov V. A. Pribory i komplekсы kompanii «VMK-Optoelektronika» dlya atomno-émissiionnogo spektral'nogo analiza. Sovremennoe sostoyanie [Devices and systems for atomic emission spectroscopy produced by «VMK-Optoelektronika»: state-of-the-art] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].
7. Zarubin I. A., Labusov V. A., Bokk D. N. Optimal'naya sistema osveshcheniya vkhodnoi shcheli mnogokanal'nykh spektrometrov «Grand» i «Ékspress» [Optimum system for illuminating the entrance slit of Grand and Ékspress multichannel spectrometers] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 114 – 116 [in Russian].
8. Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., et al. Analiticheskie vozmozhnosti spektral'nogo kompleksa "Grand-Potok" pri tsintillyatsionnom opredelenii sodershaniy zolota i serebra v geologicheskikh probakh [Analytical capabilities of "Grand Potok" system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples] / *Analitika Kontrol'*. 2017. Vol. 21. No. 1 [in Russian] (in press).
9. Troitskii D. Yu., Medvedev N. S., Saprykin A. I. Vozmozhnosti ustanovki iskrovogo probootbora dlya analiza metallicheskikh obraztsov metodom atomno-émissiionnoi spektrometrii s induktivno-svyazanoi plazmoi [Analytical capabilities installing spark sampling for analysis of metal samples by ICP-AES] / *Zavod. Labor. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 77 – 81 [in Russian].
10. Put'makov A. N., Zarubin I. A., Burumov I. D., Selyunin D. O. Spektrometr «Pavlin» dlya atomno-émissiionnogo spektral'nogo analiza s atomizatsiei v plameni ["Pavlin" spectrometer for flame atomic emission spectrometry] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 105 – 108 [in Russian].
11. Androsova N. V., Zarubin I. A. Opredelenie Ca, K, Na i Cr v prirodnykh ob'ektakh na plamennom spektrometre «Pavlin» [Determination of Ca, K, Na and Cr in natural objects on the flame spectrometer "Pavlin"] / *Proc. of the II All-Russian Conf. with foreign participation on Analytical Spectroscopy, Krasnodar, 2015.* P. 232 [in Russian].

УДК 543.423.1

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ И СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОЛИНЕЙЧАТОЙ ГРАДУИРОВКИ

© А. А. Пупышев¹

Статья поступила 18 октября 2016 г.

Рассмотрены основные систематические и случайные погрешности атомно-эмиссионного спектрального анализа и различные методические приемы, используемые для их снижения: классическое применение внутреннего стандарта, учет матричных несспектральных помех, применение нескольких спектральных линий аналита и внутреннего стандарта без использования и с использованием весовых коэффициентов, учет дрейфа сигнала, нестабильности ввода пробы и условий возбуждения спектров. Показана необходимость введения этих методических приемов в программное обеспечение приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа с различными источниками возбуждения спектров, в том числе индуктивно-связанной плазмой. Предложены алгоритм и автономная программа оптимизации градуировочной характеристики, основанная на многолинейчатой регистрации спектральных линий определяемых и матричных компонентов пробы, внутренних стандартов, растворителя и атмосферы разряда, позволяющие реализовать изложенные выше методические приемы для снижения погрешностей градуировки и анализа.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; систематические и случайные погрешности анализа; внутренний стандарт; несспектральные помехи; многолинейчатая градуировка.

В атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭСА) основными источниками систематических погрешностей определения являются:

влияние матричного состава пробы на интенсивность спектральных линий определяемых элементов;
спектральные помехи;
погрешности градуировки.

К источникам общих случайных кратковременных погрешностей в АЭСА относят:

нестабильность системы ввода пробы;
нестабильность газовых потоков;
нестабильность термохимических процессов в источнике возбуждения спектров;
нестабильность системы регистрации сигнала (малый вклад).

Источником случайной долговременной погрешности, отягощающей все способы АЭСА, является дрейф сигнала.

Основными направлениями для снижения систематических и случайных погрешностей определения в методе АЭСА являются:

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: pupyshev@gmail.com

оптимизация градуировки;
 совершенствование аппаратуры подачи пробы;
 совершенствование аппаратуры возбуждения спектров и регистрации сигналов;
 оптимизация параметров измерения сигналов;
 многократные измерения сигнала с оптимальным временем интегрирования;
 учет дрейфа сигнала;
 коррекция фона, учет контрольного опыта и спектральных помех;
 использование внутренней и внешней стандартизации;
 одновременная многоканальная регистрация сигналов.

Рассмотрим методические приемы, которые в настоящее время может использовать аналитик для снижения систематических и случайных погрешностей определения, т.е. повышения точности АЭСА.

Использование внутреннего стандарта

В работе [1], опубликованной в 1985 г. и посвященной использованию внутренней стандартизации в недавно появившемся тогда методе атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), отмечается, что на начальном этапе развития метода АЭСА и до введения внутренней стандартизации перспективы количественного АЭСА были мрачными. В 1910 г. Г. Кайзер в пятом томе [2] своей серии книг «Handbuch der Spectroscopie» писал: «Суммируя результаты всех экспериментов, проведенных нами, я пришел к выводу, что количественный спектральный анализ является практически неосуществимым». В 1916 г. С. Дж. Льюис прокомментировал [3]: «Существует мало надежды, что количественная спектроскопия достигнет такого порядка точности, что и гравиметрия...». В 1926 г. Г. Конен заключил [4]: «У меня нет другой альтернативы, кроме как продолжать придерживаться мнения, выраженного Г. Кайзером и мною несколько лет назад, что количественный спектральный анализ как хорошо обоснованная наука не существует».

Но не все оценивали возможность реализации количественного АЭСА столь пессимистично [1]. Так, с 1915 г. В. Ф. Меггерс (Bureau of Standards, Washington, USA) начал работать над развитием количественного спектрального анализа и в 1922 г. вместе с соавторами опубликовал работу [5], которая заложила основы современного количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа. Принцип внутренней стандартизации был введен в 1925 г. В. А. Герлахом [6]. Концепция внутреннего стандарта, оформленная как «абсолютный метод гомологических пар линий», была изложена в монографии [7] на немецком языке (1930 г.), а в 1932 г. — на английском (London, Hilger Limited). Метод заключался в добавлении фиксированного количества элемента внутреннего стандарта к пробам и градуировочным образцам на стадии

их подготовки с последующим измерением относительной интенсивности (разности почернений) спектральных линий аналита и внутреннего стандарта, что обеспечивало существенное повышение точности количественного АЭСА. В последующие годы метод внутреннего стандарта нашел очень широкое и практически обязательное применение в количественном АЭСА. Опыт применения этого метода в АЭСА был обобщен в работах [8, 9].

Использование внутреннего стандарта в АЭСА в общем случае позволяет минимизировать следующие случайные погрешности анализа, возникающие в различных источниках возбуждения спектров за счет [1]:

- потери материала образца до возбуждения спектра;

- неравномерной набивки порошковой пробы в кратере электрода;

- изменения межэлектродного промежутка или геометрических размеров излучающего облака источника возбуждения спектров;

- изменения разрядного тока, вкладываемой мощности или состава атмосферы разряда;

- изменения времени экспозиции;

- отказа аналитика поддерживать изображение излучающего облака источника возбуждения спектров на входной щели спектрального прибора;

- термического или механического дрейфа параметров установки.

Критериями подбора элемента внутреннего стандарта для определенного аналита считается [1] их близость по:

- температуре кипения;

- атомной массе;

- длине волны аналитической линии (это наиболее существенно проявлялось при фотографической регистрации спектров);

- потенциалу возбуждения аналитической линии;

- потенциалу ионизации элемента;

- форме химического соединения элемента (как аналит, так и стандарт должны быть, например, оксидами, силикатами, хлоридами и т.д.).

Использование внутреннего стандарта при фотографической регистрации спектра дугового разряда обеспечивало относительное стандартное отклонение результатов анализа (ОСО) от 5 до 15 %, причем точность анализа 8–12 % отн. считалась нормальной, а 5 % отн. — хорошей [1].

В индуктивно-связанной плазме (ИСП) ввод образца (растворы, газы, суспензии, аэрозоли, полученные при лазерной, искровой или дуговой абляции) не зависит от параметров самой плазмы. В современных приборах с ИСП газовые потоки плазменной горелки достаточно надежно контролируются, а энергия высокочастотного генератора поддерживается с точностью лучше 0,1 % [1]. Электронные системы детектирования сигнала обеспечивают точность ре-

гистрации на уровне лучше 2 – 3 % даже без использования внутреннего стандарта.

Между тем в ИСП наблюдаются термический или механический дрейф параметров плазмы во времени, частичное блокирование распылителя или инжектора горелки осаждающимися компонентами пробы, изменение температуры анализируемых растворов в процессе аналитического цикла. Источниками кратковременных случайных погрешностей в ИСП также могут служить некоторое изменение скорости потока анализируемого раствора и пульсации потока (подача перистальтическим насосом), изменение скорости потока аэрозоля, поступающего в факел плазмы, кратковременное изменение мощности разряда, изменение положения факела относительно оси спектрального прибора [1].

Эффективность внутренней стандартизации по-разному проявляется в ИСП-спектрометрах одновременного и последовательного действия. Если подобран подходящий внутренний стандарт, то в спектрометрах одновременного действия кратковременные и долговременные случайные погрешности всех типов можно свести к минимуму. В случае последовательных спектрометрических систем сводятся к минимуму только случайные погрешности, обусловленные изменением температуры анализируемого раствора и долговременным дрейфом сигнала [1]. При этом погрешности, обусловленные вводом пробы в ИСП и возбуждением спектральных линий, не корректируются.

Отмечается, что для минимизации большинства погрешностей существует относительно простой и недорогой способ использования внутреннего стандарта даже в случае спектрометров последовательного действия [1]. Дополнительный малогабаритный монохроматор может быть установлен для наблюдения за ИСП под некоторым углом, отличающимся от направления наблюдения главного монохроматора (или полихроматора). Дополнительный монохроматор может иметь низкое разрешение, но его должно быть достаточно для регистрации определенной спектральной линии внутреннего стандарта. Хотя монохроматор контролирует другую зону ИСП, этот способ хорошо работает на практике, поскольку система ввода образца является основным источником кратковременных случайных погрешностей. Дополнительным достоинством этого способа является то, что можно наблюдать, например, за «хвостовыми» низкотемпературными зонами факела ИСП, определяя при этом с высокой чувствительностью щелочные элементы.

Таким образом, даже в случае использования ИСП как высокостабильного источника возбуждения спектров, способ внутренней стандартизации является простым, удобным и недорогим вариантом контроля, который несколько улучшает правильность и прецизионность результатов анализа. Поскольку одним из основных источников погрешностей в методе ИСП-АЭС является система ввода образца, то соглас-

но [1] можно использовать только два типа линий различных внутренних стандартов:

атомная линия элемента внутреннего стандарта для «мягких» атомных линий аналита (например, меди, кремния, алюминия, золота, серебра и др.);

ионная линия элемента внутреннего стандарта (например, скандия) для ионных линий и «жестких» атомных линий аналита (серы, мышьяка, цинка, фосфора, бора, кадмия и др.).

На практике даже в методе ИСП-АЭС для снижения случайных и систематических погрешностей определения аналитики стараются подбирать внутренние стандарты индивидуально для разных аналитов или их групп, особенно в случае сложных по химическому составу проб. Так, например, изучены возможные внутренние стандарты для проведения силикатного анализа методом ИСП-АЭС после метаборатного сплавления геологических проб [10]. Основное внимание авторы уделили возможности синхронного изменения интенсивности спектральных линий аналитов и потенциальных внутренних стандартов при изменении операционных условий анализа, а также влиянию дрейфа сигнала. По результатам исследований были выбраны внутренние стандарты Ga, Cd и Li, подходящие для определения основных компонентов (Si, Al, Fe, Mg, Ca и Na) с относительным стандартным отклонением результатов до $\pm 0,5\%$ при рутинном анализе. Авторы работы [10] подчеркнули следующие особенности использования внутреннего стандарта в методе ИСП-АЭС:

элемент внутреннего стандарта достаточно легко ввести в растворы всех проб и градуировочных образцов;

лучшие результаты получаются при использовании внутренних стандартов, индивидуальных для каждого определяемого элемента или небольшой группы элементов (трудоемкость и пр.);

программное обеспечение промышленных приборов для ИСП-АЭС уже учитывает возможность использования внутреннего стандарта.

Для обоснованного выбора элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии в методе ИСП-АЭС можно использовать и теоретический подход. Алгоритм таких действий с использованием равновесного термодинамического моделирования разработан и подробно изложен в работе [11] для вариантов радиального и аксиального наблюдения плазмы. Алгоритм позволяет подобрать подходящий внутренний стандарт для определенного аналита или группы аналитов. Данный подход в дальнейшем был применен при разработке ИСП-АЭС методик анализа железорудных материалов и шлаков, титаномагнетитовых, марганцевых, хромовых руд, концентратов и агломератов, железованадиевых окатышей (аналиты — Al, Si, Mn, Mg, Ca, Fe), медно-молибденовых руд (Re), ферровольфрама (W, Si, Mn, Cu, Mo), никелевых сплавов [12 – 16].

Программное обеспечение некоторых современных приборов для АЭСА дает возможность более обоснованного выбора внутреннего стандарта и его спектральной линии путем расчета корреляционной зависимости между интенсивностями отдельных спектральных линий аналита и внутреннего стандарта, учета интенсивности линий и наклона градуировочного графика, использования статистических критериев оценки вариации интенсивностей и др. В целях поиска комбинаций различных аналитических пар линий расчет может выполняться для конкретно указанных линий аналита и внутреннего стандарта или для заданной группы линий (автоматический перебор разных вариантов). При градуировке может использоваться относительная интенсивность пар атомных линий или разность их интенсивностей.

Можно отметить, что к настоящему времени даже при стабилизации условий ввода пробы, возбуждения спектральных линий и регистрации их интенсивности, а также применении внутреннего стандарта (введение элемента внутреннего стандарта в пробы и градуировочные образцы или использование в качестве внутреннего стандарта матричного элемента) точность АЭСА с ИСП и тлеющим разрядом по Гримму не превышает 3 – 5 % отн. (очень редко — 1 % отн.).

Между тем есть некоторый круг аналитических задач, требующих значительного улучшения точности атомно-эмиссионного определения, например, нахождение содержания основных компонентов ферросплавов при вводе пробы просыпкой (вдуванием) порошка в искровой или дуговой разряд для возбуждения спектра атомной эмиссии. При этом:

невозможно ввести внутренний стандарт;

нельзя использовать какой-нибудь матричный компонент (элемент) пробы в качестве внутреннего стандарта, так как его содержание в пробах является переменным;

наблюдается значительная нестабильность аналитического сигнала из-за вариации скорости ввода порошка пробы в источник возбуждения спектров;

возникают значительные матричные неспектральные помехи из-за высокой концентрации элементов в источнике возбуждения спектров;

отмечено сильное влияние крупности порошка пробы на аналитический сигнал определяемых элементов.

Все это приводит к существенному ухудшению точностных показателей АЭСА. С другой стороны, необходимо с высокой точностью определять основные компоненты сплавов, керамик и других объектов анализа наиболее распространенным сейчас методом ИСП-АЭС, в котором просто реализуемое введение внутреннего стандарта, к сожалению, кардинально не решает этот вопрос.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть другие приемы и способы действий аналитика, направленные на снижение и учет различных погреш-

ностей АЭСА, т.е. улучшение точностных показателей количественного элементного анализа.

Использование матричных неспектральных помех

Данный прием основан на том, что при наличии выраженных матричных неспектральных помех (межэлементных влияний на интенсивность спектральных линий) в источнике возбуждения спектров интенсивность аналитической линии I_i i -го элемента является функцией концентраций C_{Me} всех n элементов Me , входящих в состав пробы [17]:

$$I_i = f(C_i, C_j, C_k, \dots, C_n). \quad (1)$$

Данную функцию (1) можно использовать непосредственно для градуировки и определения, не прибегая к традиционному выбору условий возбуждения спектров и аналитических пар линий, снижающих зависимость аналитического сигнала от матричного состава пробы. Наоборот, можно выбирать операционные условия анализа, добиваясь усиления матричных неспектральных помех для конкретного вида проб и повышения коэффициента корреляции для уравнения связи (1).

Например, в работе [18] для атомно-эмиссионного определения основных компонентов в бинарном сплаве лантан – кобальт с использованием высокочастотного факельного разряда операционные условия анализа оптимизировали методом многофакторного планирования эксперимента так, чтобы влияние состава пробы на условия возбуждения в спектральном источнике было максимальным. При оптимальных условиях анализа тангенс угла наклона градуировочного графика для определения кобальта при использовании относительной интенсивности его атомной спектральной линии и компоненты молекулярной полосы LaO достигал 14 – 16, что обеспечивало относительную погрешность определения кобальта (70 – 90 % масс.) при фотографической регистрации спектра 0,6 % отн.

Такой подход использования матричных неспектральных помех был обобщен в книге [17] как метод «условных интегральных графиков». Концентрационные уравнения градуировки (1) рассчитывают методом последовательных приближений. Например, в случае ферросиликохрома (трехкомпонентный сплав: 44 – 57 % масс. Si, 22 – 32 % масс. Cr и 14 – 24 % масс. Fe) при возбуждении спектра высоковольтным искровым разрядом было получено уравнение, связывающее относительную интенсивность I_{Me} спектральных линий кремния и хрома с концентрациями компонентов в данном сплаве C_{Me} (уравнение связи):

$$\lg I_{Si}/\lg I_{Cr} = a \lg C_{Si} - b \lg C_{Cr} + c \lg C_{Fe} + d, \quad (2)$$

где a , b , c и d — постоянные коэффициенты, находящиеся при градуировке (в работе [17] этот пример опи-

сан для варианта фотографической регистрации, т.е. уравнение (2) представлено для разности почернений спектральных линий кремния и хрома). С использованием дополнительного уравнения нормировки

$$C_{\text{Si}} + C_{\text{Cr}} + C_{\text{Fe}} + e = \text{const}, \quad (3)$$

где e — содержание примесных элементов, и при отсутствии внутреннего стандарта достигаемая средняя квадратичная погрешность результатов определения основных компонентов ферросиликохрома не превышала 0,3 % масс.

В работе [19] была экспериментально подтверждена возможность повышения точности определения основных компонентов магнитных бинарных и тройных сплавов на основе кобальта и редкоземельных элементов с использованием метода интегральных графиков и тройных диаграмм «состав – свойство». При этом растворы сплавов анализировали с помощью дугового плазмотрона.

Использование нескольких спектральных линий аналита

В АЭСА с применением полихроматоров мы можем одновременно наблюдать многие спектральные линии определяемых элементов, что можно использовать для качественного и количественного анализа. Но количественный анализ чаще всего проводят по одной спектральной линии, обычно наиболее чувствительной, а другие линии аналита не используют или используют гораздо реже (одномерная градуировка). Для повышения надежности результатов и улучшения метрологических характеристик анализа можно одновременно измерять и суммировать интенсивности нескольких спектральных линий каждого определяемого элемента, т.е. проводить вместо одномерного многомерный анализ.

Например, в работе [20] описаны преимущества многолинейчатой (многомерной) градуировки более чем по одной эмиссионной линии для одного аналита с использованием хемометрических алгоритмов PCR (регрессии на главные компоненты) и PLS (проекции на латентные структуры). Показано, что с увеличением числа одновременно регистрируемых спектральных линий аналита (рассмотрен вариант одновременной регистрации до пяти линий) можно увеличить чувствительность атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением в искровом разряде и в ИСП, снизить пределы обнаружения элементов и несколько улучшить точность анализа. В работе [21] описана процедура автоматического выбора спектральных линий в методе ИСП-АЭС, основанная на алгоритме PCR и включающая регистрацию множества спектральных линий для градуировочных растворов и проб. Показано, что таким способом можно эффективно учесть спектральные помехи, снизить пределы обнаружения элементов в два раза и добиться

некоторого улучшения точности анализа. В работе [22] теоретически рассмотрены возможности многолинейчатой градуировки с использованием алгоритма PCR и показано, что увеличение числа одновременно регистрируемых спектральных линий аналита позволяет повысить чувствительность определения и снизить шум. Теоретические выводы подтверждены экспериментально с возбуждением спектров в дуговом разряде и ИСП (рассмотрен вариант одновременной регистрации до 12 спектральных линий).

При определении методом ИСП-АЭС основных компонентов (Bi, Sb, Te) тонких электрохимически нанесенных пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 (термоэлектрические материалы) для коррекции фликкер-шума, обуславливающего флуктуации сигнала или его дрейф, использовали внутреннюю (иттрий) и внешнюю стандартизацию [23]. Поскольку точность анализа не могла быть значимо улучшена этим приемом, авторы одновременно регистрировали интенсивности нескольких спектральных линий одного элемента. Применение для градуировки и определения алгоритма PCR позволило снизить пределы определения элементов и уменьшить погрешность определения: доверительный интервал при массе анализируемого образца порядка 0,1 мг сократился до уровня 1 % масс.

Нужно отметить, что хемометрические алгоритмы применяли многократно к АЭСА с переменным успехом [24 – 28 и др.]. Общая оценка этих работ показывает, что многолинейчатый анализ с использованием многих линий аналита и хемометрических алгоритмов лучше всего подходит для качественного анализа, выбора спектральных линий, устранения спектральных помех, улучшает чувствительность определения и снижает уровень шумов. Но кардинального улучшения точности АЭСА с использованием набора спектральных линий аналита и достаточно трудоемких хемометрических алгоритмов достигнуто не было.

Однако простое суммирование интенсивностей нескольких спектральных линий аналитов бывает все-таки полезным для снижения пределов обнаружения элементов и некоторого повышения точности АЭСА. Программное обеспечение ряда современных приборов для АЭСА дает возможность использовать при градуировке суммарные интенсивности двух или нескольких спектральных линий аналита.

Использование одновременно нескольких спектральных линий аналита и внутреннего стандарта. Учет весовых коэффициентов

Для повышения точности спектрального определения основных компонентов в пермаллое (Ni — 75 – 79; Fe — 10 – 20; Mo — 3 – 5; Cu — 0 – 5; Mn — 0,5; Si — 0,2 % масс.) методом ИСП-АЭС с прибором одновременной регистрации использовали следующие приемы [29]:

применение многокомпонентных растворов для градуировки;

введение внутреннего стандарта (In);

одновременное использование многих линий аналита и внутреннего стандарта;

подбор весовых коэффициентов для интенсивности спектральных линий, используемых для построения градуировочной зависимости.

Весовые коэффициенты задавали по концентрации элемента в сплаве и обратной дисперсии при градуировке. Проведены специальные исследования для установления корреляции между дрейфом сигнала, флуктуациями интенсивности различных спектральных линий составляющих сплава и изменениями таких операционных параметров, как вкладываемая мощность генератора, высота наблюдения спектра (радиальный обзор), скорость потока аргона и скорость подачи раствора пробы. Авторы заключили, что использование внутреннего стандарта полезно, если временные зависимости интенсивности спектральных линий флуктуируют у стандарта и аналитов одинаково, т.е. коррелируют. Внутренняя стандартизация с применением только одну линию сравнения индия не дает существенного улучшения точности анализа, хотя можно подобрать линии аналитов и одной линии внутреннего стандарта, обеспечивающие некоторое повышение точности определения. Использование многолинейчатого метода внутреннего стандарта (регистрация одновременно до четырех спектральных линий индия) обеспечивает более высокую точность: относительная погрешность определения основных компонентов пермаллоя составляет менее 1 %. Наиболее эффективен данный способ для учета погрешностей, обусловленных дрейфом сигнала.

По мнению авторов работы [29], использование интенсивности более чем двух спектральных линий на аналит и элемент внутреннего стандарта позволяет:

минимизировать возможность возникновения систематических погрешностей от матричных спектральных и несектральных помех (линии с наличием спектральных помех могут быть легко выявлены);

выбрать после измерений наиболее подходящие линии для повышения точности анализа;

при сложении интенсивностей повысить чувствительность определения и улучшить точность анализа в несколько раз.

Для характеристики стехиометричности полупроводниковых и сверхпроводящих соединений необходимо определять основные компоненты этих соединений с высокой точностью. Для этой цели при анализе методом ИСП-АЭС сверхпроводящего соединения YNi_2B_2C для определяемых элементов (Y, Nb, В) и внутреннего стандарта (In) использовали одновременно по три спектральных линии [30]. Проводили весовое сложение измеренных интенсивностей для каждого элемента. Вес определяли по концентрации элемента или обратной дисперсии при градуировке. Применяли также внешнюю стандартизацию. Доверительный интервал при определении Y, Ni и В был

уменьшен до 0,17, 0,11 и 0,13 % масс. соответственно, что позволило определить стехиометрические коэффициенты сверхпроводящих соединений с погрешностью менее 0,002, 0,002 и 0,003 соответственно. Авторами работы [30] было вновь отмечено, что данный способ наиболее эффективен для учета погрешностей, обусловленных дрейфом сигнала.

Для ИСП-АЭС с аксиальным обзором плазмы с использованием хемометрического алгоритма PCA выбрали возможные внутренние стандарты и их спектральные линии [31] при определении As, Se и Sb в модельных растворах разложения растений и пищевых продуктов. Для ряда линий аналитов оказалось, что лучшую точность определения обеспечивает применение в качестве внутреннего стандарта комбинации интенсивностей линий отдельных внутренних стандартов (Au, Be, Bi, Sn, Tb, Te, Tl), т.е. интегральной характеристики. При этом можно комбинировать состояния с различными весами, задаваемыми аналитиком при нахождении оптимальной комбинации (перебор различных вариантов). Использование данного способа для определения As, Se и Sb в пищевых продуктах позволило снизить относительную погрешность определения с 8 – 23 до 2 – 5 %.

Учет нестабильности ввода пробы

В работе [32] описана возможность использования спектральной линии $H\beta$ (486,13 нм) в качестве линии внутреннего стандарта для ИСП-АЭС анализа растворов. Для сравнения измеряли отношение интенсивности эмиссионной линии V II к интенсивностям спектральных линий внутренних стандартов $H\beta$ и Y II. Показано, что в случае линии $H\beta$ вариации интенсивности линии V II корректируются более точно. Основным применением такого приема является корректировка изменения интенсивности спектральных линий аналитов при вводе образца в ИСП в присутствии кислот HCl, HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 , используемых при вскрытии проб и существенно влияющих на эффективность распыления их растворов. Прием использован для определения основных компонентов сплавов Cu – In – Sn, Mo – Si – В и Ge – Cr – Al – Ce – Sn. Относительная погрешность определения составила менее 1 %.

Целенаправленный экспериментальный учет дрейфа сигнала

Для снижения влияния дрейфа сигнала как источника долговременной случайной погрешности обычно подбирают протокол измерения (например, как в работе [33]), определяющий порядок и частоту измерений при анализе проб и градуировочных образцов. В некоторых случаях для количественной оценки условий минимального дрейфа сигнала используют систематический выбор операционных параметров измерения. Например, в работе [34] изучали дрейф сигналов 15

аналитов (30 спектральных линий) в течение 8 ч для каждого режима возбуждения спектров в ИСП (сочетания скорости ввода пробы и мощности высокочастотного генератора). На основании этого был выбран операционный режим ИСП, обеспечивающий минимальную погрешность за счет дрейфа сигнала.

Возможна коррекция дрейфа сигнала по спектральным линиям источника возбуждения спектров [35]. Наблюдения показали, что с использованием хемометрического алгоритма PCA можно выбрать подходящий стандарт для учета долговременного дрейфа сигнала без проведения рекалибровки прибора. Лучшие результаты для ИСП-АЭС были получены для линии Ag I 404,597 нм. Это позволило снизить погрешность за счет дрейфа сигнала за 8 ч работы прибора с 20 до 2 %.

В работе [36] найдено, что для коррекции дрейфа сигнала можно одновременно измерять интенсивности двух различных спектральных линий одного и того же анализатора. Фактор коррекции дрейфа сигнала затем определяют по линейной корреляции с изменением отношения интенсивности этих линий. Экспериментальные тесты, проведенные для 11 элементов, показали значительное снижение погрешности, обусловленной дрейфом сигнала (от 4 до 27 раз).

Таким образом, для снижения случайных и систематических погрешностей АЭСА, помимо аппаратных усовершенствований, полезно применение следующих методических приемов:

использование одновременно нескольких спектральных линий анализатора;

использование одновременно нескольких спектральных линий специально введенного внутреннего стандарта(ов);

использование в качестве внутреннего стандарта спектральных линий матричных компонентов пробы, даже если ее состав непостоянен;

использование спектральных линий растворителя пробы;

использование спектральных линий атмосферы разряда;

использование весовых коэффициентов при нахождении оптимального вида сигналов анализатора и внутреннего стандарта;

оптимизация весовых коэффициентов для учитываемых интенсивностей спектральных линий;

одновременная многолинейчатая регистрация спектров;

многолинейчатая градуировка.

Интегрированный подход

Возникает вопрос, как наиболее просто, доступно и в максимальном объеме реализовать эти приемы при проведении практического АЭСА с различными источниками возбуждения спектра? Мы столкнулись с необходимостью решения этого вопроса при определении основных компонентов в ферросплавах (много-

элементные системы с переменным содержанием основных компонентов) способом просыпки-вдувания порошковых проб в дуговой или искровой разряд. Трудности реализации количественного АЭСА в этом случае были уже отмечены выше. Так, например, при определении алюминия в ферросиликокальции (дуга переменного тока с медными электродами) и кремния в ферромолибдене (дуга переменного тока с графитовыми электродами) [37] мы наблюдали сильное проявление следующих погрешностей:

систематическое отклонение некоторых точек (образцов сравнения) от общего хода градуировочных зависимостей в координатах «абсолютная интенсивность спектральной линии элемента — массовая доля элемента», т.е. проявление сильных матричных неспектральных помех;

нарушение линейности градуировочных графиков из-за высокой концентрации элементов в источнике возбуждения спектров;

значительные флуктуации аналитических сигналов из-за вариации крупности порошков и скорости их введения в разряд.

В конечном итоге это приводило к существенному ухудшению точностных показателей АЭСА ферросплавов данным способом.

Использование в качестве внутреннего стандарта кремния (ферросиликокальций, 50 – 60 % масс. кремния) и молибдена (ферромолибден, 60 – 70 % масс. молибдена) не позволило значительно улучшить точность анализа и устранить нелинейность градуировочного графика для определения кремния в ферромолибдене. Следовательно, для улучшения точности количественного АЭСА ферросплавов в этом случае нужно было применить другой способ получения градуировочной функции и учета помех. По нашему мнению, необходимо было использование такого сигнала (или сигналов) внутреннего стандарта, который позволял бы получать в условиях изменения скорости ввода пробы, а также достаточно больших вариаций содержания матричных элементов и дисперсного состава проб линейные градуировочные зависимости с максимальным значением коэффициентов корреляции, а также учитывать кратковременные и долговременные флуктуации сигналов.

При разработке этого способа мы приняли следующие допущения:

градуировочные зависимости имеют линейный вид;

наблюдаемые экспериментально отклонения отдельных точек градуировки от общего хода зависимостей вызваны возмущениями, обусловленными суммарным воздействием всех содержащихся элементов (в том числе и нематричных);

реальные физические процессы, происходящие в источнике возбуждения спектров, не рассматриваются, но полагается, что индивидуальный вклад каждого

элемента в возмущение связан с интенсивностью его аналитического сигнала.

Подобные представления, называемые в кибернетике моделью «черного ящика», достаточно распространены в аналитической химии, например, математические уравнения связи в рентгенофлуоресцентном анализе.

При реализации этого способа аналитический вид сигнала внутреннего стандарта $I_{\text{вн.ст}}$ подбирали в виде линейной комбинации базисного набора интенсивностей аналитических сигналов I_j всех основных элементов, содержащихся в данном анализируемом материале (в простейшем случае используют по одной линии каждого элемента, в том числе и определяемого):

$$I_{\text{вн.ст}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{базис}}} a_{ij} I_j, \quad (4)$$

где a_{ij} — оптимизируемые весовые коэффициенты; i — порядковый номер аналитической линии; $n_{\text{базис}}$ — общее количество используемых линий; j — обозначение принадлежности к определяемому элементу.

Аналитический вид уравнения предполагает возможность оптимизации градуировочных зависимостей. Процесс оптимизации сводится к автоматическому поиску численных значений весовых коэффициентов a_{ij} , обеспечивающих максимальное значение коэффициента корреляции линейной регрессии $I_j/I_{\text{вн.ст}} = f(C_j)$. Здесь I_j и C_j — интенсивность аналитической линии и концентрация определяемого (j -го) элемента в образце, причем I_j одновременно может принадлежать базисному набору I_i . Математически, данную задачу можно представить как нахождение экстремума функции $f(a_{ij})$ и легко решить с помощью любого оптимизационного алгоритма (например, с помощью известного численного метода «градиентного спуска»).

Алгоритм оптимизации сводится к следующим последовательным шагам, выполняемым компьютерной программой.

1. Первоначально всем весовым коэффициентам присваивается значение 1: $a_{ij}^k = 1$, где k — номер итерации.

2. Для набора градуировочных образцов с реальным диапазоном изменения концентрации определяемого (j -го) элемента и измеренными интенсивностями необходимых спектральных линий рассчитывают относительные интенсивности $I_{\text{отн}}$ аналитических сигналов

$$I_{\text{отн}} = I_j/I_{\text{вн.ст}}. \quad (5)$$

3. С помощью метода наименьших квадратов рассчитывают значение коэффициента корреляции $R_{\text{сорт}}$

градуировочной зависимости $I_j/I_{\text{вн.ст}} = f(C_j)$. После этого определяют значение оптимизируемой функции

$$f(a_{ij}^k) = R^2. \quad (6)$$

4. Так как оптимизируемая функция задана в неявном виде, ее частные производные рассчитывают численно

$$f'_i = \frac{\partial f(a_{ij}^k)}{\partial a_{ij}^k} = \frac{f(a_{ij}^k + \Delta) - f(a_{ij}^k)}{\Delta}, \quad (7)$$

где Δ — шаг численного дифференцирования. Это означает, что каждый весовой коэффициент a_{ij}^k изменяют на величину Δ и по аналогии с указанными выше процедурами (5) – (6) рассчитывают $f(a_{ij}^k + \Delta)$, а затем все полученные значения подставляют в уравнение (7).

5. Рассчитывают новые весовые коэффициенты

$$a_{ij}^{k+1} = a_{ij}^k + \alpha f'_i, \quad (8)$$

где α — расчетный параметр ($0 < \alpha < 1$). Итерационные процедуры повторяют до тех пор, пока критерий сходимости α не достигнет заданного значения $|1 - R^2| \leq \epsilon$.

Для проверки работоспособности способа и нахождения оптимальной многолинейчатой градуировки можно изменять базисные наборы спектральных линий путем:

- исключения линий некоторых элементов;
- замены одних линий элементов на другие;
- увеличения количества линий всех элементов.

Затем в каждом случае нужно проводить автоматическую оптимизацию градуировочных зависимостей.

Для примера в таблице приведены использованные при оптимизации градуировочной зависимости базисные наборы аналитических линий, а также оптимизированные весовые коэффициенты a_{ij} при определении алюминия в ферросиликокальции и кремния

Аналитические линии и линии сравнения минимальных базисных наборов спектральных линий, использованных при оптимизации градуировочных зависимостей для определения Al в ферросиликокальции и Si в ферромолибдене, а также значения рассчитанных весовых коэффициентов a_{ij} [37]

Ферросиликокальций		Ферромолибден	
Спектральная линия, нм	a_{ij}	Спектральная линия, нм	a_{ij}
Si I 243,52	1,829	Fe II 259,94	-0,112
Fe II 259,94	0,806	Cu I 282,44	-0,385
Ca II 317,93	0,075	Mo II 281,62	0,407
Al I 308,22*	-0,191	W II 239,71	1,809
		Si I 288,16*	-0,830

* Наиболее концентрационно чувствительные линии определяемых элементов.

в ферромолибдене [37]. Данный базисный набор был составлен из спектральных линий, длительное время используемых в АЭСА с применением спектрометров с традиционной щелевой селекцией и фотоэлектрической регистрацией аналитических сигналов. Отрицательные значения некоторых весовых коэффициентов можно объяснить тем, что вариации дисперсного состава проб оказывают влияние на работу автоматической аппаратуры вдувания порошков.

При увеличении общего количества учитываемых при градуировке линий наблюдалась тенденция уменьшения стандартного отклонения σ абсцисс точек графиков от градуировочных зависимостей. При исключении из рассмотрения линий некоторых элементов наблюдалось определенное ухудшение $R_{\text{сог}}$ и σ . При замене рассматриваемых линий элементов на другие линии этих же элементов (в том числе, дуговых на искровые) не было отмечено существенных изменений указанных выше показателей. В результате оптимизации легко и очень быстро были получены линейные градуировочные графики, достигнуты очень малые значения σ и $R_{\text{сог}} = 0,999$.

Эффективность предложенного алгоритма впоследствии была продемонстрирована при разработке ряда методик анализа различных ферросплавов методом АЭСА с вводом порошковых проб способом просыпки-вдувания. Так, например, при определении меди в молибденовом концентрате [38] в качестве сигнала внутреннего стандарта использовали линейную комбинацию интенсивностей линии кремния и суммарного сигнала излучения молибдена в видимой области спектра. При определении кремния в порошках ферросилиция [39] в базисный набор линий сравнения входили спектральные линии Si I, Fe II, Al I, Ca II, Cr II, Mn II и суммарный сигнал эмиссии дугового разряда в видимой области спектра (преимущественно спектральные линии железа), измеряемый фотодиодом. Подобным способом также оптимизировали градуировку и повышали точность АЭСА при определении натрия и калия в порошках микрокремнезема [40], углерода в порошках ферросиликомарганца [41] (низковольтный дуговой разряд).

Таким образом, способ многолинейчатой градуировки действительно позволяет существенно снизить систематические и случайные погрешности АЭСА и тем самым повысить точность определения. Теория и результаты применения способа оптимизации градуировки более подробно изложены в монографиях [37, 42]. Алгоритм оптимизации градуировочных графиков был введен в программное обеспечение атомно-эмиссионных приборов МФС-8 при контроле состава ферросплавов на Челябинском заводе ферросплавов (А. Г. Змитревич). Оптимизация градуировки по разработанной методике анализа на рабочем месте, когда уже известен базовый набор сигналов для внутреннего стандарта, происходит за доли секунды.

Предлагаемый прием многолинейчатой градуировки, учитывающий многие случайные и систематические погрешности АЭСА, можно применять с использованием различных источников возбуждения спектров и способов ввода проб для разнообразных объектов анализа. В целях обучения данному приему, моделирования способов многосигнальной градуировки, подбора методических условий анализа, проверки применимости многосигнальной градуировки для повышения точности АЭСА в каждом конкретном случае разработана автономная учебная программа «Оптимизация» (А. Г. Змитревич).

В программу можно отдельным файлом ввести экспериментальные данные по интенсивности многих спектральных линий, полученные при градуировке и анализе, выбрать из этого файла спектральные линии для последующего расчета многомерного аналитического сигнала, выбрать тип регрессионной зависимости (линейная, квадратичная), задать режим расчета интенсивностей (абсолютный, относительный), рассчитать параметры регрессионной зависимости, вывести в графическом виде экспериментальные точки и полученную регрессионную зависимость. Оптимизацию весовых коэффициентов многомерного уравнения регрессии можно реализовать в режиме расчета относительных интенсивностей. Учебная программа может быть передана заинтересованным лицам.

В методе ИСП-АЭС многолинейчатую градуировку также можно успешно применить для снижения систематических и случайных погрешностей анализа. В первую очередь можно использовать оптимизированный сигнал внутреннего стандарта с учетом линий компонентов пробы, введенного элемента (элементов) внутреннего стандарта, линий аргона, водорода, кислорода, фоновых сигналов. Этот способ наиболее эффективен для атомно-эмиссионных спектрометров с ИСП с одновременной регистрацией, но применим и для приборов с последовательной регистрацией, так как учитывает матричные неспектральные помехи и дрейф сигнала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moore G. L. Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma. Report N M208. Mintek (Analytical Science Division): Council for mineral technology (South Africa), 1985. — 24 p.
2. Kayser H. Handbuch der spectroscopie. Bd. 5. — Leipzig: S. Hirzel Verlag, 1910. — 853 s.
3. Lewis S. J. Emission spectra in chemical industry / J. Soc. Chem. Industry. 1916. Vol. 35. N 12. P. 661 – 663.
4. Konen H. Die lage der quantitativen spektralanalyse / Naturwiss. 1926. Vol. 14. N 48 – 49. S. 1108 – 1114.
5. Meggers W. F., Kiess C. C., Stimson F. I. Practical spectrographic analysis / Sci. Papers U.S. Nat. Bur. Standards (N 444). 1922. Vol. 18. P. 235 – 255.
6. Gerlach W. A. Zur frage der richtigen ausfuhrung und deutung der "quantitativen spektralanalyse" / Z. Anorg. Algern. Chem. 1925. Vol. 142. S. 383 – 398.
7. Gerlach W. A., Schweitzer E. Die chemische emissionsspektralanalyse. I Teil. — Leipzig, 1930. — 123 s.

8. **Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N.** Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1968. Vol. 23. P. 643 – 664.
9. **Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N.** An experimental study of internal standardization in analytical emission spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1970. Vol. 25. P. 139 – 161.
10. **Walsh J. N.** Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Chemical Geol.* 1992. Vol. 95. P. 113 – 121.
11. **Пупышев А. А., Данилова Д. А.** Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. — Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. — 76 с.
12. **Печищева Н. В., Шуняев К. Ю., Майорова А. В. и др.** Металлургическое сырье и продукция: улучшение качества результатов анализа с использованием термодинамического моделирования / *Физическая химия и технология в металлургии: сб. трудов, посвящ. 60-летию ИМЕТ УрО РАН.* — Екатеринбург: Ин-т металлургии УрО РАН, 2015. С. 408 – 414.
13. **Майорова А. В., Печищева Н. В., Воронцова А. А. и др.** Оценка эффективности применения внутренней стандартизации при анализе железорудного сырья и шлаков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / *Бутлеровские сообщения.* 2013. Т. 35. № 9. С. 47 – 54.
14. **Майорова А. В., Воронцова К. А., Печищева Н. В. и др.** Определение оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2013. Т. 79. № 12. С. 9 – 15.
15. **Майорова А. В., Печищева Н. В., Шуняев К. Ю. и др.** Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования / *Аналитика и контроль.* 2014. Т. 18. № 2. С. 136 – 149.
16. **Евдокимова О. В., Майорова А. В., Печищева Н. В. и др.** Теоретический выбор внутреннего стандарта при ИСП-АЭС определении легирующих компонентов жаропрочных никелевых сплавов / *Научный электронный журнал «Новости материаловедения. Наука и техника».* 2014. № 2. URL: <http://materialsnews.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/69.pdf> (дата обращения 12.10.2016 г.).
17. **Топалов А. И., Шаевич А. Б., Шубина С. Б.** Спектральный анализ ферросплавов. — Свердловск: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. Свердловское отделение, 1962. — 288 с.
18. **Пупышев А. А., Музгин В. Н.** Некоторые аналитические особенности высокочастотного факельного разряда при анализе растворов / *Журн. аналит. химии.* 1973. Т. 28. № 5. С. 890 – 896.
19. **Музгин В. Н., Пупышев А. А., Антонов А. В.** Спектральный метод определения главных компонентов в сплавах на основе кобальта / *Журн. аналит. химии.* 1971. Т. 26. № 8. С. 1589 – 1592.
20. **Danzer K., Venth K.** Multisignal calibration in spark- and ICP-OES / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. Vol. 350. P. 339 – 343.
21. **Sadler D. A., Littlejohn D.** Use of multiple emission lines and principal component regression for quantitative analysis in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with charge coupled device detection / *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. Vol. 11. P. 1105 – 1112.
22. **Danzer K., Wagner M.** Multisignal calibration in optical emission spectroscopy / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993. Vol. 346. P. 520 – 524.
23. **Reinsberg K. G., Schumacher C., Nielsch K., Broekaert J. A. C.** Precision improvements by the use of principal component regression and pooled regression applied to main component determinations with ICP-OES for thermoelectric films / *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. Vol. 26. P. 2477 – 2482.
24. **Schierle C., Otto M.** Qualitative and semi-quantitative Analysis in ICP-AES using multivariate calibration / *Microchim. Acta.* 1994. Vol. 113. P. 357 – 372.
25. **Ortner H. M.** Selectivity and error estimates in multivariate calibration: application to sequential ICP-OES / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1991. Vol. 46. N 8. P. 1175 – 1196.
26. **Bauer G., Wegscheider W.** Selectivity and limits of detection in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using multivariate calibration / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. Vol. 47. N 1. P. 179 – 188.
27. **Ivaldi J. C., Tracy D., Barnard T. W., Slavin W.** Multivariate methods for interpretation of emission spectra from the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. Vol. 47. N 12. P. 1361 – 1371.
28. **Ivaldi J. C., Barnard T. W.** Advantages of coupling multivariate data reduction techniques with simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectra / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. Vol. 48. N 10. P. 1265 – 1273.
29. **Kucharkowski R., Jankova D., Herrmann E., John A.** Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements Applications for the analysis of permalloy / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 361. P. 532 – 539.
30. **Kucharkowski R., Vogt C.** Simultaneous ICP atomic emission spectrometry for accurate stoichiometric determination: application to a YNi₂B₂C superconducting material system / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 263 – 269.
31. **Pan F., Tyson J. F.** Real and composite emission lines as internal standards in the determination of As, Se and Sb by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. Vol. 22. P. 377 – 385.
32. **Danzaki Y., Wagatsuma K.** Hydrogen H_β line as an internal standard in inductively coupled plasma optical emission spectroscopy / *Bunseki Kagaku.* 2004. Vol. 53. N 7. P. 743 – 748.
33. **Salit M. L., Turk G. C.** A drift correction procedure / *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70. P. 3184 – 3190.
34. **Marcos A., Foulkes M., Hill S. J.** Application of a multi-way method to study long-term stability in ICP-AES / *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. Vol. 16. P. 105 – 114.
35. **Marcos A., Hill S. J.** A drift correction procedure for ICP-AES systems / *Analyst.* 2000. Vol. 125. P. 1015 – 1020.
36. **Al-Ammar A. S., Barnes R. M.** Correction for drift in ICP-OES measurements by internal standardization using spectral lines of the same analyte as internal reference / *At. Spectrosc.* 1998. Vol. 19. N 1. P. 18 – 22.
37. **Змитревич А. Г., Пупышев А. А.** Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов. — Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2009. — 269 с.
38. **Змитревич А. Г., Пупышев А. А.** Разработка методики атомно-эмиссионного спектрального определения меди в молибденовом концентрате способом вдувания порошков в дуговой разряд / *Аналитика и контроль.* 2010. Т. 14. № 4. С. 214 – 219.
39. **Змитревич А. Г., Пупышев А. А.** Разработка методики атомно-эмиссионного определения кремния в порошках ферросилиция способом вдувания / *Аналитика и контроль.* 2011. Т. 15. № 4. С. 401 – 408.
40. **Змитревич А. Г., Пупышев А. А.** Атомно-эмиссионное спектральное определение оксидов натрия и калия в порошках микрокремнезема способом вдувания / *Аналитика и контроль.* 2012. Т. 16. № 1. С. 23 – 29.
41. **Змитревич А. Г., Пупышев А. А.** Атомно-эмиссионное спектральное определение углерода в порошках ферросиликомарганца способом вдувания низковольтный искровой разряд / *Аналитика и контроль.* 2012. Т. 16. № 3. С. 325 – 333.
42. **Змитревич А. Г.** Атомно-эмиссионный спектральный анализ порошков ферросплавов. Аппаратурные и методические усовершенствования. — LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 202 с.

REFERENCES

1. **Moore G. L.** Internal standardization in atomic-emission spectrometry using inductively coupled plasma. Report N M208. Mintek (Analytical Science Division): Council for mineral technology (South Africa), 1985. — 24 p.
2. **Kayser H.** *Handbuch der spectroscopie.* Bd. 5. — Leipzig: S. Hirzel Verlag, 1910. — 853 s.
3. **Lewis S. J.** Emission spectra in chemical industry / *J. Soc. Chem. Industry.* 1916. Vol. 35. N 12. P. 661 – 663.
4. **Konen H.** Die lage der quantitativen spektralanalyse / *Naturwiss.* 1926. Vol. 14. N 48 – 49. S. 1108 – 1114.
5. **Meggers W. F., Kiess C. C., Stimson F. I.** Practical spectrographic analysis / *Sci. Papers U.S. Nat. Bur. Standards (N 444).* 1922. Vol. 18. P. 235 – 255.
6. **Gerlach W. A.** Zur frage der richtigen ausfuehrung und deutung der “quantitativen spektralanalyse” / *Z. Anorg. Algem. Chem.* 1925. Vol. 142. S. 383 – 398.
7. **Gerlach W. A., Schweitzer E.** Die chemische emissionsspektralanalyse. I Teil. — Leipzig, 1930. — 123 s.
8. **Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N.** Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1968. Vol. 23. P. 643 – 664.

9. Barnett W. B., Fassel V. A., Kniseley R. N. An experimental study of internal standardization in analytical emission spectroscopy / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1970. Vol. 25. P. 139 – 161.
10. Walsh J. N. Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *Chemical Geolog.* 1992. Vol. 95. P. 113 – 121.
11. Pupyshev A. A., Danilova D. A. Termodinamicheskoe modelirovaniye dlya metoda atomno-émissiionnoi spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi [Thermodynamic modeling method for atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma]. — Yekaterinburg: Izd. UGTU-UI, 2005. — 76 p. [in Russian].
12. Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu., Maiorova A. V., et al. Metalurgicheskoye syr'ye i produktiya: uluchsheniye kachestva rezul'tatov analiza s ispol'zovaniem termodinamicheskogo modelirovaniya [Metallurgical raw materials and products. Improving the quality of the analysis results using thermodynamic modeling] / *Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya v metallurgii: sb. trudov, posvyashch. 60-letiyu IMET UrO RAN* [Physical chemistry and technology of metallurgy: Proc. devoted to the 60th anniversary of Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences]. — Yekaterinburg: Izd. Inst. metallurgii UrO RAN, 2015. P. 408 – 414 [in Russian].
13. Maiorova A. V., Pechishcheva N. V., Vorontsova A. A., et al. Otsenka éffektivnosti primeneniya vnutrennei standartizatsii pri analize zhelezorudnogo syr'ya i shlakov metodom atomnoi émissiionnoi spektroskopii s induktivno svyazannoi plazmoi [Evaluating the effectiveness of internal standardization of the analysis of iron ore and slag by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma] / *Butlerov. Soobshch.* 2013. Vol. 35. N 9. P. 47 – 54 [in Russian].
14. Maiorova A. V., Vorontsova K. A., Pechishcheva N. V., et al. Opredeleniye oksida kremniya v rudnom syr'ye metodom atomno-émissiionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Development of the method for determination of silicon oxide in the ore raw materials by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 12. P. 9 – 15 [in Russian].
15. Maiorova A. V., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu., et al. Razrabotka metodiki ISP-AES opredeleniya vol'frama v ferrovol'frame s ispol'zovaniem termodinamicheskogo modelirovaniya [Development of the method of tungsten determination of ICP-AES in ferro-tungsten using thermodynamic modeling] / *Analit. Kontrol'.* 2014. Vol. 18. N 2. P. 136 – 149 [in Russian].
16. Evdokimova O. V., Maiorova A. V., Pechishcheva N. V., et al. Teoreticheskii vybor vnutrennego standarta pri ISP-AES opredelenii legiruyushchikh komponentov zharoprochnykh nikel'nykh splavov [The theoretical range of internal standard in ICP-AES determination of alloying components of heat-resistant nickel alloys] / *Nauch. Élekt. Zh. «Nov. Materialoved. Nauka Tekhnika».* 2014. N 2. URL: <http://materials-news.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/69.pdf> (accessed 10/12/2016) [in Russian].
17. Topalov A. I., Shaevich A. B., Shubina S. B. Spektral'nyi analiz ferrosplavov [Spectral analysis of ferroalloys]. — Sverdlovsk: Izd. GNTI lit. po chernoi i tsvetnoi metallurgii. Sverdlovskoye otdeleniye, 1962. — 288 p. [in Russian].
18. Pupyshev A. A., Muzgin V. N. Nekotorye analiticheskie osobennosti vysokochastotnogo fakel'nogo razryada pri analize rastvorov [Some of the analytical features of high-frequency jet discharge in the analysis of solutions] / *Zh. Analit. Khim.* 1973. Vol. 28. N 5. P. 890 – 896 [in Russian].
19. Muzgin V. N., Pupyshev A. A., Antonov A. V. Spektral'nyi metod opredeleniya glavnykh komponentov v splavakh na osnove kobal'ta [The spectral method for determining the principal components of cobalt-based alloys] / *Zh. Analit. Khim.* 1971. Vol. 26. N 8. P. 1589 – 1592 [in Russian].
20. Danzer K., Venh K. Multisignal calibration in spark- and ICP-OES / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. Vol. 350. P. 339 – 343.
21. Sadler D. A., Littlejohn D. Use of multiple emission lines and principal component regression for quantitative analysis in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with charge coupled device detection / *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. Vol. 11. P. 1105 – 1112.
22. Danzer K., Wagner M. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993. Vol. 346. P. 520 – 524.
23. Reinsberg K. G., Schumacher C., Nielsch K., Broekaert J. A. C. Precision improvements by the use of principal component regression and pooled regression applied to main component determinations with ICP-OES for thermoelectric films / *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. Vol. 26. P. 2477 – 2482.
24. Schierle C., Otto M. Qualitative and semi-quantitative Analysis in ICP-AES using multivariate calibration / *Microchim. Acta.* 1994. Vol. 113. P. 357 – 372.
25. Ortner H. M. Selectivity and error estimates in multivariate calibration: application to sequential ICP-OES / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1991. Vol. 46. N 8. P. 1175 – 1196.
26. Bauer G., Wegschneider W. Selectivity and limits of detection in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using multivariate calibration / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. Vol. 47. N 1. P. 179 – 188.
27. Ivaldi J. C., Tracy D., Barnard T. W., Slavin W. Multivariate methods for interpretation of emission spectra from the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1992. Vol. 47. N 12. P. 1361 – 1371.
28. Ivaldi J. C., Barnard T. W. Advantages of coupling multivariate data reduction techniques with simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectra / *Spectrochim. Acta. Part B.* 1993. Vol. 48. N 10. P. 1265 – 1273.
29. Kucharkowski R., Jankova D., Herrmann E., John A. Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements Applications for the analysis of permalloy / *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. Vol. 361. P. 532 – 539.
30. Kucharkowski R., Vogt C. Simultaneous ICP atomic emission spectrometry for accurate stoichiometric determination: application to a YNi₂B₂C superconducting material system / *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. Vol. 17. P. 263 – 269.
31. Pan F., Tyson J. F. Real and composite emission lines as internal standards in the determination of As, Se and Sb by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2007. Vol. 22. P. 377 – 385.
32. Danzaki Y., Wagatsuma K. Hydrogen H_β line as an internal standard in inductively coupled plasma optical emission spectroscopy / *Bunseki Kagaku.* 2004. Vol. 53. N 7. P. 743 – 748.
33. Salit M. L., Turk G. C. A drift correction procedure / *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70. P. 3184 – 3190.
34. Marcos A., Foulkes M., Hill S. J. Application of a multi-way method to study long-term stability in ICP-AES / *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. Vol. 16. P. 105 – 114.
35. Marcos A., Hill S. J. A drift correction procedure for ICP-AES systems / *Analyst.* 2000. Vol. 125. P. 1015 – 1020.
36. Al-Ammar A. S., Barnes R. M. Correction for drift in ICP-OES measurements by internal standardization using spectral lines of the same analyte as internal reference / *At. Spectrosc.* 1998. Vol. 19. N 1. P. 18 – 22.
37. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Atomno-émissiionnyi spektral'nyi analiz ferrosplavov [Atomic emission spectral analysis of ferroalloys]. — Yekaterinburg: Izd. UGTU-UI, 2009. — 269 p. [in Russian].
38. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Razrabotka metodiki atomno-émissiionnogo spektral'nogo opredeleniya medi v molibdenovom kontsenstrate sposobom vduvaniya poroshkov v dugovoi razryad [Development of the method of atomic emission spectroscopy for determination of copper in molybdenum concentrate powder injection method in an arc] / *Analit. Kontrol'.* 2010. Vol. 14. N 4. P. 214 – 219 [in Russian].
39. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Razrabotka metodiki atomno-émissiionnogo opredeleniya kremniya v poroshkakh ferrosilitsiya sposobom vduvaniya [Development of the method of atomic emission determination of silicon in ferrosilicon powder injection method] / *Analit. Kontrol'.* 2011. Vol. 15. N 4. P. 401 – 408 [in Russian].
40. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Atomno-émissiionnoe spektral'noe opredeleniye oksidov natriya i kaliya v poroshkakh mikrokretnemzema sposobom vduvaniya [Atomic emission spectroscopy determination of sodium and potassium oxides in the powders fume injection method] / *Analit. Kontrol'.* 2012. Vol. 16. N 1. P. 23 – 29 [in Russian].
41. Zmitrevich A. G., Pupyshev A. A. Atomno-émissiionnoe spektral'noe opredeleniye ugleroda v poroshkakh ferrosilikomargantsa sposobom vduvaniya nizkovol'tnyi iskrovoy razryad [Atomic emission spectroscopy for determination of carbon in powder injection method ferrosilicomanganese low voltage spark] / *Analit. Kontrol'.* 2012. Vol. 16. N 3. P. 325 – 333 [in Russian].
42. Zmitrevich A. G. Atomno-émissiionnyi spektral'nyi analiz poroshkov ferrosplavov. Apparaturnye i metodicheskie usovershenstvovaniya [Atomic emission spectral analysis of the ferroalloy powder. Instrumental and methodological improvements]. — LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 202 p. [in Russian].

УДК 550.4.08

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТРЕХФАЗНОЙ ДУГИ И АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

© Н. П. Баландина, М. Л. Захарова¹*Статья поступила 7 октября 2016 г.*

Приведены результаты внедрения многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) с программой «Атом» для многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа горных пород методом просыпки-вдувания. Замена визуальной расшифровки высококачественной цифровой обработкой спектров позволила существенно увеличить производительность анализа, расширить диапазон определяемых содержаний и улучшить метрологические характеристики определения микро- и макрокомпонентов горных пород.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; трехфазная дуга; способ просыпки-вдувания; многоканальный анализатор эмиссионных спектров.

Среди методов исследования горных пород до сих пор широко распространен приближенно-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА). Применимость этого метода определяется требованиями заказчика-геолога к точности определения компонентов в горных породах. Эти требования регламентируются нормативно-техническими документами на определенные виды геологоразведочных работ. Так, при региональных геохимических исследованиях метрологические характеристики анализа должны быть достаточными для выявления главнейших геохимических особенностей исследуемого региона и для статистически значимой количественной оценки важнейших геохимических характеристик геологических объектов. При этом не менее важным являются высокая производительность, экономичность аналитического метода и его информативность, т.е. возможность одновременного определения многих химических элементов [1].

Долгое время ПКЭСА был самым востребованным методом анализа горных пород, особенно после широкого внедрения в начале 70-х годов метода просыпки-вдувания порошковых проб в дуговой разряд. В те годы это направление бурно развивалось, были разработаны разнообразные модели приборов.

В спектральной лаборатории ВСЕГЕИ использовали два метода введения пробы в дуговой разряд: классический — испарение порошковой пробы из кратера угольного электрода в дуговом разряде переменного тока и способом просыпки-вдувания.

Сравнивая эти два способа, необходимо учитывать два основных фактора: количество материала пробы, поступающего в разряд, и полноту испарения элементов. Из канала угольного электрода практи-

чески полностью испаряется относительно небольшая навеска вещества — около 40 мг. Регистрация фракционного испарения обеспечивает одинаково благоприятные условия для определения как легколетучих (свинец, олово, цинк и др.), так и труднолетучих (цирконий, ниобий, титан, бериллий и др.) элементов.

Равномерная подача порошка (обычно 150–400 мг) в дуговой разряд способом просыпки-вдувания обеспечивает стабильную температуру и, как результат, стабильную электронную плотность плазмы в течение всей экспозиции, что позволяет получать воспроизводимые результаты анализа. Характерной особенностью этого метода является значительная зависимость полноты испарения от летучести элементов: чем выше летучесть элемента, тем полнее он испаряется. Поэтому многие легколетучие элементы чаще всего имеют более низкий предел определения, чем при способе испарения из канала угольного электрода, который предпочтителен для определения труднолетучих элементов. По сравнению с испарением из канала электрода способ просыпки-вдувания более чувствителен к изменению состава проб и степени дисперсности материала, в основном, к размеру частиц, содержащих анализируемый элемент. Это — основные факторы, влияющие на скорость испарения, а следовательно, на величину систематической погрешности при определении труднолетучих химических элементов. Компенсировать влияние валового состава горных пород можно было только при использовании аппарата УСА-6 (идея и конструкция В. Г. Теплякова), в котором в течение одной экспозиции в плазму дуги попеременно подавали анализируемую пробу и образец сравнения [2].

В спектральной лаборатории ВСЕГЕИ с 1975 г. такую установку интенсивно использовали для приближенно-количественного спектрального анализа горных пород. Регистрацию спектров осуществляли

¹ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского (ФГБУ «ВСЕГЕИ»), г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: Nina_Balandina@vsegei.ru

Таблица 1. Диапазоны определяемых содержаний компонентов горных пород

Компонент	Интервал определяемых содержаний, % масс.		Компонент	Интервал определяемых содержаний, % масс.	
	3-фазная просыпка	УСА-6		3-фазная просыпка	УСА-6
P ₂ O ₅	0,02 – 20	0,08 – 1	Li	0,001 – 0,3	0,001 – 0,3
MnO	0,0001 – 10	0,001 – 3	Mo	0,00005 – 1	0,0001 – 0,03
TiO ₂	0,0001 – 10	0,001 – 3	Nb	0,0005 – 0,1	0,0008 – 0,03
As	0,0002 – 8	0,002 – 1	Ni	0,00005 – 3	0,0001 – 0,3
Ag	0,000001 – 0,1	0,000002 – 0,01	Pb	0,0001 – 8	0,0001 – 1
Bi	0,0001 – 0,03	0,0001 – 0,03	Sr	0,005 – 10	0,01 – 1
Ba	0,005 – 10	0,005 – 3	Sn	0,00005 – 0,3	0,0001 – 0,3
Be	0,00005 – 0,03	0,001 – 0,03	Sc	0,0002 – 0,01	0,001 – 0,01
Co	0,00005 – 0,2	0,0001 – 0,1	Sb	0,001 – 8	0,003 – 1
Cr	0,0001 – 3	0,0001 – 1	B	0,0005 – 1	0,001 – 0,1
Cu	0,00005 – 8	0,0001 – 1	V	0,0001 – 1	0,0001 – 0,3
Cd	0,00005 – 0,1	0,0003 – 0,1	W	0,00005 – 0,1	0,0003 – 0,1
Ce	0,005 – 0,1	0,01 – 0,1	Zr	0,002 – 0,3	0,006 – 0,3
Ga	0,0001 – 0,03	0,0001 – 0,01	Zn	0,001 – 8	0,001 – 3
Ge	0,00005 – 0,01	0,0001 – 0,01	Y	0,0001 – 0,1	0,001 – 0,03
La	0,001 – 0,1	0,003 – 0,1	Yb	0,0001 – 0,01	0,0003 – 0,03

с помощью спектрографа СТЭ-1. При внедрении аппарата УСА-6 в производственную практику лаборатории в качестве образцов сравнения применяли три аттестованные пробы, близкие по валовому составу к основным группам горных пород: гранодиорит, базальт и известняк. Так обеспечивали относительную идентичность по валовому и минералогическому составу анализируемых проб и образцов сравнения. Когда заказчики, сдавая партию проб в лабораторию, некорректно группировали их по валовому составу, приходилось по спектрам на фотопластинке группировать пробы заново и затем повторно экспонировать спектры проб с подходящим образцом сравнения. Таким образом, удавалось частично компенсировать влияние основы пробы. Сравнение почернения аналитических линий элементов исследуемой пробы и образца сравнения сочеталось со способом интерпретации по появлению-усилению линий, но он был приемлем только для элементов с многолинейчатым спектром. Визуальная интерполяция при расшифровке спектрограмм снижала объективность оценки содержания элементов в пробе. Интерпретация по степени почернения аналитических линий и учет ряда факторов, характеризующих качество спектра, в большой степени зависели от опыта работы и квалификации аналитика.

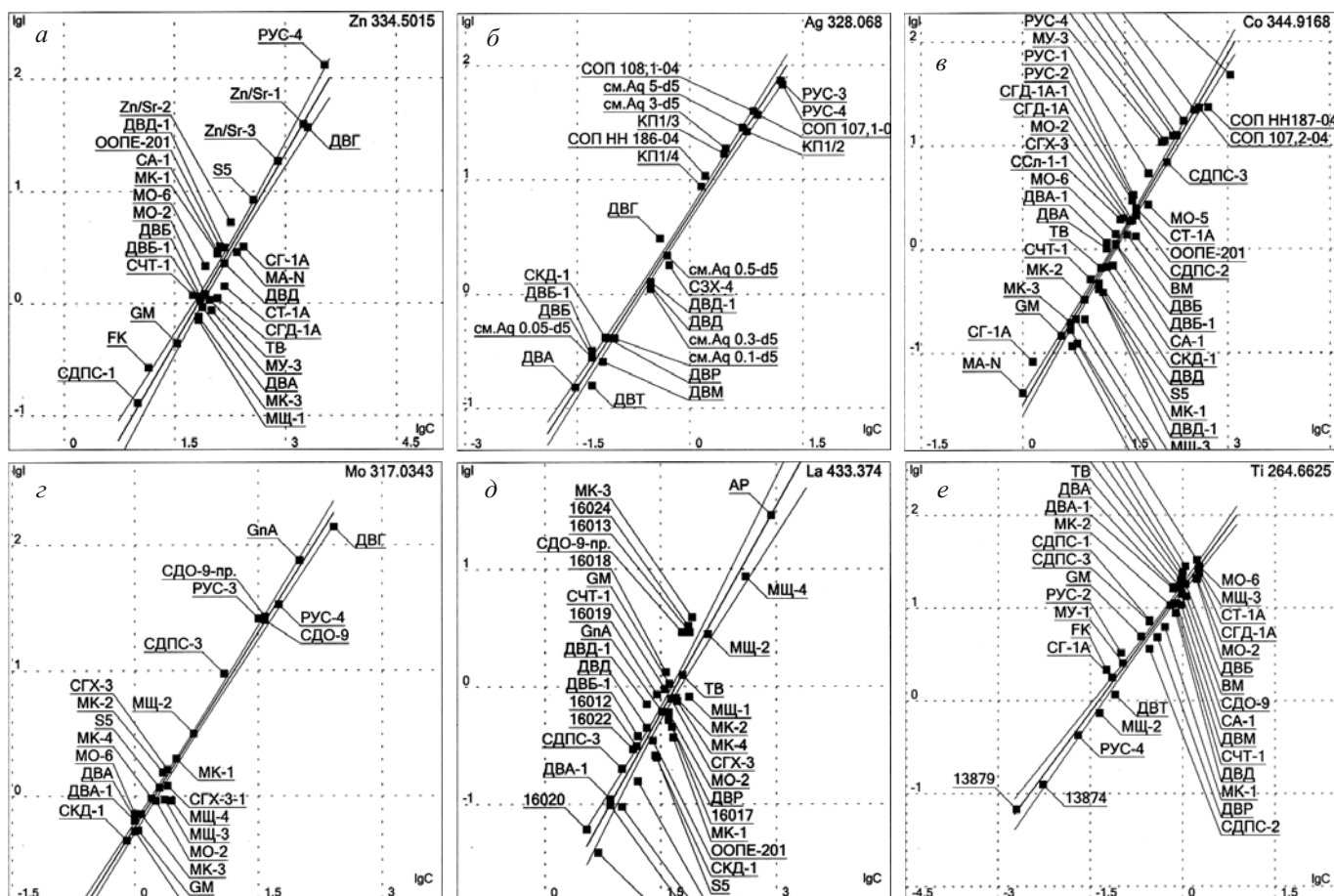
Аппарат УСА-6 обеспечивал хорошую воспроизводимость, но правильность анализа в значительной степени зависела от идентичности валового и минералогического состава анализируемых проб и образцов сравнения. В результате этот анализ характеризовался категориями точности VA и VB [3].

Когда в нашей лаборатории встал вопрос о замене изношенной, требующей частого ремонта установки, было принято решение о внедрении трехфазной просыпки, а далее — замене визуальной интерполяции спектрограмм на фотопластинке на объективное

измерение интенсивностей аналитических линий в целях улучшения метрологических характеристик анализа [2].

Комплекс трехфазной просыпки изготовлен в Бронницкой геолого-геохимической экспедиции. В лаборатории ВСЕГЕИ он укомплектован спектрографом СТЭ-1.

К настоящему времени физико-химические процессы и аналитические возможности этого метода хорошо изучены и достаточно полно изложены в литературе [4]. Отличительной особенностью этой установки является то, что в ней три угольных электрода расположены в горизонтальной плоскости под углом 120°. По сравнению с аппаратом УСА-6 (сила тока — 25 А, напряжение — 220 В, частота — 50 Гц) трехфазная дуга (30 А, 380 В, 50 Гц) обладает более высокой стабильностью горения [4]. Введение порошка в зону разряда дуги осуществляется дозатором, за основу которого взят шнековый механизм. Капсула с порошковой пробой (навеска 430 мг) закреплена в корпусе механизма, а шнековый винт равномерно в течение 26 с экспозиции высверливает материал пробы в камеру, где порошок распыляется искровым разрядом и далее слабым воздушным дутьем втягивается в дуговой промежуток. Так как в трехфазной дуге отсутствуют паузы между разрядами, в межэлектродном промежутке образуется устойчивый обращенный вниз газовый факел. Распределение температуры вдоль оси факела дуги хорошо описано в работах А. А. Гусельникова [4]. Непрерывность горения дуги способствует продолжительному пребыванию частиц порошка в высокотемпературной плазме. Благодаря этому наблюдается увеличение интенсивности линий труднолетучих элементов, таких как цирконий, барий, иттрий и др.



Градуировочные графики для определения цинка (а), серебра (б), кобальта (в), молибдена (г), лантана (д) и титана (е)

Очень эффективным и перспективным для развития метода оказалась комплектация установки анализатором МАЭС для спектрографа СТЭ-1 [7]. Этот комплекс функционирует в лаборатории уже 2 года. За это время получена статистическая информация о возможностях ПКЭСА в новой модификации. В табл. 1 приведены диапазоны определяемых содержаний для обоих типов просыпки: трехфазной с анализатором МАЭС и УСА-6 с фотографической регистрацией спектров.

Для всех химических элементов отмечается значительное расширение диапазона определяемых содержаний.

Для измерения интенсивностей выбрано более 100 аналитических линий, традиционно применяемых в спектральном анализе горных пород [5].

На рисунке приведены градуировочные графики для определения элементов, обладающих разной летучестью. Следует отметить, что графики линейны в широком диапазоне содержаний вплоть до предела определения. Для градуирования использовали государственные стандартные образцы (ГСО) разнообразного состава, их описание приведено в табл. 2 [6]. Результаты шифрованного контроля, сопровождающего каждую партию проб, показали значительное сниже-

ние систематической погрешности, возникающей за счет влияния основы пробы.

Современная высокостабильная система регистрации анализатора МАЭС позволила работать в режиме постоянного графика. Программа «Атом 3.3» очень удобна для управления всем процессом анализа от регистрации спектров до получения результатов [8]. Благодаря широким возможностям программа обрабатывает огромный объем спектральной информации. При выполнении анализа она учитывает наложения на аналитические линии, выбирает оптимальное положение точек для измерения интенсивности фона для проб горных пород разного состава. Для исключения вероятности ошибки или промаха расчет содержаний каждого элемента выполняется по нескольким аналитическим линиям.

В результате применения широких возможностей по обработке спектров для ПКЭСА этот высокопроизводительный массовый анализ классифицирован по IV категории точности [3].

Благодаря внедрению анализаторов МАЭС в практику нашей лаборатории изменился стиль работы, а действия аналитиков превратились в творческий процесс.

Таблица 2. Перечень стандартных образцов, используемых для ПК ЭСА горных пород

Наименование СО	Индекс	Номер по Госреестру
Святоносит	ССв-1	6104-91
Кварцевый диорит	СКД-1	6103-91
Ил вулканический	ООПЕ201	5369-9
Глина терригенная	ООПЕ101	5368-90
Ил карб. (ООКО 303)	СГХ-1	3131-85
Ил терриг. (ООКО 301)	СГХ-3	3132-85
Алюмосил.	СГХМ-2	3484-86
Сланец мет.	ССЛ	3191-85
Алевролит ГПОС 101	СА-1	СТ СЭВ 811-80
Глин. сланец	ТВ	СТ СЭВ 2301-80
Трахиориолит	ДВТ	4323-88
Риодацит	ДВР	4321-88
Меймечит	ДВМ	4317-88
Дацит	ДВД	4320-88
Гранит	ДВГ	4322-88
Базальт	ДВБ	4318-88
Гиалоандезит	ДВА	4319-88
Трапп	СТ-1А	519-841
Гранит	СГ-1А	520-841
Габбро	СГД-1А	521-841
Базальт	ВМ	СТ СЭВ 2300-60
Горнблендит	МУ-3	2113-81
Перидотит	МУ-1	2111-81
Миаскит	МЩ-1	2121-81
Уртит	МЩ-3	2123-81
Гранит (ГДР)	GM	СТ СЭВ 2299-80
Песок полевошпатовый (ГДР)	FK	СТ СЭВ 3533-82
Чернозем типичный	СЧТ-1,2,3	2507-83, 2508-83, 2509-83
Дерново-подзолистая почва	СДПС-1,2, 3	2498-83, 2499-83, 2500-83
Гранодиорит	МК-2	2126-81
Хвосты гравитации	СЗХ-4	2741-83
Медно-цинковые сульфидные руды	РУС-1,2,3,4	СТ СЭВ 2028-79, СТ СЭВ 2021-79, 793-76, 794-76
Хвосты отвальные, концентраты никелевые	СОП НН 107.1-04, СОП НН 108.1-04, СОП НН 186-04, СОП НН 187-04	

ЛИТЕРАТУРА

1. Юфа Б. Я. Метрологическое обеспечение качества аналитических работ при региональных геохимических исследованиях. Методические рекомендации. — Л.: ВСЕГЕИ, 1979. — 54 с.

2. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: Методические рекомендации. Сост. Гершман Д. М., Губанов В. А. — Л.: ВСЕГЕИ Мингео СССР, 1981. — 65 с.
3. ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. — М., 2004. — 23 с.
4. Гусельников А. А. Особенности спектрального анализа руд, минералов и горных пород методом вдувания порошков в плазму дуги трехфазного тока: дис. ... канд. техн. наук. — М., ВИМС, 1970. — 103 с.
5. Арнаут Н. В., Глухова Н. М., Яковлева Н. А. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. — Новосибирск: Наука, 1987. — 103 с.
6. Арнаут Н. В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Методические рекомендации. — Новосибирск: СО АН СССР, 1990. — 204 с.
7. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
8. Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Руководство пользователя ПО «Атом 3.3». — Новосибирск, 2012.

REFERENCES

1. Yufa B. Ya. Metrologicheskoe obespechenie kachestva analiticheskikh rabot pri regional'nykh geokhimicheskikh issledovaniyakh. Metodicheskie rekomendatsii [Metrological maintenance of the quality of analytical work with regional geochemical studies. Guidelines]. — Leningrad: Izd. VSEGEI, 1979. — 54 p. [in Russian].
2. Polukolichestvennyi spektral'nyi analiz pri regional'nykh geokhimicheskikh issledovaniyakh: Metodicheskie rekomendatsii [Semi-quantitative spectral analysis at the regional geochemical studies: guidelines]. — Leningrad: Izd. VSEGEI Mingeo SSSR, 1981. — 65 p. [in Russian].
3. OST 41-08-212-04. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii khimicheskogo sostava mineral'nogo syr'ya i klassifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezul'tatov [Quality Management analytical work. Norms of accuracy in determining the chemical composition of minerals and classification methods of laboratory analysis of the accuracy of the results]. — Moscow, 2004. — 23 p. [in Russian].
4. Gusel'nikov A. A. Osobennosti spektral'nogo analiza rud, mineralov i gornykh porod metodom vduvaniya poroshkov v plazmu dugi trekhfaznogo toka [Features of the spectral analysis of ores, minerals and rocks by injecting powder into the plasma three-phase arc]. Author's Abstract of Candidate's Thesis. — Moscow: Izd. VIMS, 1970. — 103 p. [in Russian].
5. Arnautov N. V., Glukhova N. M., Yakovleva N. A. Priblizhennyyi kolichestvennyi spektral'nyi analiz prirodnykh ob'ektov [An approximation quantitative spectral analysis of natural objects]. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — 103 p. [in Russian].
6. Arnautov N. V. Standartnye obraztsy khimicheskogo sostava prirodnykh mineral'nykh veshchestv. Metodicheskie rekomendatsii [Standard samples of the chemical composition of natural minerals. Guidelines]. — Novosibirsk: Izd. SO AN SSSR, 1990. — 204 p. [in Russian].
7. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.
8. Analizator mnogokanal'nyi atomno-émisionnykh spektrov MAÉS. Ru-kovodstvo pol'zovatelya PO «Atom 3.3» [Multichannel analyzer atomic emission spectra of MAES. Atom 3.3 User Guide]. — Novosibirsk, 2012 [in Russian].

УДК 543.423

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА, ОЛОВА, СУРЬМЫ, ТАЛЛИЯ, ГАЛЛИЯ, ГЕРМАНИЯ И ИНДИЯ В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

© Н. Г. Пелевина, Т. Н. Жарликова, Е. А. Герашенко¹*Статья поступила 14 октября 2016 г.*

Показаны преимущества методики атомно-эмиссионного определения мышьяка, олова, сурьмы, таллия, галлия, германия и индия в рудах с редкометалльной минерализацией и продуктах их переработки, валидированной применительно к фотоэлектрической регистрации спектра. Замена анализатором МАЭС системы регистрации дифракционного спектрографа ДФС-8-3 преобразует его в современный спектрометр, способный значительно повысить производительность труда в аналитической лаборатории.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; МАЭС; редкие и рассеянные элементы; руды и продукты их переработки.

До 2014 г. такие редкие и рассеянные элементы, как галлий, германий, индий, мышьяк, олово, сурьма и таллий, в лаборатории спектрального анализа определяли атомно-эмиссионным спектрографическим методом с помощью дифракционного спектрографа ДФС-8-3. Пробы и градуировочные образцы испаряли из кратеров графитовых электродов в дуге переменного тока, эмиссионный спектр фотографировали на фотопластинки.

При сравнительно простой пробоподготовке — смешивании пробы с буферной смесью и помещении ее в кратер графитового электрода — значительное время требовалось на обработку спектров. Измеряли плотность почернения спектров, строили характеристическую кривую фотопластинки, градуировочные графики в координатах логарифм концентрации — логарифм отношения интенсивностей аналита и внутреннего стандарта, которые рассчитывали по сложной программе с использованием программируемого калькулятора.

Процесс обработки одной фотопластинки, на которую помещались спектры 20 проб, занимал не менее 16 ч, т.е. двух рабочих смен. Результаты анализа выдавали на четвертый день после начала пробоподготовки.

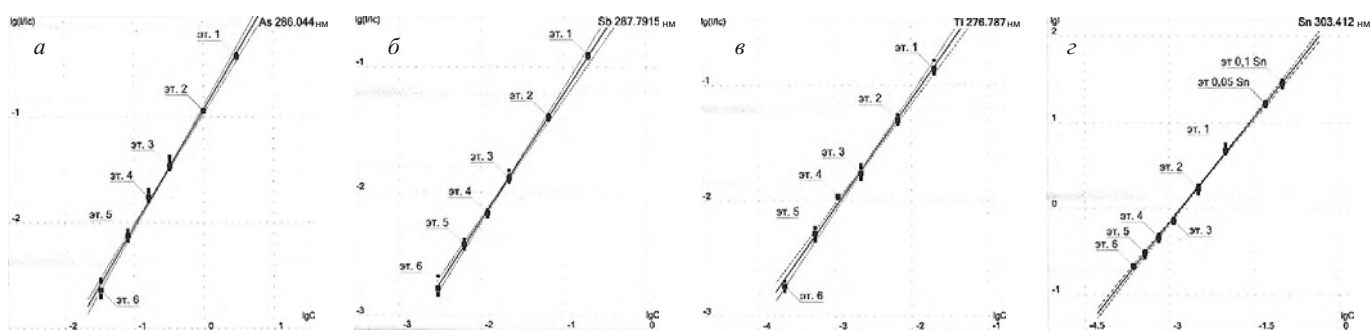
В 2013 г. спектрограф ДФС-8-3 был модернизирован анализатором МАЭС для фотоэлектрической регистрации спектра. МАЭС — многоканальный анализатор эмиссионных спектров — представляет собой твердотельный детектор на основе фотодиодных

линеек, разработанный известным российским производителем — компанией ООО «ВМК-Оптоэлектроника». МАЭС является средством измерения интенсивностей спектральных линий, которое преобразует оптические сигналы в цифровые и передает их для дальнейшей обработки в компьютер. Программа «Атом» управляет работой анализатора и проведением атомно-эмиссионного анализа, предоставляя аналитику широкий круг возможностей: визуализацию спектров и измерение интенсивностей спектральных линий, временную развертку спектров, построение градуировочных графиков и расчет концентраций, статистическую обработку результатов анализа, вывод данных в форме отчета [1 – 3].

После модернизации ДФС-8-3 методика спектрографического определения вышеперечисленных элементов была валидирована применительно к фотоэлектрической регистрации спектров. Условия анализа были опробованы применительно к МАЭС, оптимизированы, проверены с помощью стандартных образцов различных категорий. МАЭС дал возможность выбрать дополнительные аналитические линии, которые использовали для контроля спектральных наложений или расширения диапазона определяемых концентраций.

Несмотря на то что оптико-механическая система спектрографа ДФС-8-3 (1987 г. выпуска) не позволила улучшить такую характеристику, как предел определения элементов, появилась возможность значительно увеличить верхнюю границу определяемых концентраций, что позволило анализировать пробы с высоким содержанием элементов без предварительного разбавления. С применением МАЭС линейный динамический диапазон градуировочных графиков для определения галлия, германия, индия, олова и таллия

¹ Филиал республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов» (ФИЛИАЛ РГП «НЦ КПМС РК» «ВНИИ-цветмет»), г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан; e-mail: pelevina.vcm@mail.ru



Градуировочные графики для определения мышьяка (а), сурьмы (б), таллия (е) и олова (z)

расширен на порядок величины за счет увеличения верхней границы определяемых содержаний.

Для построения градуировочной характеристики использовали комплект искусственных образцов, которые готовили на основе смеси оксидов кремния, железа, алюминия, кальция, магния, свинца, цинка, меди, кадмия и карбонатов натрия и калия. Смесь (основу) готовили перетиранием в фарфоровой ступке

Таблица 1. Сравнительные характеристики спектрографической методики и усовершенствованной с применением анализатора МАЭС

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний, %		Время проведения анализа, количество проб в партии	
	Спектрографическая методика	МАЭС	Спектрографическая методика	МАЭС
Ga	0,0001 – 0,01	0,0001 – 0,1	3 дня,	1 день,
Ge	0,00022 – 0,02	0,00022 – 0,2	20 проб	50 проб
In	0,00011 – 0,01	0,00011 – 0,1		
As	0,03 – 3,0	0,03 – 3,0		
Sn	0,0001 – 0,01	0,0001 – 0,1		
Sb	0,0022 – 0,2	0,0022 – 0,2		
Tl	0,0002 – 0,02	0,0002 – 0,2		

всех составляющих в течение 3 ч, последовательно добавляя их в вышеуказанном порядке, затем прокаливали в муфельной печи при температуре 900 °С в течение 4 ч и дополнительно перемешивали еще в течение часа. «Головной» образец, содержащий галлий, германий, индий, мышьяк, олово, сурьму и таллий, готовили накопыванием растворов с известным содержанием определяемых элементов на навеску основы. Растворы металлов вводили небольшими порциями, не допуская попадания капель на дно и стенки чашки. Высушенный образец тщательно перемешивали в течение часа [4].

Градуировочные образцы готовили из «головного» последовательным разбавлением в два или три раза искусственной смесью (основой). Пробы и градуировочные образцы смешивали с буферной смесью в соотношении 1:2 и плотно набивали в кратеры графитовых электродов многократным обмакиванием кратера электрода в порошок до тех пор, пока порошок в кратере не перестанет уплотняться.

Буферную смесь готовили из метабората лития, графитового порошка и оксида висмута (висмут введен в качестве внутреннего стандарта, его линию 293,83 нм использовали также в качестве реперной). Спектр возбуждали в дуге переменного тока.

Таблица 2. Результаты проверки правильности методики определения Sn, As, In, Ge, Ga, Ti с МАЭС

Определяемый элемент	Стандартный образец (шифр)				
	1276:2006	1277:2006	1278:2006	1279:2001	—
Sn	0,0071/0,0069	0,89/0,88	0,028/0,030	0,113/0,112	—
As	1100:2004	1101:2004	1103:2004	0166 – 2000	61 – 86
	0,08/0,08	0,18/0,17	1,21/1,22	0,03/0,03	0,32/0,31
In	1100:2004	1101:2004	1102:2004	1103:2004	—
	0,0006/0,0005	0,00097/0,00100	0,00025/0,00026	0,0013/0,0012	—
Ge	0564:2003	0409:2002	0411:2002	0167 – 2000	183 – 89
	0,0003/0,0003	0,0005/0,0004	0,0022/0,0021	0,0004/0,0005	0,0037/0,0038
Sb	0166 – 2000	0167 – 2000	61 – 86	—	—
	0,013/0,013	0,0066/0,0063	0,076/0,077	—	—
Ga	187 – 89	—	—	—	—
	0,00117/0,00120	—	—	—	—
Ti	188 – 89	—	—	—	—
	0,00109/0,00104	—	—	—	—

Примечание. В числителе приведено аттестованное содержание элемента в СО, а в знаменателе — найденное (%).

На рисунке приведены градуировочные графики для определения мышьяка, сурьмы, таллия и олова. Линейный динамический диапазон градуировочной зависимости для определения последнего (см. рисунок, z) расширен на порядок величины.

В табл. 1 приведены сравнительные характеристики спектрографической методики и усовершенствованной с применением анализатора МАЭС.

Правильность валидированной методики контролировали с помощью межгосударственных и отраслевых стандартных образцов ТОО «ЦЕНТРГЕОЛАНА-ЛИТ» (г. Караганда). Результаты контроля представлены в табл. 2.

Имея равноценные метрологические характеристики, методика определения мышьяка, олова, сурьмы, таллия, галлия, германия и индия в рудах и продуктах их переработки с помощью приставки МАЭС имеет неоспоримые преимущества по сравнению с спектрографической. Метод «постоянного графика» исключает необходимость приготовления и регистрации спектров градуировочных образцов для каждой партии проб. Партия проб не ограничивается размером фотопластинки. Расширен линейный динамический диапазон градуировочных графиков в сторону увеличения концентраций, которые возможно определять без дополнительного разбавления проб. Кроме того, МАЭС дал возможность исключить операцию предварительной разбраковки проб, необходимую при проведении спектрографического анализа.

Применение анализатора МАЭС позволило автоматизировать операцию обработки спектров и в несколько раз сократить время проведения анализа. Ускорение достигнуто за счет быстродействующего интерфейса связи регистрирующего оборудования и компьютера, мощных программных пакетов для обработки спектральных данных.

Замена системы регистрации дифракционного спектрографа ДФС-8-3 на основе фотопластинок на анализатор МАЭС преобразует его в современный спектрометр, способный эффективно выполнять сложные аналитические задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пелевина Н. Г., Василенко Л. И. Совершенствование аналитического контроля продукции предприятий цветной металлургии с помощью многоканальных анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 58 – 60.
2. Василенко Л. И., Пелевина Н. Г. Применение многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС на предприятиях цветной металлургии Восточного Казахстана / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 203 – 207.
3. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
4. ГОСТ 24938–85. Концентраты цинковые. Спектрографический метод определения галлия, германия, индия, мышьяка, сурьмы, таллия. — М.: Изд-во стандартов, 1985. — 16 с.

REFERENCES

1. Pelevina N. G., Vasilenko L. I. Sovershenstvovanie analiticheskogo kontrolya produktsii predpriyatii tsvetnoi metallurgii s pomoshch'yu mnogokanal'nykh analizatorov MAES [Improving analytical control of products of non-ferrous metals using MAES multichannel analyzers] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special issue. P. 58 – 60 [in Russian].
2. Vasilenko L. I., Pelevina N. G. Primenenie mnogokanal'nykh analizatorov atomno-émissionnykh spektrov MAES na predpriyatiyakh tsvetnoi metallurgii Vostochnogo Kazakhstana [The Use of MAES Atomic Emission Spectra Multichannel Analyzers at the Enterprises of Nonferrous Metallurgy of East Kazakhstan] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 203 – 207 [in Russian].
3. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.
4. State Standard GOST 24938–85. Kontsentraty tsinkovye. Spektrograficheskii metod opredeleniya galliya, germaniya, indiya, mysh'yaka, sur'my, talliya [Zinc concentrates. Spectrographic determination of gallium method, germanium, indium, arsenic, antimony, thallium]. — Moscow: Izd-vo standartov, 1985. — 16 p. [in Russian].

УДК 543:(225+423.1)

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКАНАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

© А. А. Зак, Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева¹*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Предложен способ пробоподготовки геологических образцов разнообразного состава для определения кларковых содержаний цезия одновременно с другими щелочными металлами (Na, K, Li и Rb) на многоканальном спектрометре «Колибри-2» методом пламенной фотометрии. Диапазоны определяемых содержаний с усовершенствованной пробоподготовкой и градуированием методики по природным стандартным образцам состава горных пород, почв, рыхлых отложений, донных осадков и золы углей составили (% масс.): Na 0,025 – 7,4; K 0,085 – 15,0; Li 0,00025 – 0,33; Rb 0,0005 – 0,15; Cs 0,0002 – 0,0070. Правильность результатов определения цезия подтверждена при анализе СО и методом добавок. Снижение временных затрат на выполнение каждого этапа анализа по сравнению с существующими методиками позволяет говорить об экономической эффективности предложенной пламенно-фотометрической методики определения щелочных элементов на спектрометре «Колибри-2» и сокращении времени выполнения классического силикатного анализа.

Ключевые слова: пламенная фотометрия; спектрометр «Колибри-2»; цезий; щелочные металлы; геологические образцы.

В исследованиях геохимических образцов широко применяется так называемый классический «силикатный» анализ [1], представляющий совокупность методик и методов препаративной химии, включая определение щелочных металлов методом атомно-эмиссионной пламенной фотометрии (ПФ). Щелочные металлы выделяют в отдельную аналитическую группу в связи с низкими ионизационными потенциалами, обусловленными наличием на внешней *s*-орбитали одного электрона; оптические спектры этих элементов относительно просты, состоят из небольшого числа линий, наиболее интенсивные из которых расположены в видимой и инфракрасной областях спектра [2, 3].

Определение щелочных металлов в силикатном анализе требует высокой точности, так как полученные данные используются для классификации горных пород, и петрохимической интерпретации результатов химических анализов [1 – 5]. Надежное определение щелочных металлов в техногенных образцах помогает оценить степень и выделить источники загрязнения окружающей среды [6].

Существующие методики определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом ПФ [2, 3, 7 – 9] являются одноэлементными (для каждого аналита применяется специфический буфер; спектры регистрируются с помощью ФЭУ) для градуировки используют водные растворы. В перечисленных методиках минимизация химических влияний, вызванных взаимодействием атомов аналита с компонентами конденсированной или газовой фаз, достигается такими

приемами, как: оптимизация условий атомизации — выбор типа пламени и скорости подачи раствора; введение в раствор спектроскопического буфера или модифицирование основы; градуировка по стандартным образцам (СО), близким по химическому составу к анализируемым пробам, или применением метода добавок. Кроме того, при расчете аналитического параметра каждой линии используют амплитуду сигнала без учета интенсивности фона в окрестности этой линии.

Применение многоканальных детекторов в современной аппаратуре для атомно-эмиссионной спектрометрии позволяет одновременно регистрировать широкий спектральный диапазон, и надежно измерять интенсивности спектральных линий, что улучшает точность результатов анализа [10, 11].

Модернизация прибора Perkin-Elmer (модель 303) многоканальным спектрометром «Колибри-2» с программным обеспечением «Атом» [12] позволила одновременно регистрировать спектры щелочных элементов в растворах геохимических образцов. Была разработана методика [13, 14] совместного определения Na, K, Li и Rb с помощью спектрометра «Колибри-2», которая на практике позволила снизить временные и экономические затраты на анализ. Особенности данной методики являются:

использование низкотемпературной плазмы, в которой атомизация щелочных элементов составляет около 100 %, а их ионизация — не больше 10 % [15];

применение градуировочных зависимостей (ГЗ), построенных по природным СО разнообразного состава, минимизирует матричные эффекты, вызывае-

¹ Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия; e-mail: shev@igc.irk.ru

Таблица 1. Список СО природного состава, используемых при обучении и тестировании

Номер	Индекс	Содержание анализов										
		Na	K	Ca	Mn	Li	Rb	Cs	Sr	10 ⁻⁴ % масс.		
		% масс.										
Горные породы												
4319-88	ДВА	2,39 ± 0,04	0,70 ± 0,02	5,7 ± 0,1	0,132 ± 0,004	7 ± 2	11 ± 2	н/д				480 ± 20
4318-88	ДВБ	2,73 ± 0,04	1,74 ± 0,03	4,7 ± 0,1	0,116 ± 0,004	10 ± 2	37 ± 2	2 ± 1				420 ± 20
4322-88	ДВГ	2,83 ± 0,04	2,76 ± 0,05	0,54 ± 0,04	0,062 ± 0,002	3300 ± 200	1500 ± 100	40 ± 10				140 ± 10
4320-88	ДВД	2,22 ± 0,04	1,97 ± 0,03	3,41 ± 0,04	0,147 ± 0,004	33 ± 4	130 ± 10	60 ± 10				200 ± 10
4317-88	ДВМ	0,13 ± 0,01	0,087 ± 0,004	3,2 ± 0,1	0,132 ± 0,004	9 ± 2	12 ± 2	2 ± 1				35 ± 5
4321-88	ДВР	2,61 ± 0,04	3,01 ± 0,05	2,1 ± 0,1	0,043 ± 0,002	40 ± 5	200 ± 10	70 ± 10				160 ± 10
4323-88	ДВТ	2,84 ± 0,04	3,89 ± 0,05	0,32 ± 0,04	0,011 ± 0,001	38 ± 4	450 ± 20	5 ± 2				6 ± 4
520-84П	СГ-1А	4,05 ± 0,04	3,44 ± 0,05	0,10 ± 0,02	0,151 ± 0,008	390 ± 20	1100 ± 100	12 ± 1				20 ± 3
8670-2005	СГД-2А	2,02 ± 0,52	2,57 ± 0,09	7,6 ± 0,1	0,129 ± 0,006	12 ± 2	80 ± 10	3,3 ± 0,5				12 ± 2
4233-88	СДУ-1	0,026 ± 0,004	0,0083 ± 0,0008	1,1 ± 0,1	0,100 ± 0,008	2,0 ± 0,3	н/д	н/д				2,0 ± 0,3
813-89П	СИ-1	0,059 ± 0,021	0,28 ± 0,01	21,1 ± 0,1	0,042 ± 0,004	н/д	н/д	н/д				90 ± 20
3193-85	СИ-2	0,36 ± 0,04	0,41 ± 0,01	27,5 ± 0,3	0,22 ± 0,02	н/д	15 ± 1	0,7*				500 ± 100
3192-85	СИ-3	1,03 ± 0,04	2,27 ± 0,03	15,3 ± 0,2	0,224 ± 0,008	40*	58 ± 3	н/д				46 ± 4
1345-78	СНС-2	7,38 ± 0,07	4,93 ± 0,04	1,0 ± 0,1	0,170 ± 0,008	31 ± 2	н/д	н/д				2000 ± 300
3191-85	ССЛ-1	0,06 ± 0,01	2,96 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,100 ± 0,008	60*	150 ± 10	7*				39 ± 5
10171-2012	ССн-1	0,88 ± 0,06	14,9 ± 0,2	0,35 ± 0,01	0,007 ± 0,001	4 ± 0,3	776 ± 99	20 ± 3				564 ± 56
Рыхлые отложения и осадки												
3132-85	СГХ-1	0,39 ± 0,02	1,88 ± 0,04	5,5 ± 0,1	0,232 ± 0,008	96 ± 4	61 ± 3	4 ± 1				250 ± 40
3483-86	СГХМ-1	0,65 ± 0,04	2,46 ± 0,06	5,0 ± 0,1	0,057 ± 0,002	100 ± 10	90 ± 10	н/д				300 ± 40
3486-86	СГХМ-4	1,24 ± 0,04	1,84 ± 0,03	0,37 ± 0,03	0,085 ± 0,008	150 ± 10	190 ± 30	17 ± 4				200 ± 30
5372-90	СДО-9	2,6 ± 0,1	2,32 ± 0,04	2,17 ± 0,04	1,37*	13 ± 3	90 ± 2	5*				290 ± 100
7126-94	БИЛ-1	1,45 ± 0,05	1,83 ± 0,07	1,3 ± 0,1	0,31 ± 0,02	37 ± 4	93 ± 5	6 ± 1				266 ± 30
7176-95	БИЛ-2	2,31 ± 0,07	1,25 ± 0,04	5,1 ± 0,2	0,093 ± 0,008	8,5 ± 1,6	39 ± 1	н/д				578 ± 38
Почва												
5359-90	СП-1	0,59 ± 0,02	1,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,060 ± 0,002	25 ± 6	84 ± 7	н/д				130 ± 20
5360-90	СП-2	0,85 ± 0,04	2,05 ± 0,04	0,58 ± 0,03	0,054 ± 0,002	16*	72*	2,3*				120 ± 20
5358-90	СП-3	0,86 ± 0,04	2,08 ± 0,01	2,04 ± 0,04	0,071 ± 0,002	24 ± 7	85*	5*				160 ± 3
2498-83	СДПС-1	0,38 ± 0,02	1,02 ± 0,03	0,19 ± 0,02	0,009 ± 0,001	3,5 ± 0,8	32*	1,6*				69 ± 8
2501-83	СКР-1	0,11 ± 0,02	0,81 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0,040 ± 0,002	50 ± 10	80*	9*				50 ± 10
2504-83	ССК-1	1,22 ± 0,04	1,73 ± 0,03	8,19 ± 0,07	0,069 ± 0,002	32 ± 7	81*	5*				310 ± 30
Зола												
7177-95	ЗУА-1	0,10 ± 0,01	0,49 ± 0,02	3,5 ± 0,2	0,046 ± 0,003	96 ± 9	22 ± 3	3,3*				403 ± 33
7125-94	ЗУК-1	0,16 ± 0,02	0,42 ± 0,02	14,9 ± 0,2	0,073 ± 0,004	32 ± 4	15 ± 2	1,1*				3300 ± 300
9237-2008	ЗУК-2	0,50 ± 0,04	0,30 ± 0,02	31,0 ± 0,4	0,170 ± 0,008	9*	13 ± 3	1,2*				8300 ± 700

* Рекомендованное содержание.

Примечание. «н/д» — нет данных.

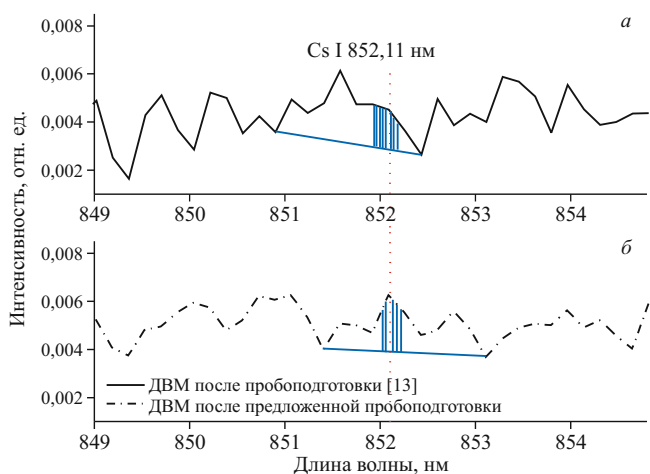


Рис. 1. Участок спектра СО ДВМ (Cs 0,0002 ± 0,0001 % масс.) в окрестности линии Cs I 852 нм: *а* — раствор подготовлен в соответствии с рекомендациями [13], минеральный состав разбавлен в 10 раз; *б* — предложенная пробоподготовка без разбавления минерального состава

мые взаимодействием атомов определяемого элемента с компонентами конденсированной или газовой фаз (табл. 1);

определение четырех аналитов (Na, K, Li и Rb), начиная с их кларковых содержаний, проводят одновременно, без дополнительного буферирования, что ведет к сокращению трудоемкости и стоимости аналитических работ;

невозможность определения Cs ниже 0,048 мг/дм³ или 0,0012 % масс., хотя среднее содержание в литосфере этого элемента не превышает 0,0004 % масс. [4, 5].

Ограничение этой методики обусловлено в первую очередь особенностями пробоподготовки. В связи с этим цель исследования заключалась в изменении способа пробоподготовки для анализа на многоканальном спектрометре «Колибри-2», при котором определение Cs на уровне кларков и ниже будет возможно одновременно с другими щелочными металлами (Na, K, Li и Rb) из растворов геологических образцов разнообразного состава.

На практике пробоподготовка твердых порошковых геохимических образцов для определения щелочных элементов методом ПФ представляет собой кислотное разложение [7–9, 16]. От каждого образца отбирают массу 0,20 г, которую помещают в платиновую чашку, смачивают водой и последовательно приливают концентрированные кислоты: 5 см³ HClO₄ (осч.) и 15 см³ HF (осч.). Смесь выпаривают до состояния влажных солей, смачивают водой, снова выпаривают до прекращения выделения белых паров. Затем остаток смачивают дистиллированной водой и приливают 5,0 см³ раствора HCl (осч.) (1 : 1), количественно переносят в мерные полипропиленовые колбы на 50 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Для учета содержания определяемых элементов в используемых реактивах с каж-

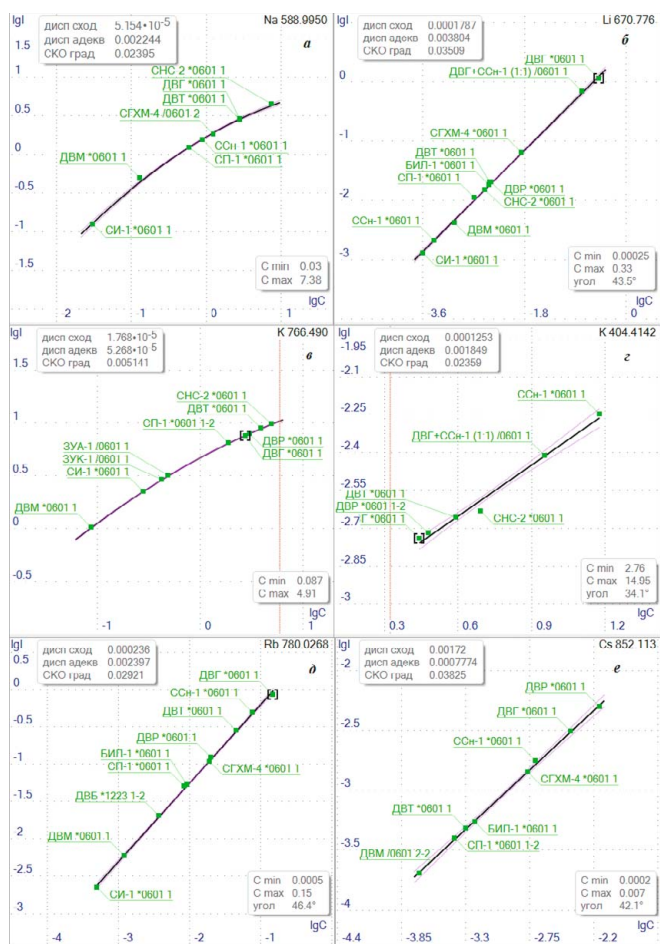


Рис. 2. Типичные градуировочные графики для определения щелочных металлов по линиям: *а* — Na I 589,0 нм; *б* — Li I 670,8 нм; *в* — K I 766,5 нм; *г* — K I 404,4 нм; *д* — Rb I 780,0 нм; *е* — Cs I 852 нм

дой партией проб параллельно проводят контрольный опыт. Концентрация HCl в полученных исходных растворах составляет 0,5 М, а исходная общая минерализация варьирует от 0,02 до 0,18 г/дм³. Для снижения влияния анионного эффекта на эмиссию щелочных элементов [3, 13] 5 см³ исходного раствора количественно переносят в колбы на 50 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Таким образом, в растворах концентрация соляной кислоты составляет 0,05 М при общей минерализации от 0,002 до 0,018 г/дм³.

В указанном диапазоне солевого состава рабочих растворов возможно определение Na, K, Li и Rb с содержаний 0,03, 0,09, 0,00025, 0,0005 % масс. соответственно, а в образцах с кларковым содержанием цезия величина аналитического сигнала Cs на линии 852 нм сопоставима с уровнем шума (рис. 1, *а*). Для сохранения исходной минерализации анализируемого раствора при установленной оптимальной концентрации кислоты влажные соли после кислотного разложения предложено переводить в раствор 5 %-ной HCl. Концентрация соляной кислоты в приготовленных таким образом рабочих растворах составляет

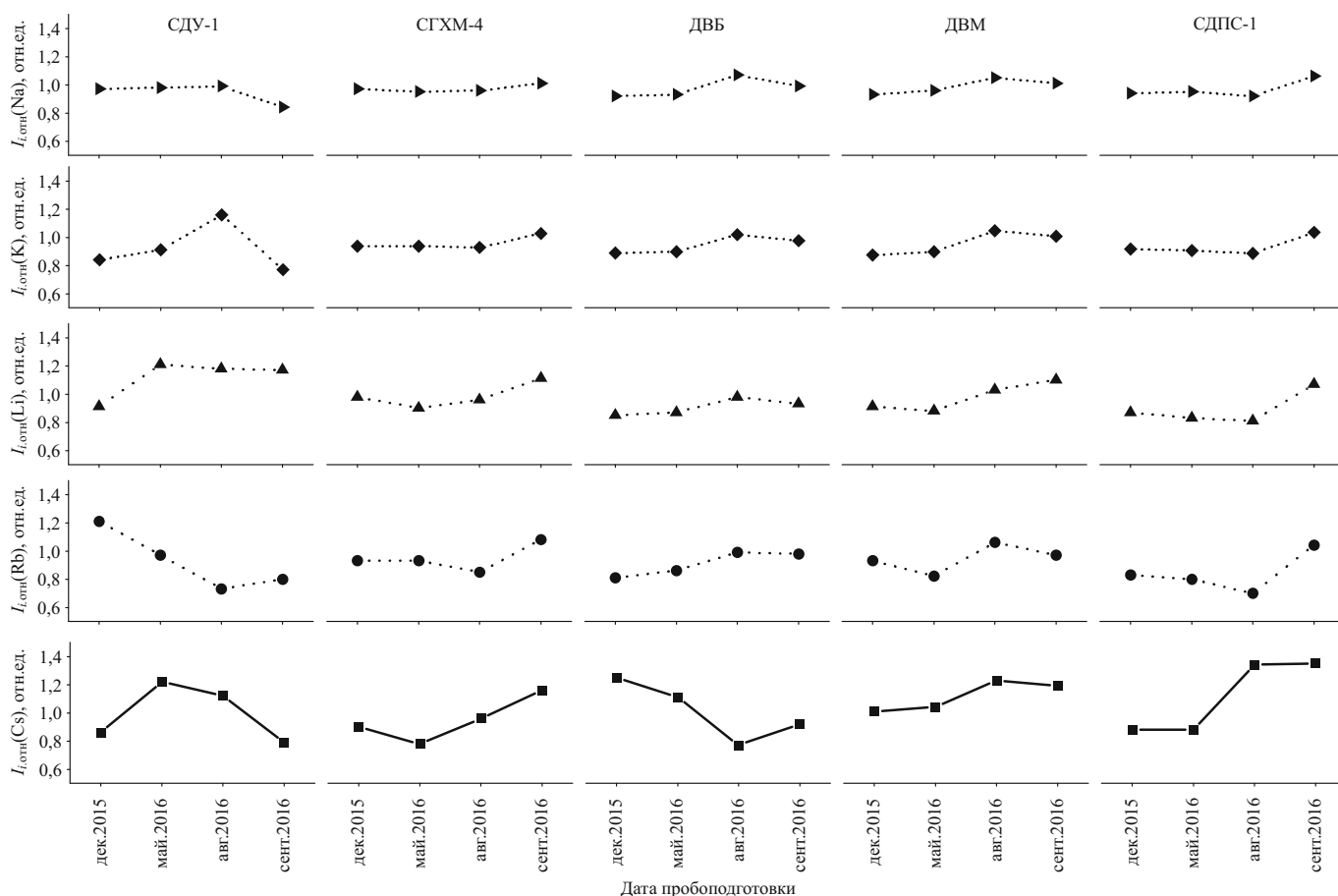


Рис. 3. Флуктуация интенсивности аналитических сигналов аналитов во времени

0,05 М, а общая минерализация 0,02 – 0,18 г/дм³. При описанной пробоподготовке образцов с кларковым содержанием Cs, аналитический сигнал хорошо выделяется на уровне спектрального фона (рис. 1, б).

Градуировочные зависимости (ГЗ) построены в билогарифмических координатах с использованием эмпирической формулы Ломакина – Шайбе [3]. ГЗ для определения Na и K (рис. 2, а, в) аппроксимированы методом наименьших квадратов 2-й степени, а ГЗ для Li, Rb и Cs (рис. 2, б, д, е) — 1-й степени, т.е. линейные. Предложенная пробоподготовка не ухудшает характеристик получаемых градуировочных зависимостей по сравнению с [13]. Диапазон определяемых содержаний цезия составил от 2 до 70 · 10⁻⁴ % масс. Среднее квадратичное отклонение градуировки для всех ГЗ не превышает 5 %, угол наклона линейных ГЗ близок 45°, что свидетельствует об удовлетворительном учете процессов атомизации, проходящих в пламени [17]. Использование высокоминерализованных растворов для анализа дает возможность регистрировать аналитический сигнал калия на линии К I 404,41 нм (рис. 2, з), что позволяет расширить диапазон определяемых содержаний за счет увеличения верхней границы без дополнительного разбавления рабочих растворов. Нередко близкие к кларковым содержания цезия аттестованы в СО с большими погрешностями или указаны только как ориентировоч-

ные значения в связи с трудностями его определения для большинства аналитических методов. Поэтому для подтверждения правильности найденных содержаний цезия, рассчитанных по градуировочной зависимости, определения были выполнены также методом добавок (МД). Для этого был приготовлен головной раствор, содержащий 1000 мг/дм³ цезия. В зависимости от аттестованного или ориентировочного содержания Cs в СО расчетные добавки составляли от 50 до 150 % и соответствовали объему от 5 до 30 мкл головного раствора. Добавка таких объемов в аликвоты (10 см³) подготовленных растворов геохимических образцов с содержанием вблизи нижней границы диапазона определений цезия по ГЗ не приводила к изменению солевого состава исследуемых растворов.

Таблица 2. Содержание цезия в СО (10⁻⁴ % масс.)

Образец	Аттестовано	Найдено	
		ГЗ	МД
ДВБ	2,0 ± 1,0	2,5 ± 0,4	2,4 ± 1,4
ДВМ	2,0 ± 1,0	2,5 ± 0,6	2,5 ± 0,1
СДПС-1	1,6*	2,1 ± 0,4	1,7 ± 0,3
СП-2	2,3*	2,0 ± 0,3	2,1 ± 0,1
ЗУК-1	1,1*	1,4 ± 0,4	1,1 ± 0,4

* Рекомендованные значения содержания.

Таблица 3. Диапазоны изменения интенсивности аналитического сигнала определяемых элементов во времени

СО	Na			K			Li			Rb			Cs		
	$A \pm \Delta$, % масс.	Интенсивность $\Delta I_{\text{отн}}^*$ %		$A \pm \Delta$, % масс.	Интенсивность $\Delta I_{\text{отн}}^*$ %		$A \pm \Delta$, 10 ⁻⁴ % масс.	Интенсивность $\Delta I_{\text{отн}}^*$ %		$A \pm \Delta$, 10 ⁻⁴ % масс.	Интенсивность $\Delta I_{\text{отн}}^*$ %		$A \pm \Delta$, 10 ⁻⁴ % масс.	Интенсивность $\Delta I_{\text{отн}}^*$ %	
		min	max		min	max		min	max		min	max		min	max
ДВБ	2,73 ± 0,04	3,05	5	1,74 ± 0,03	5,77	14	10 ± 2	0,00691	24	37 ± 2	0,0237	21	2 ± 1	0,000193	28
		3,21	7		6,59	8		0,00919	18		0,0394	25		0,000369	
ДВГ	2,83 ± 0,04	3,0	7	2,76 ± 0,05	7,43	8	3300 ± 200	1,14	18	1500 ± 100	0,869	26	40 ± 10	0,00295	25
		3,24	13		8,1	4		1,39	17		1,12	26		0,00396	
ДВМ	0,13 ± 0,01	0,68	13	0,087 ± 0,004	0,934	14	9 ± 2	0,00379	21	12 ± 2	0,00461	33	2 ± 1	0,000127	32
		0,78	2		1,07	4		0,00485	17		0,00652	26		0,000187	
СГД-2А	2,02 ± 0,05	2,75	2	2,57 ± 0,09	7,61	4	12 ± 2	0,00695	17	80 ± 10	0,057	26	3,3 ± 0,5	0,000298	10
		2,79	7		7,94	20		0,00844	27		0,0736	23		0,00033	
СДУ-1	0,026 ± 0,004	0,374	7	0,0083 ± 0,0008	0,107	20	2,0 ± 0,3	0,00102	17	н/д	0,000451	32	н/д	0,000149	17
		0,40	8		0,131	11		0,00137	14		0,000592	24		0,000178	
СИ-1	0,030 ± 0,004	0,369	8	0,28 ± 0,01	2,05	7	н/д	0,00111	14	н/д	0,00224	8	н/д	0,000121	21
		0,398	3		2,29	15		0,00131	10		0,00303	25		0,000148	
СНС-2	7,38 ± 0,07	4,79	3	4,93 ± 0,04	9,9	7	31 ± 2	0,0154	22	н/д	0,117	22	н/д	0,000204	24
		4,96	5		10,6	4		0,0176	21		0,14	23		0,00027	
ССн-1	0,88 ± 0,06	1,78	5	14,9 ± 0,2	0,0055	15	3,9 ± 0,3	0,00209	23	776 ± 99	0,462	27	20 ± 3	0,00178	6
		1,86	3		0,0063	10		0,0024	22		0,498	27		0,00188	
БИЛ-1	1,45 ± 0,05	2,25	3	1,83 ± 0,07	6,03	10	37 ± 4	0,0208	23	93 ± 5	0,0529	36	6 ± 1	0,000545	25
		2,33	1		6,67	4		0,0264	22		0,0727	36		0,000724	
СГХ-1	0,39 ± 0,02	1,27	1	1,88 ± 0,04	6,33	4	96 ± 4	0,0523	27	61 ± 3	0,0403	22	4 ± 1	0,000413	11
		1,28	2		6,61	2		0,0652	22		0,0516	22		0,000464	
СГХМ-1	0,65 ± 0,04	1,59	2	2,46 ± 0,06	7,6	2	100 ± 10	0,0517	21	90 ± 10	0,0571	23	н/д	0,000309	24
		1,62	7		7,74	13		0,0651	22		0,0744	26		0,000409	
СГХМ-4	1,24 ± 0,04	2,04	7	1,84 ± 0,03	6	13	150 ± 10	0,0787	32	190 ± 30	0,124	36	17 ± 4	0,00142	13
		2,18	6		6,88	12		0,102	32		0,168	36		0,00162	
СДО-9	2,6 ± 0,1	2,86	6	2,32 ± 0,04	6,55	12	13 ± 3	0,0274	27	90 ± 2	0,0503	19	5*	0,000477	45
		3,03	8		7,39	8		0,0403	27		0,0791	26		0,000868	
СДПС-1	0,38 ± 0,02	1,21	8	1,02 ± 0,03	4,58	8	3,5 ± 0,8	0,00229	18	32*	0,0186	7	1,6*	0,0000975	40
		1,31	4		4,99	4		0,00317	18		0,0201	7		0,000163	
СКР-1	0,11 ± 0,02	0,666	4	0,81 ± 0,03	4,08	4	50 ± 10	0,0249	27	80*	0,0463	19	9*	0,00068	25
		0,692	8		4,25	10		0,0299	27		0,0495	19		0,000917	
СП-1	0,59 ± 0,02	1,46	8	1,9 ± 0,1	5,99	10	25 ± 6	0,0113	35	84 ± 7	0,0451	9	н/д	0,000259	29
		1,58	7		6,65	7		0,015	35		0,0573	9		0,000367	
СП-2	0,85 ± 0,04	1,8	4	2,05 ± 0,04	6,64	7	16*	0,00982	15	72*	0,0472	8	2,3*	0,000191	25
		1,93	6		7,19	6		0,0152	15		0,0517	8		0,000255	
ССК-1	1,22 ± 0,04	2,12	4	1,73 ± 0,03	6,14	6	32 ± 7	0,0147	28	81*	0,0495	31	5*	0,000374	26
		2,2	10		6,5	10		0,0171	28		0,0533	31		0,000496	
ЗУА-1	0,10 ± 0,01	0,76	23	0,49 ± 0,02	3,23	10	96 ± 9	0,0517	28	22 ± 3	0,0133	28	3,3*	0,000093	41
		0,983	3,55		3,55	28		0,0714	28		0,0192	28		0,000157	

* Рекомендованное содержание. $A \pm \Delta$ — аттестованное содержание; «н/д» — нет данных.

В табл. 2 указаны средние значения содержаний цезия, найденных по ГЗ для четырех независимых пробоподготовок ($n = 4$) и по методу добавок для трех независимых пробоподготовок ($n = 3$). Доверительный интервал рассчитан для каждого варианта получения результатов (доверительная вероятность $P = 0,95$). Полученные результаты согласуются между собой: доверительные интервалы средних значений результатов определения Cs, полученные разными способами, перекрываются.

Как было показано в работе [13], для надежного одновременного определения щелочных металлов рекомендуется градуировочные растворы готовить из порошковых СО разнообразного состава. Для оценки возможности работы по способу постоянного градуировочного графика проверена воспроизводимость процедуры пробоподготовки. На рис. 3 по оси абсцисс указаны даты проведения пробоподготовки, а по оси ординат отложены относительные интенсивности аналитических сигналов ($I_{i, \text{отн}}$). Для каждого образца выполнены четыре независимых процедуры пробоподготовки. Каждый аналит во времени был охарактеризован набором измеренных аналитических сигналов (I_i , где $i = 1 - 4$), и вычислена усредненная интенсивность (\bar{I}). Величина единичного измерения интенсивности аналитического сигнала нормирована на усредненную интенсивность $I_{i, \text{отн}} = I_i / \bar{I}$. Переход к относительным интенсивностям, т.е. изменение шкалы, позволяет сравнить аналитические сигналы при изменении содержания элемента в широких концентрационных диапазонах. Из рис. 3 видно, что стабильность предложенной пробоподготовки зависит от массы представительной навески для каждого образца и содержания в нем аналита. При содержаниях аналита, соответствующих нижней границе определяемого диапазона, расхождение интенсивностей аналитических сигналов больше 20 % (СДУ-1, СДПС-1). Для образца СДУ-1 большое отклонение усредненных интенсивностей (>20 %) может быть связано с использованием непродставительной навески для анализа

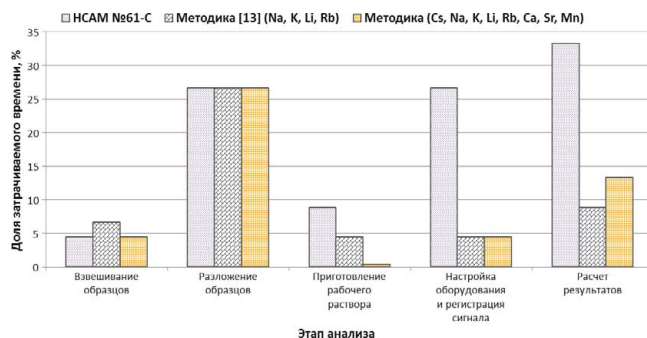


Рис. 4. Затраты времени на каждый этап анализа

(представительная навеска — 0,3 г). Для образцов ДВБ, ДВМ и СГХМ-4 (см. рис. 3) флуктуация интенсивности аналитических сигналов аналитов во времени не более 20 %, что говорит об устойчивости описанной пробоподготовки при условии использования представительной навески.

Для сокращения времени, затрачиваемого на приготовление градуировочных растворов согласно описанным процедурам, исследовали стабильность аналитических сигналов щелочных элементов в течение полугодия. Было приготовлено две серии растворов СО, которые хранились в полипропиленовых колбах в холодильнике. Для каждого аналита был зарегистрирован набор аналитических сигналов (I_j , где $j = 3 - 5$), вычислено относительное среднее значение интенсивности. Расхождение между максимальным и минимальным значениями ($\Delta I_{j, \text{отн}}$) для каждого аналита в каждом СО представлено в табл. 3. Наибольшее значение $\Delta I_{j, \text{отн}}$ присуще аналитам с содержанием на уровне нижней границы определения. В целом флуктуация интенсивности аналитического сигнала во времени незначительна, что позволяет использовать градуировочные растворы неоднократно. Об экономической эффективности предложенной пламенно-фотометрической методики определения щелочных элементов свидетельствует снижение суммарных затрат времени на выполнение каждого этапа анализа по

Таблица 4. Результаты определения Ca, Mn и Sr в СО разнообразного состава (% масс.)

СО	Ca		Mn		Sr	
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено
БИЛ-1	1,3 ± 0,1	<1	0,31 ± 0,02	*	0,027 ± 0,003	0,03 ± 0,01
БИЛ-2	5,1 ± 0,2	5,1 ± 1,0	0,09 ± 0,01	<0,16	0,058 ± 0,004	0,064 ± 0,02
ДВА	5,7 ± 0,1	5,2 ± 0,9	0,132 ± 0,004	<0,16	0,048 ± 0,002	0,026 ± 0,003
ДВБ	4,7 ± 0,1	4,3 ± 0,8	0,116 ± 0,004	<0,16	0,042 ± 0,002	0,036 ± 0,002
ДВД	3,41 ± 0,04	2,4 ± 0,3	0,147 ± 0,004	0,16 ± 0,02	0,020 ± 0,001	<0,02
ДВМ	3,2 ± 0,1	*	0,132 ± 0,004	<0,16	0,004 ± 0,001	<0,02
СГД-2А	7,6 ± 0,1	7,4 ± 1,6	0,13 ± 0,01	0,18 ± 0,06	0,22 ± 0,01	*
СИ-2	27,5 ± 0,3	35 ± 2	0,22 ± 0,02	*	0,05 ± 0,01	0,03 ± 0,01
СП-3	2,04 ± 0,04	1,2 ± 0,1	0,071 ± 0,002	<0,16	0,016 ± 0,003	<0,02
ССК-1	8,19 ± 0,07	9,0 ± 0,4	0,069 ± 0,002	<0,16	0,031 ± 0,003	0,03 ± 0,01
СТ-1А	7,4 ± 0,1	7,2 ± 1,1	0,16 ± 0,01	0,17 ± 0,06	0,027 ± 0,003	0,03 ± 0,01

* Содержание не определялось.

сравнению с методиками НСАМ № 61-С [8] и [13] (рис. 4), что также сокращает время выполнения классического силикатного анализа.

Высокая минерализация растворов и многоканальная регистрация спектра позволяют одновременно с группой щелочных металлов регистрировать аналитические сигналы других элементов на линиях (нм): Ca I 422,673, Mn I 403,075 и Sr I 460,733. Градуировочные зависимости, построенные по растворам СО различного состава для определения этих элементов, характеризуются диапазонами определяемых содержаний 1 – 31; 0,16 – 1,37; 0,02 – 0,83 % масс. при СКО градуировки 4,2; 5,1; 9,5 % соответственно. Результаты контроля правильности определения Ca, Mn и Sr в стандартных образцах, не использованных при градуировке, приведены в табл. 4. Информация о содержании Ca, Mn и Sr оказывается полезной при выполнении химического силикатного анализа геологических проб. Например, определение кальция с содержанием более 1 – 3 % дает возможность предварительно классифицировать исследуемые объекты и выбрать оптимальную навеску для титриметрического определения CO₂ [1]; а определение Sr и Mn одновременно с группой щелочных металлов не требует дополнительного использования метода атомно-абсорбционной спектроскопии [18].

Таким образом, усовершенствована методика одновременного определения группы щелочных металлов методом атомно-эмиссионной пламенной фотометрии в горных породах, минералах, рудах, донных и терригенных отложениях, почвах и золе энергетических углей благодаря изменению условий пробоподготовки для анализа с помощью многоканального спектрометра «Колибри-2».

ЛИТЕРАТУРА

- Hillebrand W. F., Lundell E. F., Bright H. A., Hoffman J. I. Applied inorganic analysis. 2nd ed. — New York: Wiley and Sons, 1953. — 1034 p.
- Определение бериллия, щелочных и щелочноземельных элементов в минеральном сырье / под ред. Г. В. Остроумова. — М.: Недра, 1984. — 174 с.
- Полуэктон Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. — М.: Химия, 1967. — 308 с.
- Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / Геохимия. 1962. № 7. С. 555 – 571.
- Taylor S. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table / Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28. N 8. P. 1273 – 1285.
- Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде от наноразмера к глобальному масштабу. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. — 540 с.
- Каленчук Г. Е. Об определении калия, натрия, лития, рубидия и цезия в горных породах и минералах методом фотометрии пламени. Химический анализ минералов и их химический состав. — М.: Наука, 1964. С. 3 – 15.
- НСАМ № 61-С. Определение лития, натрия, калия, рубидия, цезия в силикатных горных породах и в минералах-силикатах пламенно-спектрофотометрическим методом. — М.: ФГУП «ВИМС», 2006. — 24 с.
- СТП ИГХ-009-97. Горные породы, почвы и донные отложения. Методика выполнения измерений массовой доли калия, натрия, лития, рубидия и цезия методом фотометрии пламени. — Иркутск: ИГХ СО РАН, 1997. — 18 с.
- Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. Ч. II. С. 35 – 39.
- Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 86 – 89.
- Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа. Программа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 124 – 130.
- Шабанова Е. В., Зак А. А., Погудина Г. А. и др. Использование спектрометра «Колибри-2» для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 98 – 104.
- Зак А. А., Шабанова Е. В., Меньшиков В. И. Определение содержания щелочных элементов в геохимических объектах с помощью спектрометра «Колибри-2» / Вопросы естествознания. 2015. № 2(6). С. 40 – 43.
- Петров А. А., Пушкарева Е. А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Кн. 2: Анализ конденсированной фазы. — СПб.: Химия, 1993. — 344 с.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. В. А. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 428 с.
- Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
- Пройдакова О. А., Васильева И. Е. Способ совершенствования схем пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа геохимических проб / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 4. С. 6 – 15.

REFERENCES

- Hillebrand W. F., Lundell E. F., Bright H. A., Hoffman J. I. Applied inorganic analysis. 2nd ed. — New York: Wiley and Sons, 1953. — 1034 p.
- Ostroumov G. V. (ed.). Opredelenie berilliya, shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov v mineral'nom syr'e [Determination of beryllium, alkaline and alkaline-earth elements in the mineral raw material]. — Moscow: Nedra, 1984. — 174 p. [in Russian].
- Poluektov N. S. Metody analiza po fotometrii plameni [Flame photometry analysis methods]. — Moscow: Khimiya, 1967. — 308 p. [in Russian].
- Vinogradov A. P. Srednie sodержaniya khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh gornykh porod zemnoi kory [The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the crust] / Geokhimiya. 1962. N 7. P. 555 – 571 [in Russian].
- Taylor S. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table / Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. Vol. 28. N 8. P. 1273 – 1285.
- Maurice P. A. Environmental surfaces and interfaces from the nanoscale to the global scale. — Wiley, 2009.
- Kalenchuk G. E. Ob opredelenii kaliya, natriya, litiya, rubidiya i tseziya v gornykh porodakh i mineralakh metodom fotometrii plameni. Khimicheskii analiz mineralov i ikh khimicheskii sostav [Determination of potassium, sodium, lithium, rubidium and cesium in rocks and minerals by flame photometry. Chemical analysis of minerals and their chemical composition]. — Moscow: Nauka, 1964. P. 3 – 15 [in Russian].
- NSAM N 61-S. Opredelenie litiya, natriya, kaliya, rubidiya, tseziya v silikatnykh gornykh porodakh i v mineralakh-silikatakh plammeno-spektrifotometricheskim metodom [Flame spectrophotometry determination of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium into silicate rocks and silicates minerals]. — Moscow: Izd. FGUP "VIMS," 2006. — 24 p. [in Russian].
- STP IGKh-009-97. Gornye породы, pochvy i donnye otlozheniya. Metodika vypolneniya izmerenii massovoi doli kaliya, natriya, litiya, rubidiya i tseziya metodom fotometrii plameni [The rocks, soil and sediments. Flame photometry technique of measuring the content of potassium, sodium, lithium, cesium and rubidium]. — Irkutsk: Izd. IGKh SO RAN, 1997. — 18 p. [in Russian].
- Labusov V. A., Put'makov A. N., Saushkin M. S., et al. Mnogokanal'nyi spektrometr «Kolibri-2» i ego ispol'zovanie dlya odnovremennogo opredeleniya shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov metodom plammenoi fotometrii [Multichannel spectrometer "Kolibri-2" and its use for the simultaneous determination of alkali and alkaline earth

- metals by flame photometry] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 1. Part II. P. 35 – 39 [in Russian].
11. **Zarubin I. A., Garanin V. G., Labusov V. A.** Primenenie malogabaritnogo spektrometra «Kolibri-2» v atomno-émissiionnom analize [The use of small-sized spectrometer “Kolibri-2” in the atomic-emission analysis] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 86 – 89 [in Russian].
 12. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** Sovremennoe programnoe obespechenie dlya provedeniya AÉS analiza. Programma «Atom» [Software for atomic emission spectral analysis. “Atom” software] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 124 – 130 [in Russian].
 13. **Shabanova E. V., Zak A. A., Pogudina G. A., Khmelevskaya I. M., Men'shikov V. I.** Ispol'zovanie spektrometra Kolibri-2 dlya opredeleniya Na, K, Li i Rb v geokhimicheskikh ob'ektakh [The use of a Kolibri-2 spectrometer in determination of Na, K, Li and Rb in geochemical objects] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 98 – 104 [in Russian].
 14. **Zak A. A., Shabanova E. V., Men'shikov V. I.** Opredelenie sodержaniya shchelochnykh élementov v geokhimicheskikh ob'ektakh s pomoshch'yu spektrometra «Kolibri-2» [Determination of alkaline elements in geological objects by spectrometer “Kolibri-2”] / *Vopr. Estestvozn.* 2015. N 2(6). P. 40 – 43 [in Russian].
 15. **Petrov A. A., Pushkareva E. A.** Korrelyatsionnyi spektral'nyi analiz veshchestv. Kn. 2: Analiz kondensirovannoi fazy [The correlation spectral analysis of substances. Book 2. Analysis of the condensed phase]. — St. Petersburg: Khimiya, 1993. — 344 p. [in Russian].
 16. **Bock R.** A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. — International textbook company, 1972.
 17. **Pupyshev A. A.** Atomno-absorbtsionnyi spektral'nyi analiz [Atomic absorption spectral analysis]. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].
 18. **Proidakova O. A., Vasil'eva I. E.** Method to improve schemes of preparation and atomic-absorption analysis of geochemical samples / *Inorg. Mater.* 2010. Vol. 46. N 14. P. 1503 – 1512.

УДК 543.089.68:661.666

СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ

© Д. Г. Лисиенко, М. А. Домбровская, Е. Д. Кубрина¹

Статья поступила 11 октября 2016 г.

Обсуждены особенности синтеза материалов комплекта из шести стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей нового типа — СОГ-30. Приведены результаты установления состава основы СО — графита осч 8-4, исследований степени неоднородности, стабильности, взаимной согласованности СО. Представлены итоги испытаний СОГ-30, выполненных во ФГУП «УНИИМ» на государственном вторичном эталоне ГВЭТ 196-1–2012 методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр NexION-300D).

Ключевые слова: стандартный образец состава; графитовый коллектор; синтез материала; испытания.

Методы атомного эмиссионного спектрального анализа с применением дугового возбуждения спектров весьма эффективны при контроле состава чистых веществ. Они позволяют одновременно определять большое число элементов (до 20 – 40) с достаточно низкими пределами обнаружения (10^{-3} – 10^{-5} %) [1]. В настоящее время применение приборов, оснащенных анализаторами МАЭС, не только обеспечило существенное повышение экспрессности анализа, но и позволило применить современные компьютерные технологии для обработки и контроля качества результатов анализа [2]. Для снижения пределов обнаружения аналитов широко применяют предварительное концентрирование, в основном, методами экстракции (например, при определении примесей в урановых и плутониевых материалах [3, 4]) и дистилляции (например, при анализе материалов на основе оксида кремния, германия, серы, селена и ряда других) [5].

Практически всегда конечной аналитической пробой в таких химико-спектральных методиках измерений (МИЗм) является графитовый коллектор микропримесей — графитовый порошок особой чистоты, в который извлечены определяемые компоненты. Степень концентрирования, достигаемая при условии полного выделения элемента в коллектор, равна отношению масс исходной пробы и графита и часто составляет 10^2 – 10^4 . Это ведет к соответствующему снижению пределов обнаружения компонентов до 10^{-8} – 10^{-5} % [6].

Для градуировки химико-спектральных методик применяют синтетические образцы на основе графитового порошка (ОГ). В стандартизованных МИЗм прописывают алгоритмы приготовления таких образцов. Как правило, они достаточно сложны, поэтому при измерениях, которые относятся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, для контроля качества ОГ, а в некоторых случаях непосредственно при проведении градуировки средств измерений в соответствии с Законом

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: lis-dg@yandex.ru

№ 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» должны применяться стандартные образцы утвержденного типа.

Ранее в АИЦ — Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики (РАИ) мы разработали комплекты СО состава графитового коллектора микропримесей (СОГ-28-1-6, ГСО 4166–87/4171–87 и СОГ-37-1-5, ГСО 8487–2003, МСО 1337:2007), предназначенные для метрологического обеспечения методик химико-спектрального анализа урановых и плутониевых материалов [7]. Однако в настоящее время образцы СОГ-28 израсходованы полностью, а СОГ-37 — почти полностью. Кроме того, в методики анализа материалов внесены существенные изменения по номенклатуре и нижним границам определяемых содержаний компонентов (в сторону уменьшения значений), что обусловило необходимость выпуска нового комплекта. В связи с этим АО «Сибирский химический комбинат» (СХК) вышел с предложением о создании комплекта СО состава графитового коллектора микропримесей (СОГ-30), который по своей композиции отражал бы современные требования по номенклатуре контролируемых примесей и диапазону их содержаний.

В Техническое задание на комплект СО включены 30 элементов — Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, Zr. С точки зрения удобства применения для градуировки, а также с учетом верхней границы определяемых содержаний и реально требуемых пределов определения элементов предложено включить в комплект шесть СО, равномерно в логарифмических координатах покрывающих подлежащий определению диапазон массовой доли компонентов (табл. 1).

Для изготовления материалов СО выбран контролируемый синтез по многократно опробованной технологии, заключающейся во введении дозированных количеств элементов-примесей в виде растворов (в основном) или порошков контролируемой дисперсности в порошок графит особой чистоты, термической обработке материала, измельчении и усреднении. Таким образом были приготовлены «головные смеси» (ГС) — индивидуальные порции материала

с достаточно высокой концентрацией аттестуемых элементов. Смешением ГС и основы получают образец с максимальным содержанием примесей (СОГ-1), остальные образцы комплекта — последовательным разбавлением матрицей. Эта технология дает возможность установления метрологических характеристик образцов по процедуре приготовления в соответствии с МИ 1992 – 98 [6], кроме того, является практически идеальной моделью получения реальной анализируемой пробы.

Носителями аттестуемых элементов служили вещества, десятилетиями используемые для приготовления «стандартных растворов» в классических методах анализа — титриметрии и спектрофотометрии (табл. 2). Все примененные реактивы являются веществами высокой чистоты, снабжены паспортами, в которых подтверждено их соответствие требованиям соответствующих нормативных документов. Кроме того, все исходные вещества были проанализированы на содержание основного компонента, для реализации данной части работы были разработаны и аттестованы во ФГУП «УНИИМ» четыре методики определения состава реагентов.

Большинство металлов (Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn) растворяли в азотной кислоте. Часть из них, плохо или вовсе не взаимодействующих с азотной кислотой (Cr, Ni, Be), растворяли в хлороводородной кислоте, после чего хлориды переводили в нитраты многократным выпариванием до влажных солей с азотной кислотой. Металлические Sb и Sn растворяли в азотной кислоте в присутствии легко разлагаемых при нагревании комплексообразующих реагентов — винной кислоты в случае Sb и щавелевой кислоты в случае Sn. Для растворения Al, Nb, Ta, Ti и Zr применяли фтороводородную кислоту, а V растворяли в азотной с последующей добавкой серной кислоты для растворения пентаоксида. Mo, W растворяли в перексиде водорода. В качестве реагента для введения Re использовали перренат аммония, а для введения B — тетраборат натрия, навески этих реактивов растворяли в воде. Th вводили в виде аликвоты раствора тетрагидрата нитрата тория, растворенного в подкисленной азотной кислотой воде. Носителями щелочноземельных элементов (Ba, Ca) служили кар-

Таблица 1. Диапазоны значений массовой доли элементов (%) и предельные значения относительной погрешности аттестуемых содержаний элементов (δ , %) в образцах комплекта

Элемент	Индекс СО					
	СОГ-30-1	СОГ-30-2	СОГ-30-3	СОГ-30-4	СОГ-30-5	СОГ-30-6
Al, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, Zr	$(3,0 - 3,3) \cdot 10^{-2}$	$(0,9 - 1,2) \cdot 10^{-2}$	$(3,0 - 4,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,9 - 1,4) \cdot 10^{-3}$	$(3,0 - 6,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,9 - 2,0) \cdot 10^{-4}$
Cu, Mn	$(0,9 - 1,2) \cdot 10^{-2}$	$(3,0 - 4,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,9 - 1,4) \cdot 10^{-3}$	$(3,0 - 4,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,9 - 2,0) \cdot 10^{-4}$	$(3,0 - 6,0) \cdot 10^{-5}$
Ag, B, Be, Cd	$(3,0 - 3,3) \cdot 10^{-3}$	$(0,9 - 1,2) \cdot 10^{-3}$	$(3,0 - 4,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,9 - 2,0) \cdot 10^{-4}$	$(3,0 - 5,0) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 - 3,0) \cdot 10^{-5}$
δ , не более	5	7	10	15	20	30

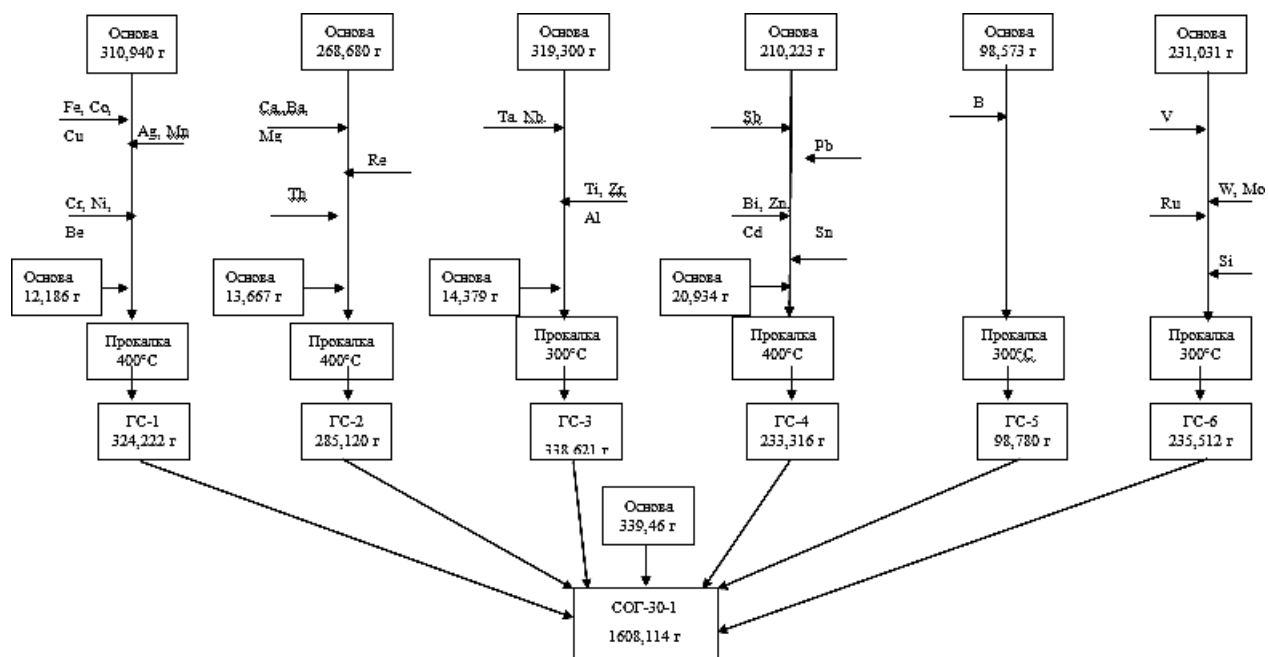


Схема синтеза головных смесей и образца СОГ-30-1 комплекта СО состава графитового коллектора микропримесей СОГ-30

бонаты, которые растворяли в разбавленной азотной кислоте. Ru вводили в виде гидроксохлорида, который растворяли в хлороводородной кислоте. Si вводили в виде водно-этанольной суспензии порошка оксида кремния с диаметром частиц менее 5 мкм, полученной методом седиментации.

Схема синтеза головных смесей и образца СОГ-30-1 комплекта СО состава графитового коллектора микропримесей СОГ-30 представлена на рисунке.

Что касается режимов термической обработки графита с нанесенными на него растворами аттестуемых элементов, то головные смеси ГС-1,2,4 решено было прокалывать при температуре 400 °С, обеспечивающей разложение нитратов, отгонку избытка серной и органических кислот, а смеси ГС-3,5,6 — при 300 °С, чтобы не допустить потерь относительно легколетучих оксидов Mo, W, V и оксифторидов Zr, Nb, Ta.

Остальные образцы комплекта получили последовательным разбавлением основной так, чтобы выдержать установленные ТЗ значения концентрации элементов и массу материала около 1000 г. Операции гомогенизации проводили в специальном цилиндрическом плексигласовом смесителе с полкой и перемешивающим стержнем.

Одним из этапов исследований является анализ матрицы графита осч 8-4. Результаты анализа используют при расчетах метрологических характеристик СО. Концентрация примесей в матрице находится вблизи или ниже границы определяемых стандартизованными МИЗм содержаний. В РАЛ была разработана, а во ФГУП «УНИИМ» аттестована методика анализа графита, основанная на предварительном 10-кратном концентрировании ряда элементов путем озоления материала на воздухе при температуре 700 °С и их последующем атомно-эмиссионном спектральном определении. При подготовке к измерениям в концентраты

Таблица 2. Перечень исходных веществ и способов их растворения

Носитель элемента	Элемент	Растворитель
Простые вещества	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn	Конц. HNO ₃
	Cr, Ni, Be	Конц. HCl с переводом в нитрат
	Sn	Смесь конц. HNO ₃ и насыщенного раствора H ₂ C ₂ O ₄
	Sb	Смесь конц. HNO ₃ и насыщенного раствора винной кислоты
	Mo, W	Конц. H ₂ O ₂
	Al, Nb, Ta, Ti и Zr	Конц. H ₂ F ₂
	V	Конц. HNO ₃ с переводом в сульфат
	Ba, Ca	Разб. HNO ₃
	Th	Разб. HNO ₃
	B	Разб. NH ₃ · H ₂ O
Re	H ₂ O	
Ru	Конц. HCl	
Si	Водно-этанольная суспензия с дисперсностью частиц <5 мкм	

вводят либо 3 % хлорида натрия, либо 5 % фторида висмута. Полученные смеси запрессовывают в электроды формы «рюмка». Источником возбуждения является дуговой разряд при силе переменного тока 20 А (генератор «Везувий»). Спектры регистрируют до полного выгорания аналитов с помощью дифракционного спектрографа PGS-2 с дисперсией 0,35 нм/мм, оснащенного анализатором МАЭС с программным обеспечением «Атом».

Основу СО также проанализировали в лаборатории ЗРИ АО «СХК» с использованием атомно-эмиссионных методик по ОСТ 95 10117–2010 и ОСТ 95 10554–2000 и в Лаборатории метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ» методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1–2012 (масс-спектрометр NexION-300D).

Результаты анализа основы СО, зафиксированные в протоколах, представлены в табл. 3. Из рассмотрения приведенных данных следует, что полученные разными методами результаты отлично согласуются между собой. При расчетах метрологических характеристик СО были использованы значения, полученные в «УНИИМ», так как методика обладает более низкими пределами обнаружения и имеет наилучшие характеристики неопределенности результатов.

Расчет концентрации аттестуемых элементов в материалах СО проводили по формулам:

$$W_{ij} = m_{ij}/M_j; \quad m_{ij} = \frac{1}{100} \sum W_{ij} g_{ij}$$

с учетом сведений о составе реактивов-носителей аттестуемых элементов, матрицы (W_{ij}), результатах их

взвешивания (g_{ij}), а также взвешивания головных смесей и готовых материалов (M_j).

При оценке погрешности аттестованных значений были установлены ее основные составляющие: определения состава исходных материалов и процедуры приготовления СО Δ_W , неоднородности распределения элементов $\Delta_{но}$, нестабильности материала $\Delta_{нс}$. При этом характеристику погрешности аттестованного значения рассчитывали как

$$\Delta = \sqrt{\Delta_W^2 + \Delta_{но}^2 + \Delta_{нс}^2}.$$

Первую компоненту Δ_W рассчитывали в соответствии с законом накопления погрешностей

$$\Delta_W^2 = \sum \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right)^2 \Delta_x^2,$$

опираясь на знание метрологических характеристик Δ_x использованных в синтезе веществ и средств измерений.

Показано, что определяющими погрешность синтеза составляющими являются погрешность установления состава основы, доминирующая для образца с наименьшим содержанием компонентов, и погрешность определения содержания основного компонента в реагенте-носителе, наиболее значительно проявляющаяся для образца с максимальным содержанием. Необходимо отметить, что для осуществленной технологии приготовления материалов и примененных исходных веществ погрешность синтеза СО оказывается незначительной по сравнению с погрешностью от неоднородности и не превышает 5–6 % даже для образца с наименьшим содержанием компонентов.

При оценке однородности распределения элементов эксперимент проводили с применением однофакторного дисперсионного анализа [8]. Для подавляющего большинства элементов использовали аттесто-

Таблица 3. Результаты анализа основы СОГ-30 (массовая доля, %)

Элемент	АЭСА + МАЭС		ИСП-МС	Элемент	АЭСА + МАЭС		ИСП-МС
	РАЛ	СХК	УНИИМ		РАЛ	СХК	УНИИМ
Ag	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Nb	$<1,4 \cdot 10^{-5}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Al	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$
B	$<1,6 \cdot 10^{-6}$	$<1,3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ba	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1,0 \cdot 10^{-1}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Re	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Be	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	Ru	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3,2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Bi	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<3,2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	Sb	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<3,2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ca	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Si	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$<6,7 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Cd	$<1,6 \cdot 10^{-6}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<1,6 \cdot 10^{-6}$	$<3,2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Co	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	Ta	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1,5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Th	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3,3 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	Ti	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
Fe	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	V	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,25 \cdot 10^{-6}$
Mg	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	W	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1,3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Mn	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	Zn	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1,6 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$

ванную масс-спектральную методику, основанную на извлечении элементов в раствор и измерении аналитических сигналов с применением спектрометра ELAN 9000. Данная методика характеризуется хорошими показателями повторяемости, позволяет работать с малыми навесками пробы (5 – 10 мг), что увеличивает достоверность оценок показателя неоднородности. Fe и Si, масс-спектральное определение которых при низких концентрациях с помощью имеющегося в лаборатории оборудования выполнить невозможно, определяли атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением (PGS-2 + МАЭС + Везувий).

Выполненные исследования показали, что на уровне экспериментальной навески (5 – 10 мг) отчетливо выявляется неоднородность распределения элементов (очень большие значения F -статистики). При этом наблюдаемое различие дисперсий, характеризующих рассеяние концентраций разных элементов по объему образцов, несмотря на различие их концентраций, не противоречит гипотезе об их однородности, что позволяет однозначно охарактеризовать материал конкретного СО с точки зрения его неоднородности одним значением показателя. Расчет относительного стандартного отклонения неоднородности CV_n для оговоренной в ТЗ представительной навески, равной 100 мг, оказывается достаточно малым, что свидетельствует о высоком качестве усреднения материалов (табл. 4).

Ранее нами показана высокая сегрегационная устойчивость синтетических СО на основе графита [7] за счет его высокой сорбционной способности, что приводит к прочному закреплению соединений аттестуемых элементов на частицах основы. С тем чтобы снизить воздействие на материалы агрессивных хи-

мических веществ, обычно присутствующих в атмосфере аналитических лабораторий, образцы комплекта СОГ-30 расфасованы по 5 г в стеклянные пробирки, герметично закрытые полиэтиленовыми пробками. Такая упаковка обеспечивает надежную изоляцию материалов от действия агрессивных газообразных веществ и гарантирует сохранение аттестованных характеристик по данному фактору нестабильности на очень длительный срок. Экспериментально методом ускоренного старения путем выдержки материалов при повышенной температуре [10] доказано, что можно установить срок годности экземпляра 60 лет, и при этом погрешность от нестабильности будет незначима.

Из результатов расчета характеристик относительной погрешности, представленных в табл. 5, следует, что в данном случае полная погрешность для всех элементов и во всех образцах практически полностью определяется характеристикой неоднородности. Сами эти значения существенно лучше оговоренных требованиями ТЗ.

Завершающим этапом работ в нашей практике является оценка качества материалов комплекта в условиях их применения и сопоставление с уже существующими СО утвержденных типов. При создании СОГ-30 эти работы были выполнены в лабораториях

Таблица 4. Приписанные характеристики неоднородности материалов СОГ-30

Индекс СО	CV_n , %	Индекс СО	CV_n , %
СОГ-30-1	0,474	СОГ-30-4	2,95
СОГ-30-2	0,708	СОГ-30-5	3,96
СОГ-30-3	1,36	СОГ-30-6	5,98

Таблица 5. Рассчитанные значения границ относительной погрешности массовой доли элементов при доверительной вероятности 0,95 в образцах СОГ-30 (%) в сравнении с относительной погрешностью неоднородности ($\delta_{но}$) и требованиями ТЗ (δ)

Элемент	СОГ-1	СОГ-2	СОГ-3	СОГ-4	СОГ-5	СОГ-6
Al Bi Co Cr Cu Mg Ni Pb Sb Sn Ta W Zn	0,94	1,42	2,73	5,9	7,9	12,0
Ag	0,94	1,42	2,73	5,9	7,9	12,1
B	0,97	1,44	2,74	5,9	8,2	13,5
Ba	1,15	1,57	2,81	5,9	8,0	12,1
Be	1,03	1,48	2,76	5,9	7,9	12,0
Ca	1,17	1,58	2,81	6,0	8,0	12,5
Cd	0,94	1,42	2,73	5,9	8,0	12,6
Fe	0,94	1,42	2,74	5,9	8,1	12,6
Mn Mo	0,95	1,42	2,73	5,9	7,9	12,0
Nb	0,95	1,43	2,73	5,9	7,9	12,0
Re	1,17	1,58	2,81	5,9	7,9	12,0
Ru	1,60	1,92	3,02	6,0	8,0	12,0
Si	0,97	1,44	2,74	5,9	8,1	12,5
Th	0,99	1,45	2,74	5,9	7,9	12,0
Ti	0,96	1,43	2,74	5,9	8,1	12,5
V	0,97	1,44	2,74	5,9	7,9	12,0
Zr	0,95	1,42	2,73	5,9	7,9	12,0
$\delta_{но}$	0,93	1,39	2,67	5,8	7,8	11,7
δ , не более	5	7	10	15	20	30

заводов АО «СХК», где содержание аттестуемых элементов определяли по ОСТ 95 10117–2003 и ОСТ 95 10554–2000 при градуировке спектрометров с анализаторами МАЭС по ГСО 4166–87/4171–87(СОГ-28), ГСО 4519–89/4523–89(СОГ-21), ГСО 8487–2003(СОГ-37). Полученные результаты в пределах погрешности методик воспроизвели аттестованные значения массовой доли, подтвердили хорошую согласованность образцов в комплекте СОГ-30 и разных комплектов между собой.

В соответствии с Приказом Минпромторга РФ № 1081 стандартные образцы должны быть подвергнуты испытаниям для установления (подтверждения) значений аттестуемых характеристик. Испытания комплектов СОГ-30 выполнены в Лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ». Измерения выполнены на государственном вторичном эталоне единиц массовой доли ГВЭТ 196-1–2012 методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр NexION-300D).

Сопоставление полученных результатов с аттестованными значениями массовой доли элементов выполнено методом регрессионного анализа. В случае СОГ-30 принята исходная модель связи экспериментального (W) и аттестованного (W) значений концентрации элемента в виде:

$$W = kW^a.$$

Переход к логарифмическим координатам (из-за широкого диапазона вариации концентрации в образцах комплекта, охватывающего 2,5 порядка величины) приводит к преобразованию модели в линейное уравнение

$$\lg W = b + a \lg W,$$

где a — угловой коэффициент; b — свободный член, $b = \lg k$.

Для проверки гипотезы о равенстве экспериментальных (W) и аттестованных (W) значений концентрации элемента использован критерий Стьюдента, с помощью которого подтверждено отсутствие статистически значимых различий a и b от 1 и 0 соответственно. Коэффициент детерминированности взаимосвязи между $\lg W$ и $\lg W$ для разных элементов находится в пределах от 0,9976 до 1,000 при критическом значении 0,6577 для доверительной вероятности 0,95. Все приведенное является подтверждением правильности установленных значений аттестованных характеристик, поэтому *результат испытаний СО состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-30) признан положительным*. Аттестованные значения СО прослеживаются к эталону единицы массы (килограмм) ГЭТ 3–2008 посредством применения весов, поверенных в соответствии с поверочной схемой ГОСТ 8.021–2005 «ГСИ. Государственная пове-

рочная схема для средств измерений массы» и к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов посредством применения Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1–2012 при установлении состава материала — основы СО и подтверждении расчетных значений аттестованных характеристик. Тип СО состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-30) утвержден приказом Росстандарта № 787, регистрационный номер ГСО 10777–2016.

Таким образом, спектрометристы-аналитики получили еще один комплект образцов утвержденного типа СОГ-30, который может быть применен в *сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений* и предназначен для градуировки средств измерений, установления метрологических характеристик СО состава чистых веществ, аттестации методик измерений и контроля точности результатов анализа чистых веществ, выполняемого по методикам, в которых метод определения предусматривает приготовление коллектора микропримесей на основе графитового порошка особой чистоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — СПб.: Химия, 1994. — 327 с.
2. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
3. ОСТ 95 10117–2003. Уран. Химико-спектральная методика измерения содержания примесей. — М.: ВНИИИМ, 2001.
4. ОСТ 95 555–2002. Плутоний, его сплавы с ураном, цирконием, галлием, диоксид плутония, смешанное уран-плутониевое оксидное топливо. Методика спектрального анализа. — М.: ВНИИИМ, 2001.
5. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. — 243 с.
6. Цыганкова А. Р., Шаверина А. В., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. Сравнение аналитических возможностей комбинированных методик анализа высоко чистых веществ с возбуждением излучения в дуге постоянного тока и индуктивно связанной плазме / Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 420 – 424.
7. Лисенко Д. Г., Домбровская М. А. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей: синтез, аттестация, применение / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 285 – 294.
8. МИ 1992–98. ГСИ. Метрологическая аттестация СО состава веществ и материалов по процедуре приготовления. — Екатеринбург: УНИИМ, 1998. — 14 с.
9. ГОСТ 8.531–2002. ГСИ. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 11 с.
10. Р 50.2.031–2003 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. — М.: Изд-во стандартов, 2003. — 12 с.

REFERENCES

1. Zil'bershtein Kh. I. (ed.). Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv [Spectral analysis of pure substances]. — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 327 p. [in Russian].
2. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: state-of-the-art and analytical potentials / Zh. Analit. Khim. 2012. Vol. 67. N 7. P. 697 – 707 [in Russian].

3. OST 95 10117–2003. Uran. Khimiko-spektral'naya metodika izmereniya sodержaniya primesei [Uranium. Chemical-spectral method for measuring the content of impurities]. — Moscow: Izd. VNIINM, 2001 [in Russian].
4. OST 95 555–2002. Plutonii, ego splavy s uranom, tsirkoniem, galliemi, dioksid plutoniya, smeshannoe uran-plutonievoye oksidnoye toplivo. Metodika spektral'nogo analiza [Plutonium, its alloys with uranium, zirconium, gallium, plutonium dioxide and mixed uranium-plutonium oxide fuel. The technique of spectral analysis]. — Moscow: Izd. VNIINM, 2001 [in Russian].
5. Karpov Yu. A., Savostin A. P. Metody probotobora i probopodgotovki [Methods of sampling and sample preparation]. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2003. — 243 p. [in Russian].
6. Tsygankova A. R., Shaverina A. V., Shelpakova I. R., Saprykin A. I. Sravnenie analiticheskikh vozmozhnostey kombinirovannykh metodik analiza vysoko chistykh veshchestv s vzbuzhdeniem izlucheniya v duge postoyannogo toka i induktivno svyazannoi plazme [The comparison of analytical possibilities of combined methods for analysis of high-purity substances by direct current arc and inductivity coupled plasma methods] / Analit. Kontrol'. 2012. Vol. 16. N 4. P. 420 – 424 [in Russian].
7. Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A. Standartnye obrabotki sostava grafitovogo kollektora mikroprimesei: sintez, attestatsiya, primeneniye [Certified reference materials of graphite collector of microimpurities: synthesis, certification, application] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 285 – 294 [in Russian].
8. MI 1992–98. GSI. Metrologicheskaya attestatsiya SO sostava veshchestv i materialov po protsedure prigotovleniya [State system for ensuring the uniformity of measurements of solid and disperse. Metrological attestation of reference materials of substances and materials composition by preparation procedure]. — Yekaterinburg: Izd. UNIM, 1998. — 14 p. [in Russian].
9. State Standard GOST 8.531–2002. GSI. Standartnye obrabotki sostava monolitnykh i dispersnykh materialov. Sposoby otsenivaniya odnorodnosti [State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment]. — Moscow: Izd-vo standartov, 2002. — 11 p. [in Russian].
10. R 50.2.031–2003 GSI. Standartnye obrabotki sostava i svoystv veshchestv i materialov. Metodika otsenivaniya kharakteristiki stabil'nosti [State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard specimens of composition and properties of substances and materials — method for assessment of stability characteristics]. — Moscow: Izd-vo standartov, 2003. — 12 p. [in Russian].

УДК 543.42:661.666

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ

© М. А. Домбровская, Д. Г. Лисиенко, Ч. Г. Гильмуллина, Е. Д. Кубрина¹

Статья поступила 11 октября 2016 г.

Оптимизированы условия атомно-эмиссионного спектрального определения примесей в порошковом графите методом фракционной дистилляции в дуговом разряде переменного тока. Регистрация спектров выполнена с использованием спектрометра PGS-2, оснащенного анализатором МАЭС. Изучено влияние силы тока разряда, состава и концентрации буферной добавки, способа дозирования пробы на результаты анализа.

Ключевые слова: графитовый коллектор микропримесей; атомно-эмиссионный спектральный анализ; фракционная дистилляция.

При выполнении анализа отработанного высокоактивного ядерного горючего и материалов высокой чистоты широко применяют различные способы отделения матрицы и концентрирования определяемых примесей на графитовом порошке в качестве коллектора. Графитовый концентрат анализируют методом эмиссионного спектрального анализа с дуговым возбуждением, используя для градуировки спектрометров (спектрографов) комплекты стандартных образцов (СО) состава графита или графитового коллектора микропримесей.

Целью исследований являлось изучение и совершенствование атомно-эмиссионной методики определения Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W,

Zn, Zr в порошковом графите квалификации осч 8-4 по ГОСТ 23463–79 и создаваемых стандартных образцах состава графитового коллектора микропримесей СОГ-30.

В качестве базовой в АИЦ — Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики (РАЛ) УрФУ использована разработанная и аттестованная в ОАО «ВНИИНМ им. А. А. Бочвара» методика СТК-33-2014 «Уран. Химико-спектральная методика измерения содержания примесей». По данной методике возможно определение подавляющего большинства перечисленных аналитов, за исключением Ag, Be, Bi, Re, Ru, Sb, Sn, Th. Сущность методики измерений (МИзм) состоит в реализации условий фракционного испарения разных групп контролируемых компонентов в присутствии буферных добавок: спектроскопического буфера (СБ) — NaCl или химически активного буфера (ХАБ) — BiF₃ в концентраци-

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: margodomb@yandex.ru

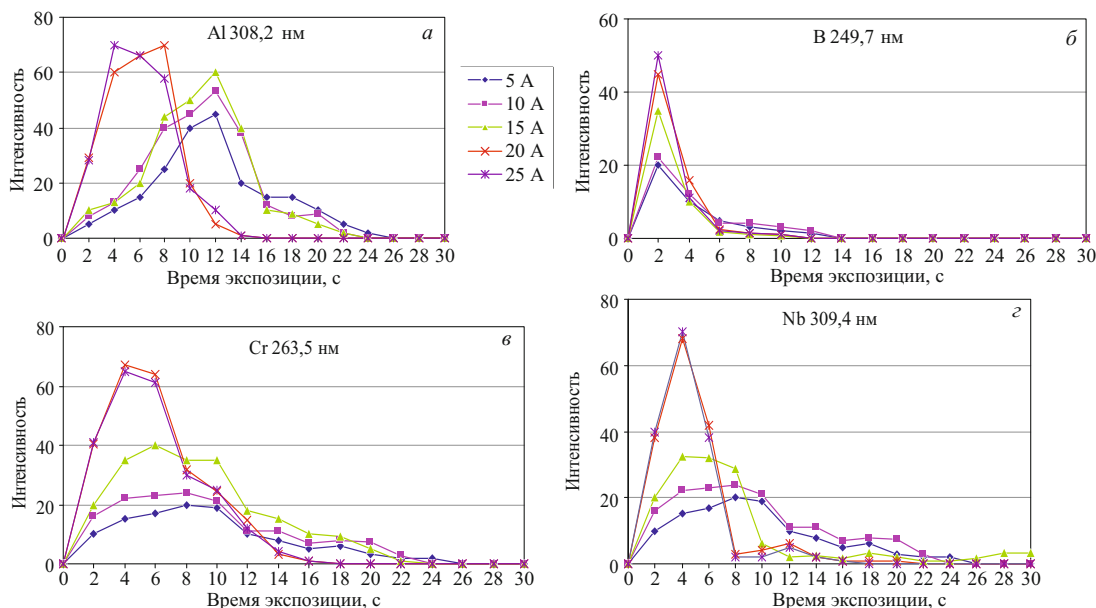


Рис. 1. Временные развертки интенсивностей аналитических линий Al (а), В (б), Cr (в) и Nb (г) в зависимости от силы тока разряда

ях 1 и 20 % соответственно в дуге постоянного или переменного тока силой 12 или 16 – 18 А при времени экспозиции 30 с. В дуге переменного тока предусмотрено ступенчатое повышение силы тока от 10 – 12 А в начале возбуждения до 16 – 18 А. Навеску анализируемой пробы 30 мг отбирают на весах и помещают в кратер графитового электрода типа «рюмка», уплотняя материал.

В ходе исследований спектры возбуждали в дуговом разряде переменного тока, поддерживаемом генератором «Везувий», регистрировали с помощью спектрометра PGS-2, оснащенного анализатором МАЭС, в режимах временных разверток и интегральных сигналов, формируемых за время экспозиции. Тип электрода и масса пробы во всех экспериментах соответствовали условиям методики СТК.

При изучении влияния параметров разряда на интенсивность линий аналитов в анализируемую пробу вводили 10 % химически активного буфера BiF_3 . В режиме кривых выгорания общее время экспонирования составляло 30 с при шаге регистрации 2 с. В условиях линейных экспериментов варьировали силу тока разряда, содержания СБ и ХАБ, способ помещения пробы в кратер электрода.

Как известно, сила тока дуги влияет на динамику изменения температуры электрода с пробой и испарения аналитов. При этом «рюмка» нагревается до более высокой температуры, чем электроды других форм [1], что обеспечивает более быстрое поступление контролируемых компонентов в плазму. Силу тока разряда изменяли в диапазоне от 5 до 25 А в соответствии с возможностью регулирования параметров генератора. Кривые выгорания представлены на рис. 1. В целом полученные зависимости отвечают приведенным в работе [1]. Для всех элементов увеличение силы тока приводит к сокращению времени выгора-

ния и существенному возрастанию интенсивности линий из-за увеличения скорости поступления паров за счет более быстрого прогрева рабочей части «рюмки». При 20 и 25 А максимальный сигнал остается практически постоянным, что позволяет рекомендовать для поддержания при анализе силу тока 20 А как отвечающую более благоприятному режиму работы генератора. Оптимальное время экспозиции при определении всей совокупности аналитов составляет не более 20 с. При индивидуальном определении быстро выгорающих элементов (например, бора) время экспозиции может быть уменьшено до минимального, отвечающего конкретным условиям (в частности, для бора — 5 с).

Влияние вида и содержания буферных добавок изучали для рекомендованных в методике СТК соединений — NaCl и BiF_3 . Во многих публикациях [2, 3] авторы рассматривают механизм действия галогенидов *s*-, *p*- и *d*-металлов в качестве буферных добавок на интенсивность линий аналитов. В условиях работы проведена сравнительная оценка роли NaCl и BiF_3 при их введении в состав анализируемых проб в разных содержаниях. Массовую долю NaCl изменяли от 0,5 до 5 %, BiF_3 — от 5 до 20 % при следующих условиях: сила тока разряда — 20 А, время накопления — 20 с для интегрального сигнала и в режиме регистрации выгорания. Значения интенсивности линий контролируемых элементов приведены в таблице. Как следует из сравнения полученных значений, введение в анализируемую пробу NaCl повышает интенсивность атомных линий Al, B, Co, Fe, Mg, Mo, Ni, Si, причем резкое увеличение сигнала (в 3–4 раза) наблюдается при возрастании массовой доли буфера до 3 %, а затем значения интенсивности линий практически не изменяются. В соответствии с этим при реализации методики содержание СБ должно составлять не менее 3 %,

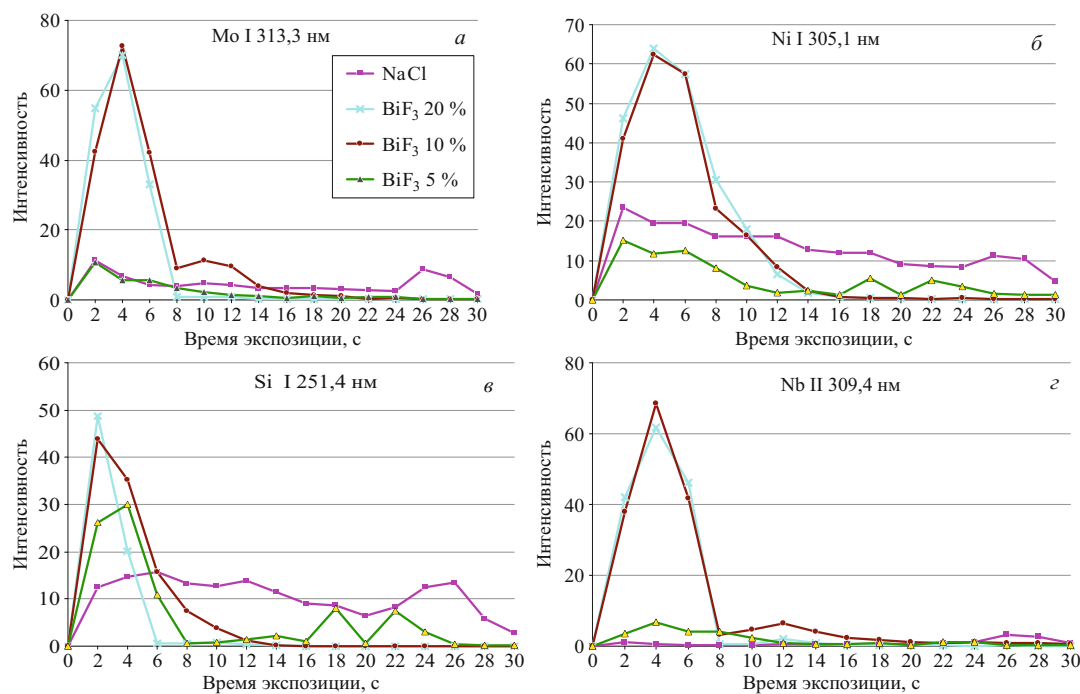


Рис. 2. Временные развертки интенсивностей аналитических линий Mo (а), Ni (б), Si (в) и Nb (г) в зависимости от вида и содержания буферной добавки

так как при меньших содержаниях могут наблюдаться значительные вариации сигналов и снижение повторяемости. Аналиты, образующие трудно диссоциирующие бинарные оксиды или карбиды (В, Nb, Та, Zr), в присутствии NaCl возбуждаются лишь в малой степени, о чем свидетельствуют низкие значения интенсивности их линий. Это позволяет оценить механизм действия хлорида натрия исключительно как спектроскопического буфера.

Данное заключение подтверждают результаты, полученные при введении в состав анализируемого материала фторида висмута. Для элементов, образующих в результате протекания термохимических реакций легколетучие фториды (В, Мо, Nb, Si, Та, V, Zr), даже при относительно невысокой концентрации BiF₃ в сравнении с рекомендациями методики СТК характерно существенное увеличение интенсивности линий. Такой механизм действия фторида висмута следует и из рассмотрения кривых выгорания, представ-

ленных на рис. 2. В условиях данного эксперимента массовая доля NaCl в пробе составляла 3 %, в то время как содержание фторида висмута варьировали от 5 до 20 %. Оптимальным содержанием BiF₃ в материалах является 10 % (см. таблицу), что в сравнении рекомендованным методикой СТК содержанием, равным 20 %, снижает вероятность внесения неконтролируемых загрязнений с ХАБ.

Для упрощения заполнения электрода пробой проведено сравнение кривых выгорания при помещении в кратер порции материала в виде навески и отбора такой же массы дозирующим устройством — мерником. Характер временного распределения и интегрального значения интенсивности линий не зависит от способа введения пробы в кратер электрода, поэтому возможно более простое и быстрое дозирование пробы мерником. Подтверждена необходимость уплотнения материала в кратере, в противном случае из-за «разбрызгивания» порошка разрядом происхо-

Значения интенсивности линий аналитов при различном содержании буферных добавок в пробе

Аналитическая линия, нм	ω, %							
	NaCl			BiF ₃				
	0,5	3	5	5	7	10	20	
Al I 308,2	11,5	37,5	43,1	14,7	15,2	20,0	15,0	
B I 249,7	2,7	3,7	3,9	10,0	10,2	20,0	15,6	
Fe I 302,0	3,1	11,7	13,5	7,5	8,0	15,5	15,5	
Mn II 257,6	28,6	15,1	10,4	15,8	15,5	27,8	25,5	
Ni I 305,1	1,0	4,2	3,8	5,4	6,0	11,5	13,4	
Si I 251,4	1,7	2,3	2,1	3,5	3,8	5,8	5,5	
Ti II 316,9	0,2	1,0	0,8	5,7	6,4	7,2	8,0	
Zr II 339,2	0,02	0,05	0,06	0,5	0,7	6,0	4,6	

дит существенное уменьшение сигнала и резко ухудшается повторяемость измерений.

Результатом выполненных исследований явились следующие рекомендации: изменение содержания буферных добавок NaCl и BiF_3 до 3 и 10 % соответственно; повышение силы тока дугового разряда до 20 А при обязательном уплотнении пробы в кратере «рюмки», уменьшение времени экспозиции до 20 с.

Предложенные изменения учтены при разработке методики определения массовой доли примесей в графите, аттестованной в ФГУП «УНИИМ» (Свидетельство об аттестации № 253.003/01.00258/2016).

ЛИТЕРАТУРА

1. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — СПб.: Химия, 1994. — 327 с.
2. **Отмахов В. И., Петрова Е. В.** Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 82 – 85.

3. **Золотарева Н. И., Гражулене С. С.** Использование реакций фторирования в кратере электрода дуги постоянного тока для снижения пределов обнаружения и повышения надежности атомно-эмиссионного определения элементов / Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 504 – 509.

REFERENCES

1. **Zil'bershtein Kh. I.** (ed.). Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv [Spectral analysis of pure substances]. — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 327 p. [in Russian].
2. **Otmakhov V. I., Petrova E. V.** Optimizatsiya uslovii provedeniya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza poroshkovykh prob slozhnogo sostava na grafitovoi osnove [Optimization of conditions for atomic-emission spectral analysis of graphite-based powder samples of complex composition] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 82 – 85 [in Russian].
3. **Zolotareva N. I., Grazhulene S. S.** Ispol'zovanie reaktsii fluorirovaniya v kratere élektroda dugi postoyannogo toka dlya snizheniya predelov obnaruzheniya i povysheniya nadezhnosti atomno-émissionnogo opredeleniya élementov [Use of fluorination reactions in the electrode crater for lowering the detection limits and increasing the reliability of the direct-current arc atomic emission determination of elements] / Zh. Analit. Khim. 2003. Vol. 58. N 5. P. 504 – 509 [in Russian].

УДК 543.423

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА ОКСИДА ЕВРОПИЯ¹

© **Е. С. Кошель², В. Б. Барановская^{2,3}, Ю. А. Карпов^{2,3}**

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Исследованы возможности прямого дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия с использованием спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра» («ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Изучены кривые выгорания примесей в присутствии различных носителей. Оптимизированы условия проведения анализа и параметры спектрометра. Разработана методика прямого дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия в диапазоне содержаний $3 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ % масс. с улучшенными метрологическими характеристиками по сравнению со стандартизированной методикой.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ; дуговой источник возбуждения; редкоземельные элементы; европий; многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС).

Европий является одним из самых дорогих лантаноидов, как и другие редкоземельные элементы (РЗЭ), его весьма широко применяют в высокотехнологичном секторе наукоемкой промышленности — европий используют в качестве поглотителя нейтронов в атомных реакторах, а его оксид — в атомно-водородной

энергетике при термохимическом разложении воды; соединения европия применяют в синтезе различных материалов для микроэлектроники и для создания лазеров [1, 2]. Использование в подобных сферах требует тщательного контроля химической чистоты европия и его соединений, особенно по редкоземельным примесям (РЗП).

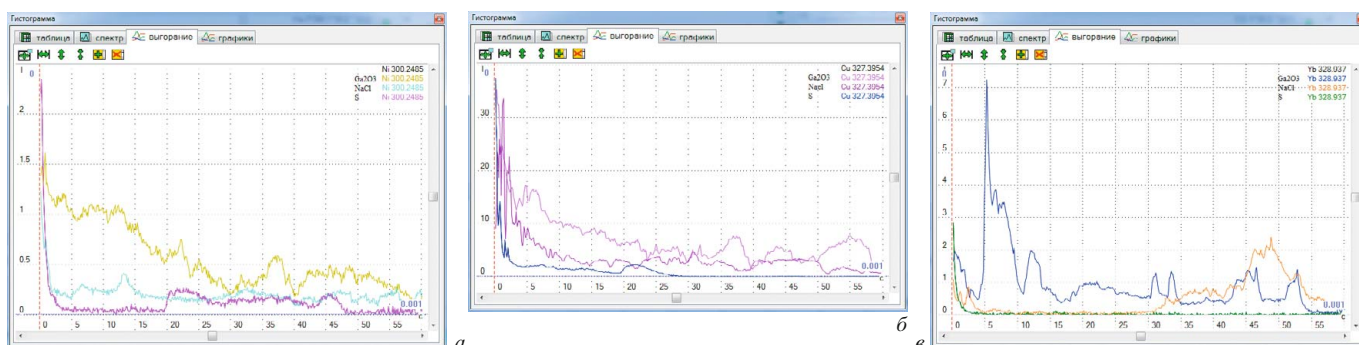
Анализ редкоземельных металлов (РЗМ) является одной из трудных задач аналитической химии, европий здесь не исключение. Связано это как с физико-химическими свойствами его соединений, так и со строением электронной оболочки атома. Число линий в спектре может достигать десятков тысяч. Нормативная база по анализу редкоземельных металлов и мате-

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ по гранту 14-03-00688А.

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия;

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; e-mail: lizaveta567yandex.ru

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.



Кривые выгорания: а — Ni ($\lambda = 300,25$ нм); б — Cu ($\lambda = 327,40$ нм); в — Yb ($\lambda = 328,94$ нм)

риалов на их основе не обновлялась с 80-х годов прошлого века. В настоящее время в связи с появлением новых автоматизированных технологий измерения интенсивности сигналов с помощью фотодиодных линеек актуальной является задача повышения экспрессности и чувствительности анализа, а также улучшения точностных показателей метода. Целью данной работы являлась разработка усовершенствованной методики дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия с использованием многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС).

Настоящие исследования выполнены с применением спектрометра высокого разрешения «Гранд-Экстра», разработанного «ВМК-Оптоэлектроника». Спектрометр создан на основе новой нарезной неклассической вогнутой дифракционной решетки с частотой штрихов 2400 штр./мм. Спектр регистрируют два анализатора МАЭС, каждый из которых содержит многокристальную сборку, блоки электронной регистрации и питания. Входная щель, вогнутая дифракционная решетка и чувствительные к излучению поверхности двух многокристальных сборки расположены на круге Роуланда диаметром 1 м. Сборка с 12 линейками регистрирует спектральный диапазон 190 – 350 нм, а сборка с 8 линейками — 385 – 470 нм [3].

Основная трудность при анализе оксида европия заключалась в выбросе пробы из электрода в первые секунды горения дуги, что негативно сказывалось как на интенсивности спектральных линий, так и воспроизводимости получаемых результатов. Для минимизации этих выбросов были исследованы различные формы электродов, а также смешивание пробы с графитовым порошком в различных пропорциях. При тщательной утрамбовке пробы в канал угольного электрода наилучшие результаты были получены в случае обточенного электрода диаметром 2,5 мм и глубиной кратера 5 мм при соотношении пробы к графитовому порошку 1:1.

Аналитические линии выбирали с учетом требований к чувствительности определения, уделяя особое внимание присутствию спектральных наложений, особенно в случае часто перекрывающихся линий РЗЭ. В табл. 1 представлены выбранные наиболее

чувствительные и свободные от спектральных наложений линии.

Одним из основных способов оптимизации условий возбуждения пробы является добавление в плазму различных носителей с низким потенциалом ионизации. Положительное действие носителя заключается в том, что он изменяет электрические и термические параметры плазмы, а также увеличивает эффективное время пребывания возбужденных атомов в зоне разряда, уменьшая скорость диффузии и конвекционного переноса [4]. Все это способствует концентрированию атомов примесей в разряде и в конечном счете приводит к увеличению интенсивности их спектральных линий. Для этого были исследованы различные носители: NaCl, Ga₂O₃, S. В качестве примера на рисунке представлены кривые выгорания примесей с различными носителями. В отсутствие добавок интенсивное поступление элементов примесей в плазму дуги происходит в первые секунды ее горения, затем скорость поступления уменьшается, вследствие чего интенсивность спектральных линий невысока. В присутствии добавки Ga₂O₃ испарение редкоземельных примесей становится более равномерным в течение всего времени экспозиции, и интенсивность спектральных линий увеличивается. Оптимальная концентрация ок-

Таблица 1. Аналитические линии определяемых элементов

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Определяемый элемент	Длина волны, нм
Al	266,04; 309,27	V	310,23; 318,40
Co	304,40; 306,18; 340,51	Ce	439,17; 428,94
Cr	283,56; 302,16; 301,49	Dy	338,50; 339,36; 346,09
Cu	324,75; 327,40	Er	312,26; 326,48; 337,42
Fe	296,69; 302,06	Gd	301,01; 303,28
Mn	279,83; 293,31; 280,11	Ho	339,89; 345,64
Mg	277,67; 279,55	La	339,57; 427,56
Ni	299,26; 300,36; 305,08	Lu	261,54; 317,14; 337,65
Pb	261,42; 280,19	Pr	422,29
Sb	217,58; 231,15	Sm	425,64
Si	288,16	Tb	321,89; 332,44
Sn	242,95; 283,99	Tm	313,39; 326,74; 329,10
Ti	319,19; 323,45; 324,19	Y	320,03; 324,23; 332,79
Zn	330,26; 334,50	Yb	289,14; 328,94

Таблица 2. Диапазоны определяемых содержаний

Определяемый элемент	Диапазон определяемых содержаний, %	
	по стандартизированной методике*	по разработанной методике
Al	—	0,00002 – 0,1
Co	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Cr	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Cu	0,00001 – 0,0005	0,000003 – 0,1
Fe	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Mn	0,00001 – 0,0005	0,000003 – 0,1
Mg	—	0,00002 – 0,1
Ni	0,001 – 0,05	0,0003 – 0,1
Pb	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Sb	—	0,00002 – 0,1
Si	0,0005 – 0,05	0,00002 – 0,1
Sn	—	0,00002 – 0,1
Ti	0,001 – 0,05	0,0003 – 0,1
Zn	—	0,0001 – 0,1
V	0,0005 – 0,01	0,00002 – 0,1
Ce	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Dy	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Er	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Gd	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Ho	0,005 – 0,1	0,0003 – 0,1
La	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Lu	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Pr	0,01 – 0,1	0,0003 – 0,1
Sm	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Tb	0,01 – 0,1	0,001 – 0,1
Tm	0,005 – 0,1	0,00003 – 0,1
Y	0,005 – 0,1	0,0003 – 0,1
Yb	0,005 – 0,1	0,00003 – 0,1

* ГОСТ 23862.2–79; ГОСТ 23862.4–79.

сида галлия с точки зрения повышения интенсивности линий составляет 3 %, ее увеличение до 6 – 10 % не приводит к дальнейшему росту интенсивности аналитических линий примесей, но может служить источником дополнительных загрязнений.

Для выбора значения силы тока сравнивали интенсивности линий примесных компонентов при варьировании различных режимов постоянного тока: так как оксид европия легколетучий, ток изменяли от 8 до 15 А. Опыты показали, что при силе тока в 12 А наблюдается максимальное значение интенсивности.

Современная версия программного обеспечения «Атом» обеспечивает записи участка спектра для всех накоплений полного времени экспозиции и для каждой спектральной линии устанавливает собственные настройки расчета аналитического сигнала. Поэтому при сильном различии в летучести элементов примесей учет времени выгорания каждого элемента-примеси — это простой вариант корректного вычисления интенсивностей, который обеспечивает снижение пределов обнаружения и при этом не требует дополнительных действий при подготовке проб или изменению условий возбуждения спектров. На осно-

вании кривых выгорания нами было установлено индивидуальное время экспозиции для каждого элемента-примеси. Полное время экспозиции составило 60 с.

Таким образом, по результатам проведенных исследований выбраны условия анализа оксида европия, которые в большинстве случаев позволили увеличить аналитический сигнал определяемых примесей и учесть фракционное поступление элементов пробы, что является первостепенным условием для снижения пределов обнаружения.

Градуировочные графики строили по приготовленным образцам сравнения для соответствующих аналитических линий в логарифмических координатах. Каждый образец сравнения готовили непосредственно перед анализом, помещая в канал графитового электрода образец сравнения на графитовом порошке, носитель Ga_2O_3 и оксид европия, чистый по определяемым примесям в определенном соотношении. Для каждого образца сравнения выполняли три параллельных определения.

Для метрологической оценки показателей точности разрабатываемой методики применяли государственные стандартные образцы на графитовом порошке, которые смешивали с чистым оксидом европия. В табл. 2 представлены диапазоны определяемых содержаний примесей по разработанной и стандартизированной методикам [5, 6]. Из сопоставления полученных результатов видно, что для большинства НРЗП удалось в разы снизить нижнюю границу определяемых содержаний, а для РЗП — в десятки раз.

Таким образом, на примере данной работы по модернизации методики дугового атомно-эмиссионного анализа оксида европия показана целесообразность и перспективность совершенствования данного метода применительно к остальным редкоземельным элементам и их соединениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сарычев Г. А., Тананаев И. Г. Положение редкоземельных металлов в Периодической таблице Д. И. Менделеева / Цветные металлы. 2012. № 3. С. 24 – 31.
2. Сарычев Г. А., Косынкин В. Д., Глебов В. А. Ключевые элементы модернизации / Цветные металлы. 2011. № 4. С. 38 – 44.
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. Ч. II. С. 7 – 13.
4. Карякин А. В., Аникина Л. И., Лактионова Н. В. Спектральный анализ редкоземельных оксидов. — М.: Наука, 1974. С. 38 – 45.
5. ГОСТ 23862.2–79. Редкоземельные металлы и их оксиды. Прямой спектральный метод определения примесей оксидов редкоземельных элементов. — М.: Стандартинформ, 2003.
6. ГОСТ 23862.4–79. Редкоземельные металлы и их оксиды. Спектральный метод определения ванадия, железа, кобальта, кремния, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома. — М.: Стандартинформ, 2003.

REFERENCES

1. Sarychev G. A., Tananaev I. G. Polozhenie redkozemel'nykh metallov v Periodicheskoi tablitsе D. I. Mendeleeva [The situation of rare earth metals in the D. I. Mendeleev Periodic table] / Tsvet. Met. 2012. N 3. P. 24 – 31 [in Russian].

2. Sarychev G. A., Kosynkin V. D., Glebov V. A. Klyuchevye élementy modernizatsii [Key elements of modernization] / Tsvet. Met. 2011. N 4. P. 38 – 44 [in Russian].
3. Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAES [New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
4. Karyakin A. V., Anikina L. I., Laktionova N. V. Spektral'nyi analiz redkozemel'nykh okislov [Spectral analysis of rare-earth oxides]. — Moscow: Nauka, 1974. P. 38 – 45 [in Russian].
5. State Standard GOST 23862.2–79. Redkozemel'nye metally i ikh okisi. Pryamoi spektral'nyi metod opredeleniya primesei okisei redkozemel'nykh élementov [The rare earth metals and their oxides. Direct spectral method of determination of impurities of oxides of rare earth elements]. — Moscow: Standartinform, 2003 [in Russian].
6. State Standard GOST 23862.4–79. Redkozemel'nye metally i ikh okisi. Spektral'nyi metod opredeleniya vanadiya, zheleza, kobal'ta, kremniya, margantsa, medi, nikelya, svintsa, titana, khroma [The rare earth metals and their oxides. Spectral method of determination of vanadium, iron, cobalt, silicon, manganese, copper, nickel, lead, titanium, chromium]. — Moscow: Standartinform, 2003 [in Russian].

УДК 543.423,550.4,502.65(282.247.411.6)

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭКОЛОГО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРА МАЭС¹

© Н. С. Сафронова², Е. С. Гришанцева², В. Г. Гаранин³, Л. П. Федорова⁴

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Разработана методика прямого одновременного определения редкоземельных (Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Sc), редких элементов (V, Cr, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, In, W, Pb), а также Fe и Mn в эколого-геологических объектах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом переменного тока и регистрацией спектров многоканальным анализатором спектров (МАЭС) производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» при введении порошковых проб с потоком воздуха. Объекты исследования — донные отложения и водная растительность Ивановского водохранилища. МАЭС установлен на дифракционный спектрограф ДФС-13-2 высокого разрешения (0,003 нм). В выбранном спектральном диапазоне от 402,71 до 452,64 нм можно определять 11 из 17 РЗЭ с пределами обнаружения от 1 до 3 мг/кг в зависимости от элемента (спектральные наложения молекулярных полос CN на аналитические линии Pr, Eu, Dy, Tm, Lu делают невозможным определение этих элементов).

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; многоканальный анализатор спектров (МАЭС); редкоземельные элементы; редкие элементы; донные осадки; водная растительность.

В 2013 г. научно-производственное объединение ООО «ВМК-Оптоэлектроника» установило спектроаналитический комплекс с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) и программным пакетом «Атом 3.2» в спектральной лаборатории кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова [1, 2]. Компания «ВМК-Оптоэлектроника» является лидером в разработке и производстве многоканальных анализаторов оптиче-

ских спектров. Более чем за 20-летнее существование она оснастила своим оборудованием множество промышленных и научных лабораторий. Всестороннее рассмотрение возможностей оборудования «ВМК-Оптоэлектроника» представлено в специальных выпусках журналов «Заводская лаборатория» [3] и «Аналитика и контроль» [4].

Инструментальные методы анализа вещества занимают приоритетное положение в аналитической химии при исследовании различных объектов. В зависимости от поставленной задачи возможно либо прямое определение компонентов, либо с использованием предварительного концентрирования. Для прямого элементного анализа твердых проб используют методы атомно-эмиссионной, рентгеновской, электронной спектроскопии, а также методы искровой, лазерной масс-спектрометрии, масс-спектрометрии вторичных ионов и методы, основанные на радиоактивности [5 – 7].

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ грант 16-05-00542.

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: natsaf2014@yandex.ru, shes99@mail.ru

³ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

⁴ Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйств, Верхне-Волжское отделение, г. Конаково, Россия; e-mail: ludmila-54f@mail.ru

Атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС) широко используют для прямого многоэлементного анализа порошковых проб объектов окружающей среды при эколого-геохимических исследованиях, и геохимических поисках полезных ископаемых. Для атомизации пробы и получения возбужденных атомов и ионов применяют дуговой, искровой, тлеющий разряды и лазерные атомизаторы. Метод АЭС с дуговым разрядом в настоящее время по-прежнему широко распространен в научно-исследовательских и производственных лабораториях.

Целью исследования является разработка методики прямого одновременного определения редкоземельных (РЗЭ) и редких элементов в таких эколого-геологических образцах, как донные осадки и высшие водные растения, методом АЭС с дуговым разрядом. В качестве объектов исследования были выбраны донные осадки и водные растения Ивановского водохранилища.

Оборудование. Для разработки методики использовали спектроаналитический комплекс, включающий:

дифракционный спектрограф ДФС-13-2 с плоской дифракционной решеткой 1200 штр/мм, обратной линейной дисперсией 0,3 нм/мм, позволяющий получить спектральное разрешение 0,003 нм. Спектрометр дает возможность работать в спектральном диапазоне от 190 до 1000 нм при одновременной регистрации детектором любого участка спектра шириной 50 нм;

компактный дуговой генератор, основанный на современной полупроводниковой элементной базе. Генератор является источником возбуждения эмиссионных спектров с вводом порошковых проб методом просыпки-вдувания. Используется установка «Поток» производства фирмы «ВМК Оптоэлектроника». Сила тока — до 40 ампер;

детектор — многоканальный анализатор эмиссионных спектров, включающий пять линеек фотодиодов типа БЛПП-369 производства компании «ВМК Оптоэлектроника». Шаг структуры фоточувствительных элементов — не более 12,5 мкм, высота — не менее 1 мм. Кассета включает пять линеек фотодиодов, каждая из них регистрирует оптический диапазон шириной 9,8 нм: 402,71 – 412,51 нм; 412,8 – 422,6 нм; 422,89 – 432,69 нм; 432,98 – 442,78 нм; 443,07 – 452,87 нм. Интервалы между линейками — 0,29 нм, в этих мертвых зонах регистрация сигнала невозможна. Полученные сигналы преобразовывались в цифровые значения и передавались в компьютер, где подвергались дальнейшей обработке как зарегистрированный спектр;

многофункциональный программный пакет «Атом 3.2», работающий в среде Windows XP, позволяющий автоматизировать измерительные процедуры и реализовать равные варианты статистической обработки и контроля результатов. Программа «Атом 3.2» обеспечивает управление всеми стадиями количе-

ственного спектрального анализа — выполнением измерений, обработкой аналитического сигнала, построением градуировочных графиков, статистической обработкой полученных результатов. Возможности «Атом 3.2» визуализируются в трех основных окнах программы: окне спектров, окне градуировочных графиков, окне результатов. На рисунке представлен спектр образца золы водных растений, градуировочный график для определения ванадия и таблица с результатами определения ряда элементов.

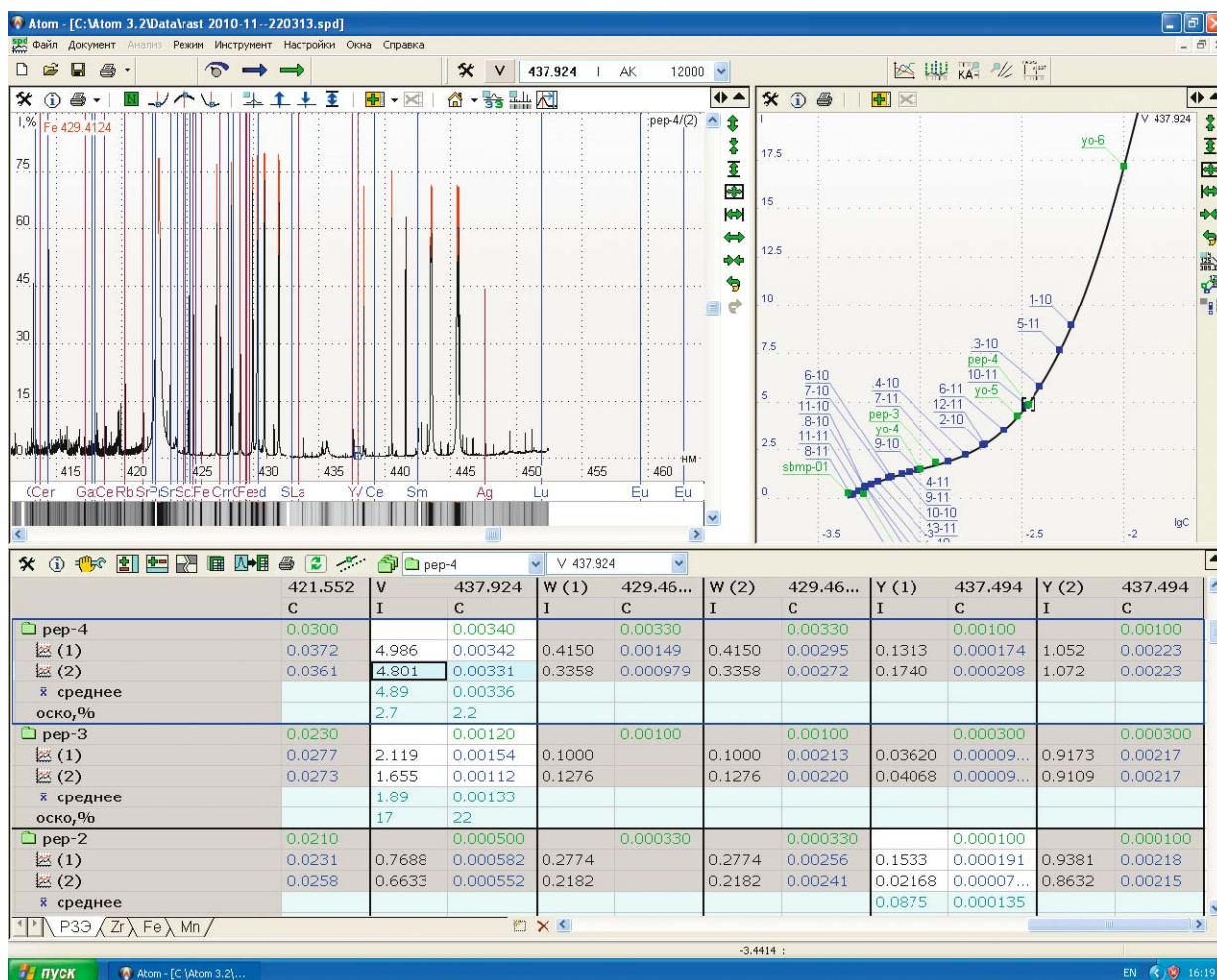
Рассмотрим функции окон программы «Атом 3.2» (рисунок).

Слева, в верхней части экрана — окно «спектральное». Устанавливаем выбранный оптический диапазон. Отображение спектра возможно в любом, удобном для пользователя масштабе: полный спектр, участок спектра, необходимый для решения поставленной задачи, или выбранная линия элемента. Расчет интенсивности спектральных линий проводится с учетом фона с двух сторон от контура рассматриваемой линии спектра. В этом окне регистрируется спектр анализируемого образца или образца сравнения. Используя спектральное окно, можно проводить предварительную калибровку спектра по длинам волн для каждого угла поворота дифракционной решетки. Для калибровки шкалы использовали лампу с полым катодом (Zn, Cu). Спектром-аналогом является спектр одного из используемых стандартных образцов. Динамический диапазон — не менее четырех порядков величины концентрации, спектральный диапазон чувствительности — от 160 до 1100 нм. При регистрации спектров проб проводится автоматическая коррекция спектра по длине волны.

В правом верхнем углу — окно градуировочных графиков. В этом окне мы строим градуировочный график по используемым образцам сравнения (ГСО, ОС) и определяем концентрации элементов в пробе. При построении градуировочного графика для каждой аналитической линии выбираем оптимальную зависимость интенсивности от концентрации, которая описывается линейной или квадратичной функцией. По оси концентраций обычно устанавливаем логарифмический масштаб.

В нижней части экрана находится окно результатов. Содержание определяемого элемента по сигналу на длине волны выбранной аналитической линии можно определять как в относительных, так и в абсолютных концентрациях. Результаты измерений в окне результатов сопровождаются значениями относительных стандартных отклонений, характеризующих величину случайной погрешности.

Кроме того, существуют две «общие» строчки опций и команд: вывод всех аналитических линий на спектр, отображение списка аналитических линий, условий сжигания образцов в дуговом разряде, а также параметров измерения фона.



Атомно-эмиссионный спектр образца золы водных растений, градуировочный график для определения ванадия и таблица с результатами определения V, W, Y

В основе рассматриваемого комплекса лежит метод атомно-эмиссионного спектрального анализа при использовании способа введения порошковых проб с потоком воздуха. Одно из важнейших преимуществ указанного способа введения пробы заключается в том, что при равномерном вдувании порошков в дуговой разряд состав облака дуги, определяемый исходным составом пробы, в основном макрокомпонентов, остается неизменным, а следовательно, остается постоянной и температура плазмы. Указанный способ введения проб долгое время был широко распространен в России. Теоретические и практические основы метода заложены в работах А. К. Русанова и В. Г. Хитрова [9, 10]. Ранее в научно-исследовательских лабораториях не использовали установки серийного производства, прошедшие промышленную аттестацию. Сотрудники лабораторий, обслуживающие установки, проводили метрологическую аттестацию полученных результатов. Лидером по производству серийного спектрального оборудования стала компания «ВМК-Оптоэлектроника». Более двадцати лет компания специализируется на создании и производстве оборудования для прямого атомно-эмиссион-

ного спектрального анализа порошковых проб как природных объектов, так и металлов и сплавов. Выпускаемое оборудование постоянно модернизируется.

Для решения поставленной задачи был выбран спектральный диапазон 402,71 – 452,64 нм. Аналитические линии определяемых редкоземельных элементов указаны в табл. 1. Помехой в выбранном спектральном диапазоне являются молекулярные полосы CN, проявляющиеся на второй фотодиодной линейке в диапазоне 415,22 – 452,64 нм; 418,10 нм; 419,10 нм; 421,60 нм и на пятой линейке в диапазоне 450,22 – 452,64 нм [8]. Таким образом, в выбранном спектральном диапазоне возможно определение не всех РЗЭ, а только одиннадцати из них по линиям, указанным в табл. 1.

Кроме аналитических линий РЗЭ, в выбранном спектральном диапазоне находятся аналитические линии редких элементов: Ag, V, W, Cr, Rb, Pb, Zr, Nb, Ga, Sr, In, а также Fe и Mn — элементов, значимых для донных осадков и водной растительности водохранилища. Аналитические линии редких элементов также указаны в табл. 1.

Благодаря высокой разрешающей способности спектрографа ДФС-13-2 детектор регистрирует без взаимных наложений указанные в табл. 1 аналитические линии РЗЭ, редких элементов, а также железа и марганца. Следовательно, возможно одновременное определение РЗЭ и редких элементов в геохимических объектах.

Исследование состава водной растительности и донных отложений является неотъемлемой частью работ по изучению эколого-геохимического состояния водной экосистемы. При этом данных о содержании РЗЭ и ряда редких элементов в исследуемых водных

объектах чрезвычайно мало [11]. Распределение лантаноидов в почвах, растениях подчиняется главной закономерности — их содержание убывает с возрастанием атомного номера. Ивановское водохранилище является источником питьевого водоснабжения г. Москвы, с чем связан большой интерес к изучению его экологического состояния. Водоохранилище — мелководное, большая роль в процессе самоочищения водной массы принадлежит высшей водной растительности [12, 13].

Пробоподготовка и определение элементов. Пробы образцов водной растительности отмывали от

Таблица 1. Аналитические линии элементов в диапазоне 402,71 – 452,64 нм и их характеристики

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность [8]	Нижняя граница определения, г/т [9]	Нижние границы, полученные с использованием МАЭС, г/т	Потенциал возбуждения атомов, эВ	Потенциал ионизации атомов, эВ
Y	II 437,494	150	10	1	3,24	6,51
La	II 433,3734	800	10	3	3,03	5,61
Ce	II 429,667	40	100	3	3,40	5,57
	II 418,66	80	1000	<C _{min}	3,82	
Pr	II 417,942	200	100		3,17	5,42
	II 429,776	50	300	<C _{min}	2,88	
Nd	II 430,357	100	60	<C _{min}	2,88	5,45
Sm	II 425,640	150	100	<C _{min}	3,29	5,6
	II 428,078	200	50	<C _{min}	3,38	
Eu	II 443,560	400	30	<C _{min}	3,00	5,64
	II 420,505	200	30	<C _{min}	2,95	
Gd	II 425,173	300	300	<C _{min}	3,29	6,16
Tb	I 432,648	150	300	<C _{min}	3,2	5,98
	II 427,851	200	100		2,89	
	I 431,885	150	300		2,99	
Dy	I 404,598	150	40	<C _{min}	3,65	5,93
	I 421,172	300	30		3,0	
Ho	I 416,303	100	300	<C _{min}	3,02	6,02
	I 410,384	400	100			
Er	I 415,1109	20	300	<C _{min}	3,09	6,20
	I 400,797	35	300			
Tm	I 418,762	300	100	<C _{min}	2,96	6,20
Yb	II 369,420	500	10	<C _{min}	3,35	6,22
	I 398,799	1000	8			
Lu	II 418,425	100	300	<C _{min}	5,11	6,15
	I 412,473	200	100		3,94	
Sc	II 424,6829	80	10	1	3,23	6,54
V	I 437,924	200	10	4	3,13	6,74
Cr	I 427,4803	4000	3	10	2,91	6,764
	I 428,972	3000	10	10		
Mn	I 403,449	250	10	10	3,08	7,432
Fe	I 427,1764	1000	100	100	4,39	7,87
Ga	I 417,2056	2000	10	5	3,07	6,0
Rb	I 420,185	2000	1000	32	2,95	4,176
	I 421,5556	1000	3000	<C _{min}		
Sr	II 421,552	300	10	10	2,94	5,692
Zr	I 424,169	100	1000	10	3,57	6,84
	II 429,479	40	1000	10		
Nb	I 405,8938	1000	30	3	4,33	6,88
Ag	I 447,6079	40	3000	300	6,44	7,574
In	I 410,177	2000	30	3	3,02	5,785
W	I 429,4614	50	300	1	3,25	7,98
Pb	I 405,782	2000	30	10	4,38	7,415

взвеси, измельчали, высушивали при комнатной температуре, отквартовывали, резали на мелкие части, затем помещали в сушильный шкаф при температуре 105 °С. Процедура озоления растений является необходимой при использовании способа введения пробы в дуговой разряд с потоком воздуха. Исходную высушенную при 105 °С растительность не удалось перевести в порошок, придав частицам растительности необходимый размер. Метод введения пробы в дуговой разряд с потоком воздуха требует измельчения порошковой пробы до размера частиц 40 – 60 мкм. Навеску усредненной исходной пробы массой 10 г озолляли при температуре 450 °С в муфельном шкафу. Зольность составляла от 4 до 45 % в зависимости от вида растения; среднее значение зольности — 12 %. Потери при прокаливании при температуре 450 °С составляют от 80 до 94 % в зависимости от вида растительности. Потери при озолении проб определяли весовым методом. Для получения однородной представительной пробы зола была перетерта в агатовой ступке. Пробу золы растительности массой 1 г перетирали до размера частиц 40 – 60 мкм, затем отбирали из нее от трех до пяти параллельных навесок по 30 мг. Образец смешивали со 120 мг угольного порошка квалификации осч 8-4. Идентичную процедуру проводили для ГСО, выбирая их таким образом, чтобы они по составу и соотношению концентраций макрокомпонентов соответствовали анализируемому образцу. Преобладание по массе в пробе угольного порошка, имеющего высокий потенциал возбуждения, позволяет стабилизировать процессы испарения пробы в дуговом разряде и поддерживать высокую температуру дугового разряда. Для построения градуировочных графиков использовали государственные стандартные образцы (ГСО) состава растительности: СБМТ-02 (клубни картофеля), СБМП-02 (зерно пшеницы), СБМК-02 (злаковая травосмесь) [14] и часть серии эталонов Бронницкой геолого-разведывательной экспедиции (БГРЭ): «пепел растений» и «ультраоснов-

ные породы» (от 3 до 5 значений по концентрации). Комплексные эталоны БГРЭ для полуквантитативного спектрального анализа включают 37 элементов с содержанием от 10⁻⁴ до 1,0 %. По характеристикам эталоны БГРЭ можно отнести к образцам сравнения (ОС).

Донные отложения Иваньковского водохранилища представлены первичными трансформированными грунтами (почвы обнаженные, разбухшие, заболоченные) и вторичными грунтами (песок, илестый песок, ил песчаный серый, ил серый, ил переходный, ил торфянистый, ил макрофитный). Верхний слой донных отложений (0 – 5 см) отбирали в пластиковые емкости с помощью трубки ГОИН с борта катера. Масса влажной пробы составляла около 300 г. Отобранные для анализа образцы донных отложений были представлены темно-серыми илами, илом песчаным, серо-оливковым илом, черным макрофитным илом, песком илестым. Донные осадки высушивали при комнатной температуре, просеивали через сито $d = 0,5$ см и перетирали до состояния пудры. Определение микрокомпонентов в донных осадках проводили по градуировочным графикам, построенным с использованием ГСО: СКР-1,2,3 (красноземная почва), ЦГХМ-2 (алюмосиликатные рыхлые отложения), СДПС-2 (почва дерново-подзолистая), СЧТ-2 (почва чернозем типичный) [14] и ОС БГРЭ серии «гранит-90».

В табл. 2 приведены результаты определения микрокомпонентов, полученные для растений и донных отложений Иваньковского водохранилища, отобранных в 10 створах: определены четыре РЗЭ (Ce, La, Y, Sc) и десять редких элементов (Ga, In, Rb, W, Zr, Cr, Nb, Pb, Sr, V), концентрации которых изменяются в широком диапазоне. Концентрации Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb и Ag в отобранных пробах ниже пределов обнаружения предлагаемой методики.

Величина относительного стандартного отклонения ($n = 5$) изменялась от 0,05 до 0,12 в зависимости

Таблица 2. Результаты анализа растений и донных отложений Иваньковского водохранилища (г/т) 2010 г.

Элемент, аналитическая линия, нм	Донные отложения	Рдест пронзеннолистный (группа погруженных макрофитов)	Манник водяной (группа водно-болотных макрофитов)
Ce (429,667)	55,65 – 397,5 (114)	0,3 – 6,2 (2,14)	0,13 – 1,16 (1,15)
Ga (417,204)	4,9 – 7,91 (6,43)	6,6 – 44,8 (18,67)	0,005 – 5,65 (3,6)
In (410,176)	2,92 – 3,13 (2,97)	0,32 – 1,93 (0,85)	0,14 – 0,24 (0,19)
La (433,374)	2,63 – 38,5 (19,76)	0,2 – 3,97 (1,37)	<0,2
Rb (420,185)	27,8 – 178 (62,8)	<3 – 22,5 (5,8)	6,2 – 9 (7,84)
Sc (424,682)	1,6 – 14,7 (6,01)	< C_{\min}	< C_{\min}
W (429,460)	0,7 – 2 (1,07)	2,9 – 27 (10,4)	1,5 – 2,7 (2,04)
Y (437,494)	2,56 – 198 (44,05)	0,35 – 1,3 (0,73)	<0,06 – 0,08 (0,07)
Zr (429,479)	11,8 – 34,3 (16,5)	0,6 – 27 (8,96)	<0,6
Cr (425,435)	20,9 – 59,9 (36,4)	2,2 – 12 (5,48)	0,87 – 9,7 (4,5)
Nb (405,894)	< C_{\min}	55 – 245 (114)	16 – 27 (21,6)
Pb (405,780)	11,3 – 64 (25,8)	1,04 – 23 (7,16)	0,4 – 0,6 (0,5)
Sr (421,552)	56 – 429 (196,3)	164 – 692 (346)	16 – 22,3 (17,8)
V (437,924)	10,6 – 52,4 (26,3)	2,1 – 13 (5,4)	0,4 – 0,95 (0,6)

Таблица 3. Результаты анализа ГСО растительности методом ИСП-МС (г/т)

Элемент	ГСО элодеи канадской ЭК-1		ГСО лист березы ЛБ-1		ГСО травосмесь Тр-1	
	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано
La	1,92	2,05	0,79	0,82	0,24	0,26
Ce	3,41	3,40	1,45	1,50	0,46	0,50
Pr	0,41	0,42	0,18	0,19	0,05	0,06
Nd	1,56	1,59	0,71	0,69	0,21	0,22
Sm	0,27	0,31	0,12	0,13	0,03	0,04
Gd	0,31	0,35	0,15	0,15	0,04	0,05
Dy	0,24	0,36	0,12	0,12	0,03	0,04

Примечание. Содержания остальных РЗЭ в ГСО оказались ниже предела обнаружения метода ИСП-МС.

Таблица 4. Результаты анализа проб водной растительности методами АЭС-ДР и ИСП-МС (г/т)

Элемент, длина волны, нм	АЭС-ДР, среднее значение	ИСП-МС
Рдест пронзеннолистный (группа погруженных макрофитов)		
La (433,374)	1,37	1,2
Ce (429,667)	2,14	1,95
Y (437,494)	0,73	0,73
Sc (424,682)	<C _{min}	0,24
Манник водяной (группа водно-болотных макрофитов)		
La (433,374)	<0,23	0,04
Ce (429,667)	0,15	0,12
Y (437,494)	0,07	0,04
Sc (424,682)	<C _{min}	0,008
Rb (420,185)	<C _{min}	10,53

от элемента и его концентрации. Для оценки правильности результатов использовали метод ИСП-МС (кафедра геохимии геологического факультета МГУ). В табл. 3 приведены результаты анализа ГСО растительности (элодеи канадской, листа березы и травосмеси) методом ИСП-МС.

Сравнение полученных результатов с аттестованными содержаниями элементов в ГСО свидетельствует о правильности результатов, оцененных методом ИСП-МС. В табл. 4 представлены сравнительные результаты анализа проб рдеста пронзеннолистного и манника водяного методами АЭС-ДР и ИСП-МС.

Из данных табл. 4 следует, что результаты, полученные обоими методами, удовлетворительно согласуются [15]. Расчет случайной и систематической погрешности подтверждает достаточно высокую точность разработанной методики, что позволяет рекомендовать ее для широкого использования.

Таким образом, разработана методика прямого одновременного определения большинства РЗЭ (Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Sc) и редких элементов (V, Cr, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ag, In, W, Pb), а также Fe, Mn при использовании спектроаналитического комплекса МАЭС в таких геохимических объектах, как донные осадки и зола водных растений на уровне кларков. Методика разработана для работы в спектральном

диапазоне от 402,71 нм до 452,64 нм при регистрации спектра детектором высокого разрешения (0,003 нм). В образцах, отобранных на Ивановском водохранилище, по данной методике определено прямым способом четыре элемента группы РЗЭ — Y, La, Ce, Sc и все элементы группы редких, кроме серебра. Содержания остальных РЗЭ и серебра в исследуемых объектах ниже пределов обнаружения предлагаемой методики. Это связано с невысоким антропогенным поступлением исследуемых элементов в Ивановское водохранилище, а также низким природным геохимическим фоном.

Применение многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС компании «ВМК-Оптоэлектроника» позволяет повысить производительность работ и улучшить аналитические характеристики определения микроэлементов в исследуемых геохимических объектах. Определяющая роль в получении качественных результатов принадлежит пакету программ «Атом 3.2».

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарагин В. Г., Неклюдов О. А., Петренко Д. В., Смирнов А. В. «Атом» — программное обеспечение анализатора МАЭС / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 116 – 125.
2. Лабусов В. А., Попов В. А., Пузьмаков А. Н. и др. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 116.
3. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск.
4. Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2.
5. Третьяков Ю. Д., Мартыненко Л. И., Григорьев А. Н., Цивадце А. Ю. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник для вузов. В 2-х томах. Т. 1. — М.: МГУ и ИКЦ «Академкнига», 2007. — 537 с.
6. Kellner R., Mermet J. M., Otto M., et al. Analytical Chemistry (a modern approach to analytical science). 2 ed. — Weinheim: VCH, 2004. — 1209 p.
7. Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2-х томах. — М.: Техносфера, 2003. Т. 1 — 416 с.; 2004. Т. 2 — 288 с.
8. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. и др. Таблица спектральных линий. — М.: Наука, 1977. — 798 с.
9. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. — М.: Недра, 1978. — 399 с.
10. Авторское свидетельство изобретения по спектральному анализу. Хитров В. Г., Белоусов Г. Е., Семенов Б. П. / Бюллетень по делам изобретений и открытий № 46(53). Опубликовано 18.12.1978.
11. Баренбойм Г. М., Авандеева О. П., Коркина Д. А. Редкоземельные элементы в водных объектах (экологические аспекты) / Вода: химия и экология. 2014. № 5. С. 42 – 55.

12. Абакумов В. А., Ахметьева В. П., Бреховских В. Ф. и др. Ивановское водохранилище. Современное состояние и проблемы охраны. — М.: Наука, 2000. — 344 с.
13. Гришанцева Е. С., Сафронова Н. С., Кирпичникова Н. В., Федорова Н. В. Распределение микроэлементов в высшей водной растительности Ивановского водохранилища / Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. № 3. С. 223 – 231.
14. Лонщик С. В., Петров Л. Л. Стандартные образцы состава природных сред. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989. — 273 с.
15. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1994. — 263 с.
6. Kellner R., Mermet J. M., Otto M., et al. Analytical Chemistry (a modern approach to analytical science). 2nd ed. — Weinheim: VCH, 2004. — 1209 p.
7. Otto M. Sovremennye metody analiticheskoi khimii [Modern methods of analytical chemistry]. In 2 volumes. — Moscow: Tekhnosfera, 2003. Vol. 1 — 416 p.; 2004. Vol. 2 — 288 p. [Russian translation].
8. Zaidel' A. N., Prokof'ev V. K., Raiskii S. M., et al. Tablitsa spektral'nykh linii [Table of spectral lines]. — Moscow: Nauka, 1977. — 798 p. [in Russian].
9. Rusanov A. K. Osnovy kolichestvennogo spektral'nogo analiza rud i mineralov [Fundamentals of quantitative spectral analysis of ores and minerals]. — Moscow: Nedra, 1978. — 399 p. [in Russian].
10. USSR Inventor's certificate for the spectral analysis. Khitrov V. G., Belousov G. E., Semenov B. P. / Byull. Otkryt. Izobret. 1978. N 46(53) [in Russian].
11. Barenboim G. M., Avandeeva O. P., Korkina D. A. Redkozemel'nye élementy v vodnykh ob'ektakh (ékologicheskie aspekty) [Rare earth elements in water bodies (environmental aspects)] / Voda Khim. Ékol. 2014. N 5. P. 42 – 55 [in Russian].
12. Abakumov V. A., Akhmet'eva V. P., Brekhovskikh V. F., et al. Ivan'kovskoe vodokhranilishche. Sovremennoe sostoyanie i problemy okhrany [Ivan'kovo reservoir. State-of-the-art and problems of protection]. — Moscow: Nauka, 2000. — 344 p. [in Russian].
13. Grishantseva E. S., Safronova N. S., Kirpichnikova N. V., Fedorova N. V. Raspreделение mikroélementov v vysshei vodnoi rastitel'nosti Ivan'kovskogo vodokhranilishcha [The distribution of trace elements in higher aquatic vegetation of the Ivan'kovo reservoir] / Geoékol. Inzh. Geol. Hidrogeol. Geokriol. 2010. N 3. P. 223 – 231 [in Russian].
14. Lontsikh S. V., Petrov L. L. Standartnye obrabztsy sostava prirodnykh sred [Standard samples of natural environments]. — Novosibirsk: Nauka. Sib. branch, 1989. — 273 p. [in Russian].
15. Doerfel K. Statistik in der Analytischen Chemie. — Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966.

REFERENCES

1. Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrenko D. V., Smirnov A. V. «Atom» — programmnoe obespechenie analizatora MAÉS [Atom — program software for MAES analyzer] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 116 – 125 [in Russian].
2. Labusov V. A., Popov V. A., Put'makov A. N., et al. Analizatory MAÉS i ikh ispol'zovanie v kachestve sistem registratsii i obrabotki atomno-émisionnykh spektrov [MAES analyzer and its usage as a atomic-emission registration system] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 110 – 116 [in Russian].
3. Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special Issue [in Russian].
4. Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2 [in Russian].
5. Tret'yakov Yu. D., Martynenko L. I., Grigor'ev A. N., Tsivadtse A. Yu. Neorganicheskaya khimiya. Khimiya élementov [Inorganic chemistry. Chemistry of elements]: Textbook for high schools. In 2 volumes. Vol. 1. — Moscow: Izd. MGU – Akademkniga», 2007. — 537 p. [in Russian].

УДК 543.423.1

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

© А. И. Дробышев, Н. А. Рядчикова, С. С. Савинов¹

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Биомониторинг содержаний эссенциальных и токсичных элементов в организме человека является актуальной задачей современной медицины, для чего перспективным объектом анализа являются волосы. В работе представлены результаты атомно-эмиссионного спектрального анализа минерализатов образцов волос (полученных после кислотного разложения) с возбуждением спектра сухого остатка с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока. Спектр регистрировали с помощью спектрального прибора МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой МАЭС. По разработанной методике проведен анализ 42 различных образцов на содержание Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, P, Pb, Zn. На основании полученных данных выявлен закон распределения содержания элементов в массиве образцов, проведено сравнение экспериментальных данных с результатами других исследователей, показано статистически значимое влияние пола на содержание отдельных элементов в волосах человека.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; сухой остаток; волосы; микроэлементы; субпопуляционные факторы.

Химические элементы, присутствующие в организме человека, разделяют на эссенциальные и неэссенци-

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия; e-mail: s.s.savinov@spbu.ru

альные [1]. Эссенциальные элементы необходимы организму для нормального жизненного цикла; многие из этих элементов являются ключевыми компонентами металлоферментов или включены в критические

биологические функции [2]. Неэссенциальные элементы, которые не требуются организму для его нормального функционирования, присутствуют в нем в результате депонирования из окружающей среды. Некоторые из неэссенциальных элементов безвредны, другие, особенно тяжелые металлы, крайне токсичны, т.е. оказывают негативное влияние как на состояние отдельных органов, так и на организм в целом, причем уже при крайне малом содержании [2, 3]. Организм здорового человека способен к поддержанию концентраций микроэлементов в пределах нормы [4, 5]. Однако элементный гомеостаз может существенным образом нарушаться при недостаточном поступлении эссенциальных элементов или при избыточном поступлении токсичных элементов. Для патологических процессов, вызванных дефицитом, избытком или дисбалансом элементов в организме, предлагается обобщающий термин — «микроэлементозы» [1]. Поэтому крайне важна адекватная клиническая диагностика, базирующаяся на определении отклонений концентраций элементов от нормы [6, 7].

В качестве перспективного индикатора микроэлементозов предлагается использовать волосы, альтернативные таким традиционным объектам, как кровь и моча [6 – 11]. Среди достоинств данной матрицы можно отметить безопасность и неинвазивность пробоотбора; простоту, длительность и низкую стоимость хранения образцов; возможность проведения «ретроспективного» анализа.

Для корректного применения биомаркеров необходимо учитывать ряд субпопуляционных и индивидуальных факторов, таких как пол, возраст, диета, социально-экономический статус, условия экспозиции, генная изменчивость и чувствительность [12]. Стоит отметить, что указанные факторы оказывают влияние на содержание элементов во всех биопробах. В частности, обнаружено более высокое содержание многих микроэлементов в различных тканях мужчин (за исключением Mn в передней доле мозга и в сердечной мышце, а также Sr в печени) по сравнению с женщинами [13]. Содержание Cu и Zn в определенных местах сетчатки глаз зависит от пола и меняется с возрастом человека, а также связано с накоплением Cd в организме [14]. В крови, моче, волосах и слюне женщин по сравнению с мужчинами наблюдается повышенное содержание Cr и Ni и пониженное — Mn [15]. На содержании элементов в организме сказывается и рацион питания [16, 17]. Естественно, что указанные факторы могут оказывать влияние на правильность интерпретации получаемых результатов в случае, например, медицинских исследований или экологического мониторинга, поэтому их необходимо учитывать при определении референтных значений концентраций биомаркеров и допустимых диапазонов содержания микроэлементов в биосубстратах [12].

Цель данной работы — получение экспериментальных данных о концентрациях Al, B, Ca, Cu,

Fe, Mg, Mn, P, Pb, Zn в волосах человека после кислотной минерализации образцов и последующего атомно-эмиссионного спектрального анализа минерализатов с возбуждением спектра сухого остатка с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока, определение средних содержаний элементов в массиве образцов, а также выявление влияния пола доноров на содержание отдельных элементов в волосах.

Пробоотбор проводили у здоровых доноров-добровольцев путем отстригания с концов волос отрезков длиной не более 1 см ножницами, лезвия которых были протерты этиловым спиртом. После пробоотбора все образцы и соответствующие им анкеты были зашифрованы и анонимизированы для предотвращения разглашения результатов третьим лицам. Для удаления поверхностного загрязнения образцы волос промывали мыльным раствором, ацетоном (осч, Вектон, Россия) и деионизированной (18,2 МОм · см) водой. Затем навеску каждого образца сухих волос массой ($1,000 \pm 0,001$) г подвергали кислотному разложению под действием концентрированной HNO_3 (осч, Вектон, Россия) и 30 %-ного раствора H_2O_2 (осч, Вектон, Россия) [18]. Минерализаты количественно переносили в мерную колбу, общий объем раствора доводили до 10 мл разбавленной HNO_3 .

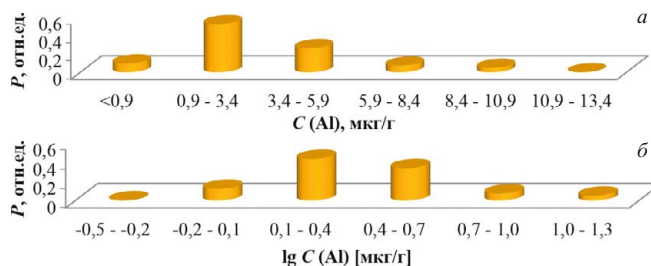
Микроэлементы в полученных минерализатах определяли с использованием методики [19 – 21] с нанесением на торец электрода 10 капель по 20 мкл анализируемого раствора. Спектры регистрировали с использованием спектральной установки МФС-8 (ЛОМО, Россия), модернизированной путем замены штатного блока регистрации на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (ВМК-Оптоэлектроника, Россия) [22]. Применяемая сборка позволяет регистрировать изображение спектра в интервале длин волн 197 – 343 нм. Для увеличения отношения сигнал/шум и снижения пределов обнаружения (ПО) ширина входной щели спектрального прибора была увеличена до 50 мкм [23, 24]. Электропитание дугового разряда переменного тока осуществлялось от генератора ИВС-28 (АОМЗ, Россия) с дополнительным внешним сопротивлением. В качестве аналитического сигнала использовали интегральную интенсивность спектральной линии за вычетом интенсивности фонового излучения дугового разряда [25]. ПО определяемых элементов в пересчете на их концентрацию в волосах составили 0,5, 50, 50, 1,5, 5, 5, 0,5, 500, 300, 2 нг/г для Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Zn соответственно.

Разработанная методика была использована для определения микроэлементов в 42 образцах волос доноров. Для расчета среднестатистических значений концентраций элементов в исследуемой выборке на первом этапе определяли вид их распределения. Проверку гипотезы о возможности применения распределения Стьюдента для обработки результатов выполня-

ли с помощью составного критерия, который используется при анализе малых ($10 < n < 50$) выборок [26]. Выяснилось, что нормальному закону распределения подчиняются логарифмы концентраций элементов (рисунок). По этой причине в качестве среднестатистической концентрации для выборки следует использовать среднее геометрическое концентраций. Несоответствие распределения концентрации элементов в выборке образцов нормальному распределению также обнаружено в работе [27]. В табл. 1 приведены полученные в нашей работе средние значения концентраций элементов и их размах (полные интервалы), а также аналогичные данные из других публикаций.

Из представленных в табл. 1 значений видно, что они различаются между собой в несколько раз по всем указанным публикациям. Естественно, это связано с тем, что исследуемые образцы волос отбирали у людей, проживающих в разных географических регионах Европы и Азии. Однако авторы большинства работ [7 – 10, 28, 30, 31] привели средние арифметические концентраций для выборок (что следует из симметричности границ доверительных интервалов). Этот факт свидетельствует о том, что исследователи не проверяли принадлежность выборок к какому-либо распределению.

По описанной причине более адекватным параметром для сравнения результатов, полученных в разных работах, является интервальная оценка содержания элементов в волосах (в отсутствие средних геометрических значений). Интервальные данные для элементов, полученные с помощью разработанной ме-



Частотное распределение (распределение экспериментальной вероятности обнаружения P) содержания C (а) и логарифма содержания $\lg C$ (б) алюминия в волосах 42 доноров

тодики, перекрываются с данными других работ, т.е. удовлетворительно согласуются с ними.

Влияние такого субпопуляционного фактора, как пол доноров образцов, на содержание элементов в волосах было выявлено с помощью однофакторного дисперсионного анализа (One-way analysis of variance ANOVA) в программе «Statistica» (StatSoft) для уровня значимости p . Установлено, что средние значения логарифмов содержаний Ca и Mg в волосах мужчин ($n = 17$) и женщин ($n = 25$) различаются статистически значимо ($p < 0,001$): содержание указанных элементов в волосах женщин больше, чем в волосах мужчин (табл. 2). Аналогичные различия для указанных элементов были также обнаружены авторами работы [30].

Таким образом, после статистической обработки экспериментальных данных о содержании Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Zn в волосах человека показано, что распределение концентраций в массиве образцов

Таблица 1. Среднестатистические концентрации микроэлементов с указанием доверительного интервала (и/или размах) в волосах человека, мкг/г

Элемент	Данная работа	[5]	[7]	[8]	[9]	[10]	[27]	[28]	[29]	[30]	[31]
Al	2,7 (0,77 – 12,7)	—	—	5,7 ± ± 2,99	—	14,938 ± ± 29,40	—	—	—	—	81 ± 12
B	1,9 (0,78 – 3,0)	—	—	—	—	2,041 ± ± 2,09	—	—	—	—	0,38 ± ± 0,06
Ca	410 (41 – 2928)	(120 – 800)	1274,35 ± ± 347,01	—	—	1087,8 ± ± 970	4625 (630 – 13000)	—	360 (1630 – 1173)	393 ± ± 187	762 ± ± 102
Cu	2,8 (0,7 – 6,3)	(3 – 14)	10,46 ± ± 3,02	11,2 ± ± 4,2	10,6 ± ± 5,1 (7 – 16)	12,357 ± ± 12,05	45 (4 – 670)	12,13 ± ± 1,37	26,6 (4,2 – 279,6)	12,0 ± ± 10,3	—
Fe	3,5 (0,7 – 20)	(3 – 17)	24,3 ± 6,81	16,4 ± ± 8,25	—	15,000 ± ± 16,07	27 (1 – 810)	23,31 ± ± 1,24	14,1 (3,5 – 32,1)	12,1 ± ± 10,8	103 ± 10
Mg	128 (23 – 1275)	(14 – 90)	—	—	—	66,991 ± ± 65,14	302 (34 – 1200)	—	22,2 (0,3 – 116,5)	40,6 ± ± 27,7	107 ± 17
Mn	3,9 (0,4 – 52)	(0,2 – 1,6)	1,07 ± 0,74	0,3 ± ± 0,20	8,5 ± 5 (3 – 13)	0,601 ± ± 0,59	—	—	0,34 (0,04 – 4,04)	0,383 ± ± 0,296	—
P	192 (36 – 224)	(120 – 210)	—	—	—	132,031 ± ± 271,84	—	—	122 (68 – 180)	141 ± ± 138	225 ± 29
Pb	0,52 (0,05 – 8,1)	(0,4 – 2,9)	—	0,6 ± ± 0,58	11,5 ± ± 15,7 (1,5 – 30)	1,046 ± ± 1,39	—	1,72 ± ± 0,24	8,2 (0,98 – 22,4)	164 ± ± 1,63	4,08 ± ± 1,03
Zn	271 (37 – 1391)	(42 – 230)	184,16 ± ± 21,54	191 ± ± 48	362,8 ± ± 304 (158 – 712)	156,48 ± ± 74,5	—	122,66 ± ± 6,73	110 (23,8 – 477)	177 ± ± 173	147 ± 18

Таблица 2. Средние геометрические содержания Са и Mg в волосах женщин и мужчин с указанием границ интервалов, мкг/г

Элемент	Вся группа	Женщины	Мужчины
Са	410 (41 – 2928)	690 (59 – 2928)	160 (40 – 610)
Mg	128 (23 – 1275)	194 (34 – 1275)	66 (23 – 159)

подчиняется логнормальному закону, в связи с чем в качестве среднестатистической концентрации для выборки следует использовать среднее геометрическое концентраций. Интервальные данные для элементов, полученные с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа минерализатов образцов волос с возбуждением спектра сухого остатка с торца угольного электрода в дуговом разряде переменного тока, удовлетворительно согласуются с данными других работ. Выявлено статистически значимое различие концентраций Са и Mg в волосах мужчин и женщин.

Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ «Ресурсный Образовательный Центр по направлению химия» и ООО «ВМК-Оптоэлектроника», оборудование которых было использовано при выполнении исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. Этиология, классификация, органопатология. — М.: Медицина, 1991. — 496 с.
2. Parsons P. J., Barbosa F., Jr. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. P. 992 – 1003.
3. Hu H. Exposure to metals / Primary Care. 2000. Vol. 27. P. 983 – 986.
4. Benes B., Sladka J., Spevackova V., Smid J. Determination of normal concentration levels of Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se and Zn in hair of the child population in the Czech Republic / Central European Journal of Public Health. 2003. Vol. 11. N 4. P. 184 – 186.
5. Гладких Э. А., Полякова Е. В., Шуваева О. В., Бейзель Н. Ф. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока для оценки средних уровней содержания макро- и микроэлементов в волосах человека / Микроэлементы в медицине. 2003. Т. 4. № 3. С. 20 – 24.
6. Металлы при остеоартрозе / Под ред. О. В. Сняченко. — Донецк: Норд-Пресс, 2008. — 404 с.
7. Азизова Д. Ш. Микроэлементный спектр волос женщин с удаленными яичниками, проживающих в зоне эндемического зоба / Проблемы репродукции. 2001. Т. 7. № 5. С. 35 – 43.
8. Tamburo E., Varrica D., Dongarra G., Grimaldi L. M. E. Trace elements in scalp hair samples from patients with relapsing-remitting multiple sclerosis / Plos One. 2015. Vol. 10. N 4. P. 1 – 14.
9. Mohmand J., Eqani S. A. M. A. S., Fasola M., et al. Human exposure to toxic metals via contaminated dust: bio-accumulation trends and their potential risk estimation / Chemosphere. 2015. Vol. 132. P. 142 – 151.
10. Chojanacka K., Gorecka H., Gorecki H. The effect of age, sex, smoking habit and hair color on the composition of hair / Environ. Toxicol. Pharmacol. 2006. Vol. 22. N 2. P. 52 – 57.
11. Toribara T. Y., Jackson D. A. Nondestructive x-ray fluorescence spectrometry for determination of trace elements along a single strand of hair / Anal. Chem. 1982. Vol. 54. N 11. P. 1844 – 1849.
12. Kakkar P., Jaffery F. N. Biological markers for metal toxicity / Environ. Toxicol. Pharmacol. 2005. Vol. 19. P. 335 – 349.
13. Rahil-Khazen R., Bolann B. J., Myking A., Ulvik R. J. Multi-element analysis of trace element levels in human autopsy tissues by using inductively coupled atomic emission spectrometry technique (ICP-AES) / J. Trace Elements Med. Biol. 2002. Vol. 16. P. 15 – 25.

14. Wills N. K., Ramanujam V. M. S., Kalariya N., et al. Copper and zinc distribution in the human retina: Relationship to cadmium accumulation, age, and gender / Exp. Eye Res. 2008. Vol. 87. P. 80 – 88.
15. Gil F., Hernandez A. F., Marquez C., et al. Biomonitorization of cadmium, chromium, manganese, nickel and lead in whole blood, urine, axillary hair and saliva in an occupationally exposed population / Sci. Total Environ. 2011. Vol. 409. P. 1172 – 1180.
16. Taylor A., Day M. P., Hill S., et al. Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages / J. Ana. At. Spectrom. 2013. Vol. 28. P. 425 – 459.
17. Taylor A., Day M. P., Hill S., et al. Atomic spectrometry update: Review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2014. Vol. 29. P. 386 – 426.
18. Дробышев А. И., Рядчикова Н. А., Савинов С. С. Атомно-эмиссионный анализ волос человека на содержание микроэлементов / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 7. С. 745 – 750.
19. Дробышев А. И., Савинов С. С. Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 142 – 145.
20. Савинов С. С., Дробышев А. И. Возможности атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра в анализе жидких объектов / Вестн. Санкт-Петербургского ун-та. Серия 4: физика, химия. 2013. № 3. С. 98 – 102.
21. Савинов С. С., Анисимов А. А., Дробышев А. И. Проблемы и оптимизация отбора образцов, их хранения и пробоподготовки при определении микроэлементного состава слюны человека / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 10. С. 1063 – 1068.
22. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697.
23. Дробышев А. И., Савинов С. С. Экспериментальное исследование светосилы цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. № 2. С. 349 – 352.
24. Дробышев А. И., Савинов С. С. Экспериментальное исследование аппаратной функции и разрешающей способности оптического цифрового спектрографа на базе полихроматора МФС / Оптический журнал. 2014. Т. 81. № 1. С. 44 – 53.
25. Дробышев А. И., Савинов С. С. О некоторых особенностях регистрации спектра и фотометрирования спектральных линий с помощью цифрового спектрографа на базе МФС-МАЭС / Приборы и техника эксперимента. 2013. № 6. С. 56 – 59.
26. Родинков О. В., Бокач Н. А., Булатов А. В. Основы физико-химических измерений и химического анализа. — СПб.: ВВМ, 2010. — 132 с.
27. Godfrey S., Staite W., Bowtell P., Marsh J. Metals in female scalp hair globally and its impact on perceived hair health / Int. J. Cosmetic Sci. 2013. Vol. 35. P. 264 – 271.
28. Хлусов И. А., Некрасова А. М., Слепченко Г. Б. и др. Баланс микроэлементов и показатели гомеостаза как прогностические критерии при прогрессировании рака пищеварительного тракта / Сибирский онкологический журнал. 2007. № 4. С. 70 – 79.
29. Coni E., Alimonti A., Fornarelli L. Reference values for elements in human organs: criteria and methods / Acta Chimica Hungarica. 1991. Vol. 128. N 4 – 5. P. 563 – 572.
30. Violante N., Senofonte O., Marsili G., et al. Human hair as a marker of pollution by chemical elements emitted by a thermoelectric power plant / Microchem. J. 2000. Vol. 67. P. 397 – 405.
31. Vasileva I. E., Malygina O. U., Reshetnik L. A., et al. Multielement atomic-emission analysis of hair / Euroanalysis IX. European conference on analytical chemistry. Book of abstracts. Bologna, 1996. Tu P 84.

REFERENCES

1. Avtsyn A. P., Zhavoronkov A. A., Rish M. A., Strohckova L. S. Mikroelementozy cheloveka. Ètiologiya, klassifikatsiya, organopatologiya [Microelementosis of human: etiology, classification, organ pathology]. — Moscow: Meditsina, 1991. — 496 p. [in Russian].
2. Parsons P. J., Barbosa F., Jr. Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine / Spectrochim. Acta. Part B. 2007. Vol. 62. P. 992 – 1003.
3. Hu H. Exposure to metals / Primary Care. 2000. Vol. 27. P. 983 – 986.
4. Benes B., Sladka J., Spevackova V., Smid J. Determination of normal concentration levels of Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se and Zn in hair of the child population in the Czech Republic / Central European Journal of Public Health. 2003. Vol. 11. N 4. P. 184 – 186.

5. Gladkikh É. A., Polyakova E. V., Shuvaeva O. V., Beizel' N. F. Primenenie atomno-émissionnoi spektrometrii s vzbuzhdeniem spektrov v duge postoyannogo toka dlya otsenki srednikh urovnei sodержaniya makro- i mikroélementov v volosakh cheloveka [Application of atomic emission spectrometry with excitation of spectrum in d.c. arc for assessment of average levels of concentrations of macro- and microelements in human hair] / Mikroélem. Medits. 2003. Vol. 4. N 3. P. 20 – 24 [in Russian].
6. Sinyachenko O. V. (ed.). Metally pri osteoartróze [Metals at osteoporosis]. — Donetsk: Nord-Press, 2008. — 404 p. [in Russian].
7. Azizova D. Sh. Mikroélementnyi spektr volos zhenshchin s udalennymi yaichnikami, prozhivayushchikh v zone éndemicheskogo zoba [Microelemental spectra of hair of women with ablated ovary, living in area of endemic goiter] / Probl. Reprod. 2001. Vol. 7. N 5. P. 35 – 43 [in Russian].
8. Tamburo E., Varrica D., Dongarra G., Grimaldi L. M. E. Trace elements in scalp hair samples from patients with relapsing-remitting multiple sclerosis / Plos One. 2015. Vol. 10. N 4. P. 1 – 14.
9. Mohmand J., Eqani S. A. M. A. S., Fasola M., et al. Human exposure to toxic metals via contaminated dust: bio-accumulation trends and their potential risk estimation / Chemosphere. 2015. Vol. 132. P. 142 – 151.
10. Chojanacka K., Gorecka H., Gorecki H. The effect of age, sex, smoking habit and hair color on the composition of hair / Environ. Toxicol. Pharmacol. 2006. Vol. 22. N 2. P. 52 – 57.
11. Toribara T. Y., Jackson D. A. Nondestructive x-ray fluorescence spectrometry for determination of trace elements along a single strand of hair / Anal. Chem. 1982. Vol. 54. N 11. P. 1844 – 1849.
12. Kakkar P., Jaffery F. N. Biological markers for metal toxicity / Environm. Toxicol. Pharmacol. 2005. Vol. 19. P. 335 – 349.
13. Rahil-Khazen R., Bolann B. J., Myking A., Ulvik R. J. Multi-element analysis of trace element levels in human autopsy tissues by using inductively coupled atomic emission spectrometry technique (ICP-AES) / J. Trace Elements Med. Biol. 2002. Vol. 16. P. 15 – 25.
14. Wills N. K., Ramanujam V. M. S., Kalariya N., et al. Copper and zinc distribution in the human retina: Relationship to cadmium accumulation, age, and gender / Exp. Eye Res. 2008. Vol. 87. P. 80 – 88.
15. Gil F., Hernandez A. F., Marquez C., et al. Biomonitorization of cadmium, chromium, manganese, nickel and lead in whole blood, urine, axillary hair and saliva in an occupationally exposed population / Sci. Total Environ. 2011. Vol. 409. P. 1172 – 1180.
16. Taylor A., Day M. P., Hill S., et al. Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages / J. Ana. At. Spectrom. 2013. Vol. 28. P. 425 – 459.
17. Taylor A., Day M. P., Hill S., et al. Atomic spectrometry update: Review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / J. Anal. At. Spectrom. 2014. Vol. 29. P. 386 – 426.
18. Drobyshev A. I., Ryadchikova N. A., Savinov S. S. Atomic emission analysis of human hair for the presence of trace elements / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 7. P. 717 – 722.
19. Drobyshev A. I., Savinov S. S. Dugovoi atomno-émissionnyi tsifrovoy spektrograficheskii analiz zhidkikh bioprob s ispol'zovaniem MAÉS [Arc atomic emission digital spectrography of liquid biosamples using MAES] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 142 – 145 [in Russian].
20. Savinov S. S., Drobyshev A. I. Vozmozhnosti atomno-émissionnoi tsifrovoy spektrografii s dugovym vzbuzhdeniem spektra v analize zhidkikh ob'ektov [Resources of atomic emission digital spectrography with arc excitation of spectrum in the analysis of liquid samples] / Vestn. S.-Peterburg. Univ. Ser. 4. Fiz. Khim. 2013. N 3. P. 98 – 102 [in Russian].
21. Savinov S. S., Anisimov A. A., Drobyshev A. I. Problems and optimization of sampling, storage, and sample preparation in the determination of the trace element composition of human saliva / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 10. P. 1016 – 1021.
22. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: Current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.
23. Drobyshev A. I., Savinov S. S. An experimental study of the luminosity of an MFC-MAES-based digital spectrograph / Optics and spectroscopy. 2016. Vol. 120. N 20. P. 335 – 338.
24. Drobyshev A. I., Savinov S. S. Experimental study of the spread function and resolving power of an optical digital spectrograph based on an MFS polychromator / J. Opt. Technol. 2014. Vol. 81. N 1. P. 33 – 38.
25. Drobyshev A. I., Savinov S. S. On certain features of spectrum recording and photometric measurements of spectral lines using a MFS-MAES-based digital spectrograph / Instr. Exp. Tech. 2013. Vol. 56. N 6. P. 693 – 696.
26. Rodinkov O. V., Bokach N. A., Bulatov A. V. Osnovy fiziko-khimicheskikh izmerenii i khimicheskogo analiza [Fundamentals of physical-chemical measurements and chemical analysis]. — St. Petersburg: VVM, 2010. — 132 p. [in Russian].
27. Godfrey S., Staite W., Bowtell P., Marsh J. Metals in female scalp hair globally and its impact on perceived hair health / Int. J. Cosmetic sci. 2013. Vol. 35. P. 264 – 271.
28. Khlusov I. A., Nekrasova A. M., Slepchenko G. B., et al. Balans mikroélementov i pokazateli gomeostaza kak prognosticheskie kriterii pri progressirovanii raka pishchevaritel'nogo trakta [Balance of microelements and homeostasis indexes as prognostic criteria at progression of digestive tract cancer] / Sib. Onkol. Zh. 2007. N 4. P. 70 – 79 [in Russian].
29. Coni E., Alimonti A., Fornarelli L. Reference values for elements in human organs: criteria and methods / Acta Chimica Hungarica. 1991. Vol. 128. N 4 – 5. P. 563 – 572.
30. Violante N., Senofonte O., Marsili G., et al. Human hair as a marker of pollution by chemical elements emitted by a thermoelectric power plant / Microchem. J. 2000. Vol. 67. P. 397 – 405.
31. Vasileva I. E., Malygina O. U., Reshetnik L. A., et al. Multielement atomic-emission analysis of hair / Euroanalysis IX. European conference on analytical chemistry. Book of abstracts. Bologna, 1996. Tu P 84.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ «ЭКСПРЕСС-ОЙЛ» В ЛАБОРАТОРИЯХ ОАО «РЖД»

© Н. Д. Буренко¹

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Описан опыт применения универсального спектрометра «Экспресс-Ойл», разработанного компанией «ВМК-Оптоэлектроника», в сочетании с комплексом имеющихся в железнодорожных химико-технических лабораториях приборов для спектрального анализа масел, смазок и сплавов. Приведена комплектация спектрометра и рассмотрены его преимущества.

Ключевые слова: дизельное масло; износ; букса; железнодорожная лаборатория; «Экспресс-Ойл»; спектрометр; мешалка.

Взаимодействие компании «ВМК-Оптоэлектроника» с железнодорожными лабораториями началось в 1999 г. с оснащения многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС спектральных установок в Дорожной химико-технической лаборатории Западно-Сибирской железной дороги (ДХТЛ ЗСЖД), где спектральным методом по ГОСТ 20759–90 в дизельном масле тепловозов определяли продукты износа. О положительном опыте внедрения анализатора МАЭС для выполнения анализа масла, смазок и металлов с использованием модернизированной установки был сделан доклад на сетевой школе ОАО РЖД в 2005 г. в Ярославле.

Опыт ДХТЛ ЗСЖД получил распространение. Уже в 2006 г. в железнодорожных лабораториях насчитывалось девять установок с анализатором МАЭС, а в 2008 г. — одиннадцать. Это были модернизированные спектральные установки на основе приборов ста-

рых выпусков (МФС, ИСП-28, СТЭ-1) с анализатором МАЭС для регистрации и анализа спектров. Эффект такой модернизации для лабораторий заключается в повышении производительности анализа в связи с автоматизацией работы, а также в возможности использования широкого круга методик анализа благодаря универсальности спектральной установки при наличии ГСО.

Недостатком такого подхода является необходимость наличия старого прибора. Кроме того, дополнительные функции, такие как перемешивание проб, приготовление образцов сравнения и заточка электродов, тоже осуществляются с привлечением старого, зачастую самодельного оборудования. Тем не менее объем выполняемых анализов значителен: только на ЗСЖД в 2012 г. было проанализировано 20 000 проб масел, смазок и сплавов.

Тем временем компанией «ВМК-Оптоэлектроника» был разработан компактный спектрометр «Экспресс-Ойл», оснащенный анализатором МАЭС. В 2012 г. данными спектрометрами были оснащены лаборатории Северной, Октябрьской и Забайкальской железных дорог, а в 2013 г. — Дальневосточной.

Спектрометр «Экспресс-Ойл» (рис. 1) представляет собой спектральную установку для анализа масел (по ГОСТ 20759–90 в дизельном масле тепловозов определяют семь элементов: Pb, Fe, Si, Sn, Cu, Al и Cr) и смазок (по ЦТЧС 53) на элементы износа, а также для определения химического состава сталей и сплавов.

В состав спектрального комплекса «Экспресс-Ойл» входят: спектрометр со штативом, генератор возбуждения спектров, компьютер с программой обработки спектров «Атом», тягонапоромер для контроля разрежения в штативе, мешалки для масел (рис. 2, а), станок для заточки электродов (см. рис. 2, б), комплект градуировочных образцов сравнения для анализа масел, набор посуды для работы с пробами масел, набор оксидов и ступка для самостоятельного приготовления образцов масел и смазок, стартовый запас электродов на два года работы, мебель для размещения компонентов.



Рис. 1. Внешний вид спектрального комплекса «Экспресс-Ойл»

¹ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия;
e-mail: oknerub2009@yandex.ru



Рис. 2. Внешний вид мешалки для масел (а) и станка для заточки электродов (б)



Рис. 3. Набор посуды из нержавеющей стали (а); набор оксидов (б) и ступка (в)

Разработчики комплекса учли много важных нюансов. Во-первых, комплекс позволяет анализировать образцы в полном соответствии с ГОСТ 20759–90 с использованием вращающегося дискового электрода (при программном задании скорости вращения диска); во-вторых, комплекс осуществляет постоянную цифровую индикацию измеренного значения тока в аналитическом промежутке и, в-третьих, в состав комплекса входит не только механическая, но и ультразвуковая мешалка, применяемая при изготовлении ОС.

Станок для заточки электродов снабжен набором калибрующих втулок, обеспечивающих возможность заточки заготовок, имеющих отклонения по толщине.

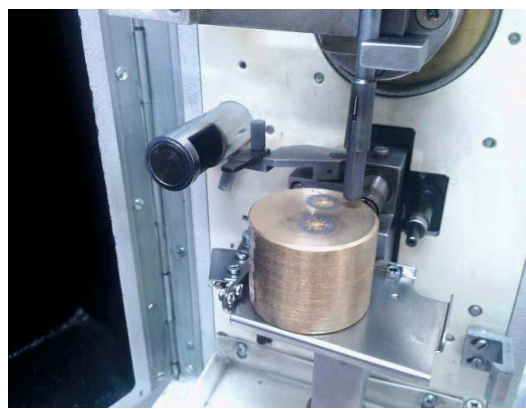


Рис. 4. Штатив комплекса «Экспресс-Ойл»: а — при анализе сплавов; б — при анализе масел; в — при анализе смазок

Есть приспособление для разделения исходных графитовых стержней на мерные длины без приложения значительного усилия. Для отмывки лодочек и осей при анализе масла в комплект поставки входит набор посуды из нержавеющей стали (рис. 3, а), а также набор оксидов и ступка (см. рис. 3, б, в) — для приготовления образцов сравнения масел и смазок.

В процессе внедрения сотрудники компании «ВМК-Оптоэлектроника» проводят обучение персонала лабораторий приемам работы, выполняют совместное составление технологической карты и форм отчетной документации (регистрация результатов анализа), принятой в депо.

Как правило, лаборатории с ответственностью относятся к новой для себя работе, активно сотрудничая с сервис-инженерами компании «ВМК-Оптоэлектро-

ника». Так, в одной из лабораторий в процессе настройки прибора лаборанты успели практически самостоятельно приготовить образцы сравнения буксовых смазок и, таким образом, кроме запланированной настройки спектрометра для анализа моторного масла была выполнена и настройка для анализа буксовых смазок. В другой лаборатории на момент внедрения не была готова врезка в вытяжную вентиляцию и спектральный комплекс лаборатории совместно с сервис-инженерами монтировали врезку. Пришлось начинать монтаж спектрального комплекса во время отделочных работ в лаборатории.

Для оперативного решения вопросов, возникающих в процессе эксплуатации спектроаналитических комплексов, компанией «ВМК-Оптоэлектроника» предусмотрена многоканальная телефонная связь (бесплатная для заказчика), в том числе и с мобильных телефонов. В целях оказания помощи в настройке или разрешения иных возникающих вопросов можно переслать рабочие файлы со спектрами из лаборатории в компанию. Конечно, лучшим вариантом на постгарантийный период является заключение до-

говора на техническую поддержку, предусматривающего командировки сервис-инженеров для снятия накопившихся вопросов и дополнительного обучения (по необходимости или периодически).

Стабильность работы и качество выполнения анализа обеспечивают ежегодной поверкой прибора, термостатированием фотодиодной линейки и периодической проверкой градуировочных графиков.

Для удобства работы программа «Атом» содержит дополнительные средства визуализации, возможности настройки и «встроенные справочники». Возможность размещения в штативе комплекса «Экспресс-Ойл» проб сплавов, масел и смазок показана на рис. 4.

Таким образом, спектрометрические комплексы «Экспресс-Ойл», а также другие спектральные установки с анализатором МАЭС с учетом имеющихся в России НТД и наборов ГСО могут выполнять роль основного средства для определения как элементов износа, так и марок сплавов на основе железа, меди, алюминия и никеля. Такая универсальность особенно важна для малобюджетных лабораторий.

УДК 006.9:53.089.68:543.42:669.14

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ЧУГУНА И СТАЛИ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА, РАЗРАБОТАННЫЕ ЗАО «ИНСТИТУТ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ»

© В. В. Степановских¹

Статья поступила 18 октября 2016 г.

Рассмотрены состояние и перспективы разработки стандартных образцов в современных условиях. Представлены метрологические характеристики стандартных образцов чугуна и стали для спектрального анализа, разработанных ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО») за последние 5 лет.

Ключевые слова: стандартный образец чугуна; стандартный образец стали; испытания стандартных образцов; спектральный анализ.

Институт стандартных образцов был организован в 1963 г. и уже более 50 лет выпускает стандартные образцы (СО) [1]. В настоящее время ЗАО «ИСО» — основной изготовитель СО сырья и материалов металлургического производства в России и странах СНГ. По состоянию на 01.08.2016 г. в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений включено 528 типов ГСО, разработанных ЗАО «ИСО», что составляет более 14 % всех СО утвержденного типа (ГСО) в России.

ЗАО «ИСО» аккредитован в соответствии с требованиями международного стандарта «Руководство

ИСО 34:2009» (ISO Guide 34). Аккредитация была проведена органом по аккредитации ААЦ «Аналитика»² с выдачей международного аттестата аккредитации № ААС.RM.00173.

Номенклатура выпускаемых ЗАО «ИСО» СО сырья и материалов металлургического производства включает следующие группы:

СО в дисперсной форме для химических и физико-химических методов анализа (стружка, поро-

¹ ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: vstepanovskikh@gmail.com

² Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика» является участником соглашений о взаимном признании результатов аккредитации АPLAC и ILAC с 2009 г., а с 2013 г. получила признание в отношении аккредитации производителей стандартных образцов (<http://aac-analitica.ru>).

шок) — сталь, чугун, сплавы на никелевой основе, ферросплавы, железорудное сырье, руды хромовые, концентраты марганцеворудные, порошок железный, кокс, шлаки, флюсы, огнеупоры и пыль металлургических агрегатов;

СО в монолитной форме для спектрального анализа — сталь, чугун, сплавы на никелевой основе.

Разработка, аттестация и утверждение СО в современных условиях

Утверждение СО в Росстандарте и внесение их в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений вызывает в настоящее время определенные трудности у большинства разработчиков. Это вызвано введением федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» [2] нового порядка утверждения СО «...на основании положительных результатов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа». Испытания стандартных образцов в целях утверждения типа — это работы по определению метрологических и технических характеристик однотипных стандартных образцов, проводимые юридическими лицами, которые аккредитованы в соответствии с законодательством Российской Федерации об аккредитации в национальной системе аккредитации на выполнение испытаний в целях утверждения типа [2]. Порядок и критерии аккредитации в области обеспечения единства измерений на выполнение испытаний СО были установлены только в июле 2014 г. после введения в действие Федерального закона «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» [3]. Таким образом, до середины 2014 г. аккредитация в указанной области не проводилась.

Приказом Минпромторга России от 25 июня 2013 г. № 970 был утвержден «Административный регламент по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений», который усложнил и без того не простую ситуацию с утверждением СО, а также с продлением срока действия свидетельств об утверждении типов СО. В сентябре 2015 г. группа отечественных разработчиков СО обратилась в Минпромторг РФ с открытым письмом, в котором отмечалась необходимость коренного пересмотра нормативно-правовых актов Минпромторга России по утверждению и испытаниям стандартных образцов в целях утверждения типа упрощения процедур рассмотрения, а в дальнейшем — внесения изменений в Федеральный закон с целью отмены процедуры испытаний СО в целях утверждения типа [4].

В ноябре 2015 г. в Торгово-промышленной палате РФ состоялась «круглый стол» на тему: «Обеспечение единства измерений (ОЕИ) как основа качества про-

дукции и национальной безопасности: состояние и перспективы», организованный Комитетом по качеству продукции ТПП РФ, на котором были обсуждены существующие проблемы, связанные с состоянием нормативно-правовой базы в области стандартных образцов [5]. Принятая по итогам обсуждения Резолюция направлена в профильные ведомства и организации. В настоящее время ситуация не поменялась, проблемы утверждения СО сохранились.

С целью решения указанных проблем при утверждении разрабатываемых СО ЗАО «ИСО» в 2015 г. прошло аккредитацию в национальной системе аккредитации «в области обеспечения единства измерений на право выполнения работ по испытаниям СО в целях утверждения типа» (Аттестат аккредитации № RA.RU.311182).

Состояние отечественной черной металлургии в 2015 г.

По данным Ассоциации World Steel Association (<http://www.worldsteel.org>) Россия занимает 6-е место в мире по объемам выплавки стали: в 2015 г. в нашей стране было выплавлено 69,4 млн т стали (снижение объемов производства по отношению к 2014 г. составило 1,8 %).

Показатели производства в черной металлургии по данным Росстата РФ за 2015 г. приведены в табл. 1.

Применение СО при контроле качества металлопродукции является необходимым условием для обеспечения достоверности получаемых результатов анализа.

Несмотря на кризис, объемы реализации СО для спектрального анализа в ЗАО «ИСО» в 2015 г. выросли на 5,2 %, в том числе СО сталей — на 3,5 %, а СО чугунов — на 16,8 % по отношению к 2014 г.

В 2012 – 2016 гг. в ЗАО «ИСО» разработано 38 СО стали, сплавов и 19 СО чугуна для спектрального анализа. Образцы традиционно объединены в комплекты. В процессе разработки и аттестации комплектов оценена однородность материала СО. Установление аттестуемых значений СО проведено либо методом межлабораторной аттестации, либо методом сравнения с

Таблица 1. Показатели производства в черной металлургии в 2015 г.

Показатель	млн т	Изменение за год, %
Добыча железной руды	72,7	+7,9
Производство кокса	26,0	-1,9
Выплавка чугуна	53,7	+4,4
Выплавка стали	69,4	-1,8
Прокат черных металлов	60,3	-1,5
Производство стальных труб	11,4	+1,2

образцами утвержденного типа (ГСО) с применением методов «мокрой» химии.

Стандартные образцы стали

Перечень разработанных за последние 5 лет СО стали для спектрального анализа представлен в табл. 2.

Комплект СО ИСО УГ115 – ИСО УГ119 (ГСО 10173–2012) включает конструкционную легированную, трубную и пружинную стали. СО изготовлены из стали типа 12ХН2, 40ХН, 09Г2С, 35ХГСА, 55С2А. Аттестованные содержания элементов приведены в табл. 3.

Дополнительно к этому комплекту выпущен единственный СО стали 09Г2С ИСО УГ125. Образец изго-

Таблица 2. Перечень комплектов СО стали и сплавов для спектрального анализа, разработанных в 2012 – 2016 гг.

Индекс СО	Тип стали, назначение	Тип (марка) стали
ИСО УГ115 – ИСО УГ119	Конструкционная легированная, трубная, пружинная	12ХН2, 40ХН, 09Г2С, 35ХГСА, 55С2А
ИСО УГ125	Повышенной прочности для труб	09Г2С
ИСО ЛГ65 – ИСО ЛГ68	Износостойкая (сталь Гадфильда)	110Г13Л, 45Г17Ю3, 90Г29Ю9ВБМ-Ш
ИСО УГ120 – ИСО УГ124	Повышенной прочности для листов и труб, качественная нелегированная	10ХСНД, 35, 15ХСНД, 45, 14Г2
ИСО УГ0к – ИСО УГ9к	Низкоуглеродистая, конструкционная, пружинная, легированная инструментальная	13Х, 55С2, 05кп, 38Х2МЮА, 60С2, 38Х2Н2МА, 36Х2Н2МФА, 30ХН2МФА, Св-08ХГ2С, 30 и В2Ф
ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75	Коррозионно-стойкая, жаропрочная	12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х23Н18, 36Х18Н25С2, 08Х15Н24В4ТР
ИСО ЛГ76-ИСО ЛГ82	Жаропрочные, сплавы жаростойкие на железной и железоникелевой основе	45Х14Н14В2М, 09Х16Н4Б, 31Х19Н9МВБТ, 20Х25Н20С2, 10Х11Н23Т3МР и сплавов на железоникелевой основе типов 12ХН35ВТ, 06ХН28МДТ

Таблица 3. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплекта ИСО УГ115 – ИСО УГ119

Элемент	Индекс СО					Min	Max
	ИСО УГ115	ИСО УГ116	ИСО УГ117	ИСО УГ118	ИСО УГ119		
C	0,115	0,41	0,064	(0,4)	0,55	0,064	0,55
Si	0,227	0,246	0,6	1,26	1,63	0,227	1,63
Mn	0,43	0,59	1,41	0,86	0,70	0,43	1,41
Cr	0,81	0,89	0,129	1,19	0,195	0,129	1,19
Ni	1,63	1,13	0,072	0,088	0,142	0,072	1,63
Mo	0,0126	0,044	(0,5)	0,0100	0,0113	0,01	0,044
Ti	0,0014	0,0022	0,018	0,0080	0,0030	0,0014	0,018
Cu	0,173	0,221	0,214	0,213	0,207	0,173	0,221
Al	0,024	0,026	0,018	0,024	0,039	0,018	0,039
S	0,012	0,027	0,021	0,0072	(0,2)	0,0072	0,027
P	0,0084	0,012	0,012	0,011	0,012	0,0084	0,012
N	0,013	0,0089	0,0085	0,0086	0,0047	0,0047	0,013

Таблица 4. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплекта ИСО ЛГ65 – ИСО ЛГ68

Элемент	Индекс СО				Min	Max
	ИСО ЛГ65	ИСО ЛГ66	ИСО ЛГ67	ИСО ЛГ68		
C	1,19	0,44	0,39	0,89	0,39	1,19
Si	0,49	0,41	0,31	—	0,31	0,49
Mn	12,2	16,1	20,9	28,8	12,2	28,8
Ni	0,11	0,059	0,11	0,20	0,059	0,2
Cr	0,19	0,30	0,19	0,13	0,13	0,3
Cu	0,119	0,104	0,090	0,11	0,09	0,119
S	0,0033	0,010	0,007	0,003	0,003	0,01
P	0,080	0,031	0,020	(0,02)	0,02	0,08
Al	0,006	2,6	2,88	8,6	0,006	8,6
Mo	—	—	—	0,46	—	—
V	—	—	1,09	—	—	—
Nb	—	—	—	0,46	—	—

товлен ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» в форме прямой призмы с основанием в виде квадрата со стороной

35 мм, высотой 28 – 32 мм и имеет следующие аттестованные значения (%): С — 0,086; Si — 0,554;

Таблица 5. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплекта СО ИСО УГ120 – ИСО УГ124

Элемент	Индекс СО					Min	Max
	УГ120	УГ121	УГ122	УГ123	УГ124		
C	0,096	(0,3)	(0,1)	0,45	0,165	0,096	0,45
Si	0,96	0,244	0,396	0,216	0,384	0,216	0,96
Mn	0,685	0,55	0,433	0,552	1,41	0,433	1,41
Cr	0,75	0,126	0,72	0,111	0,035	0,035	0,75
Ni	0,634	0,078	0,378	0,084	0,015	0,015	0,634
V	0,0078	0,0018	0,0040	0,0019	0,0043	0,0018	0,0078
Cu	0,447	0,18	0,288	0,196	0,020	0,02	0,447
Al	0,011	0,023	—	0,024	0,039	0,011	0,039
S	(0,02)	0,027	(0,02)	0,026	0,032	0,026	0,032
P	0,027	0,014	(0,02)	0,016	0,019	0,014	0,027
N	(0,008)	0,0068	0,0038	0,0078	0,0072	0,0038	0,0078

Таблица 6. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплекта ИСО УГ0к – ИСО УГ9к

Элемент	Индекс СО										Min	Max
	ИСО УГ0к	ИСО УГ1к	ИСО УГ2к	ИСО УГ3к	ИСО УГ4к	ИСО УГ5к	ИСО УГ6к	ИСО УГ7к	ИСО УГ8к	ИСО УГ9к		
C	1,321	0,51	0,0067	0,38	0,695	0,088	0,107	0,33	0,192	0,294	0,0067	1,321
Si	0,244	1,51	0,084	0,453	1,61	0,135	0,342	0,217	0,61	0,235	0,084	1,61
Mn	0,268	0,659	0,036	0,644	0,834	0,177	0,225	0,71	1,82	0,616	0,036	1,82
Cr	0,596	0,067	0,034	1,83	0,130	1,51	1,41	0,99	0,729	0,170	0,034	1,83
Ni	0,353	0,190	0,073	0,243	0,156	1,87	2,04	2,28	0,348	0,144	0,073	2,28
W	(0,006)	0,074	—	0,006	0,006	0,43	0,41	0,34	—	1,34	0,006	1,34
Mo	0,052	0,051	0,0055	0,042	0,089	0,049	0,339	0,248	0,030	0,282	0,0055	0,339
Ti	0,017	0,016	0,0070	0,161	0,0044	0,027	0,128	0,0018	0,0034	0,163	0,0018	0,163
V	0,0037	0,042	—	0,0053	0,0239	0,121	0,194	0,234	—	1,25	0,0037	1,25
Cu	0,265	0,096	0,063	0,23	0,05	0,49	0,626	0,0184	0,198	0,169	0,0184	0,626
Al	0,101	0,015	0,203	0,84	0,064	0,47	0,46	0,072	0,082	0,280	0,015	0,84
Nb	0,0033	0,091	—	—	0,03	(0,003)	—	0,123	(0,003)	—	0,0033	0,123
S	0,0044	0,0042	0,0054	0,0077	0,0060	0,0055	0,0067	0,0075	(0,005)	(0,003)	0,0042	0,0077
P	0,009	0,0053	0,0036	0,0104	0,031	0,0067	0,0068	(0,003)	0,0064	—	0,0036	0,031
Sn	0,0043	0,0030	0,0017	0,0057	—	0,0036	0,0023	0,0006	0,0052	0,0017	0,0006	0,0057
N	0,0120	0,0164	(0,006)	0,012	0,0192	0,0059	0,0156	0,0172	0,0185	0,015	0,0059	0,0192

Таблица 7. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплекта ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75

Элемент	Индекс СО						Min	Max
	ИСО ЛГ70	ИСО ЛГ71	ИСО ЛГ72	ИСО ЛГ73	ИСО ЛГ74	ИСО ЛГ75		
C	0,042	0,064	0,072	0,098	0,373	0,027	0,373	
Si	0,382	0,602	0,334	0,570	2,49	0,298	2,49	
Mn	0,834	1,33	1,32	1,26	0,962	0,728	1,33	
Cr	17,1	17,63	16,36	22,60	18,30	14,80	14,8	
Ni	9,17	10,40	12,4	17,74	23,66	24,5	9,17	
W	0,0053	0,048	0,077	0,018	0,052	4,14	0,0053	
Mo	0,096	0,161	2,07	0,061	0,104	0,052	0,052	
Ti	0,305	0,473	0,57	0,0022	0,030	1,76	0,0022	
Cu	0,062	0,204	0,306	0,140	0,093	0,029	0,029	
Al	0,029	0,072	0,089	—	0,035	0,113	0,029	
Co	0,209	0,188	0,090	0,247	0,031	0,019	0,019	
S	0,0020	0,0072	0,0050	0,0073	0,0049	0,0026	0,0020	
P	0,042	0,032	—	0,019	0,024	0,0046	0,0046	
N	0,0134	—	0,0073	0,0319	0,030	0,0044	0,0044	

Таблица 8. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплекта ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75

Элемент	Индекс СО							Min	Max
	ИСО ЛГ76	ИСО ЛГ77	ИСО ЛГ78	ИСО ЛГ79	ИСО ЛГ80	ИСО ЛГ81	ИСО ЛГ82		
C	0,445	0,101	0,074	0,313	0,097	0,104	0,056	0,056	0,445
Si	0,455	0,44	0,58	0,703	2,15	0,231	0,69	0,231	2,15
Mn	0,342	0,34	1,60	1,28	0,709	0,29	0,308	0,29	1,6
Cr	13,77	15,67	14,71	19,23	24,7	11,51	23,2	11,51	24,7
Ni	13,39	4,32	35,4	8,72	19,38	22,5	27,3	4,32	35,4
W	2,38	0,006	3,16	1,16	0,029	0,012	0,116	0,006	3,16
Mo	0,263	0,020	0,061	1,18	0,086	1,22	2,95	0,02	2,95
Ti	0,020	—	1,31	—	0,015	2,93	0,85	0,015	2,93
V	0,041	0,022	0,020	0,049	0,032	0,04	0,05	0,02	0,05
Cu	0,098	0,116	0,053	0,065	0,166	0,088	2,89	0,053	2,89
Al	0,034	—	0,15	0,059	0,025	0,409	0,076	0,025	0,409
Nb	—	0,109	0,004	0,47	—	0,004	0,037	0,004	0,47
S	0,0076	0,0021	0,0017	0,0036	0,0029	0,0014	0,0027	0,0014	0,0076
P	0,021	0,0149	0,017	0,017	0,025	0,0121	0,023	0,0121	0,025
N	0,031	0,054	0,0062	—	0,064	—	0,0076	0,0062	0,064

Таблица 9. Перечень комплектов СО чугуна для спектрального анализа, разработанных в 2012 – 2016 гг.

Индекс СО	Тип чугуна	Тип, марка чугуна
ИСО ЧМ9 – ИСО ЧМ13	Низколегированный коррозионно-стойкий, износостойкий чугун с магнием	ЧНМШ, ЧНХТ, ЧН2Х
ИСО ЧГ41 – ИСО ЧГ45	Хромистый износостойкий чугун	ЧХ9Н5, ЧХ16М2, ЧХ22С, ЧХ28Д2, ЧХ32
ЧГ1и – ЧГ6и	Передельный качественный и фосфористый чугун	ПФ1, ПФ3, П2, ПВК3
ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48	Жаростойкий и коррозионно-стойкий чугун	ЧХ1, ЧНМШ, ЧХ2, ЧНХМДШ

Таблица 10. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплекта ИСО ЧМ9 – ИСО ЧМ13

Элемент	Индекс СО					Min	Max
	ИСО ЧМ9	ИСО ЧМ10	ИСО ЧМ11	ИСО ЧМ12	ИСО ЧМ13		
C	2,61	2,89	2,26	3,17	2,96	2,26	3,17
Si	1,59	1,13	2,32	3,10	2,98	1,13	3,1
Mn	1,28	0,43	0,77	1,00	1,05	0,43	1,28
S	0,021	0,017	0,011	0,007	0,009	0,007	0,021
P	0,075	0,067	0,032	0,030	0,043	0,03	0,075
Cr	0,083	0,067	0,122	0,039	0,273	0,039	0,273
Ni	0,38	0,85	1,75	1,65	1,85	0,38	1,85
V	0,068	0,079	0,0044	0,0027	0,0096	0,0027	0,079
Ti	0,027	0,028	0,014	0,013	0,018	0,013	0,028
Cu	0,095	0,082	0,067	0,062	0,062	0,062	0,095
Al	0,016	0,005	0,035	0,050	0,065	0,005	0,065
Mg	0,011	0,024	0,066	—	0,09	0,011	0,09

Mn — 1,47; Cr — 0,102; Ni — 0,230; V — 0,035; Cu — 0,147; S — 0,0021; P — 0,0044; N — 0,0112.

Комплект СО ИСО ЛГ65 – ИСО ЛГ68³ (ГСО 10310–2013) включает износостойкие стали (сталь Гадфильда). СО изготовлены из стали типа 110Г13Л, 45Г17Ю3, 90Г29Ю9ВБМ-Ш. Аттестованные характеристики приведены в табл. 4.

Комплект СО ИСО УГ120 – ИСО УГ124 (ГСО 10231–2013) включает сталь повышенной прочности для листов и труб, качественную нелегированную. СО

³ Комплект СО ИСО ЛГ65 – ИСО ЛГ68 разработан ЗАО «ИСО» совместно с ЧАО «Металл и Качество» (г. Запорожье, Украина).

изготовлены из стали типов 10ХСНД, 35, 15ХСНД, 45, 14Г2. Аттестованные характеристики приведены в табл. 5.

Комплект ИСО УГ0к – ИСО УГ9к (ГСО 105040–2014) включает низкоуглеродистую, конструкционную, пружинную, легированную инструментальную стали. СО изготовлены из стали типа 13Х, 55С2, 05кп, 38Х2МЮА, 60С2, 38Х2Н2МА, 36Х2Н2МФА, 30ХН2МФА, Св-08ХГ2С, 30 и В2Ф. Аттестованные характеристики приведены в табл. 6.

Диапазоны содержаний аттестованных элементов в комплекте УГ0к – УГ9к (Min – Max, %) обеспечивают градуировку спектральных приборов при контроле

Таблица 11. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплекта ИСО ЧГ41 – ИСО ЧГ45

Элемент	Индекс СО					Min	Max
	ИСО ЧГ41	ИСО ЧГ42	ИСО ЧГ43	ИСО ЧГ44	ИСО ЧГ45		
C	3,53	2,27	0,60	1,24	—	0,6	3,53
Si	1,08	0,478	3,87	1,50	2,96	0,478	3,87
Mn	0,323	2,43	1,26	0,87	1,01	0,323	2,43
S	0,015	0,017	0,015	0,076	0,047	0,015	0,076
P	0,032	0,022	0,052	—	0,096	0,022	0,096
Cr	8,58	14,45	22,79	25,44	32,65	8,58	32,65
Ni	5,44	0,149	0,280	0,175	0,60	0,149	5,44
Mo	0,603	1,90	—	0,035	0,198	0,035	1,9
V	0,204	0,38	0,028	0,079	0,111	0,028	0,38
Ti	0,255	—	0,036	0,104	0,011	0,011	0,255
Cu	0,494	1,09	0,240	2,27	0,040	0,04	2,27

Таблица 12. Аттестованные содержания элементов (%) комплекта ЧГ1и – ЧГ6и

Элемент	Индекс СО						Min	Max
	ЧГ1и	ЧГ2и	ЧГ3и	ЧГ4и	ЧГ5и	ЧГ6и		
C	3,61	3,93	3,54	3,24	3,51	2,65	2,65	3,93
Si	1,13	0,387	0,516	0,455	0,84	0,53	0,387	1,13
Mn	1,12	0,456	0,387	1,42	0,60	0,83	0,387	1,42
S	0,038	0,078	0,053	0,024	0,036	0,027	0,024	0,078
P	0,184	0,513	0,037	0,030	0,104	0,54	0,03	0,54
Cr	0,017	0,060	0,100	0,155	0,307	0,241	0,017	0,307
V	0,006	0,049	0,096	0,169	0,441	0,130	0,006	0,441
Ti	0,014	0,080	0,125	0,10	(0,1)	0,028	0,014	0,125
Cu	0,041	0,082	0,123	0,199	0,037	0,34	0,037	0,34

Примечание. Содержание мышьяка в с ЧГ1и – ЧГ6и ориентировочно составляет 0,002 – 0,004 %.

показателей качества большинства марок углеродистой и низколегированной стали.

Комплект ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75 (ГСО 10756–2016) включает коррозионно-стойкие, жаропрочные стали. СО изготовлены из стали типов 12X18H9T, 08X18H10T, 10X17H13M2T, 10X23H18, 36X18H25C2, 08X15H24B4TP (ГОСТ 5632–72). Аттестованные характеристики приведены в табл. 7.

Комплект ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82 (ГСО 10744–2016) включает жаропрочные, жаростойкие стали и сплавы на железоникелевой основе. СО изготовлены из сталей типов 45X14H14B2M, 09X16H4B, 31X19H9MBBT, 20X25H20C2, 10X11H23T3MP и сплавов на железоникелевой основе типов 12XH35BT, 06XH28MДТ. Аттестованные характеристики приведены в табл. 8.

Стандартные образцы чугуна

Перечень разработанных за последние 5 лет СО чугуна для спектрального анализа представлен в табл. 9.

Комплект ИСО ЧМ9 – ИСО ЧМ13 (ГСО 10134–2012) включает низколегированный коррозионно-стойкий, износостойкий чугун с магнием. СО изготовлены из чугуна типов ЧМШ, ЧНХТ, ЧН2Х. Аттестованные характеристики приведены в табл. 10.

Таблица 13. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплекта ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48

Элемент	ИСО ЧГ46	ИСО ЧГ47	ИСО ЧГ48
C	1,87	2,43	3,44
Si	3,24	2,73	0,923
Mn	0,067	0,949	0,100
Cr	0,666	1,89	0,032
Ni	0,025	0,029	1,15
S	0,108	0,083	0,0039
P	0,0106	0,099	0,0070
Cu	0,0109	0,0104	0,90
Al	—	0,0056	0,049
Mo	0,63	0,0019	0,591
V	0,109	0,129	0,0016
Ti	—	0,041	0,0021
Mg	—	—	0,072
Co	—	0,0042	0,044
As	—	0,014	0,0020
Sn	—	0,093	0,0016
Sb	0,140	0,040	0,0015

Комплект СО ИСО ЧГ41 – ИСО ЧГ45 (ГСО 10215–2013) включает хромистый износостойкий чугун. СО изготовлены из чугуна типов ЧХ9Н5, ЧХ16М2, ЧХ22С, ЧХ28Д2, ЧХ32 (ГОСТ 7769–82). Аттестованные характеристики приведены в табл. 11.

Таблица 14. Аттестованные содержания элементов (%) в СО комплектов ЧГ24 – ЧГ28 и ИСО ЧГ66 – ИСО ЧГ48

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V
1,87	0,923	0,067	0,0035	0,0070	0,031	0,022	0,0016
2,43	1,46	0,100	0,0039	0,0090	0,032	0,025	0,0020
3,05	1,82	0,126	0,0041	0,0106	0,050	0,029	0,0067
3,29	2,22	0,245	0,0048	0,025	0,127	0,166	0,040
3,44	2,50	0,414	0,015	0,044	0,162	0,38	0,086
3,53	2,73	0,68	0,029	0,099	0,25	0,87	0,109
3,74	2,98	0,923	0,083	0,123	0,666	1,15	0,129
	3,24	1,49	0,108	0,26	1,89	1,52	0,16
Mo	Ti	Cu	Al	Mg	Sb	Sn	Co
0,0019	0,0021	0,0104	0,0056	0,010	0,0015	0,0016	0,0042
0,0024	0,0026	0,0109	0,007	0,015	0,009	0,0017	0,044
0,031	0,0041	0,014	0,008	0,037	0,015	0,017	
0,075	0,017	0,100	0,009	0,044	0,029	0,031	
0,147	0,041	0,348	0,015	0,072	0,04	0,077	
0,253	0,056	0,79	0,038		0,052	0,093	
0,591	0,060	0,90	0,049		0,136	0,115	
0,63		1,29					

Таблица 15. Перечень комплектов СО, выпущенных в 2012 – 2016 гг., и утвержденных ранее комплектов, с которыми выполнена проверка согласованности

Индекс нового комплекта СО	Комплекты СО, использованные для сличения
ИСО УГ0к – ИСО УГ9к	УГ0и – УГ9и, УГ108 – УГ114, УГ115 – УГ119, УГ120 – УГ124
ИСО УГ115 – ИСО УГ119	УГ0и – УГ9и, РГ24а – РГ31а, УГ87 – УГ92, УГ93 – УГ97, УГ108 – УГ114, УГ17е – УГ21е, УГ120 – УГ124
ИСО УГ120 – ИСО УГ124	УГ0и – УГ9и, РГ24а – РГ31а, УГ87 – УГ92, УГ93 – УГ97, УГ108 – УГ114, УГ17е – УГ21е, УГ115 – УГ119
ИСО УГ125	УГ87 – УГ92, УГ93 – УГ97, УГ108 – УГ114, УГ115 – УГ119, УГ120 – УГ124
ИСО ЛГ65 – ИСО ЛГ68	ЛГ51 – ЛГ55
ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75	ЛГ56 – ЛГ64, ЛГ32д – ЛГ36д
ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82	ИСО ЛГ56 – ИСО ЛГ64, ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75
ЧГ1и – ЧГ6и	ЧГ1е – ЧГ6е, ЧГ30 – ЧГ34, ЧГ35 – ЧГ40
ИСО ЧГ41 – ИСО ЧГ45	ЧГ24 – ЧГ28
ИСО ЧМ9 – ИСО ЧМ13	ЧМ5а – ЧМ8а, ЧГ18 – ЧГ23, ЧГ24 – ЧГ28
ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48	ЧГ24 – ЧГ28, ЧГ1е – ЧГ6е, ЧЛ1а – ЧЛ4а

Комплект ЧГ1и – ЧГ6и (ГСО 2482-93П – 2487-93П) включает передельный качественный и фосфористый чугуны. СО изготовлены из чугуна типов ПФ1, ПФ3, П2, ПВК3. Аттестованные характеристики приведены в табл. 12.

Комплект ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48 включает жаростойкий и коррозионно-стойкий чугуны. СО изготовлены из чугуна типов ЧХ1, ЧНМШ, ЧХ2, ЧНХМДШ. Аттестованные характеристики приведены в табл. 13.

Комплект ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48 разработан в дополнение к ранее выпущенному комплекту СО ЧГ24 – ЧГ28 чугуна типа ЛР3, АЧВ-1, АЧВ-2, Л5, ЧВГ45, изготовленному по той же технологии, и позволяет расширить диапазоны определяемых содержаний многих элементов. В табл. 14 представлены значения аттестованных характеристик в СО обоих комплектов в порядке возрастания (аттестованные в комплекте ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48 значения выделены жирным шрифтом).

В процессе аттестации комплектов СО для спектрального анализа проводится проверка согласованности (сличение) значений аттестованных характеристик с характеристиками ранее разработанных комплектов СО в спектральной лаборатории испытательного аналитического центра ЗАО «ИСО» (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.510008). В табл. 15 приведена информация о комплектах, с которыми была выполнена проверка согласованности. Результаты проверки согласованности положительные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степановских В. В. К 80-летию российских стандартных образцов для черной металлургии и 50-летию Института стандартных образцов / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 8 – 16.
2. Федеральный закон от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ (ред. от 13.07.2015 г.) «Об обеспечении единства измерений».
3. Федеральный закон от 28.12.2013 г. № 412-ФЗ (ред. от 23.06.2014 г., с изм. от 02.03.2016 г.) «Об аккредитации в национальной системе аккредитации».

4. Атанов А. Н., Болдырев И. В., Карпюк Л. А. и др. Семь раз отмерь, один раз отрежь: вновь о проблемах стандартных образцов / Контроль качества продукции. 2015. № 11. С. 27 – 33.
5. Роль государства и бизнеса в обеспечении единства измерений / Контроль качества продукции. 2016. № 1. С. 6 – 12.

REFERENCES

1. Stepanovskikh V. V. K 80-letiyu rossiiskikh standartnykh obraztsov dlya chernoii metallurgii i 50-letiyu Instituta standartnykh obraztsov [On the 80th anniversary of the Russian reference materials for the ferrous metal-

- lurgy and 50th anniversary of the Institute for Certified Reference Materials] / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 8 – 16 [in Russian].
2. RF Federal law from 26.06.2008 N 102-FZ “On ensuring of uniformity of measurements” [in Russian].
3. RF Federal law from 28.12.2013 N 412-FZ “On accreditation in national accreditation system” [in Russian].
4. Atanov A. N., Boldyrev I. V., Karpyuk L. A., et al. Sem’ raz otmer’, odin raz otrezh’: vnov’ o problemakh standartnykh obraztsov [Measure twice, cut once: again about the problems of reference materials] / Kontrol’ Kach. Prod. 2015. N 11. P. 27 – 33 [in Russian].
5. Rol’ gosudarstva i biznesa v obespechenii edinstva izmerenii [The role of government and business to ensure the unity of measurements] / Kontrol’ Kach. Prod. 2016. N 1. P. 6 – 12 [in Russian].

УДК 543.423.1

ВОЗМОЖНОСТИ УСТАНОВКИ ИСКРОВОГО ПРОБООТБОРА ДЛЯ АНАЛИЗА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ¹

© Д. Ю. Троицкий, Н. С. Медведев, А. И. Сапрыкин²

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Оценены возможности установки искрового пробоотбора «Аспект» производства «ВМК-Оптоэлектроника» для анализа сталей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Изучено влияние длительности и частоты импульсов, силы тока искрового разряда на характер эрозии поверхности пробы, а также размер и количество образующихся частиц аэрозоля. Получены зависимости аналитического сигнала определяемых элементов от продолжительности действия искрового разряда, найдена оптимальная продолжительность предварительного обесквививания. Показано, что пределы обнаружения Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si, V при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}$ % масс. Проверка правильности ИСП-АЭС анализа стали с искровым пробоотбором с использованием ГСО показала хорошую согласованность полученных результатов с аттестованными значениями.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; искровой пробоотбор; анализ сталей и сплавов.

ИСП-АЭС в настоящее время является распространенным методом количественного химического анализа объектов различной природы. Этот метод характеризуют многоэлементность (более 60 определяемых элементов), широкий динамический диапазон (6 – 8 порядков величины) и низкие пределы обнаружения (до 10^{-8} % масс.). Стандартным способом подготовки твердых проб для анализа методом ИСП-АЭС является их растворение в кислотах с последующей подачей 10^2 – 10^3 -кратно разбавленных растворов в виде аэрозолей в источник возбуждения — ИСП. Отметим, что растворение проб часто сопряжено с трудностями, связанными с неполнотой их перевода в раствор. К не-

достаткам растворения (особенно при анализе высокочистых веществ) также относят особые требования к чистоте используемых реактивов, увеличение продолжительности и трудоемкости анализа. В ходе инструментального развития метода ИСП-АЭС были разработаны альтернативные способы введения твердых проб в ИСП: в частности, искровой пробоотбор наиболее подходит для ИСП-АЭС анализа твердых электропроводящих образцов [1]. Принцип действия искрового пробоотбора основан на воздействии искрового разряда, создаваемого между поверхностью образца и противоэлектродом из тугоплавкого материала (вольфрама). Образующийся под действием разряда аэрозоль твердой пробы транспортируется в ИСП потоком инертного газа (аргона). Установлено, что при оптимальных параметрах искрового разряда размер частиц аэрозоля пробы не превышает 2 мкм [2 – 4]. Искровой пробоотбор успешно применяли для

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № П.2П/V.45-2.

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: saprykin@niic.nsc.ru

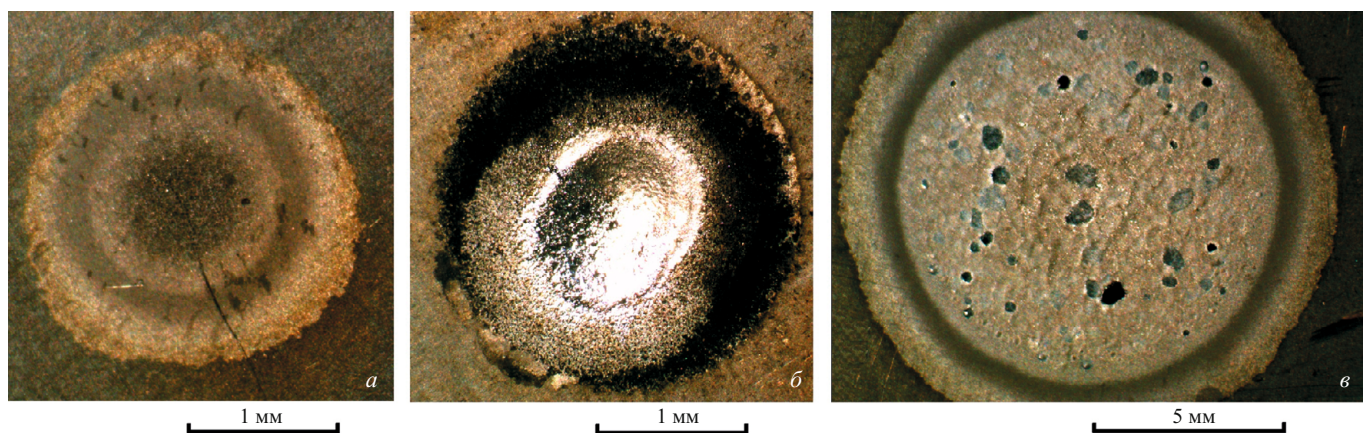


Рис. 1. Вид кратеров эрозии при различных параметрах искрового разряда: *a* — продолжительность импульса — 10 мкс, частота разряда — 100 Гц, сила тока — 200 А; *б* — 10 мкс, 1000 Гц, 200 А; *в* — 500 мкс, 100 Гц, 200 А

прямого ИСП-АЭС анализа алюминия, золота, никеля, сталей и т.д. [2, 5–9]. Основным ограничением использования искрового пробоотбора является отсутствие наборов стандартных образцов состава (ГСО) с аттестованными значениями содержания примесей для построения градуировочных графиков. Преодолеть это ограничение возможно, используя градуировочные зависимости, полученные по стандартным растворам аналитов [10–12]. Таким образом, искровой пробоотбор позволяет проводить прямой ИСП-АЭС анализ твердых проб при минимальной пробоподготовке (необходима плоская поверхность пробы размером $1,5 \times 1,5$ см) и исключить проблемы, связанные с растворением проб, а за счет разделения процессов испарения и возбуждения удастся снизить матричные влияния по сравнению с методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением спектров.

Целью настоящей работы была оценка возможностей установки искрового пробоотбора «Аспект», разработанной компанией «ВМК-Оптоэлектроника», для анализа металлических образцов методом ИСП-АЭС. Установка представляет собой стенд, внутри которого расположены искровой генератор и спектрометр «Колибри-2» для контроля стабильности разряда. Управление установкой искрового пробоотбора осуществляется при помощи компьютера через модуль, входящий в комплект программного обеспечения «Атом». Для проведения анализа пробу диаметром не менее 15 мм помещают в искровую камеру и фиксируют прижимным устройством. Транспорт аэрозоля пробы в спектрометр осуществляется потоком аргона по фторопластовой трубке. Перед поступлением в ИСП частицы аэрозоля барботировали через уловитель с деионизованной водой, что позволило сепарировать их по размерам и регулировать нагрузку плазмы, повышая стабильность аналитического сигнала (АС). Возбуждение, регистрацию и обработку спектров эмиссии проводили при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с ИСП iCAP 6500

Duo (Thermo Scientific, США). При измерениях применяли аксиальный обзор ИСП, обеспечивающий более высокий АС большинства аналитов по сравнению с радиальным обзором. Основные рабочие параметры спектрометра и диапазоны изменения параметров искрового пробоотбора приведены ниже:

Параметры искрового пробоотбора

Частота искрового разряда, Гц	1 – 1000
Продолжительность единичного импульса искрового разряда, мкс	1 – 300
Сила тока искрового разряда, А	1 – 250

Параметры ИСП

Мощность высокочастотного генератора, Вт	1150
Скорость потока аргона, л/мин:	
вспомогательного	0,5
охлаждающего	12
транспортирующего	0,7
Время экспозиции, с	10
Обзор плазмы	Аксиальный

Оптимальные параметры искрового пробоотбора, обеспечивающие эффективное и неселективное испарение образцов, находили с использованием аттестованных стандартных образцов железа. Влияние длительности импульсов, частоты и силы тока разряда на характеристики кратеров на поверхности пробы, а также размер и количество образующихся частиц аэрозоля исследовали с использованием ГСО № 130-3 легированной конструктивной стали № 827-76-840-76 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР. Данные о размерах и рельефе кратеров получены с помощью оптического микроскопа Olympus RX51 и представлены на рис. 1. Глубину кратеров измеряли микрометром «МК 0-25».

Формы кратеров, полученных при разных значениях частоты и силы тока, значительно различаются (продолжительность единичного импульса — 10 мкс). При частоте разряда 100 Гц и силе тока 200 А эрозия образца незначительна, глубина кратера составляет ~0,01 мкм (см. рис. 1, *a*), его диаметр — 2 мм. Увеличение частоты импульса до 1000 Гц приводит к воз-

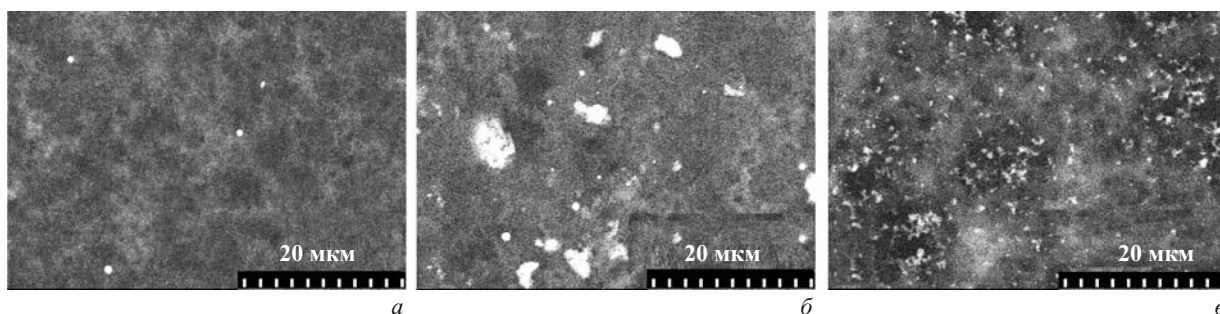


Рис. 2. Изображения частиц аэрозоля пробы при различных параметрах искрового разряда: *a* — продолжительность импульса — 10 мкс, частота разряда — 1000 Гц, сила тока — 200 А; *б* — 10 мкс, 200 Гц, 200 А; *в* — 800 мкс, 100 Гц, 200 А

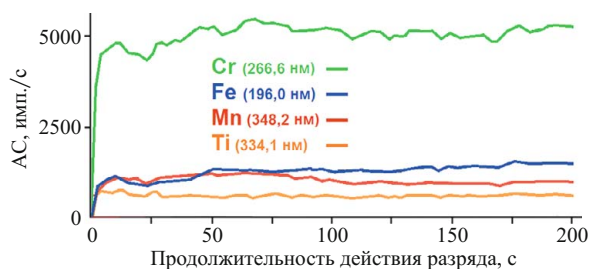


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала от продолжительности обсыкивания (продолжительность единичного импульса — 40 мкс, частота разряда — 100 Гц, сила тока — 100 А)

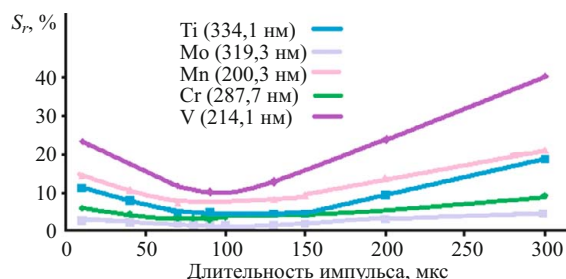


Рис. 4. Зависимость относительного стандартного отклонения сигнала аналитов от длительности импульса (частота разряда — 100 Гц, сила тока — 100 А)

растанию глубины кратера до 0,5 мм, диаметр кратера не изменяется, поверхность приобретает оплавленный вид (см. рис. 1, *б*). Увеличение продолжительности импульсов до 500 – 800 мкс при частоте 100 Гц и силе тока 200 А приводит к увеличению диаметра кратера до 12 – 15 мм при его глубине 0,1 мм (см. рис. 1, *в*). Это свидетельствует о том, что при увеличении продолжительности импульса для достижения равномерного испарения образца требуется увеличивать силу тока и время обсыкивания.

Для изучения влияния параметров искрового разряда на морфологию частиц аэрозоля частицы собирали на фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, который присоединяли к трубке подачи аэрозоля в спектрометр. Изображения частиц аэрозоля получены с помощью электронного микроскопа Hitachi S-34-00N и представлены на рис. 2.

При продолжительности импульсов 10 мкс, частоте 1000 Гц и токе 200 А частицы аэрозоля имеют сферическую форму. Размер частиц при этом составляет 0,3 – 0,5 мкм (см. рис. 2, *а*). При уменьшении частоты разряда до 200 Гц количество частиц на фильтре увеличивается, но большая их часть образует рыхлые агрегаты размером до 4 мкм. При этом присутствуют и отдельные частицы диаметром 0,3 – 0,5 мкм. При увеличении продолжительности единичного импульса до 800 мкс, частоте разряда 100 Гц и силе тока 200 А формируется большое количество частиц размером 0,3 – 0,5 мкм (см. рис. 2, *в*).

Изучение зависимости аналитического сигнала (АС) от продолжительности действия разряда показало,

что АС различных элементов изменяются симбатно (рис. 3). Это свидетельствует о представительности и неселективности искрового пробоотбора. Время предварительного обсыкивания перед началом регистрации АС, необходимое для его стабилизации, должно составлять не менее 50 с.

Для нахождения оптимального значения длительности импульсов разряда оценили относительное стандартное отклонение аналитического сигнала (s_r , %). Длительность импульса варьировали от 10 до 300 мкс. На рис. 4 представлены зависимости, полученные для Cr, Mn, Mo, Ti и V.

Из рис. 4 видно, что оптимальная длительность единичного импульса составляет 70 – 130 мкс. Дальнейшие измерения проводили при длительности импульса 100 мкс.

Для определения оптимального значения частоты искрового разряда изучали зависимость s_r от частоты в диапазоне от 50 до 1000 Гц (рис. 5).

Из данных, представленных на рис. 5, можно сделать вывод о том, что в области от 200 до 800 Гц значения s_r минимальны и, как правило, не превышают 10 %. Дальнейшие измерения проводили при частоте 500 Гц.

Оценка метрологических характеристик при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором. Пределы обнаружения оценивали с использованием образца железа ARMCO. Градуировку выполняли по набору ГСО № 130-1 – 130-6. Значения пределов обнаружения (ПО) при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором приведены в табл. 1.

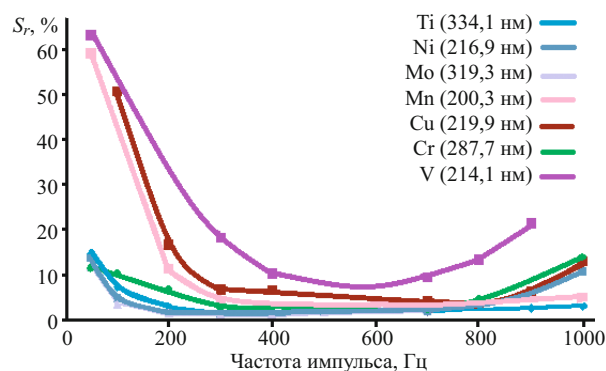


Рис. 5. Зависимость относительного стандартного отклонения сигнала аналитов от частоты искрового разряда (длительность единичного импульса — 100 мкс, сила тока — 100 А)

Пределы обнаружения аналитов при ИСП-АЭС анализе с искровым пробоотбором находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-2}$ % масс. Пределы обнаружения рассчитывали по 3s-критерию вариации фонового сигнала по краям спектральной линии ($n = 10$).

Правильность ИСП-АЭС анализа стали с искровым пробоотбором оценили с использованием ГСО № 130-3, сравнив полученные результаты с аттестованными значениями (табл. 2). В качестве внутреннего стандарта использовали железо (спектральные линии Fe I 214,519 и Fe II 259,940 нм для атомных и ионных линий аналитов соответственно).

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что найденные содержания аналитов хорошо согласуются

Таблица 1. Пределы обнаружения при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором

Аналитическая линия, нм	ПО, % масс.
Cr II 205,560	$3 \cdot 10^{-4}$
Cu I 327,396	$9 \cdot 10^{-4}$
Mn II 257,610	$7 \cdot 10^{-5}$
Mo II 281,615	$1 \cdot 10^{-3}$
Ni I 341,476	$4 \cdot 10^{-4}$
P I 177,495	$2 \cdot 10^{-3}$
Si I 252,851	$3 \cdot 10^{-2}$
V II 310,230	$6 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2. Результаты ИСП-АЭС анализа ГСО стали № 130-3 с искровым пробоотбором ($n = 5$; $P = 0,95$)

Аналитическая линия, нм	Содержание, % масс.	
	Аттестовано	Найдено
Cr II 205,560	0,321	$0,32 \pm 0,03$
Cu I 327,396	0,19	$0,23 \pm 0,02$
Mn II 257,610	0,224	$0,20 \pm 0,02$
Mo II 281,615	0,433	$0,39 \pm 0,02$
Ni I 341,476	1,64	$1,7 \pm 0,2$
P I 177,495	0,011	$0,009 \pm 0,002$
Si I 252,851	0,145	$0,13 \pm 0,02$
V II 310,230	0,27	$0,29 \pm 0,04$

с аттестованными, что подтверждает правильность ИСП-АЭС анализа с искровым пробоотбором.

Таким образом, оценены возможности установки искрового пробоотбора «Аспект» при анализе металлических образцов методом ИСП-АЭС. Изучено влияние параметров искрового разряда на характеристики кратеров на поверхности пробы, а также размер и количество образующихся частиц аэрозоля. Установлено, что увеличение частоты искрового разряда приводит к росту глубины кратера. При увеличении продолжительности импульсов возрастает диаметр кратера, но уменьшается его глубина. Выбраны параметры разряда, обеспечивающие представительность пробоотбора и высокую внутрилабораторную прецизионность анализа. Показано, что пределы обнаружения Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Si, V при ИСП-АЭС анализе стали с искровым пробоотбором находятся в диапазоне $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-2}$ % масс. С использованием ГСО стали подтверждена правильность ИСП-АЭС анализа с искровым пробоотбором: найденные содержания аналитов согласуются с аттестованными значениями.

ЛИТЕРАТУРА

- Human H. G. C., Scott R. H., Oakes A. R., et al. The use of spark as a sampling-nebulising device for solid samples in atomic-absorption, atomic-fluorescence and inductively coupled plasma emission spectrometry / *Analyst*. 1976. Vol. 101. P. 265 – 271.
- Aziz A., Brokaert J. A. C., Laqua K., et al. A study of direct analysis of solid samples using spark ablation combined with excitation in an inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. Vol. 39. N 9 – 11. P. 1091 – 1103.
- Prell L. J., Koirtjohann S. R. Analytical performance and transport studies using spark sampling followed by ICP excitation with a sequential spectrometer / *Appl. Spectrosc.* 1988. Vol. 42. N 7. P. 1221 – 1228.
- Raeymaekers B., Van Espen P., Adams F., et al. A characterization of spark-produced aerosols by automated electron-probe microanalysis / *Appl. Spectrosc.* 1988. Vol. 42. N 1. P. 142 – 150.
- Marks J. Y., Fornwalt D. E., Yungk R. E. Application of a solid sampling device to the analysis of high temperature alloys by ICP-AES / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1983. Vol. 38. N 1 – 2. P. 107 – 113.
- Hinds M. W., Kogan V. V. Determination of silicon in fine gold by solution and solid sample graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 451 – 455.
- Житенко Л. П., Талдонов Ю. В., Озерова Л. Е. и др. Определение примесей в золоте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и искровой абляцией / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2001. Т. 67. № 6. С. 22 – 24.
- Гаврилюков Н. Н., Самопляс В. Н., Мандрыгин В. В. Возможности применения ИСП-спектрометра с искровой абляцией на предприятиях черной металлургии / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73. № 6. С. 22 – 27.
- Гаврилюков Н. Н., Самопляс В. Н., Мандрыгин В. В. и др. Использование градуировки по растворам для ИСП-АЭС анализа металлических образцов с искровой абляцией / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2006. Т. 72. № 3. С. 3 – 11.
- Медведев Н. С., Гаврилюков Н. Н., Кукарин В. Ф. и др. Использование тандем-градуировки для анализа сталей и сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68. № 7. С. 679 – 687.
- Медведев Н. С., Кукарин В. Ф., Сапрыкин А. И. Использование тандем-градуировки для прямого анализа меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) / *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68. № 8. С. 755 – 763.

REFERENCES

1. Human H. G. C., Scott R. H., Oakes A. R., et al. The use of spark as a sampling-nebulising device for solid samples in atomic-absorption, atomic-fluorescence and inductively coupled plasma emission spectrometry / *Analyst*. 1976. Vol. 101. P. 265 – 271.
2. Aziz A., Brokaert J. A. C., Laqua K., et al. A study of direct analysis of solid samples using spark ablation combined with excitation in an inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. Vol. 39. N 9 – 11. P. 1091 – 1103.
3. Prell L. J., Koirtzohann S. R. Analytical performance and transport studies using spark sampling followed by ICP excitation with a sequential spectrometer / *Appl. Spectrosc.* 1988. Vol. 42. N 7. P. 1221 – 1228.
4. Raeymaekers B., Van Espen P., Adams F., et al. A characterization of spark-produced aerosols by automated electron-probe microanalysis / *Appl. Spectrosc.* 1988. Vol. 42. N 1. P. 142 – 150.
5. Marks J. Y., Fornwalt D. E., Yungk R. E. Application of a solid sampling device to the analysis of high temperature alloys by ICP-AES / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1983. Vol. 38. N 1 – 2. P. 107 – 113.
6. Hinds M. W., Kogan V. V. Determination of silicon in fine gold by solution and solid sample graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 451 – 455.
7. Zhitenko L. P., Taldonov Yu. V., Ozerova L. E., et al. Opredelenie priemesei v zolote metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi i iskrovoy ablyatsiei [Determination of impurities in gold by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma and spark ablation] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2001. Vol. 67. N 6. P. 22 – 24 [in Russian].
8. Gavrilyukov N. N., Samoplyas V. N., Mandrygin V. V. Vozmozhnosti primeniya ISP spektrometra s iskrovoy ablyatsiei na predpriyatiyakh chernoi metallurgii [Potentiality of using ICP spectrometer with spark ablation of specimens at the enterprises of ferrous metallurgy] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 6. P. 22 – 27 [in Russian].
9. Gavrilyukov N. N., Samoplyas V. N., Mandrygin V. V., et al. Ispol'zovanie graduировки po rastvoram dlya ISP-AES analiza metallicheskih obraztsov s iskrovoy ablyatsiei [The use of calibration solutions for ICP-AES analysis of metal samples with a spark ablation] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 3. P. 3 – 11 [in Russian].
10. Medvedev N. S., Gavrilyukov N. N., Kukarin V. F., et al. Use of tandem calibration for analyzing steels and alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 7. P. 616 – 624.
11. Medvedev N. S., Kukarin V. F., Saprykin A. I. Application of tandem calibration for the direct analysis of copper by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 8. P. 685 – 693.

УДК 543.423

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

© И. Н. Куропятник¹*Статья поступила 8 ноября 2016 г.*

Изучены повторяемость и стабильность результатов определения различных химических элементов в сталях, выполненного с помощью вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», для периодов времени от 10 мин до 3 мес. По результатам анализа градуировочных характеристик оценена правильность метода. Показано, что атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет определять легирующие элементы в сталях с относительной погрешностью от 1 до 2 %.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; сталь; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; МАЭС.

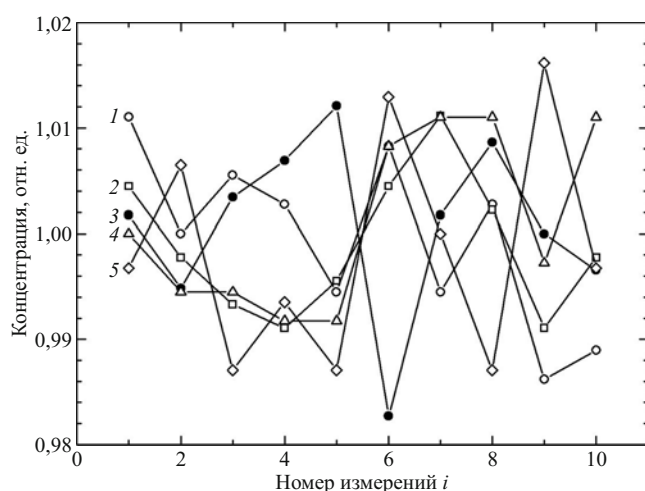
Точное знание химического состава металлов и сплавов, из которых изготавливают детали различных устройств, необходимо для правильного ведения технологических процессов и достижения высокого качества производимой продукции. Атомно-эмиссионная спектрометрия нашла широкое применение как многоэлементный метод анализа металлов и сплавов, обладающий высокой чувствительностью и экспрессностью. Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС позволяет проводить количественный анализ металлов и сплавов, используя спектральные линии в области от 142 до 680 нм [1, 2].

¹ Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
e-mail: ikuropyatnik@mail.ru

Такие метрологические характеристики, как повторяемость и правильность, являются важнейшими параметрами для оценки достоверности результатов, полученных при измерениях с использованием данного оборудования [3].

В работе изучены повторяемость, стабильность и правильность результатов определения различных химических элементов в сталях, проведенного с помощью вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт».

Исследовали стандартные образцы (СО) УГ20, 1ФМ4, 118-2 и др. В качестве меры повторяемости использовали значение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) для 10 параллельных определений каждого из выбранных элементов. Измерения проводили в течение приблизительно 10 мин непрерывной работы спектрометра. Характеристикой



Зависимость нормированной концентрации C_i/\bar{C} различных элементов в образце УГ20 от номера параллельного определения при продолжительности непрерывной работы спектрометра 10 мин: 1 — Cr; 2 — Mn; 3 — C; 4 — Ni; 5 — Si

воспроизводимости служило значение ОСКО для 6 определений элементов, проведенных в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра. В работах [4, 5]

Таблица 1. Относительное среднеквадратическое отклонение $\sigma(C)$ и относительная погрешность $\Delta(C)$ определения различных элементов в образце УГ20

Определяемый элемент (аналитическая линия)	$\sigma(C)$, %		$\Delta(C)$, %
	Продолжительность работы спектрометра		
	10 мин	6 ч	
C (193,02 нм)	0,98	2,2	1,9
Cr (общая)	0,82	1,3	1,2
Mn (192,06 нм)	0,63	1,5	1,5
Ni (общая)	0,80	1,1	1,1
Si (185,00 нм)	1,1	2,1	1,8

Таблица 2. ОСКО (%) для концентраций хрома и никеля, полученных с использованием различных аналитических линий

Аналитическая линия, нм	Продолжительность работы спектрометра	
	10 мин	6 ч
Cr 213,34	1,4	1,6
Cr 267,71	0,58	2,0
Cr 271,75	1,4	1,7
Cr 282,23	1,7	2,7
Cr 297,18	2,0	2,5
Cr 311,86	2,2	1,7
Cr 315,22	1,9	2,9
Cr 465,21	1,4	0,92
Cr 529,66	1,2	2,5
Cr общая	0,82	1,3
Ni 230,24	1,8	2,1
Ni 385,82	0,65	1,6
Ni 227,72	0,84	1,4
Ni 227,87	0,46	0,98
Ni общая	0,80	1,1

продемонстрирована эффективность использования такой методики измерений как для подбора оптимальных пар спектральных линий легирующего элемента и линий сравнения, так и для метрологической характеристики спектрометров. При определении ОСКО в процессе этих исследований не требуется тщательный контроль градуировочных характеристик (ГХ), соответственно, нет необходимости проведения каких-либо корректировок ГХ.

На рисунке приведены типичные зависимости нормированных концентраций углерода, хрома, марганца, никеля и кремния от номера параллельного измерения i для стандартного образца УГ20. Аттестованная массовая доля элементов в нем составляет (% масс.): 0,614 C; 0,371 Cr; 0,224 Cu; 0,473 Mn; 0,368 Ni; 0,284 Si. Время между двумя последовательными измерениями составляло 1 мин. По результатам измерений для каждого выбранного легирующего элемента вычисляли среднее значение концентрации и ОСКО:

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i, \quad (1)$$

$$\sigma(C) = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}, \quad (2)$$

где C_i — значение концентрации выбранного элемента, полученное при i -м параллельном измерении, $n = 10$ — количество измерений в серии, $\sigma(C)$ — ОСКО для данных измерений. Полученные значения ОСКО приведены в табл. 1.

Программное обеспечение «Атом», входящее в состав спектрометра «Гранд-Эксперт», позволяет определять легирующий элемент по нескольким аналитическим линиям одновременно. Использование одной спектральной линии элемента оптимально в ограниченной области концентраций. Выбор аналитической линии обусловлен также используемой линией сравнения. При определении элемента по нескольким аналитическим линиям в таблице приведено усредненное значение концентрации («общая»).

После анализа СО УГ20 в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра провели другую серию из 6 измерений с интервалом 1 ч общей продолжительностью 6 ч. Каждый час определяли значения концентраций всех элементов, полученные усреднением по 3 параллельным измерениям. В конечном итоге вычисляли средние арифметические концентраций элементов и ОСКО согласно выражениям (1), (2) по 18 параллельным измерениям. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2. Считается, что ОСКО, полученное при продолжительных измерениях, характеризует воспроизводимость спектрометра [3].

Данные табл. 1 показывают, что полученные концентрации углерода и кремния характеризуются более высоким уровнем разброса. Следует отметить, что ОСКО при определении элемента по нескольким ана-

литическим линиям меньше, чем по одной выбранной линии (см. табл. 2 для Cr). Возможно, что флуктуации значений концентрации, определенных по различным аналитическим линиям, имеют различную направленность, в том числе и противоположную. В результате при вычислении концентрации «общая» флуктуации частично компенсируют друг друга, что проявляется в уменьшении ОСКО.

Для расчета случайной составляющей относительной погрешности измерений по результатам, полученным в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра, ОСКО необходимо вычислять следующим образом:

$$\bar{C} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{C}_j, \quad (3)$$

$$\sigma(C) = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{j=1}^N (\bar{C}_j - C)^2}, \quad (4)$$

где \bar{C}_j — значение концентрации выбранного элемента, усредненное по 3 параллельным измерениям; j — номер текущего измерения из общего количества измерений $N = 6$; $\sigma(C)$ — относительное среднеквадратическое отклонение для средних арифметических.

Случайная составляющая относительной погрешности $\Delta(C)$ вычисляется как [6]

$$\Delta(C) = \pm t_p(v)\sigma(C), \quad (5)$$

где t_p — коэффициент Стьюдента, $v = N - 1$ — количество степеней свободы ($t_p = 2,57$ для $N = 6$ [6] при доверительной вероятности 95 %). Значения случайной составляющей относительной погрешности приведены в табл. 1.

Определение случайной составляющей относительной погрешности по результатам, полученным в течение 3 месяцев измерений, проводили для стандартного образца 118-2. Аттестованное содержание элементов в образце 118-2 составляет (% масс.): 0,074 С; 18,62 Cr; 0,153 Cu; 0,8 Mn; 8,4 Ni; 0,642 Si; 0,283 Mo; 0,017 P; 0,024 S; 0,055 Ti; 0,17 V. Вычисления проводили по формулам (3) – (5), значение концентрации \bar{C}_j определяли по двум параллельным измерениям,

количество измерений N составило 17. В процессе измерений контролировали градуировочные характеристики путем анализа дополнительных стандартных образцов: в случаях значимых изменений ГХ выполняли корректировку. Результаты приведены в табл. 3. Норматив контроля K_T — это допустимое отклонение полученной концентрации \bar{C} от аттестованного значения при использовании стандартного образца [8]. ГХ анализов имеют некоторый разброс экспериментальных точек. В результате значение концентрации C_0 , полученное при градуировке в соответствии с ГХ, может для некоторых стандартных образцов отличаться от аттестованного значения. В табл. 3 показано, что для стандартного образца 118-2 отличия концентраций C_0 и C от аттестованного значения превышают K_T , а также значения случайной составляющей погрешности $\Delta(C)$.

В данной работе проведена оценка разброса определенных значений концентрации совокупности стандартных образцов относительно градуировочной характеристики с целью использования этих данных для оценки правильности метода. Разброс полученных значений относительно градуировочной характеристики характеризуется погрешностью Δ_C определяемой по ГХ величины концентрации C [7].

В спектрометре «Гранд-Эксперт», как и в других аналогичных спектрометрах, измеряемой величиной является интенсивность излучения, возникающего в процессе искрового разряда, на определенной длине волны, характеризующей данный химический элемент. ГХ имеет вид:

$$\lg \frac{I(\lambda)}{I_{cp}} = a + b \lg C, \quad (6)$$

где $I(\lambda)$ — интенсивность спектральной линии с длиной волны λ , характеризующей данный химический элемент, I_{cp} — интенсивность линии сравнения (как правило, это линия основного элемента сплава, для стали — линия железа). Линию сравнения выбирают так, чтобы ее длина волны была максимально близка к длине волны аналитической линии элемента. Коэффициенты a и b определяются при проведении градуировки с помощью программы «Атом».

Таблица 3. Результаты спектрального анализа стандартного образца 118-2

Характеристика	Определяемый элемент			
	Cr	Mn	Ni	Si
Среднее значение концентрации \bar{C} , % масс.	18,2	0,85	8,6	0,62
Значение концентрации C_0 , полученное при градуировке, % масс.	18,4	0,86	8,5	0,62
Аттестованное значение, % масс.	18,62	0,8	8,4	0,642
ОСКО $\sigma(C)$, %	0,30	0,33	0,32	0,35
Погрешность $\Delta(C)$, % масс.	0,12	0,006	0,06	0,005
Относительная погрешность $(\Delta(C)/\bar{C})$, %	0,64	0,70	0,68	0,73
Норматив контроля K_T [8], % масс.	0,3	0,03	0,14	0,04

Таблица 4. Результаты анализа образца УГ20

Характеристика	Определяемый элемент		
	C (193,02 нм)	Mn (192,06 нм)	Si (185,00 нм)
Среднее значение концентрации \bar{C} , % масс.	0,597	0,458	0,296
Аттестованное значение, % масс.	0,614	0,473	0,284
Отличие \bar{C} от аттестованного значения, % масс.	0,017	0,015	0,012
Норматив контроля K_T [8], % масс.	0,03	0,016	0,02
Относительная погрешность (Δ_C/C) при $k = 2$, %	5,8	2,4	2,9
Погрешность Δ_C , % масс.	0,035	0,011	0,009

Обозначив в уравнении (6)

$$y = \lg \frac{I(\lambda)}{I_{\text{сп}}}, \quad (7)$$

$$x = \lg C, \quad (8)$$

получим линейную ГХ:

$$y = a + bx. \quad (9)$$

Далее проводили вычисления согласно работе [7]. Считается, что ГХ получена при анализе M стандартных образцов, каждый из которых проанализирован J раз. Общее количество измерений L при получении ГХ составило $L = MJ$. Стандартное отклонение S_x величины x , обусловленное погрешностью ГХ, оценивается согласно формуле

$$S_x = \frac{S}{|b|} \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{L} + \frac{(x - \bar{x})^2}{S_{xx}}}, \quad (10)$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^L (x_j - \bar{x})^2. \quad (11)$$

Стандартное отклонение величины y , характеризующее отклонение от градуировочной зависимости (9), определяется как

$$S = \sqrt{\frac{1}{L-2} \sum_{j=1}^L [y_j - (a + bx_j)]^2}. \quad (12)$$

Среднее арифметическое \bar{x} вычисляется как

$$\bar{x} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M x_m. \quad (13)$$

Погрешность Δ_C определяемой по ГХ величины концентрации C оценивают согласно выражению

$$\Delta_C = k \frac{1}{|(lg C)'|} S_x, \quad (14)$$

где $(lg C)'$ — производная от x , которая связана с концентрацией C выражением (8); k — коэффициент охвата. При большом количестве измерений k принимают равным 2 [7].

Для вычисления погрешности Δ_C использовали результаты анализа 39 стандартных образцов, а также параметры градуировочных характеристик, полу-

ченных на основе этих измерений. Погрешности Δ_C , относительные погрешности (Δ_C/C) , вычисленные для определения C, Mn, Si в образце УГ20, приведены в табл. 4.

Результаты анализа показывают, что для образца УГ20 отличие полученной концентрации \bar{C} от аттестованного значения удовлетворяет требованиям норматива контроля K_T [8], в то время как расчетная погрешность Δ_C имеет заниженные значения. Возможно, это связано с приближенным характером оценки погрешности Δ_C . В принципе, оценка правильности метода по результатам анализа ГХ не является достаточно корректной, поскольку не исключает вклад систематических погрешностей.

При достаточно большом количестве стандартных образцов, используемых для построения ГХ, такая оценка правильности, несмотря на возможные систематические погрешности, может оказаться удобной, поскольку не требует привлечения дополнительных методик. Согласно ГОСТ Р 54153 для сталей контроль правильности следует проводить выборочным сравнением результатов спектрального анализа проб с результатами химического анализа, выполняемого по стандартизованным или аттестованным методикам [8].

Таким образом, проведена проверка повторяемости и стабильности результатов определения различных химических элементов в сталях, выполненного с помощью вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», для периодов времени от 10 мин до 3 мес. Оценена правильность метода по результатам анализа градуировочных характеристик. Показано, что атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет определять легирующие элементы в сталях с относительной погрешностью от 1 до 2 %, при этом результаты определения углерода характеризуются более высокой погрешностью.

Работа выполнена с использованием вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» Центра коллективного пользования по стандартизации на базе КТИ НП СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В. Г., Зарубин И. А., Лабусов В. А. и др. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном

- спектрометре «Гранд-Эксперт» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 115 – 123.
2. **Куропятник И. Н.** Использование вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава сталей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 88 – 91.
 3. ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. — М.: Стандартинформ, 2009. — 44 с.
 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. Ч. II. С. 128 – 134.
 5. **Сарычева Н. А.** Метрологическая оценка результатов спектрального анализа углеродистой стали, выполненного на вакуумных атомно-эмиссионных спектрометрах Polyvac E980 и E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 75 – 79.
 6. РМГ 43–2001. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».
 7. **Ellison S. L. R., Williams A.** (Eds). Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, 2012. — 134 p.
 8. ГОСТ Р 54153–2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 12 с.
 2. **Kuropyatnik I. N.** Ispol'zovanie vakuumnogo atomno-émisionnogo spektrometra «Grand-Ékspert» dlya opredeleniya sostava stalei [The use of vacuum atomic emission spectrometer “Grand-Expert” for determination of steel composition] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 88 – 91 [in Russian].
 3. State Standard GOST R ISO 5725-1–2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii. Chast' 1. Osnovnye polozheniya i opredeleniya [Accuracy (validity and precision) of methods and measurement results. Part 1. Main provisions and definitions]. — Moscow: Standartinform, 2009. — 44 p. [in Russian].
 4. **Sarycheva N. A., Kondrasheva M. E.** Modernizatsiya vakuumnogo émisionnogo spektrometra Polyvac E983 (Hilger Analytical) s pomoshch'yu mnogokanal'nogo analizatora émisionnykh spektrov MAÉS [Modernization of a Polyvac E983(Hilger Analytical) vacuum emission spectrometer with a multichannel analyzer of emission spectra (MAES)] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 128 – 134 [in Russian].
 5. **Sarycheva N. A.** Metrologicheskaya otsenka rezul'tatov spektral'nogo analiza uglerodistoi stali, vypolnennogo na vakuumnykh atomno-émisionnykh spektrometrah Polyvac E980 i E983 s analizatorom MAÉS i generatorom «Sharovaya molniya 250» [Metrological evaluation of the results of spectral analysis of carbon steel performed on Polyvac E980 and E983 atomic emission vacuum spectrometers with a MAES analyzer and a Sharovaya molniya 250 generators] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 75 – 79 [in Russian].
 6. RMG 43–2001. Rekomendatsii po mezhgosudarstvennoi standartizatsii. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Primenenie «Rukovodstva po vyrazheniyu neopredelennosti izmerenii» [Guidance on interstate standardization. State system of traceability assurance. A use of “Guide on the expression of measurement uncertainty”] [in Russian].
 7. **Ellison S. L. R., Williams A.** (Eds). Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, 2012. — 134 p.
 8. State Standard GOST R 54153–2010. Stal'. Metod atomno-émisionnogo spektral'nogo analiza [Steel. Method of atomic emission spectral analysis]. — Moscow: Standartinform, 2012. — 12 p. [in Russian].

REFERENCES

УДК 543.423

ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХСТРУЙНОЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ПРЯМОГО АНАЛИЗА ПРОБ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

© Н. П. Заксас¹, А. Ф. Веряскин², В. А. Лабусов²*Статья поступила 4 октября 2016 г.*

Показаны возможности двухструйной дуговой плазмы для решения аналитических задач, трудновыполнимых другими спектральными методами. Предложены методики атомно-эмиссионного анализа бурого угля и белковых комплексов малой массы, прямые и после термической обработки пробы, с использованием образцов сравнения на основе графитового порошка и простой пробоподготовки — разбавления пробы спектроскопическим буфером. Благодаря возможности программы «АТОМ» регистрировать спектры каждой базовой экспозиции, предложен способ обнаружения элементов-включений в частицах алмаза массой менее 1 мг. Обсуждены преимущества данного метода перед другими спектральными методами при решении конкретных аналитических задач. Все методики, описанные в работе, выполнены с использованием плазмотрона новой конструкции, разработанного компанией «ВМК-Оптоэлектроника».

Ключевые слова: двухструйная плазма; бурый уголь; белок; алмаз; элементы-включения.

Двухструйная дуговая плазма (ДДП) — источник возбуждения спектров для атомно-эмиссионного (АЭС) анализа порошковых проб, разработанный в середине 70-х годов прошлого столетия в Институте физики Киргизской АН. Примерно в это же время появились плазмотроны с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), получившие широкое распространение во всем мире благодаря разработкам большого количества западных компаний. На настоящий момент аналитические возможности метода ИСП-АЭС достаточно хорошо изучены, чего нельзя сказать про ДДП-АЭС. Плазмотроны с ДДП выпускали в единичных экземплярах, и согласно литературным данным в России и некоторых бывших республиках Советского Союза с этим источником возбуждения работало всего около двух десятков исследователей. Первая модернизация плазмотронов относится к концу 90-х годов, когда фотографическая регистрация спектров была заменена на фотоэлектрическую (фотодиодные линейки компании «ВМК-Оптоэлектроника»), что существенно расширило возможности метода ДДП-АЭС. Благодаря разработкам этой компании несколько лет назад появился плазмотрон нового поколения, в котором системы питания, регулирования тока электрической дуги, газовых потоков и автоматической подачи пробы полностью управляются компьютером. Для регистрации спектров используется спектрометр «Гранд» с вогнутой дифракционной решеткой (2400 штр/мм) и двумя многокристалльными сборками линеек фотодиодов, являющихся основой многоканального анализатора эмиссионных спектров и позволяющих регистриро-

вать спектры в двух спектральных диапазонах: 185 – 350 и 390 – 460 нм [1, 2]. Электродный блок нового плазмотрона представлен на рис. 1.

Высокая мощность ДДП (10 – 12 кВт) позволяет проводить прямой анализ порошковых проб, что наряду со сравнительно слабыми матричными влияниями является важным достоинством метода. Метод ДДП-АЭС нашел применение для анализа самых разных проб: биологических, объектов окружающей среды, высококислотных веществ [3 – 8]. Цель настоящей работы — показать возможности метода для решения аналитических задач, невыполнимых или трудновыполнимых другими спектральными методами.

Анализ бурого угля. Бурый уголь, горючее полезное ископаемое, образуется из отмерших органических остатков под воздействием повышенных давления и температуры на глубине около километра. Он содержит 50 – 80 % масс. С, 20 – 30 масс. влаги и большое количество летучих веществ. До недавнего времени бурый уголь использовали главным образом как сравнительно дешевое топливо. В последнее время достаточно быстро развивается такое направление химической технологии, как получение жидких углеводородных топлив из бурого угля путем его перегонки, и знание минерального состава угля необходимо при разработке технологических процессов его переработки. Использование таких современных методов, как ИСП-АЭС и ИСП-МС, для многоэлементного анализа углеродистых проб требует, как правило, предварительной термической обработки пробы с последующим разложением остатка в смесях различных кислот (HF, HCl, HNO₃, HClO₄) [9]. Такая пробоподготовка достаточно трудоемка, не исключает вероятности потерь аналитов и противоречит концепции «green analytical chemistry» (зеленая аналитиче-

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: zak@niic.nsc.ru

² Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

ская химия), направленной на минимизацию использования веществ, оказывающих вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. С этой точки зрения прямые методы анализа имеют определенные преимущества, однако их использование часто затруднено из-за недостатка или отсутствия соответствующих образцов сравнения (ОС). По сравнению с хорошо известными методами анализа твердых проб — рентгенофлуоресцентным, нейтронно-активационным, ИСП-МС с лазерной абляцией — ДДП-АЭС характеризуется более слабыми матричными влияниями, что смягчает требования к ОС.

Ранее нами была показана возможность прямого ДДП-АЭС анализа биологических проб с использованием ОС на основе графитового порошка (ГП) после предварительного разбавления порошковых проб буфером [3 – 5]. Этот же подход был опробован нами для анализа бурых углей, имеющих органическую основу. Перед анализом исследуемые образцы углей высушивали и растирали в мелкодисперсный порошок. Анализ порошков проводили двумя способами — прямым и после термической обработки. При прямом анализе пробу разбавляли спектроскопическим буфером (ГП + 15 % NaCl) в 10, 100 и 1000 раз. Многократное разбавление пробы необходимо для исключения насыщения аналитического сигнала и эффекта самопоглощения при определении высоких концентраций элементов в пробе. Термическую обработку проб проводили в кварцевой печи сопротивления в мягких условиях, чтобы минимизировать возможные потери. Для этого кварцевую чашку с навеской пробы около 100 мг помещали в печь при комнатной температуре, нагревали до 300 °С и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. При этом потери в весе составляли 60 – 85 % масс. Остаток после нагревания разбавляли буфером по той же схеме, что и при прямом анализе. В плазму вводили 20 мг разбавленной пробы, в качестве аналитической зоны использовали зону до слияния струй (см. рис. 1). Условия анализа приведены ниже:

- Сила тока, А 85
- Расход газа, л/мин:
 - плазмообразующего 4
 - транспортирующего 0,8
- Угол между струями, град 60
- Зона наблюдения 4 – 5 мм ниже места слияния

Результаты анализа образца бурого угля представлены в таблице.

Видно, что для большинства элементов результаты прямого анализа и после обугливания удовлетворительно согласуются, что свидетельствует об их правильности. Заметное занижение концентрации наблюдается для Ca и Be после обугливания, что может быть связано как с потерями при термообработке, так и с матричными влияниями при прямом анализе. Отсутствие соответствующих ОС не позволяет сделать однозначный вывод. Достоинством способа с тер-

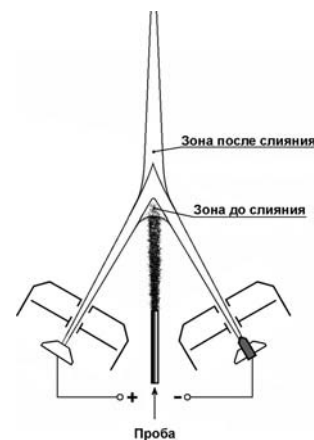


Рис. 1. Электродный блок плазмотрона

мообработкой пробы является возможность снижения пределов обнаружения ряда элементов, не испытывающих наложений линий матричных элементов, за счет концентрирования аналитов на стадии обугливания.

На рис. 2 приведены спектральные линии Co I 345,35 и Pb I 283,31, полученные при прямом анализе и после обугливания (10-кратное разбавление) пробы. Видно, что после обугливания интенсивность линий существенно выше, а спектральный фон при этом вырос незначительно.

Таким образом, на примере образца бурого угля показана возможность определения широкого круга элементов с использованием простой прободготовки (разбавление пробы буфером) и ОС на основе ГП.

Результаты ДДП-АЭС анализа бурого угля (% масс.)

Аналитическая линия, нм	Прямой анализ*	Обугливание, 300 °С, 30 мин
Ca II 317,93	0,39	0,23
Fe II 259,93	0,79	0,75
Mg I 277,98	0,43	0,36
Ti II 308,80	0,18	0,15
Si I 251,61	>10	—
	С, г/т	
Ag I 328,07	0,15	0,14
B I 249,68	39	38
Ba II 233,53	150	130
Be I 234,86	1,5	0,8
Co I 345,35	5,5	5,7
Cr II 283,56	120	110
Cu I 327,40	44	45
Hf I 286,64	17	21
Mn II 260,57	47	45
Ni I 305,08	76	75
P I 214,91	250	280
Pb I 283,31	45	45
Sn I 317,50	3,2	3,4
V II 318,77	66	66
Zn I 213,86	33	29

* Относительное стандартное отклонение результатов измерений S_r — 0,05 – 0,12.

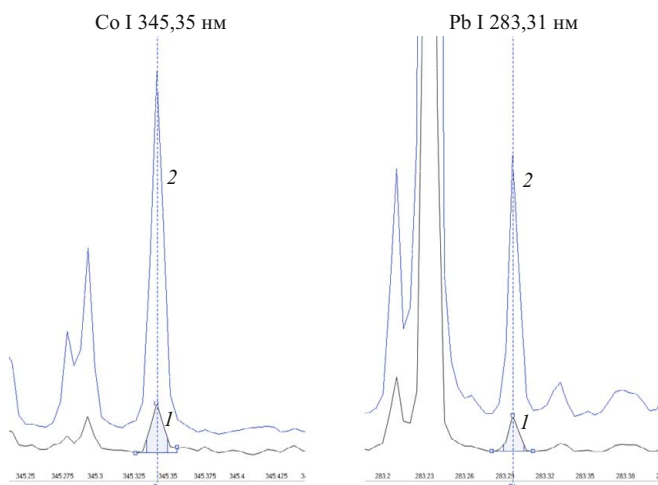


Рис. 2. Спектральные линии Co I 345,35 нм и Pb I 283,31 нм, полученные при прямом анализе (1) и после обугливания (2)

Анализ проб малой массы. В медико-биологических исследованиях с маленькими экспериментальными животными часто возникает необходимость анализа образцов массой не более 1–2 мг. Возможность ДДП-АЭС анализа проб массой 2–3 мг лиофилизованной плазмы крови экспериментальных мышей была показана ранее [10]. В настоящей работе получены следующие результаты анализа высокомолекулярного белкового комплекса массой 1,3 мг, выделенного из грудного молока человека (мкг/г): Al — 7,1; В — 35; Са — 1500; Cd — 1,2; Cu — 53; Fe — 64; Mg — 150; Mn — 2,3; Ni — 9,4; Pb — 16; Sr — 5,1; Zn — 370.

Видно, что наряду с эссенциальными элементами (Fe, Са, Mg, Cu, Zn) белковый комплекс содержит относительно высокие для биологических проб концентрации Al, Cd, Pb, Ni. Навеску пробы смешивали с 29 мг буфера, нагревали до 300 °С в течение 15 мин и растирали в ступке из оргстекла. Результат анализа

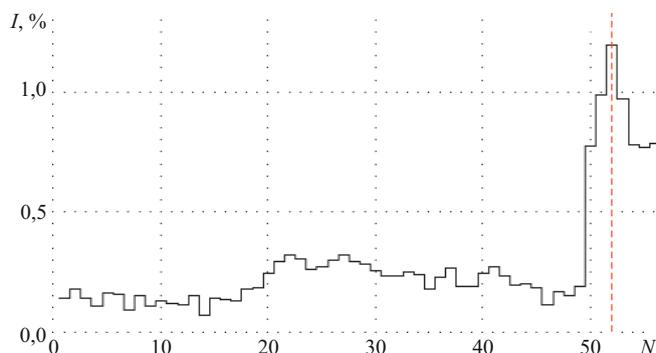


Рис. 3. Гистограмма для линии Mg II 280,27 нм при введении в плазму частицы алмаза

был получен для трех параллельных определений при введении в плазму 10 мг пробы в условиях, приведенных выше. Термообработка обеспечивает лучшую сходимость результатов анализа, уменьшая электростатические взаимодействия частиц пробы, что способствует их более равномерному распределению в разбавленной пробе.

Другим примером может служить частица алмаза массой меньше 1 мг, в которой необходимо обнаружить элементы-включения. Использование графитовой дуги постоянного тока как традиционного источника возбуждения для качественного анализа порошковых и компактных проб в данном случае может привести к выбросу частицы из кратера электрода при поджиге дуги или сплавлению частицы с материалом электрода.

Важным достоинством программы «АТОМ», разработанной для регистрации и обработки спектров, является возможность регистрации спектра каждой базовой экспозиции. При использовании ДДП частицу алмаза помещали в стаканчик для подачи пробы и выдували транспортирующим газом в плазму. В данном

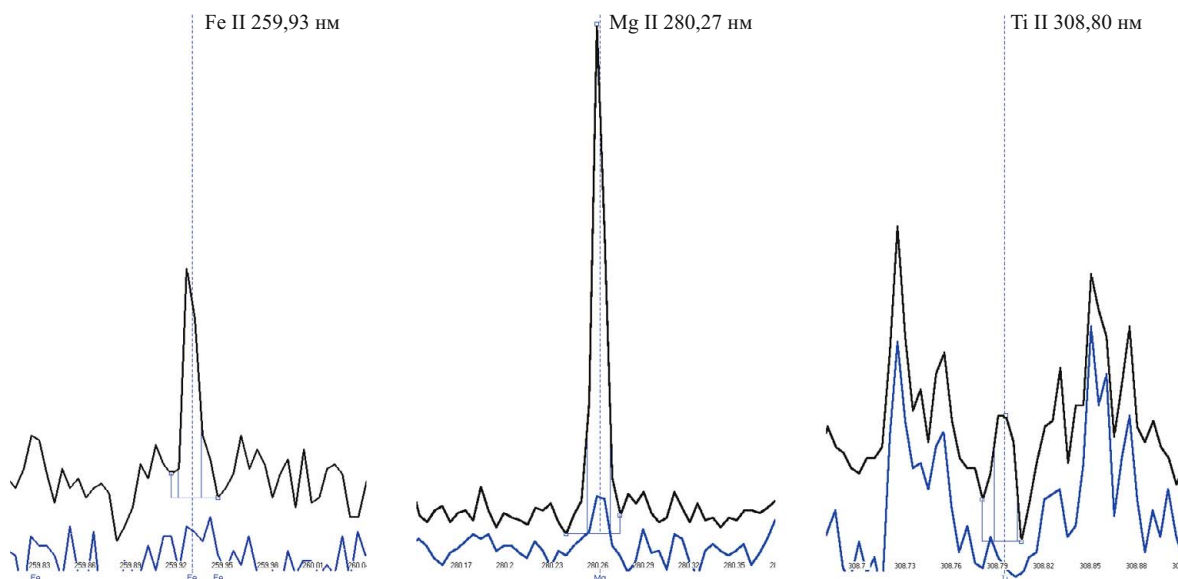


Рис. 4. Линии элементов-включений в частице алмаза (52-я экспозиция), нижний спектр — фоновый

эксперименте регистрировали спектр каждой базовой экспозиции (80 мс) с момента начала регистрации, включая время подъема стаканчика. Гистограмма поступления Mg в плазму представлена на рис. 3.

Как видно из рис. 3, Mg появляется в зоне наблюдения лишь на 50-й экспозиции (через 4 с после начала регистрации спектров), а интенсивность сигнала Mg достигает максимального значения на 52-й экспозиции. Кроме Mg в спектрах обнаружены линии Fe и Ti, их максимальная интенсивность также соответствует 52-й экспозиции. Одновременное появление этих элементов в спектре свидетельствует об их связи с одной частицей.

Спектральные линии Mg, Fe, Ti приведены на рис. 4. В качестве фонового взят спектр, полученный при использовании пустого стаканчика в аналогичных условиях. В случае регистрации интегральной интенсивности (среднее арифметическое интенсивностей всех базовых накоплений) обнаружение этих элементов в данной частице было бы невозможно из-за слабых интенсивностей линий даже в 52-й экспозиции, где наблюдается их максимум.

Следует отметить, что такой подход возможен только при анализе частиц легких матриц, для тяжелых матриц возникает проблема переноса частицы в плазму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 4. С. 21 – 29.
2. 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. Ч. II. С. 7 – 13.
3. 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. Vol. 80. P. 2187 – 2190.
4. Zaksas N. P., Nevinsky G. A. Solid sampling in analysis of animal organs by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2011. Vol. 66. P. 861 – 865.
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. Vol. 391. P. 687 – 693.
6. 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.
7. 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. Vol. 17. P. 270 – 273.
8. Заксас Н. П., Шелпакова И. Р., Герасимов В. А. Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазматроне / Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 254 – 260.
9. Аношкина Ю. В., Асочакова Е. М., Бухарова О. В., Отмахов В. И., Тишин П. А. Оптимизация условий пробоподготовки углеродистых геологических проб для последующего анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 47 – 58.
10. Zaksas N., Gluhcheva Y., Sedykh S., Madsharova M., Atanassova N., Nevinsky G. Effect of CoCl₂ treatment on major and trace element metabolism and protein concentration in mice / J. Trace Elem. Med. Biol. 2013. Vol. 27. P. 27 – 30.

REFERENCES

1. Labusov V. A. Kompleksy priborov dlya atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza na osnove spektrometra «Grand» [A set of devices for atomic-emission spectral analysis based on "Grand" spectrometer] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 4. P. 21 – 29 [in Russian].
2. Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAES [New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
3. 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. Vol. 80. P. 2187 – 2190.
4. Zaksas N. P., Nevinsky G. A. Solid sampling in analysis of animal organs by two-jet plasma atomic emission spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2011. Vol. 66. P. 861 – 865.
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. Vol. 391. P. 687 – 693.
6. Zaksas N. P., Komissarova L. N., Shelpakova I. R. Atomno-émissionnyi spektral'nyi analiz vysokochistogo dioksida tellura s vozbuzhdeniem spektrov v dvukhstruynom dugovom plazmotrone [Atomic emission spectral analysis of high purity tellurium dioxide with spectrum excitation in a two-jet plasmatron] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 240 – 244 [in Russian].
7. 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. Vol. 17. P. 270 – 273.
8. Zaksas N. P., Shelpakova I. R., Gerasimov V. A. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2004. Vol. 59. P. 222 – 228.
9. Anoshkina Yu. V., Asochakova E. M., Bukharova O. V., Otмахov V. I., Tishin P. A. Optimizatsiya uslovii probopodgotovki uglerodistykh geologicheskikh prob dlya posleduyushchego analiza metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi [Optimization of sample preparation conditions of carbonaceous geological samples for following analysis by mass-spectrometry with inductively coupled plasma] / Analit. Kontrol'. 2013. Vol. 17. N 1. P. 47 – 58 [in Russian].
10. Zaksas N., Gluhcheva Y., Sedykh S., Madsharova M., Atanassova N., Nevinsky G. Effect of CoCl₂ treatment on major and trace element metabolism and protein concentration in mice / J. Trace Elem. Med. Biol. 2013. Vol. 27. P. 27 – 30.

УДК 533.9

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТРИЧНЫХ ПОМЕХ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДУГОВЫМ АРГОНЫМ ДВУХСТРУЙНЫМ ПЛАЗМОТРОНОМ

© А. С. Черевко, А. А. Морозова¹

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Изучено влияние матричных элементов Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Ce, La, Y на условия возбуждения спектров в плазменной струе дугового аргонового двухструйного плазмотрона. Выявлены доминирующие механизмы возбуждения атомов и ионов аналита с различными энергетическими характеристиками в присутствии той или иной матрицы. Обнаружен новый вид матричных помех, обусловленных низким вторым ионизационным потенциалом матричных элементов. Такие элементы, особенно имеющие низколежащие уровни двухзарядного иона, уменьшают заселенность возбужденного состояния атома аргона в плазме, что приводит к ослаблению эффективности возбуждения ионной эмиссии аналита через ионизацию Пеннинга.

Ключевые слова: дуговой аргоновый двухструйный плазмотрон; матричные помехи; электронная конфигурация; ионизация Пеннинга; перенос заряда; ион-электронная рекомбинация.

В настоящее время в отечественной аналитической практике для многоэлементного анализа разнообразных объектов широко используют атомно-эмиссионную спектрометрию с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном (АЭС с ДДП). Считается, что матричные помехи в АЭС с ДДП невелики. Однако они существуют и способны вносить значимые погрешности в результаты анализа. Как правило, матричный эффект и связанные с ним отклонения аналитического сигнала являются следствием трех основных факторов: 1) изменения механизма ионизации, возбуждения и переноса энергии, обусловленные воздействием на аналит процессов в плазме; 2) изменения эффективности формирования и поступления в плазму паров анализируемого материала; 3) спектральных помех. Помехи, означенные в последних двух пунктах, предсказуемы. Опытному аналитику нетрудно минимизировать или устранить действие этих факторов, подобрав подходящий элемент сравнения и используя в качестве аналитического сигнала относительную интенсивность спектральных линий гомологической пары. Однако матричные помехи, затрагивающие возбуждение и ионизацию аналита (назовем их «плазмозвязанными» помехами), наиболее сложны. Они воздействуют на механизм возбуждения спектров и такие важнейшие параметры плазмы, как температура и электронная плотность. Степень влияния таких помех неодинакова для различных видов аналита и зависит от характеристик определяемых элементов и их эмиссионных линий. Поэтому плазмозвязанные матричные помехи трудно распознаваемы, особенно при многоэлементном анализе.

В аналитических зонах плазменной струи ДДП имеет место нарушение локального термодинамического равновесия (ЛТР) [1, 2]. В такой плазме при возбуждении и ионизации аналита важны не только электронные соударения, но и радиационные процессы. Возможна также передача энергии аналиту при столкновениях с ионами или возбужденными атомами аргона. Поэтому сущность матричных помех не может быть понята без тщательного изучения изменений механизма возбуждения аналита в плазме при введении в нее веществ различного химического состава. В настоящей работе представлены результаты исследования матричного эффекта в плазме ДДП для широкого круга определяемых и матричных элементов. Особое внимание было уделено рассмотрению отклика высоколежащих энергетических ионных уровней аналитов на присутствие той или иной матрицы, а также роли низкого второго ионизационного потенциала исследуемых матричных элементов в изменении механизма возбуждения аналита.

Для проведения эксперимента приготовили смеси на основе спектрально чистого графитового порошка, содержащие один из девяти исследуемых матричных элементов (Rb, K, Na, Ba, Sr, Ca, Ce, La, Y), и *стандартную смесь*, содержащую двенадцать определяемых элементов (Be, Cd, Cu, Cr, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Zn, V, Ti). Содержание каждого матричного элемента составляло 30 %, а определяемых элементов — в 1000 раз меньше. *Стандартную смесь* тщательно перемешивали со смесью, содержащей один из матричных элементов, в соотношении 1:1. Каждый из девяти исследуемых образцов, следовательно, содержал 15 % какого-либо матричного элемента и все определяемые элементы. Десятый образец содержал только опреде-

¹ Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: cherevko@issa.nsc.ru

Таблица 1. Характеристика матричных элементов

Матричный элемент	1-й ИП, эВ	2-й ИП, эВ	Конфигурация M^{2+} основного состояния [11]	Конфигурация M^{2+} первого возбужденного состояния [11]	Энергия возбуждения M^{2+} , эВ [11 – 13]	Общая энергия возбуждения M^{2+} , эВ
Rb	4,18	27,50	—	—	—	—
K	4,34	31,80	—	—	—	—
Na	5,14	47,29	—	—	—	—
Ba	5,21	10,00	$5p^6-1S_0$	$5p^55d-[1/2]_0$	16,46	26,46
Sr	5,69	11,03	$4p^6-1S_0$	$4p^54d-[1/2]_0$	21,86	32,91
Ca	6,11	11,87	$3p^6-1S_0$	$3p^53d-[1/2]_0$	25,22	37,09
Ce	5,57	10,85	$4f^2-3H_4$	$4f^2-3H_5$	0,19	11,04
La	5,61	11,06	$5d-2D_{3/2}$	$5d-2D_{5/2}$	0,20	11,26
Y	6,51	12,24	$4d-2D_{3/2}$	$4d-2D_{5/2}$	0,09	12,33

ляемые элементы. В плазменную струю ДДП последовательно вдували 40 мг каждой из полученных таким образом смесей.

Характеристика матричных элементов представлена в табл. 1. Условно их можно разделить на три группы: Rb, K, Na — щелочные или легкоионизируемые элементы (ЛИЭ), Ba, Sr, Ca — щелочноземельные элементы и Ce, La, Y — редкоземельные элементы. Особенностью последних двух групп матричных элементов является низкий второй ионизационный потенциал (ИП).

Характеристика определяемых элементов и рассмотренных спектральных линий представлена в табл. 2. Для изучения матричного эффекта интенсивности 49 спектральных линий 12 определяемых элементов были определены поочередно в отсутствие и в присутствии каждой матрицы.

Установка для проведения исследований (ДДП-МАЭС) включает источник возбуждения спектров — дуговой аргоновый двухструйный плазмотрон (ДДП), устройство для распыления и подачи в плазменную струю исследуемого тонкодисперсного порошка, спектрометр (PGS-2), многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) с программным обеспечением «Атом». Подробно принцип работы ДДП и возможности МАЭС описаны в работах [3, 4]. Условия работы ДДП типичны для многоэлементного анализа: сила тока — 80 А, расход плазмообразующего и транспортирующего газа (аргона) — 3,0 и 1,5 л/мин соответственно, аналитическая зона плазмы расположена на расстоянии 7–10 мм от точки слияния струй (место максимальной интенсивности фона в области слияния струй), регистрация спектров — фотоэлектрическая (анализатор МАЭС).

Для оценки величины матричного эффекта использовали *относительную интенсивность* $F = I_m/I_0$, где I_m , I_0 — интенсивности линии в присутствии и в отсутствие матрицы соответственно. Это отношение отражает сумму двух матричных помех: 1) изменение переноса энергии в плазме, т.е. изменение механизма возбуждения аналита (плазмосвязанный матричный эффект); 2) изменение эффективности распыления исследуемого образца и его поступления в плазму (неплазмосвязанный матричный эффект). Для оценки

только плазмосвязанного матричного эффекта использовали *относительное ион/атомное отношение интенсивностей линий* $A = (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_m / (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_0$, где $(I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_m$, $(I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_0$ — ион/атомные отношения интенсивностей линии в присутствии и в отсутствие матрицы соответственно. Ион/атомное отношение интенсивностей спектральных линий одного и того же элемента — это известный индикатор присутствия плазмосвязанного матричного эффекта. Изменение этого отношения предполагает изменение температуры и электронной плотности плазмы, которые являются ее важными фундаментальными характеристиками. Погрешность определения F и A в наших экспериментах составила порядка 3 и (5–7) % соответственно.

Согласно литературным данным [1, 2, 5, 7] в плазме ДДП возможны следующие механизмы возбуждения аналита: 1) возбуждение и ионизация посредством электронного удара; 2) перенос заряда; 3) ионизация Пеннинга; 4) ион-электронная рекомбинация. Хотя есть экспериментальные доказательства существования этих механизмов, остается не полностью понятным вопрос, какой из них и в каких случаях доминирует. На рис. 1 показана зависимость относительной интенсивности спектральных линий F от энергии возбуждения атомов и суммарной энергии ионизации и возбуждения ионов в присутствии исследуемых матричных элементов. На рисунке исключены «совпадающие» точки, т.е. одинаковые значения F для некоторых атомных и ионных уровней представлены одной точкой. Исключены из рассмотрения также спектральные линии (см. табл. 2), испытывающие спектральные помехи от матричных и «третьих» элементов. Согласно рис. 1 в целом для всех матриц имеют место следующие закономерности:

интенсивность атомных линий для всех матриц возрастает примерно в одинаковой степени и тем сильнее, чем ниже энергия возбуждения атома;

интенсивности линий, соответствующих переходам из высоколежащих энергетических состояний атома (7–8 эВ) и низколежащих состояний иона (10–14 эВ), остаются неизменными или изменяются слабо (матричные помехи незначительны или отсутствуют);

Таблица 2. Характеристика определяемых элементов

Определяемый элемент	Спектральная линия, нм	Энергия возбуждения, эВ	Энергия ионизации, эВ	Суммарная энергия, эВ
Be I	234,86	5,28	—	5,28
Be II	313,11	3,96	9,32	13,28
Be II	313,04	3,96	9,32	13,28
Cd I	228,80	5,42	—	5,42
Cd II	226,50	5,47	8,99	14,46
Cd II	214,44	5,78	8,99	14,77
Cu I	327,40	3,79	—	3,79
Cu I	324,75	3,82	—	3,82
Cu I	221,46	6,99	—	6,99
Cu I	222,78	7,21	—	7,206
Cu II	214,90	8,49	7,73	16,22
Cr I	302,16	5,13	—	5,13
Cr II	284,00	8,12	6,77	14,89
Cr II	283,42	8,67	6,77	15,44
Cr II	286,51	5,83	6,77	12,60
Mg I	285,21	4,35	—	4,35
Mg I	202,58	6,12	—	6,12
Mg II	280,27	4,42	7,65	12,07
Mg II	279,08	8,86	7,65	16,51
Mg II	279,80	8,86	7,65	16,51
Mg II	279,55	4,43	7,65	12,08
Mn I	280,11	4,43	—	4,43
Mn I	279,48	4,44	—	4,44
Mn I	258,43	7,12	—	7,12
Mn II	260,57	4,75	7,44	12,19
Mn II	259,37	4,77	7,44	12,21
Mn II	257,61	4,81	7,44	12,25
Mn II	293,31	5,41	7,44	12,85
Ni I	341,48	3,66	—	3,66
Ni II	239,45	6,86	7,63	14,49
Pb I	283,31	4,38	—	4,38
Pb I	217,00	5,71	—	5,71
Pb II	220,35	7,37	7,42	14,79
Pd I	244,79	5,06	—	5,06
Pd I	342,12	4,58	—	4,58
Pd I	302,79	5,05	—	5,05
Pd II	248,89	8,34	8,09	16,43
Zn I	213,86	5,80	—	5,80
Zn I	330,26	7,78	—	7,78
Zn I	334,50	7,78	—	7,78
Zn II	206,20	6,01	9,39	15,40
Zn II	202,55	6,12	9,39	15,51
V I	318,34	3,91	—	3,91
V II	310,23	4,36	6,74	11,10
V II	318,77	4,96	6,74	11,70
Ti I	295,61	4,24	—	4,24
Ti I	319,99	3,92	—	3,92
Ti II	284,19	4,97	6,82	11,79
Ti II	321,71	3,89	6,82	10,71

с увеличением общей энергии возбуждения относительная интенсивность ионных линий заметно уменьшается, т.е. появляется матричный эффект;

как только общая энергия возбуждения ионов приближается к 1-му ПИ аргона (15,75 эВ), уменьшение

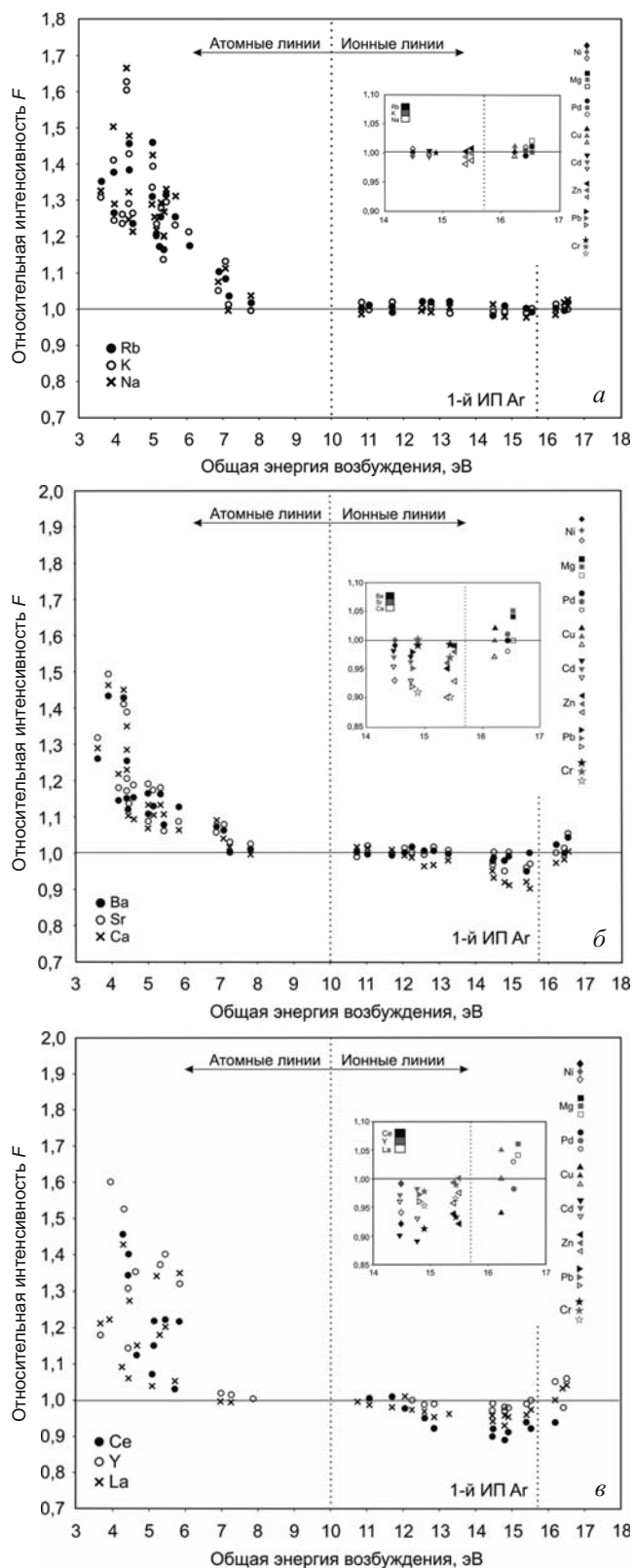


Рис. 1. Относительная интенсивность атомных и ионных спектральных линий определяемых элементов в присутствии 15 % матричного элемента: а — Rb, K и Na; б — Ba, Sr и Ca; в — Ce, La и Y (вставка показывает увеличенную часть графика в диапазоне 14 – 17 эВ)

интенсивности некоторых ионных линий для второй и третьей групп матричных элементов ослабляется,

F приближается к единице или даже увеличивается. Для первой группы матричных элементов (Rb, K, Na) ионные линии или практически не испытывают матричных помех, или отклонение значения F от единицы для линий, соответствующих переходам из высоколежащих энергетических состояний, очень мало.

Рассмотрим детально матричный эффект и сопутствующий ему механизм возбуждения для различных видов аналита.

Атомные спектральные линии. Увеличение интенсивности атомной эмиссии в плазменной струе ДДП в присутствии Rb, K, Na, Ca, Mg — известный факт, описанный в литературе. Здесь мы лишь отметим предлагаемый [6, 7] механизм возбуждения атомной эмиссии в присутствии легко- и среднеионизуемых матричных элементов. Матричный эффект для атомных спектральных линий в ДДП обусловлен тремя причинами: 1) сдвигом ионизационного равновесия в сторону образования атомов; 2) уменьшением диффузии атомов в радиальном направлении за счет ослабления внутреннего радиального электрического поля (амбиполярной диффузии); 3) общим «расширением» плазмы, увеличивающим коэффициент использования паров и время пребывания аналита в зоне возбуждения. Результаты нашего исследования подтверждают это заключение, если отнести вторую и третью группы исследуемых матричных элементов к среднеионизуемым по первому ИП.

Ионные линии, соответствующие переходам из низколежащих энергетических состояний (10–14 эВ). Наблюдаемый сдвиг ионизационного равновесия в плазме ДДП в присутствии исследуемых матричных элементов с более низким, чем у углерода, потенциалом ионизации предполагает уменьшение степени ионизации определяемых элементов и, следовательно, уменьшение интенсивности их ионных спектральных линий. Однако в наших экспериментах ионная эмиссия остается практически постоянной (в пределах погрешности эксперимента) до определенного энергетического уровня (≤ 14 эВ). Пространственное перераспределение заряженных частиц в плазме (амбиполярная и поперечная диффузия) в присутствии матричных элементов увеличивает время пребывания в зоне возбуждения не только атомов, но и ионов. Это уменьшает ожидаемое падение интенсивности ионных линий определяемых элементов от сдвига ион-атомного равновесия. Вместе с тем в аргоновой ч-ЛТР плазме, каковой является ДДП [2], существенную роль в усилении эмиссии ионов может играть ионизация Пеннинга ($Ag^* + M \rightarrow Ag + M^{++} + e$). Существуют метастабильные уровни Ag^* (11,50 и 11,67 эВ) и Ag_2^* (10,2 и 14,0 эВ), которые могут участвовать в ионизации Пеннинга. Противоположные конкурирующие механизмы (сдвиг ион-атомного равновесия — с одной стороны, а также ионизация Пеннинга и ослабление амбиполярной и поперечной диффузии паров — с другой) способствуют тому, что ионные

спектральные линии с общей энергией возбуждения ≤ 14 эВ не испытывают плазмозвязанных матричных помех.

Ионные линии, соответствующие переходам из высоколежащих энергетических состояний (14–17 эВ). Очевидный матричный эффект наблюдается для ионной эмиссии элементов с общей энергией возбуждения >14 эВ в присутствии матричных элементов второй и третьей групп. Вставки на рис. 1 отражают увеличенную часть графика от 14 до 17 эВ. Здесь механизм возникновения матричных помех удобно рассматривать отдельно для интервалов энергий 14–15,5 и 15,5–16,5 эВ.

Интервал энергий (14–15,5) эВ. В этом интервале энергий относительная интенсивность рассматриваемых ионных линий определяемых элементов для первой группы матричных элементов или не изменяется, или уменьшается очень незначительно для энергий порядка 15,5 эВ. Матричного эффекта фактически нет. Для второй и третьей групп матричных элементов имеет место заметное уменьшение значения F . В случае матричных элементов третьей группы матричный эффект увеличивается в ряду $Ce > La > Y$. Более значительный матричный эффект от второй и третьей групп матричных элементов мы связываем с их низким вторым ионизационным потенциалом. Как будет показано ниже, матричные элементы с низким вторым ИП «гасят» заселенность метастабильных возбужденных состояний аргона, тем самым уменьшая обусловленные ионизацией Пеннинга заселенности возбужденных ионных уровней определяемых элементов. Для более высоких значений общей энергии возбуждения также возрастает роль сдвига ионизационного равновесия в плазме в сторону уменьшения концентрации ионов.

Интервал энергий (15,75–16,5) эВ. Уменьшение относительной интенсивности F ослабляется, когда общая энергия возбуждения ионных линий приближается к первому ионизационному потенциалу аргона (15,75 эВ). Для ионных линий с общей энергией возбуждения $>15,75$ эВ значение F приближается к единице (нет матричного эффекта) или даже увеличивается, как в случае атомных линий. Очевидно, что доминирующим механизмом возбуждения ионной эмиссии в этом интервале энергий является нерезонансная перезарядка, т.е. перенос заряда иона аргона в основном состоянии к атому аналита с его одновременным возбуждением ($Ar^+ + M \rightarrow Ar + M^{++} + \Delta E$). Осуществление этой реакции, как известно, связано с рядом ограничений: малое значение величины ΔE (квазирезонансность уровней взаимодействующих частиц), удовлетворение правилу спинов Вигнера и др. Поэтому перенос заряда возможен только для специфических высоколежащих энергетических ионных уровней некоторых элементов. Степень воздействия реакции переноса заряда на эти уровни может быть различной в зависимости от полноты выполнения этих ограничений. Относительная интенсивность различных ква-

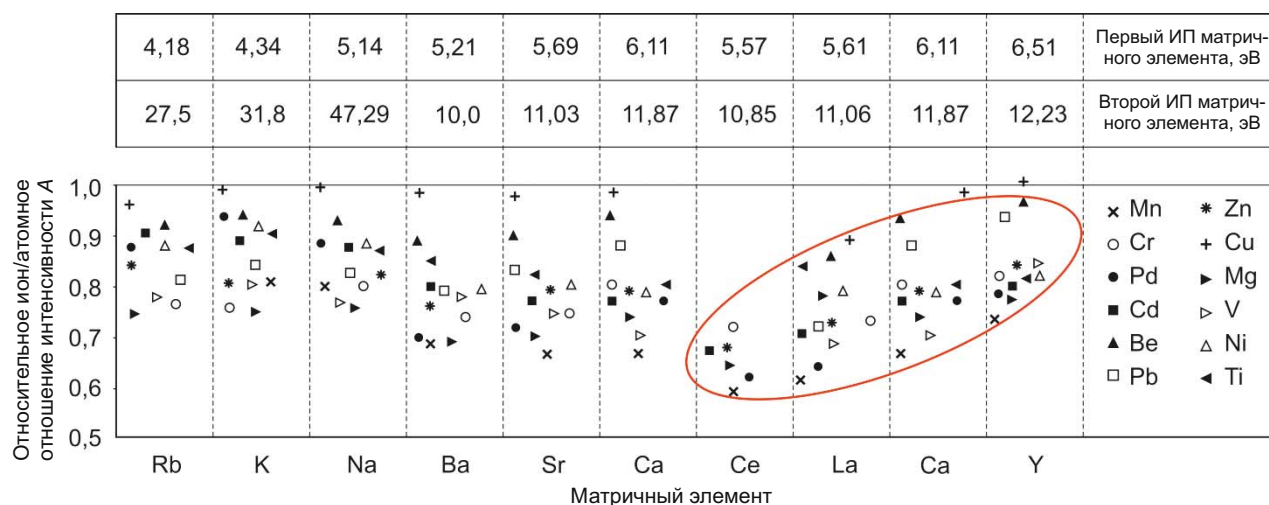


Рис. 2. Значения относительного ион/атомного отношения интенсивностей выбранных спектральных линий определяемых элементов (см. табл. 2) для различных матриц

зирезонансных эмиссионных линий в присутствии матрицы может меняться еще и потому, что перенос заряда является не единственным механизмом возбуждения этих уровней. Если перенос заряда только немного содействует общему возбуждению, а другие механизмы (термическое возбуждение в соответствии с формулой Саха – Больцмана или ионизация Пеннинга) доминируют, то квазирезонансные линии будут вести себя как «нормальные» ионные линии.

Второй ионизационный потенциал матричных элементов. Для оценки изменений только условий возбуждения спектров в присутствии исследуемых матриц (плазмозвязанный матричный эффект) по экспериментальным данным рассчитывали относительное ион/атомное отношение интенсивностей спектральных линий $A = (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_M / (I_{\text{ион}}/I_{\text{атом}})_0$. Используемые пары спектральных линий выделены в табл. 2 жирным шрифтом. На рис. 2 приведены значения A в присутствии той или иной матрицы (показаны в виде широкой полосы во избежание наложения точек). В настоящем исследовании мы не акцентируем внимание на поведении отдельных элементов в присутствии той или иной матрицы. Важны общие тенденции, которые можно сформулировать следующим образом.

Для всех матричных элементов относительное ион/атомное отношение интенсивностей рассматриваемых пар линий определяемых элементов меньше единицы.

Матричные помехи от Rb, K, Na примерно одинаковы в пределах погрешности эксперимента.

Для матричных элементов третьей группы (Ce, La, Y) имеет место четкая корреляция между их вторым ИП и изменением ион/атомного отношения интенсивностей линий определяемых элементов (на рис. 2 выделено эллипсом). Общей чертой матричных элементов этой группы являются их относительно низкие вторые ИП, составляющие от 10,85 до 12,23 эВ.

Матричные элементы Ba и Sr, имеющие самый низкий второй ИП (10,0 и 11,3 эВ соответственно) должны оказывать максимальный матричный эффект, однако это не так. Матричный эффект Ba и Sr сравним с Ca и значительно ниже, чем матричный эффект РЗЭ.

На рис. 3 показана та же зависимость A от второго ИП матрицы, но в несколько ином виде. Точки, соответствующие значениям A определяемых элементов в присутствии матричных элементов Ba и Sr, выпадают из общей закономерности: на графиках эти точки более крупные и выделены цветом.

Далее попытаемся осмыслить зависимость влияния матричных элементов от их второго ИП и понять причину аномального влияния Ba, Sr и Ca.

Предполагаемый механизм влияния матричных элементов с низким вторым ионизационным потенциалом. На первый взгляд, связь матричных помех со вторым ИП матричного элемента можно приписать образованию двухзарядного иона матричного элемента: появляется дополнительный канал для производства электронов. Однако дополнительная генерация электронов от двухкратной ионизации матричного элемента будет незначительной (не более 10%) [8]. Маловероятно, чтобы такое незначительное увеличение электронной плотности воздействовало на механизм возникновения матричного эффекта (рост столкновительного возбуждения, сдвиг ионизационного равновесия для аналита, ион-электронная рекомбинация, амбиполярная диффузия). Различное влияние матричных элементов с близкими значениями второго ИП (Ba, Sr, Ca — с одной стороны и Ce, La, Y — с другой) на аналитический сигнал также подтверждает отсутствие вклада незначительной дополнительной генерации электронов в возникновение матричных помех. Логично предположить, что влияние рассматриваемых матричных элементов определяется другими факторами.

В этом контексте рассмотрим ионизацию Пеннинга. О немаловажной роли этого процесса при возбуж-

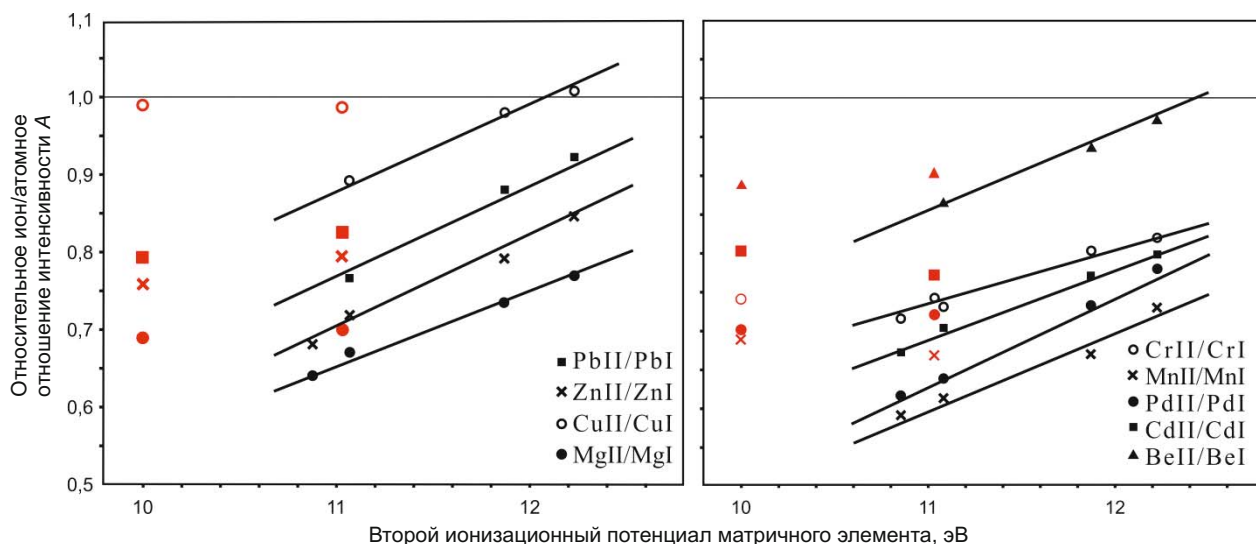
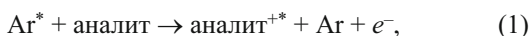


Рис. 3. Зависимость относительного ион/атомного отношения интенсивностей спектральных линий определяемых элементов от второго ионизационного потенциала матричных элементов второй и третьей групп (см. рис. 2)

дении анализита в ДДП было сказано выше. Естественно предположить, что ионизация Пеннинга является важным механизмом для ионизации и возбуждения ионных уровней не только анализита, но и матричного элемента. Если метастабильные атомы аргона Ar^* взаимодействуют с однозарядными ионами матричных элементов, то вследствие близости энергии возбуждения аргона и второго ИП матричного элемента вполне возможно образование двухзарядного матричного элемента. Для матриц с низким вторым ИП энергии Ar^* достаточно, чтобы не только дважды ионизовать матричный элемент, но и возбудить ион. Вследствие такой двойной ионизации Пеннинга заселенность Ar^* уменьшится. Образовавшиеся двухзарядные ионы матричного элемента вследствие их высокой потенциальной энергии будут рекомбинировать с электронами плазмы. Известно, что скорость ион-электронной рекомбинации прямо пропорциональна заряду иона, поэтому эффективность ион-электронной рекомбинации для двухзарядных ионов будет в несколько раз большей, чем для однозарядных. Как только произойдет ион-электронная рекомбинация двухзарядного иона матричного элемента, образовавшийся однозарядный ион будет снова доступен для взаимодействия с Ar^* . Схематически диаграмма этого циклического процесса, включающего ионизацию Пеннинга и последующую ион-электронную рекомбинацию, представлена ниже:



Суммарным эффектом является значительное снижение концентрации возбужденных атомов аргона (уравнения 2 и 3) и, следовательно, падение эффективности возбуждения ионных уровней анализита и интенсивностей соответствующих ионных линий (уравнение 1).

Согласно реакции (4) имеет место аналогичный цикл: ионизация Пеннинга, релаксация M^{2+*} до M^{2+} и последующая ион-электронная рекомбинация до M^+ . Реакция (4) может иметь место только для таких матричных элементов, как Ce, La, Y, и невозможна для Ba, Sr, Ca. В табл. 1 приведены характеристики исследуемых матричных элементов: энергия основного состояния и энергия низколежащего уровня (или первого возбужденного состояния) двухзарядного иона M^{2+} , а также электронные конфигурации этих уровней. В табл. 1 показана существенная разница характеристик между двумя группами матричных элементов с низким вторым ИП. Двухзарядные ионы Ba, Sr и Ca имеют электронную конфигурацию инертного газа, основными особенностями которой являются отсутствие низколежащих энергетических уровней и высокая энергия первого возбужденного состояния M^{2+} . Для возбуждения Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} необходима энергия 16,48, 21,86 и 25,22 эВ соответственно, что выше энергии основного состояния соответствующего двухзарядного иона. Такая высокая энергия первого возбужденного состояния дает основание считать, что ионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} всегда находятся только в основном электронном состоянии. Эти матричные элементы не имеют низколежащих энергетических уровней M^{2+} : первое возбужденное состояние M^{2+} слишком высоко, чтобы быть заселенным за счет ионизации Пеннинга. Напротив, вследствие неполного заполнения f -оболочки Ce, La и Y низколежащие энергетические уровни этих элементов доступны для возбуждения M^{2+} . На рис. 4 представлена диаграмма энергетических

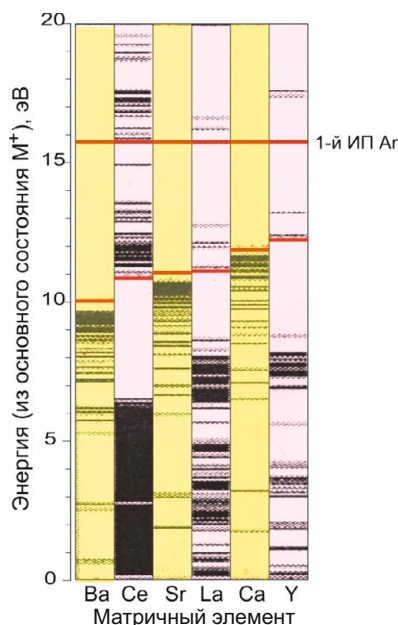


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней одно- и двухзарядных ионов матричных элементов (матричные элементы расположены слева направо по мере возрастания их вторых ионизационных потенциалов; энергия «0» соответствует основному состоянию однозарядного иона; второй ИП обозначен отдельно для каждого элемента красной линией)

уровней для M^+ и M^{2+} исследуемых матричных элементов с низким вторым ИП [9, 10].

Диаграмма наглядно демонстрирует, что Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} не имеют энергетических уровней между основным состоянием их двухзарядного иона и первым ионизационным потенциалом аргона (15,75 эВ). Напротив, Ce^{2+} , La^{2+} и Y^{2+} имеют возбужденные уровни, которые могут быть заселены за счет ионизации Пеннинга однозарядного иона (уравнение 4). В связи с этим уменьшение концентрации возбужденных атомов Ar^* в присутствии этих матричных элементов более значительно и, соответственно, больше матричный эффект.

Таким образом, установлен новый вид матричных помех в ДДП, обусловленных низким вторым ИП матричного элемента. Присутствие такой матрицы способствует уменьшению заселенности метастабильных уровней аргона (Ar^*) и, следовательно, уменьшению эффективности возбуждения ионных энергетических уровней аналита при ионизации Пеннинга. Степень уменьшения концентрации Ar^* связана не только с величиной 2-го ИП, но и наличием у двухзарядного иона матричного элемента низколежащих энергетических уровней.

Настоящее исследование показало, что возбуждение эмиссионных линий в плазме ДДП протекает по нескольким механизмам. Наблюдаемый матричный эффект представляет собой суммарный вклад различных механизмов возбуждения спектральных линий. Коррекцию плазмосвязанных матричных помех для атомной эмиссии достаточно просто осуществить

с помощью метода внутренней стандартизации: энергии возбуждения спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения должны быть близкими. Для ионной эмиссии близость энергетических характеристик аналитической пары спектральных линий может быть недостаточной — должны быть подобными также доминирующие механизмы возбуждения обеих спектральных линий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zaksas N. P. Comparison of excitation mechanisms in the analytical regions of a high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. Part B. 2015. Vol. 109. P. 39 – 43.
2. Черевко А. С. Исследование степени нарушения локального термодинамического равновесия в аналитической зоне дугового двухструйного плазмотрона / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 42 – 47.
3. Тагильцев А. П. Спектральный и химико-спектральный методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного плазмотрона: дис. ... канд. техн. наук. — Новосибирск: ИХ СО РАН, 1986.
4. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
5. Черевко А. С., Полякова Г. Е. К вопросу о механизме возбуждения спектров запыленной твердым аэрозолем плазменной струи дугового аргонового двухструйного плазмотрона / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 12. С. 1262 – 1266.
6. Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S. et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta. Part B. 1984. Vol. 39. P. 777 – 785.
7. Черевко А. С., Сысо А. И. Атомно-эмиссионное спектрографическое определение микроэлементов в объектах окружающей среды с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном / Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 8. С. 828 – 836.
8. Vanhaecke F., Vandecasteele C., Vanhove H., Dams R. Study of the intensity of M^+ , M^{2+} , MO^+ signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters / Microchim. Acta. 1992. Vol. 108. P. 41 – 51.
9. Moore C. E. Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra. — Washington: National Bureau of Standards, 1971.
10. Martin M. C., Zalubas R., Hagan L. Atomic energy levels — The Rare-Earth Elements. — Washington: National Bureau of Standards, 1978.
11. Ralchenko Yu., Kramida A. E., Reader J., and Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0). URL: <http://physics.nist.gov/asd> (2012, April 25).
12. Hellentin P. The spectrum of doubly ionized barium / Physica Scripta. 1976. Vol. 13. P. 155 – 165.
13. Persson W., Valind S. The spectrum of doubly ionized strontium / Physica Scripta. 1972. Vol. 5. P. 187 – 200.

REFERENCES

1. Zaksas N. P. Comparison of excitation mechanisms in the analytical regions of a high-power two-jet plasma / Spectrochim. Acta. Part B. 2015. Vol. 109. P. 39 – 43.
2. Cherevko A. S. Issledovanie stepeni narusheniya lokal'nogo termodinamicheskogo ravnovesiya v analiticheskoi zone dugovogo dvukhstruino-go plazmotrona [Study of the degree of violation of local thermodynamic equilibrium in analytical zone of two-jet plasmatron] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 42 – 47 [in Russian].
3. Tagil'tsev A. P. Spektral'nyi i khimiko-spektral'nyi metody analiza prob slozhnogo sostava s ispol'zovaniem dvukhstruino-go plazmotrona [Spectral and chemical-spectral methods of analysis of samples of complex composition with the two-jet plasmatron]. Author's Abstract of Candidate's Thesis. — Novosibirsk: Izd. INKh SO RAN, 1986 [in Russian].
4. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.
5. Cherevko A. S., Polyakova G. E. Mechanism of spectrum excitation in a solid aerosol — laden plasma jet of a two-jet argon arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 12. P. 1076 – 1080.

6. Yudelevich I. G., Cherevko A. S., Engelsht V. S. et al. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples / Spectrochim. Acta. Part B. 1984. Vol. 39. P. 777 – 785.
7. Cherevko A. S., Syso A. I. Atomic emission spectrographic determination of trace elements in environmental objects using a two-jet argon arc plasmatron / J. Anal. Chem. 2009. Vol. 64. N 8. P. 806 – 814.
8. Vanhaecke F., Vandecasteele C., Vanhoe H., Dams R. Study of the intensity of M^+ , M^{2+} , MO^+ signals in ICP-MS as a function of instrumental parameters / Microchim. Acta. 1992. Vol. 108. P. 41 – 51.
9. Moore C. E. Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra. — Washington: National Bureau of Standards, 1971.
10. Martin M. C., Zalubas R., Hagan L. Atomic energy levels — The Rare-Earth Elements. — Washington: National Bureau of Standards, 1978.
11. Ralchenko Yu., Kramida A. E., Reader J., and Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0). URL: <http://physics.nist.gov/asd> (2012, April 25).
12. Hellentin P. The spectrum of doubly ionized barium / Physica Scripta. 1976. Vol. 13. P. 155 – 165.
13. Persson W., Valind S. The spectrum of doubly ionized strontium / Physica Scripta. 1972. Vol. 5. P. 187 – 200.

УДК 543.423.1;543.07

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ «ПОТОК» И ДУГОВОГО ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА «ФАКЕЛ»

© А. С. Шавекин¹, А. В. Купцов², С. Б. Заякина¹, Г. Н. Аношин^{1,3}

Статья поступила 25 октября 2016 г.

Проведено определение золота, палладия и платины методом сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа в образцах сравнения с использованием двух спектральных комплексов «Гранд-Поток» и «Гранд-Факел». Комплексы отличаются только источниками возбуждения спектров: «Поток» — электродуговая установка для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания, «Факел» — двухструйный дуговой плазматрон. Измерена температура плазмы в этих источниках: «Поток» — 5346 К, «Факел» — 7478 К. Показано, что увеличение температуры плазмы приводит к увеличению интенсивности спектральных линий аналитов более чем на порядок величины, что определяет преимущество использования плазмотрона при определении благородных металлов. Установлено, что пределы обнаружения благородных металлов, полученные с помощью спектрального комплекса «Гранд-Факел» ниже, чем при использовании комплекса «Гранд-Поток»: золота — в 56 раз, палладия — в 11 раз, платины — в 77 раз.

Ключевые слова: сцинтилляционный атомно-эмиссионный спектральный анализ; двухструйный дуговой плазматрон; многоканальные спектрометры; анализатор МАЭС.

Сцинтилляционный метод эмиссионного спектрального анализа позволяет получить ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров [1]. По количеству вспышек (под вспышкой подразумевается появление в спектре и изменение интенсивности линии аналита по времени) можно судить о количестве частиц аналита в пробе, продолжительность вспышки характеризует размер частицы, а интенсивность — концентрацию в ней искомого элемента.

Условия возбуждения спектра в разных источниках различны, потому спектры одного образца, зарегистрированные с использованием одинаковых спектрометров, могут сильно различаться.

Целью работы является сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа при использовании двух разных источников возбуждения спектра порошковых проб: электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» и дугового двухструйного плазмотрона «Факел» [2, 3].

Аппаратура. Спектральный комплекс «Гранд-Поток» предназначен для экспресс-анализа порошковых проб природного и промышленного происхождения и включает установку «Поток», спектрометр «Гранд», а также вспомогательное оборудование для пробоподготовки. Методом просыпки-вдувания через вертикальную трубку порошкообразную пробу вводят в электродуговую установку «Поток».

Спектральный комплекс «Гранд-Факел» предназначен для экспресс-анализа порошковых проб природного и промышленного происхождения и включает установку «Факел», спектрометр «Гранд», а также вспомогательное оборудование для пробоподготовки. Методом просыпки-вдувания через вертикальную трубку порошкообразную пробу вводят в электродуговую установку «Факел».

¹ Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: shavekin@igm.nsc.ru

² Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.

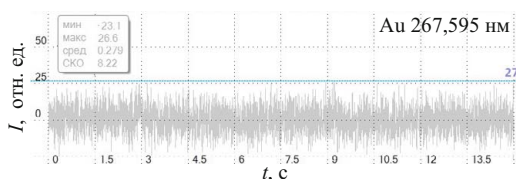


Рис. 1. Развертка по времени спектра чистого графитового порошка в области спектральной линии Au 267,595 нм

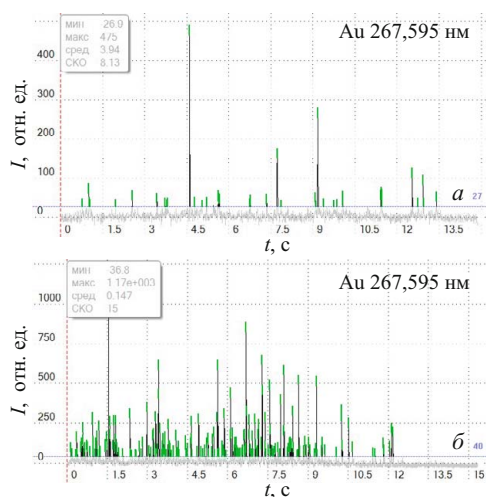


Рис. 2. Зависимости интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени в спектрах образца КП ОС-2, полученных с помощью комплексов: а — «Гранд-Поток»; б — «Гранд-Факел»

трическую дугу переменного тока, возникающую между двумя графитовыми электродами.

Спектральный комплекс «Гранд-Факел» состоит из дугового двухструйного плазматрона (ДДП) «Факел» и спектрометра «Гранд». В ДДП происходит возбуждение спектра, спектрометр регистрирует спектр испускания, возникшего в области слияния двух плазменных аргоновых потоков [4].

Необходимо отметить, что применяемые спектральные комплексы, производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск) отличались только источниками возбуждения спектров. Спектрометры «Гранд» были идентичны. Спектры регистрировал высокоскоростной анализатор МАЭС, содержащий 12 линеек фотодиодов БЛПП-369М1 [5]. Программное

Таблица 1. Содержание элементов в образцах сравнения ($\times 10^{-4}$ % масс.)

Образец	Au	Pd	Pt
КП ОС-1	3,40	52,1	13,7
КП ОС-2	1,13	17,4	4,6
КП ОС-3	0,337	5,8	1,5
КП ОС-4	0,125	1,9	0,5
КП ОС-5	0,042	0,64	0,17
КП ОС-6	0,014	0,21	0,056
КП ОС-7	0,005	0,07	0,019

обеспечение «Атом» обеспечивало управление всеми приборами комплекса для атомно-эмиссионного спектрального анализа; отображение спектров в любом масштабе (обзор всего спектра, участка спектра, отдельной линии); совмещение изображений нескольких спектров для визуального сравнения; отображение градуировочных графиков и таблиц результатов.

В обоих случаях масса навески составляла 30 мг, время полной экспозиции — 15 с, время базовой экспозиции — 4 мс.

Стандартные образцы. Для исследования применяли стандартный образец ГСО КП-1 «Платиновый концентрат», содержащий (% масс.) 3,06 Au; 46,9 Pd; 12,3 Pt. Образцы сравнения получены путем последовательного разбавления чистым графитовым порошком марки СЧ8-4 по ГОСТ 23463–79 (табл. 1).

Методика анализа. Для корректного вычисления аналитического сигнала необходимо установить максимальный порог интенсивности шума спектрального фона («нулевой порог»). Превышение данного порога аналитическим сигналом считается вспышкой частицы аналита на данной длине волны. Низкие значения нулевого порога приводят к завышению результатов анализа, так как в этом случае аналитический сигнал включает флуктуации интенсивности спектрального фона. И наоборот, высокие значения приводят к занижению результатов, так как интенсивность сигнала от маленьких частиц аналита в таком случае становится ниже нулевого порога.

Все исследованные образцы сравнения были приготовлены на углеродной основе. Для определения оптимального значения нулевого порога регистрировали спектры чистого графитового порошка с получением зависимости интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени. Нулевой порог равен 3σ — трем среднеквадратическим отклонениям интенсивности. На рис. 1 показан пример зависимости, полученной с использованием комплекса «Гранд-Поток»: нулевой порог составил 27 отн. ед. при максимальном сигнале 65 535 (2^{16}).

На рис. 2 приведены зависимости интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени в спектрах образца КП ОС-2, полученных с помощью комплексов «Гранд-Поток» (см. рис. 2, а) и «Гранд-Факел» (см. рис. 2, б). Видно, что для комплекса «Гранд-Факел» зарегистрировано большее количество частиц, чем для «Гранд-Поток».

Для каждого образца сравнения проводили по пять параллельных определений и по полученным данным строили градуировочные графики. Для сравнения приведены градуировочные графики для определения золота (267,585 нм) и палладия (342,124 нм): на рис. 3 — полученные с использованием установки «Поток», на рис. 4 — с использованием ДДП «Факел».

Из рис. 3, 4 видно, что графики, полученные при использовании ДДП, имеют меньший доверительный

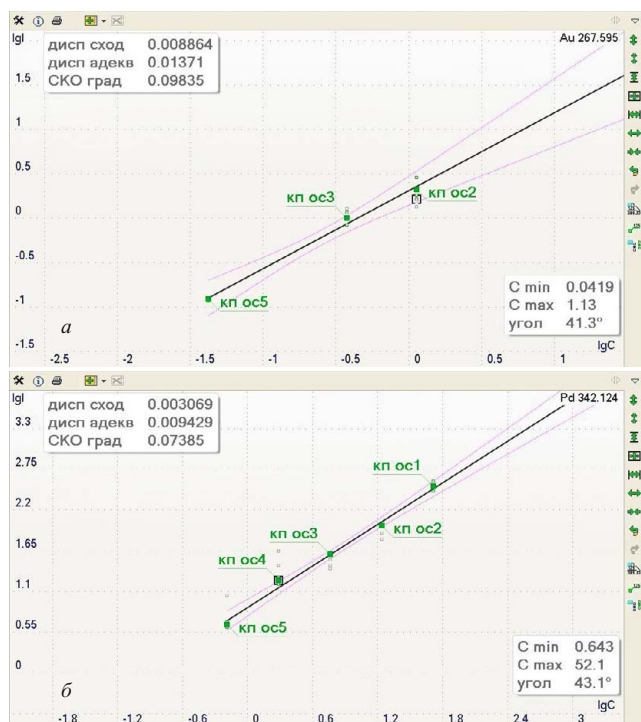


Рис. 3. Градуировочные графики для определения Au (а) и Pd (б) сцинтилляционным методом с использованием установки «Поток»

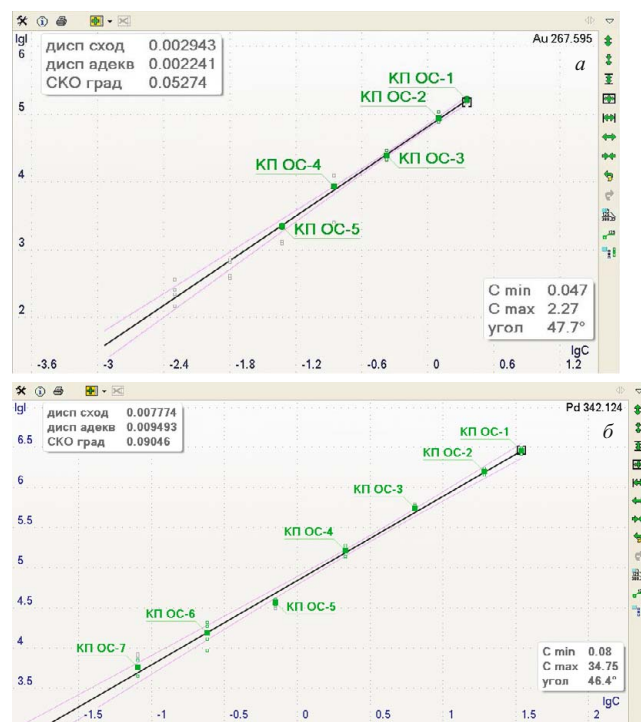


Рис. 4. Градуировочные графики для определения Au (а) и Pd (б) сцинтилляционным методом с использованием ДДП «Факел»

интервал и более широкий линейный динамический диапазон.

Температура плазмы является важной характеристикой, влияющей на интенсивность аналитических линий. Для измерения температуры используют метод относительных интенсивностей атомных линий железа [6]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \frac{Z_2}{Z_1} \frac{N_{01}}{N_{02}} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right),$$

где I — интенсивность спектральной линии; A — вероятность перехода; g — статистический вес нижнего уровня; λ — длина волны спектральной линии; Z — сумма по состояниям; N_0 — заселенность основного (нижнего) уровня; E — энергия возбуждения верхнего уровня; k — постоянная Больцмана (индекс 1 относится к первой линии, индекс 2 — ко второй).

В наиболее простом варианте этого метода [7] используют атомные линии одного элемента, для которых $Z_1 = Z_2$ и заселенности основного состояния также совпадают: $N_{01} = N_{02}$. С учетом этого, подставляя значения атомной константы k и переходя к десятичным логарифмам, получаем простую формулу для определения температуры:

$$T = \frac{5040(E_2 - E_1)}{\lg[(I_1 a_1)/(I_2 a_2)]},$$

где $a_1 = \lambda_1/(A_1 g_1)$; $a_2 = \lambda_2/(A_2 g_2)$.

Для расчета температуры плазмы применяемых источников зарегистрировали спектр стандартного образца СОГ-28, в состав которого входит железо. В табл. 2 приведены интенсивности и спектральные характеристики линий железа, которые были выбраны

Таблица 2. Спектральные характеристики линий железа

Длина волны, нм	I , отн. ед.	E , эВ	$gA \cdot 10^{-8}, c^{-1}$ [8]
254,5978	60180	4,95	9,1
270,6012	2051	6,95	23
270,8571	2081	7,13	30
272,0903	92180	4,68	6,6
273,7310	68910	4,64	4,2
296,5254	41280	4,3	0,54
296,6898	$1,32 \cdot 10^5$	4,19	3,9
298,3570	$1,16 \cdot 10^5$	4,16	3,0
301,1482	2487	6,87	20
303,7389	$1,04 \cdot 10^5$	4,19	2,3

Таблица 3. Значения температуры плазмы и интенсивностей аналитических линий для установки «Поток» и ДДП «Факел»

		Установка «Поток»	ДДП «Факел» [4]
		Интенсивность, отн. ед.	
Температура, К		5346 ± 100	7478 ± 200
Au I 267,595 нм	КП ОС-1	$1,05 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$
	КП ОС-5	148	1747
Pt I 265,945 нм	КП ОС-1	$1,3 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$
	КП ОС-5	119	927

Таблица 4. Пределы обнаружения благородных металлов (г/т, ppm)

Аналит	Установка «Поток»	ДДП «Факел»
Au 267,595 нм	0,068	0,0012
Pd 342,124 нм	0,038	0,0032
Pt 265,945 нм	0,061	0,0008

для расчета температуры плазмы. Средние значения температуры плазмы приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, температура плазмы ДДП «Факел» превышает таковую для установки «Поток» на две тысячи градусов, за счет чего интенсивности аналитических линий в первом случае на порядок величины выше. В табл. 4 приведены пределы обнаружения определяемых элементов, вычисленные по критерию 3σ (ПО «Атом»).

В заключение отметим, что за счет улучшения условий возбуждения при использовании ДДП «Факел» пределы обнаружения БМ ниже, чем для установки «Поток»: золота — в 56 раз, палладия — в 11 раз, платины — в 77 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук С. И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. — Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. — 64 с.
2. Заякина С. Б., Аношин Г. Н., Путьмаков А. Н., Веряскин А. Ф. Возможности и перспективы кинетического спектрального метода для изучения распределения благородных металлов в горных породах и рудах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 50 – 53.
3. Заякина С. Б., Леснов Ф. П., Аношин Г. Н., Балухтин А. В. Атомно-эмиссионное определение благородных металлов в пробах из гидротерм вблизи вулканов Курильских островов с использованием комплекса «Гранд-Поток» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 38 – 42.
4. Купцов А. В., Заякина С. Б., Сапрыкин А. И. Изучение распределения температуры и интенсивности спектральных линий аналитов по высоте плазменного факела дугового двухструйного плазмоторна / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 52 – 55.
5. Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А. Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
6. Грим Г. Спектроскопия плазмы / Пер. с англ. под ред. Г. В. Шолина, Г. Е. Смолкина. — М.: Атомиздат, 1969. — 452 с.
7. Аношин Г. Н., Заякина С. Б. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ в геологии и геохимии: учебное пособие. — Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 2011. С. 46 – 52.
8. Корлисс Ч. Х., Бозман В. Р. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов. — М.: Мир, 1968. С. 96 – 99.

REFERENCES

1. Prokopchuk S. I. Scintillation spectral analysis in geology. — Irkutsk: Izd. Inst. geokhimii SO RAN, 1994. — 64 p. [in Russian].
2. Zayakina S. B., Anoshin G. N., Put'makov A. N., Veryaskin A. F. Vozmozhnosti i perspektivy kineticheskogo spektral'nogo metoda dlya izucheniya raspredeleniya blagorodnykh metallov v gornykh porodakh i rudakh [Potentialities and prospects of a kinetic spectral method for studying the distribution of noble metals in rocks and ores] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 50 – 53 [in Russian].
3. Zayakina S. B., Lesnov F. P., Anoshin G. N., Balukhtin A. V. Atomno-émisionnoe opredelenie blagorodnykh metallov v probakh iz gidroterm vblizi vulkanov Kuril'skikh ostrovov s ispol'zovaniem kompleksa «Grand-Potok» [Capabilities of a “Grand-Potok” system for atomic-emission determination of noble metals in the samples from hydrotherms near the volcanoes of the Kuril Islands] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 38 – 42 [in Russian].
4. Kuptsov A. V., Zayakina S. B., Saprykin A. I. Izuchenie raspredeleniya temperatury i intensivnosti spektral'nykh linii analitov po vysote plazmennogo fakela dugovogo dvukhstruinogo plazmotrona [Study of the temperature distribution and spectral line intensity of noble metals in the height of the plasma plume of two-jets plasma torch] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 52 – 55 [in Russian].
5. Selyunin D. O., Babyn S. A., Labusov V. A. Vysokoskorostnye analizatory MAÉS s interfeisom Gigabit Ethernet [High-speed MAES analyzers with Gigabit Ethernet interface] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 39 – 43 [in Russian].
6. Griem H. R. Plasma spectroscopy. — New York: McGraw-Hill, 1964.
7. Anoshin G. N., Zayakina S. B. Sovremenniy atomno-émisionnyy spektral'nyy analiz v geologii i geokhimii: uchebnoe posobie [Modern atomic-emission spectral analysis in geology and geochemistry: a tutorial]. — Novosibirsk: Izd. Novosib. Gos. Univ., 2011. P. 46 – 52 [in Russian].
8. Corliss Ch. H., Bozman W. R. Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements. NBS Monograph. — Washington: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1962.

УДК 543.423

СВЕТОСИЛА И СПЕКТРАЛЬНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ СПЕКТРОМЕТРОВ «ГРАНД», «ГРАНД-1500» И СТЭ-1

© А. А. Дзюба¹, В. А. Лабусов^{1,2}, И. Е. Васильева³, Е. В. Шабанова³*Статья поступила 8 ноября 2016 г.*

Представлены результаты измерения светосилы, обратной линейной дисперсии и спектрального разрешения в области 235 – 344 нм спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, работающих в составе сцинтилляционного атомно-эмиссионного комплекса совместно с электродуговой установкой для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток». Разрешение спектрометра «Гранд-1500» в 1,5 – 2 раза превосходит разрешение остальных рассмотренных спектрометров. В V порядке дифракции разрешение спектрометров «Гранд» и СТЭ-1 практически одинаково, а в IV порядке разрешение спектрометра «Гранд» существенно лучше, чем СТЭ-1. Светосила спектрометра «Гранд» в области 240 – 270 нм на порядок величины превосходит СТЭ-1, а в окрестности 342 нм — в 4 раза. Светосила спектрометра «Гранд-1500» в окрестности 240 нм несколько превосходит СТЭ-1, на 267 нм — меньше в 2 раза, а на 342 нм — в 5 раз.

Ключевые слова: МАЭС; спектрометр; дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия; спектральное разрешение; светосила.

При анализе геологических проб методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) к спектрометрам предъявляются особые требования. Одним из таких требований является высокое спектральное разрешение, так как атомно-эмиссионные спектры, получаемые при возбуждении геологических проб, часто содержат большое количество спектральных линий. В то же время для экспрессного и высокочувствительного определения благородных металлов используют способ сцинтилляционной АЭС. Для реализации этого способа необходимо регистрировать спектры со временем базовой экспозиции, сопоставимым с длительностью вспышек (сцинтилляций) [1], которая составляет 10^{-4} – 10^{-3} с [2, с. 115]. Это выдвигает повышенные требования к спектрометрам по светосиле.

В настоящее время в аналитических лабораториях России для АЭС широко используют спектрографы СТЭ-1 [3 – 5]. Эти спектральные приборы справедливо считаются одними из самых высокоразрешающих и светосильных приборов, произведенных в СССР. Около 40 из них модернизированы с помощью анализаторов МАЭС [6]. Кроме того, расширяется использование спектрометров серии «Гранд» производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» [7, 8] и встает вопрос: какой из спектральных приборов наиболее подходит для решения задач сцинтилляционной АЭС.

Цель работы — экспериментальное определение светосилы, обратной линейной дисперсии и спек-

трального разрешения спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, а также сравнение этих характеристик. Для получения спектров использовали широко применяемую в сцинтилляционной АЭС электродуговую установку для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток».

Использование анализаторов МАЭС с одинаковыми линейками фотодетекторов в качестве системы регистрации спектров дает возможность корректного сравнения таких характеристик спектрометров, как интенсивность спектральных линий, обратная линейная дисперсия (ОЛД) и спектральное разрешение. Для измерения интенсивностей спектральных линий на всех исследуемых спектрометрах были установлены быстродействующие анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 [9], ширина входной щели спектрометров — 15 мкм, ее высота для спектрометра СТЭ-1 — 4 мм, «Гранд» — 5 мм, а для «Гранд-1500» — 7 мм. В качестве источника излучения применяли электродуговую установку для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток» [10]. Режим работы установки, оптимизированный для сцинтилляционной АЭС [11]: дуга переменного непрерывного тока ± 22 А с частотой 100 Гц; обжиг электродов — 30 А в течение 2 с. Ввод излучения в спектрометры осуществлялся трехлинзовой оптической системой с использованием ахроматических конденсоров производства компании «ВМК-Оптоэлектроника» [12]. Спектры регистрировали в течение 16,5 с при времени базовой экспозиции 1 мс. Были проанализированы геологические и технологические пробы различного состава. Навеску 150 мг исследуемого образца равномерно рассыпали на транспортере и подавали в дуговой разряд со скоростью 13 мм/с.

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: labusov@vmk.ru

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

³ Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия.

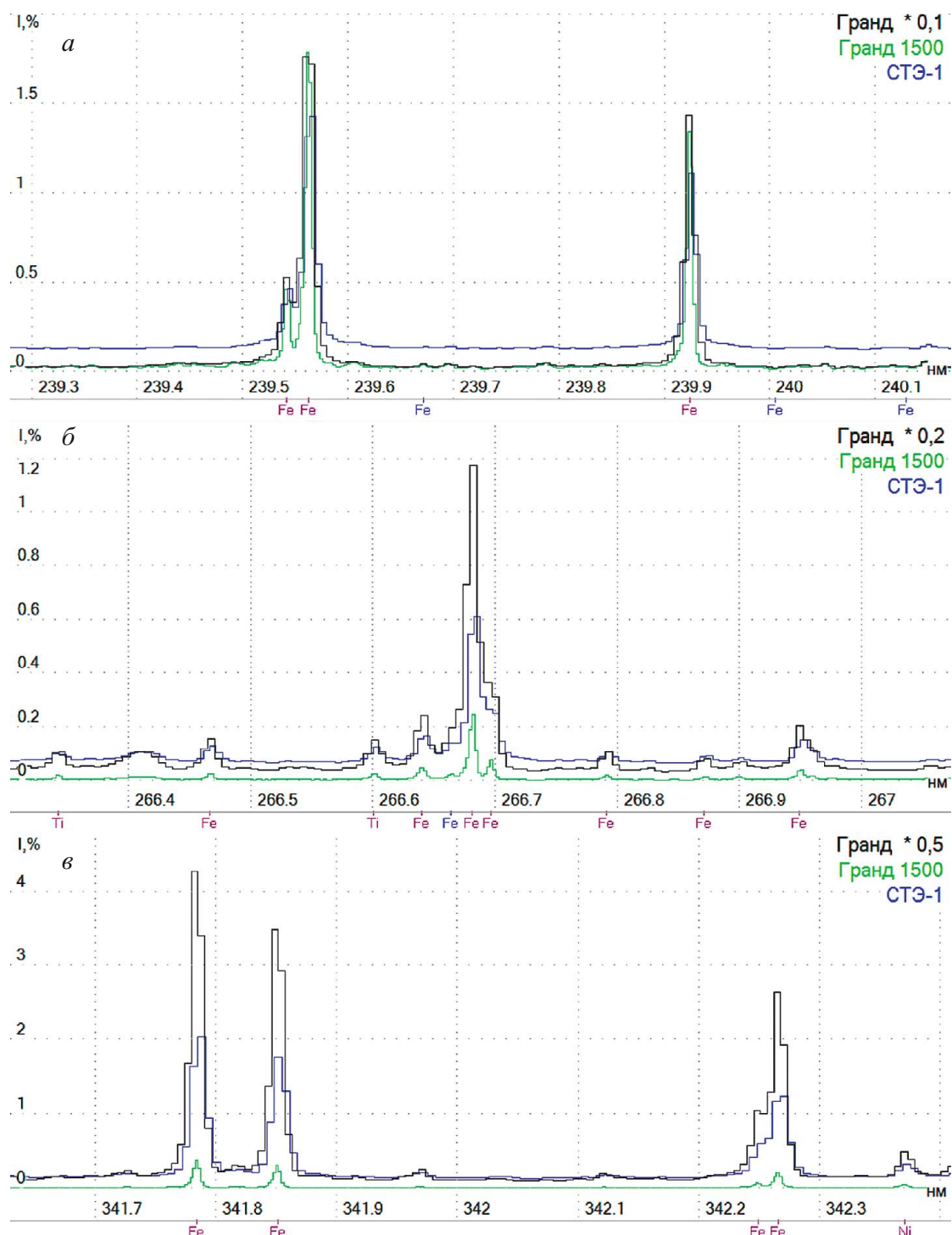


Рис. 1. Фрагменты спектров, зарегистрированных спектрометрами «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, полученные при возбуждении порошковой геологической пробы «СЛ35» в установке «Поток»; спектры, полученные с использованием спектрометра «Гранд», умножены на коэффициенты: 0,1 в области 240 нм (*a*); 0,2 в области 267 нм (*б*); 0,5 в области 342 нм (*в*)

Интенсивность спектральных линий определяли по двум фотоячейкам в окрестности максимума линии полученных интегральных спектров.

ОЛД и спектральное разрешение спектрометра «Гранд-1500» измеряли отдельно с применением анализаторов МАЭС с линейками БЛПП-369. Полученные данные сравнивали с данными для спектрометров «Гранд» и СТЭ-1 из работы [8].

На рис. 1 представлены фрагменты спектров одной из исследованных геологических проб с условным названием «СЛ35». Для наглядности спектры, зарегистрированные спектрометром «Гранд», были умножены на коэффициенты. Видно, что в окрестностях 240 и 267 нм (см. рис. 1, *a*, *б*) по интенсивности линий спектрометр «Гранд» на порядок величины превосходит СТЭ-1, а в окрестности 342 нм — 4 раза.

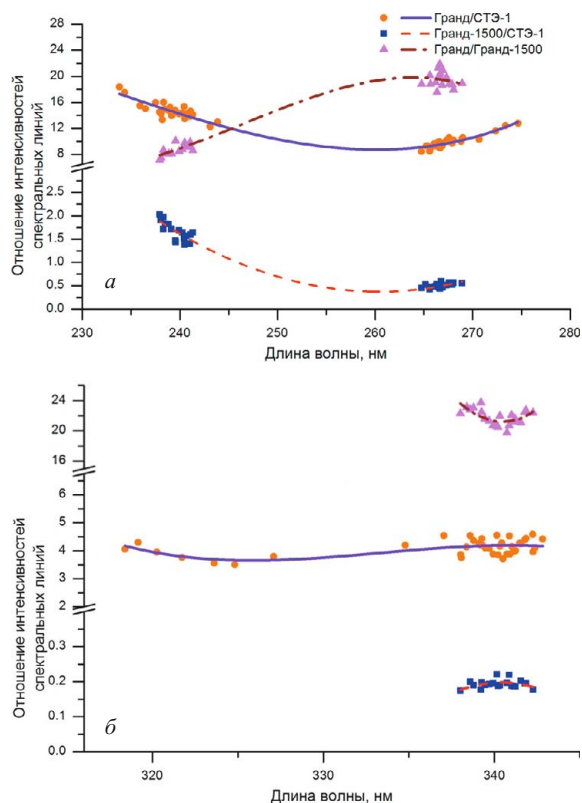


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей спектральных линий, зарегистрированных спектрометрами «Гранд» и СТЭ-1, «Гранд-1500» и СТЭ-1, «Гранд» и «Гранд-1500», от длины волны для спектральных диапазонов: *a* — 235 – 275 нм (V порядок дифракции спектрометра СТЭ-1); *б* — 320 – 345 нм (IV порядок дифракции спектрометра СТЭ-1)

«Гранд-1500» в окрестности 240 нм несколько превосходит СТЭ-1 по интенсивности линий, на 267 нм уступает ему в 2 раза, а на 342 нм — в 5 раз. На рис. 1 также виден увеличенный спектральный фон спектрометра СТЭ-1 по сравнению с исследованными спектрометрами во всех трех фрагментах спектра, что может негативно сказаться на отношении сигнал/шум измеряемых интенсивностей спектральных линий в сцинтилляционной АЭС. На рис. 2 и в таблице представлены зависимости отношения интенсивностей спектральных линий спектрометров «Гранд» к СТЭ-1, «Гранд-1500» к СТЭ-1 и «Гранд» к «Гранд-1500» от длины волны.

ОЛД вычисляли из калибровки спектрометра по длинам волн, т.е. из сопоставления длины волны и номера фотоячейки на линейке фотодетекторов. На рис. 3, *a* представлена зависимость ОЛД исследуемых спектрометров от длины волны. Видно, что во всем исследованном диапазоне длин волн показатель ОЛД у спектрометра «Гранд-1500» лучше, чем у СТЭ-1 и «Гранд». В V порядке дифракции у спектрометра СТЭ-1 показатель ОЛД лучше, чем «Гранд», минимальное и максимальное отличия составляют 5 и 11 % соответственно. В IV порядке ОЛД спектрометра «Гранд» лучше, чем СТЭ-1, на 15 – 17 %.

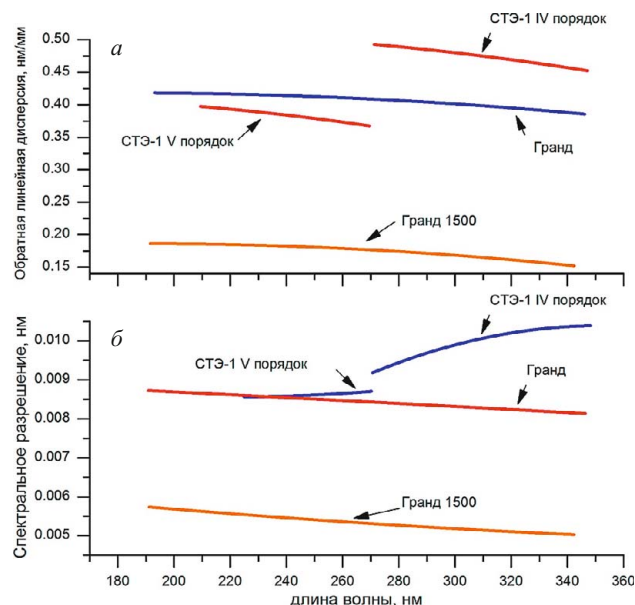


Рис. 3. Зависимость обратной линейной дисперсии (*a*) и спектрального разрешения (*б*) спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1 от длины волны при ширине входной щели 15 мкм

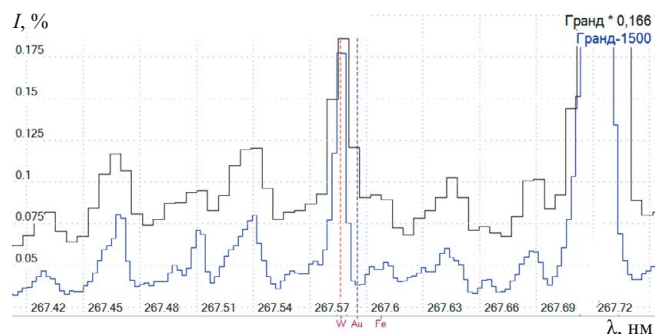


Рис. 4. Фрагмент спектров, зарегистрированных спектрометрами «Гранд» и «Гранд-1500», полученный при возбуждении ГСО СГХМ-4 в установке «Поток» (спектр, полученный с использованием спектрометра «Гранд», умножен на коэффициент 0,166)

Разрешение спектрометров характеризовалось шириной спектральных линий на полувысоте. Подробно способ вычисления описан в работе [8]. На рис. 3, *б* приведены зависимости ширины спектральных линий от длины волны спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1. Видно, что разрешение спектрометра «Гранд-1500» в 1,5 – 2 раза превосходит разрешение рассматриваемых спектрометров. В V порядке дифракции разрешение спектрометров СТЭ-1 и «Гранд» практически одинаково, а в IV порядке разрешение спектрометра «Гранд» существенно лучше, чем СТЭ-1.

На рис. 4 приведены фрагменты спектров государственного стандартного образца алюмосиликатных рыхлых отложений СГХМ-4, зарегистрированных спектрометрами «Гранд» и «Гранд-1500». Спектр, полученный с использованием спектрометра «Гранд»,

Отношение интенсивностей спектральных линий спектрометров «Гранд» и СТЭ-1, «Гранд-1500» и СТЭ-1, «Гранд» и «Гранд-1500» на длинах волн линий ряда элементов

Номер линейки	Спектральный диапазон, нм	Регистрируемые линии		Отношение интенсивностей спектральных линий		
		Элемент	Длина волны, нм	«Гранд»/СТЭ-1	«Гранд-1500»/СТЭ-1	«Гранд»/Гранд-1500
1	233,4 – 244,1	As	234,984	17	—	—
		Te	238,325	15	1,8	8,1
		Te	238,578	15	1,8	8,2
		Au	242,795	13	1,3	10
		Si	243,515	13	1,2	11
2	265,1 – 275,3	Pt	265,945	9,4	0,47	20
		Au	267,595	9,8	0,53	19
		Fe	267,906	9,9	0,55	19
		Ta	271,467	11	—	—
		W	272,435	12	—	—
3	315,9 – 329,1	Mo	320,883	4,2	—	—
		Ir	322,078	4,1	—	—
		Fe	322,578	4,1	—	—
		Zr	324,105	4,0	—	—
		Pd	324,27	4,0	—	—
		Mn	325,841	4,0	—	—
		Mn	325,841	4,0	—	—
		Sb	326,758	4,0	—	—
		Ag	328,068	4,1	—	—
		Zn	334,557	4,4	—	—
4	334,4 – 347,2	Ag	338,289	4,5	0,18	23
		Ti	338,376	4,5	0,18	23
		Rh	339,685	4,6	0,20	21
		Fe	339,993	4,6	0,20	21
		Pd	340,458	4,6	0,20	21
		Pd	342,124	4,6	0,19	22
		Ni	342,371	4,6	0,18	23
		Rh	343,489	4,6	—	—
		Ru	343,673	4,5	—	—

умножен на коэффициент 0,166. В нем видно спектральное наложение линии W I 267,5867 нм на линию Au I 267,595 нм из-за недостаточного спектрального разрешения спектрометра «Гранд». В спектре, полученном с использованием спектрометра «Гранд-1500», спектрального наложения линии W на линию Au не наблюдается, так как его разрешение на этой длине волны лучше, чем у спектрометра «Гранд», примерно в 2 раза.

Таким образом, экспериментально измерены светосила, обратная линейная дисперсия и спектральное разрешение в спектральной области 235 – 344 нм спектрометров «Гранд», «Гранд-1500» и СТЭ-1, работающих совместно с электродуговой установкой для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток» в составе комплекса для сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии.

В исследованных диапазонах длин волн сравнение измеренных характеристик приборов указывает на преимущество спектрометра «Гранд» по светосиле в 5 – 20 раз. Благодаря высокой интенсивности спектральных линий он будет более чувствительным к слабым сигналам и, соответственно, будет обеспечивать меньшие пределы обнаружения элементов. Если потребуется в два раза лучшее спектральное разрешение для разделения линий, и достаточно будет светосилы

на порядок величины меньше, то следует использовать спектрометр высокого разрешения «Гранд-1500».

ЛИТЕРАТУРА

1. Дзюба А. А., Лабусов В. А., Бабин С. А. Оптимизация базовой экспозиции твердотельного детектора излучения в сцинтилляционном атомно-эмиссионном спектральном анализе / Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 6 – 12.
2. Райхбаум Я. Д. Физические основы спектрального анализа. — М.: Наука, 1980. — 159 с.
3. Тарасов К. И., Хохлов В. В. Новый дифракционный спектрограф СТЭ-1 и его спектроаналитические возможности. — Л.: Ленингр. Дом науч.-техн. пропаганды, 1963. Вып. 1. — 23 с.
4. Тарасов К. И. Спектральные приборы. — Л.: Машиностроение, 1977. — 367 с.
5. Хохлов В. В. Многоэлементный спектральный анализ в геологии. — Л.: Недра, 1986. — 200 с.
6. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20.
7. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В. Новый многоканальный спектрометр для атомно-эмиссионного спектрального анализа в диапазоне длин волн 190 – 450 нм / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 135 – 140.
8. 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. Ч. II. С. 7 – 13.
9. Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 108 – 113.

10. **Гаранин В. Г., Ращенко В. В.** Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 54 – 58.
11. **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. Ч. II. С. 24 – 33.
12. **Зарубин И. А., Лабусов В. А., Бокк Д. Н.** Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 114 – 116.
6. **Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A.** Novye spektral'nye komplekсы na osnove analizatorov MAÉS [New spectral systems based on MAES analyzers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 15 – 20.
7. **Labusov V. A., Put'makov A. N., Bekhterev A. V.** Novyi mnogokanal'nyi spektrometr dlya atomno-émisionnogo spektral'nogo analiza v diapazone dlin voln 190 – 450 nm [A new multichannel spectrometer for atomic-emission spectrometry at 190 – 450 nm wavelengths] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 2. P. 135 – 140.
8. **Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G.** Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAÉS [New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
9. **Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A.** Bystrodeistvuyushchie analizatory MAÉS na osnove lineek BLPP-2000 [BLPP-2000 array based high-speed multichannel analyzers of atomic emission spectra] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 108 – 113 [in Russian].
10. **Garanin V. G., Rashchenko V. V.** Programmiruemye generatory dlya vzbuzhdeniya atomno-émisionnykh spektrov «Sharovaya molniya» [“Thunderball” programmable generators for atomic-emission spectra excitation] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 54 – 58 [in Russian].
11. **Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E.** Dugovoi sntillyatsionnyi atomno-émisionnyi analiz poroshkovykh prob pri ispol'zovanii MAÉS s vysokim vremennym razresheniem [Scintillation arc atomic emission analysis of powder samples using MAES with high temporal resolution] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].
12. **Zarubin I. A., Labusov V. A., Bokk D. N.** Optimal'naya sistema osveshcheniya vkhodnoi shcheli mnogokanal'nykh spektrometrov «Grand» i «Ékspress» [Optimum system for illuminating the entrance slit of Grand and Ékspress multichannel spectrometers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 114 – 116 [in Russian].

REFERENCES

1. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Babin S. A.** Optimizatsiya bazovoi ékspozitsii tverdotel'nogo detektora izlucheniya v sntillyatsionnom atomno-émisionnom spektral'nom analize [Basic exposure time optimization of a solid-state radiation detector in scintillation atomic emission spectrometry] / Analit. Kontrol'. 2015. Vol. 19. N 1. P. 6 – 12 [in Russian].
2. **Raikhbaum Ya. D.** Fizicheskie osnovy spektral'nogo analiza [Physical basis of spectral analysis]. — Moscow: Nauka, 1980. — 159 p. [in Russian].
3. **Tarasov K. I., Khokhlov V. V.** Novyi difraktsionnyi spektrograf STÉ-1 i ego spektroanaliticheskie vozmozhnosti [New diffraction spectrograph STE-1 and its range of analytical capabilities]. — Leningrad: Izd. Leningr. Dom nauch.-tekhn. propagandy, 1963. Issue 1. — 23 p. [in Russian].
4. **Tarasov K. I.** Spektral'nye pribory [Spectral devices]. — Leningrad: Mashinostroenie, 1977. — 367 p. [in Russian].
5. **Khokhlov V. V.** Mnogoélementnyi spektral'nyi analiz v geologii [Multi-element spectral analysis in geology]. — Leningrad: Nedra, 1986. — 200 p. [in Russian].

УДК 543.423

АНАЛИЗАТОРЫ МАЭС ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД» С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ В ОБЛАСТИ 258 – 269 нм

© С. А. Бабин¹, В. А. Лабусов^{1,2}, Д. О. Селюнин¹, А. А. Дзюба^{1,2}

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Создан быстродействующий многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС для спектрометра «Гранд» с комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 (регистрируемый диапазон — 190 – 350 нм) и одной линейки БЛПП-2000 (регистрируемый диапазон — 258 – 269 нм). Минимальное время экспозиции составляет 3 мс. Показано, что при базовом времени экспозиции 3 мс отношение сигнал/шум вспышек аналитической спектральной линии золота Au 267,595 нм при их регистрации линейкой БЛПП-2000 в среднем в 10 раз выше значений, полученных с использованием линейки БЛПП-369М1.

Ключевые слова: спектроскопия с временным разрешением; атомно-эмиссионный спектральный анализ; порошковые геологические пробы; сцинтилляция; твердотельные детекторы излучения; снижение пределов обнаружения элементов.

В настоящее время для определения микропримесей в порошковых пробах способом сцинтилляционной

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия;
e-mail: labusov@vmk.ru

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) все шире используют спектральный комплекс «Гранд-Поток» [1] с регистрацией последовательностей спектров быстродействующими многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (МАЭС) [2]. Вследствие неравномерности распределения определяемых элементов, например, благородных металлов, в частицах

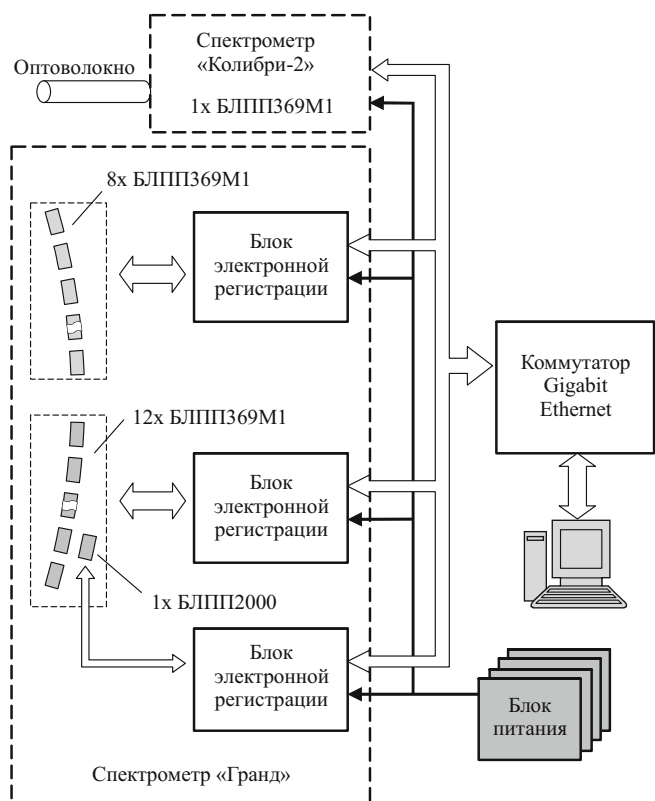


Рис. 1. Схема системы регистрации спектров спектрометра «Гранд» с дополнительной линейкой БЛПП-2000

пробы полученные зависимости интенсивности спектральных линий этих элементов от времени содержат вспышки (сцинтилляции) интенсивности этих линий.

В работах [3 – 5] достигнуто существенное снижение пределов обнаружения благородных металлов в порошковых пробах способом САЭС по сравнению с классическим способом атомно-эмиссионного спектрального анализа, использующим интегральную регистрацию интенсивности спектральных линий. В данных работах регистрацию сцинтилляционного сигнала проводили быстродействующими анализаторами МАЭС при базовом времени экспозиции 4 мс. В анализаторах использовали линейки фотодиодов БЛПП-369M1, отличающиеся от линеек БЛПП-369 [6] высотой фотодиода, равной 4 мм. Применение детектора с более низкими шумами чтения позволит повысить отношение сигнал/шум (ОСШ) при регистрации сцинтилляций и тем самым снизить пределы обнаружения. В частности, использование в САЭС линейки БЛПП-2000 теоретически позволяет повысить ОСШ в несколько раз по сравнению с линейкой БЛПП-369M1 [7]. В работе [8] провели сравнение линеек БЛПП-369M1 и БЛПП-2000 путем их установки в разные порядки дифракции спектрометра СТЭ-1.

Целью работы является создание быстродействующего анализатора МАЭС на основе комбинированной гибридной сборки из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369M1 и одной линейки БЛПП-2000, а также экспериментальное сравнение отношения

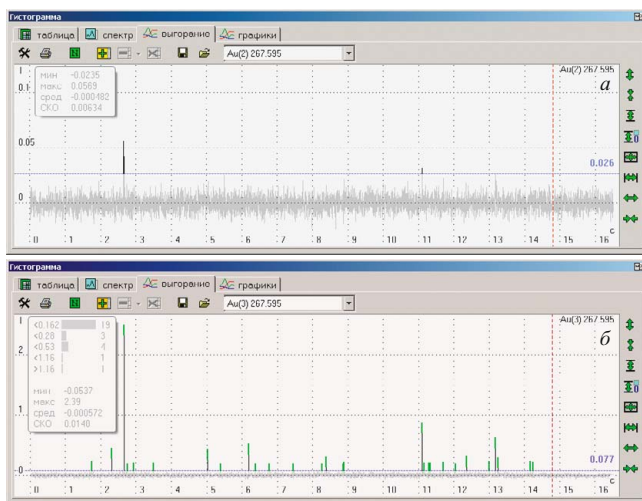


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектральной линии Au 267,595 нм от времени при ее регистрации линейкой БЛПП-369M1 (а) и линейкой БЛПП-2000 (б), время экспозиции — 3 мс

сигнал/шум сцинтилляций спектральной линии Au 267,595 нм при ее регистрации этими линейками.

Экспериментальная установка. Схема системы регистрации спектров спектрометра «Гранд» показана на рис. 1. Комбинированная гибридная сборка из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369M1 и одной линейки БЛПП-2000 регистрирует спектральный диапазон 190 – 350 нм. Линейка БЛПП-2000 установлена рядом с шестой линейкой БЛПП-369M1 параллельно. Расстояние между центрами фоточувствительных зон линеек составляет 2,8 мм, что при высоте входной щели 7 мм и двухлинзовой системе ее освещения обеспечивает одновременную регистрацию спектра в диапазоне 258 – 269 нм обеими линейками. Диапазон 385 – 470 нм регистрирует гибридная сборка из 8 линеек БЛПП-369M1. Для расширения диапазона спектрометра «Гранд» в длинноволновую область (480 – 600 нм) используют малогабаритный многоканальный спектрометр «Колибри-2» с вводом излучения волоконно-оптическим кабелем, входной торец которого установлен в рамке входной щели спектрометра «Гранд».

Экспериментальное сравнение БЛПП-369M1 и БЛПП-2000 проводили с использованием порошковых проб, при возбуждении которых обе линейки отчетливо регистрируют сцинтилляции линии золота Au 267,595 нм, а сами сцинтилляции происходят относительно редко, что облегчает сопоставление вспышек и расчет СКО шума сигнала в отсутствие вспышки. Этим критериям соответствовали порошковые пробы ОСО 65-86/1202, ОСО 64-86/1202, ОСО 63-86/1202, СГД-2, СЧС-1, в состав которых входят крупные, но редко встречающиеся частицы золота.

Пробы возбуждали с использованием электродуговой установки для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» при типовых усло-

виях возбуждения (графитовые электроды, переменный ток — 22 А, частота — 100 Гц). Базовое время экспозиции составляло 3 мс. Обработку последовательности спектров в обоих случаях проводили с помощью расширенного алгоритма программы «Атом» [9]. В качестве примера на рис. 2 приведены графики зависимости интенсивности линии Au 267,595 нм от времени при ее одновременной регистрации линейками БЛПП-369М1 и БЛПП-2000. Видно, что линейка БЛПП-369М1 регистрирует всего две самые сильные вспышки, в то время как БЛПП-2000 — на порядок больше.

Для анализа из зарегистрированной последовательности спектров отбирали вспышки Au 267,595 нм продолжительностью менее 3 мс. Для каждой вспышки, зарегистрированной с помощью линейки БЛПП-369М1, определяли соответствующую вспышку, зарегистрированную с помощью линейки БЛПП-2000, и сравнивали их ОСШ. В среднем по 20 вспышкам ОСШ линейки БЛПП-2000 было в $10,3 \pm 1,5$ раза выше, чем ОСШ БЛПП-369М1, что согласуется с результатами, полученными в работе [8].

Таким образом, создан быстродействующий анализатор МАЭС для спектрометра «Гранд» с комбинированной гибридной сборкой из 12 линеек фотодетекторов БЛПП-369М1 и одной линейки БЛПП-2000. Минимальное время экспозиции составляет 3 мс.

Экспериментально показано, что отношение сигнал/шум вспышек аналитической спектральной линии золота Au 267,595 нм при регистрации их линейкой БЛПП-2000 в среднем в 10 раз выше значений, полученных с использованием линейки БЛПП-369М1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Зарубин И. А. Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 15 – 20.
2. Селюнин Д. О., Бабин С. А., Лабусов В. А. Высокоскоростные анализаторы МАЭС с интерфейсом Gigabit Ethernet / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 39 – 43.
3. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Кунаев А. Б. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 201 – 213.
4. Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Бусько А. Е., Кунаев А. Б. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 4. С. 186 – 200.
5. Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 24 – 33.
6. Лабусов В. А., Бехтерев А. В. Линейки фотодиодов — базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спек-

тров / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 7 – 12.

7. Бабин С. А., Лабусов В. А. Оценка оптимальных параметров многоэлементных твердотельных детекторов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 40 – 49.
8. Бабин С. А., Лабусов В. А., Селюнин Д. О., Дзюба А. А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 108 – 113.
9. Семенов З. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 135 – 142.

REFERENCES

1. Labusov V. A., Garanin V. G., Zarubin I. A. Novye spektral'nye komplekсы na osnove analizatorov MAÉS [Novel Spectral Systems based on MAES Analyzers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 15 – 20 [in Russian].
2. Selyunin D. O., Babin S. A., Labusov V. A. Vysokoskorostnye analizatory MAÉS s interfeisom Gigabit Ethernet [High-speed MAES analyzers with Gigabit Ethernet interface] / Zavod Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 39 – 43 [in Russian].
3. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Kunaev A. B. Metodika opredeleniya soderzhaniya zolota i serebra v geologicheskikh obraztsakh s ispol'zovaniem stsintillyatsionnogo atomno-émisionnogo analiza s vysokim vremennym razresheniem [Technique of gold and silver determination in geological samples using high time-resolved scintillation atomic emission analysis] / Analit. Kontrol'. 2010. Vol. 14. N 4. P. 201 – 213 [in Russian].
4. Shabanova E. V., Vasil'eva I. E., Bus'ko A. E., Kunaev A. B. Otsenka razmera chastits zolota i serebra v geologicheskikh obraztsakh s ispol'zovaniem stsintillyatsionnogo atomno-émisionnogo analiza s vysokim vremennym razresheniem [Estimation of Au- and Ag- particle sizes in geological samples using high time-resolved scintillation atomic emission analysis] / Analit. Kontrol'. 2010. Vol. 14. N 4. P. 186 – 200 [in Russian].
5. Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E. Dugovoi stsintillyatsionnyi atomno-émisionnyi analiz poroshkovykh prob pri ispol'zovanii MAÉS s vysokim vremennym razresheniem [Scintillation arc atomic emission analysis of powder samples using MAES with high temporal resolution] / Zavod Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 24 – 33 [in Russian].
6. Labusov V. A., Bekhterev A. V. Lineiki fotodiodov — bazovye élementy mnogokanal'nykh analizatorov atomno-émisionnykh spektrov [Photodiode arrays as a base element of atomic emission spectra multichannel analyzers] / Zavod Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special issue. P. 7 – 12 [in Russian].
7. Babin S. A., Labusov V. A. Otsenka optimal'nykh parametrov mnogo-élémentnykh tverdotel'nykh detektorov dlya stsintillyatsionnogo atomno-émisionnogo spektral'nogo analiza [Estimation of the optimal parameters of multi-element solid-state detectors for atomic emission spectral scintillation analysis] / Analit. Kontrol'. 2014. Vol. 18. N 1. P. 40 – 49 [in Russian].
8. Babin S. A., Labusov V. A., Selyunin D. O., Dzyuba A. A. Bystrodeystvuyushchie analizatory MAÉS na osnove lineek BLPP-2000 [BLPP-2000 array based high-speed multichannel analyzers of atomic emission spectra] / Zavod Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 108 – 113 [in Russian].
9. Semenov Z. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Vashchenko P. V. Algoritm obrabotki posledovatel'nostei spektrov dlya stsintillyatsionnogo atomno-émisionnogo spektral'nogo analiza [Algorithm for processing sequences of spectra for scintillation atomic emission spectral analysis] / Zavod Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 135 – 142 [in Russian].

УДК 543.07:543.423

СПЕКТРОМЕТР С ИСТОЧНИКОМ МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ

© О. В. Пелипасов¹, А. Н. Путьмаков¹, К. Н. Чернов²,
И. Д. Бурумов¹, Д. О. Селюнин¹, В. М. Боровиков¹

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Описаны устройство и принцип работы спектрометра с микроволновой плазмой, предназначенного для элементного анализа неорганических и органических растворов. Источник возбуждения спектрометра работает на частоте 2,45 ГГц в атмосфере как атомарных, так и молекулярных газов. Плазма поддерживается полем моды $TE_{M_{10}}$. Пределы обнаружения большинства элементов с использованием данного спектрометра с аргоном в качестве плазмообразующего газа достигают 10 мкг/л.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; микроволновая плазма; источник возбуждения спектров; магнетрон; резонатор; спектрометр; аналитические характеристики.

В настоящее время производители аналитического оборудования для анализа жидких проб методами атомной спектроскопии в качестве источника возбуждения, как правило, выбирают индуктивно-связанную плазму (ИСП), создаваемую электромагнитным полем на частотах 27,12 или 40,68 МГц. Несмотря на это, в течение многих лет сохраняется постоянный интерес к другим плазменным источникам, например, микроволновой плазме, генерируемой на частоте 2450 МГц [1, 2].

Микроволновые источники плазмы на сегодняшний день уступают ИСП по аналитическим характеристикам и часто оказываются более требовательными к способу введения аэрозоля в плазму. Для достижения приемлемых пределов обнаружения (ПО) элементов и стабильности горения плазмы необходимо использование дорогих систем генерирования сухих аэрозолей, состоящих из ультразвукового распылителя и системы десольватации.

Микроволновая плазма при использовании ее в качестве источника возбуждения пробы в атомной спектроскопии должна удовлетворять ряду критериев. Температура плазмы, уровень мощности, время пребывания частиц пробы в плазме должны быть достаточны для испарения всех капель, попавших в плазму, атомизации частиц пробы и возбуждения атомов образца. Стандартные устройства ввода пробы, например, концентрический распылитель с туманной камерой, должны обеспечивать ведение образца в плазму в виде газового потока: оно не должно дестабилизировать плазму или заставлять ее погаснуть. Для сниже-

ния флуктуаций аналитического сигнала желательно вводить в плазму аэрозоль, размеры частиц которого изменяются в узких пределах, а для уменьшения ПО желательно максимально повышать концентрацию частиц аэрозоля. Форма плазмы должна быть такой, чтобы обеспечить пространственное разделение интенсивностей аналитических линий и спектрального фона самой плазмы, обусловленного излучением плазмообразующего газа. Для этих целей идеально подходит тороидальная форма [3], обуславливаемая скин-эффектом в плазме. Решающее влияние на стабильность плазмы, эффективность атомизации и возбуждения пробы оказывает динамика газовых потоков, которая зависит от конструкции и качества изготовления горелки (отсутствие искажения цилиндрической формы кварцевой или керамической трубки, соосность газовых потоков и т.д.).

Цель данного исследования заключалась в разработке микроволнового плазменного источника возбуждения спектров, лишенного вышеуказанных недостатков и обеспечивающего сравнимую с ИСП чувствительность определения элементов наряду с такими преимуществами, как меньший размер плазмы, простота использования и низкие эксплуатационные затраты.

Конструкция источника возбуждения

Наиболее простым способом создания плазменного микроволнового источника возбуждения с тороидальной (или осесимметричной) формой плазмы является использование электрической составляющей электромагнитного поля стоячей волны. Нами предложен вариант использования основной моды в резонаторе $TE_{M_{10}}$ (рис. 1) с применением дополнительных емкостных вставок, которые повышают напряжен-

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: pelipasov@gmail.com

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

² Институт ядерной физики СОРАН, г. Новосибирск, Россия.

ность электрического поля в области горелки. В таком варианте связка магнетрон — плазма работает с высоким коэффициентом передачи мощности [4].

Рассмотрим случай плазмы, образованной действием электрического поля стоячей волны в прямоугольном резонаторе при основной моде TEM_{10} . Такая плазма представляет собой шнур, выровненный по силовым линиям электрического поля E . Плазменный шнур можно представить как комплексный импеданс, активная составляющая которого отвечает за выделение мощности в плазме, а реактивная влияет на изменение частоты системы (резонансного контура).

При повышении уровня мощности, подводимой к плазме, повышаются ее температура и, следовательно, степень ионизации. Это приводит к уменьшению сопротивления плазмы и увеличению рассеиваемой на ней мощности. Этот процесс развивается до наступления термодинамического равновесия в плазме атомарного газа и приводит к распаду одного шнура на несколько более тонких [1–3]. Филоментации плазмы можно избежать, применив в качестве плазмообразующих молекулярные газы. Повышение концентрации свободных электронов, являющихся основным источником термоионизации (возбуждения нейтральных атомов и образования ионов), способствует снижению электронной температуры плазмы и, соответственно, ее перегреву.

Толщина плазмы определяется скин-эффектом. Токи, протекающие в наружной части плазмы, создают магнитное поле, которое противодействует приложенному внешнему электромагнитному полю, создавая холодное ядро плазмы. Результатом этого является экспоненциальное уменьшение тока в плазме от внешней границы к ядру. Аналогичный эффект возникает и в ИСП, но для нее частота возбуждения составляет около 40 МГц против 2450 МГц для микроволновой плазмы (в 62 раза выше), что приводит к уменьшению скин-слоя почти в восемь раз для такой же проводимости плазмы.

Единственным на момент публикации коммерчески доступным спектрометром с микроволновой плазмой был Agilent MP-4200 AES. В спектрометре предусмотрен магнитный способ возбуждения плазмы с использованием резонансной диафрагмы в прямоугольном волноводе с модой TEM_{10} [3, 5]. В соответствии с законом Фарадея ток высокой частоты создает переменное магнитное поле, под действием которого внутри горелки создается вихревое электрическое поле — его силовые линии представляют собой замкнутые окружности. Непосредственно электрическое поле и поддерживает плазму. Плазма формируется внутри горелки, состоящей из трех кварцевых трубок с наружным диаметром 12 мм. По теоретическим расчетам в магнитном поле плазма должна иметь тороидальную или близкую к тороиду форму, однако на практике плазма приняла лунообразную форму [5]. Такая форма плазмы не позволяет эффективно нагре-

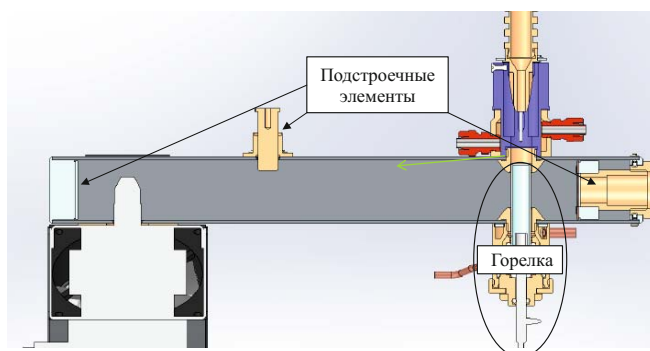


Рис. 1. Схема микроволнового плазмотрона с использованием моды TEM_{10}

вать аэрозоль и впоследствии приводит к перегреву кварцевой горелки и ее разрушению. Применение азота в качестве плазмообразующего газа, с одной стороны, уменьшает стоимость анализа, а с другой — приводит к появлению в спектре многочисленных молекулярных полос (N_2 , N_2^+ , NO, NH), что ограничивает выбор аналитических линий и требует применения спектрометров высокого разрешения и светосилы. К преимуществам микроволновой плазмы по сравнению с ИСП можно также отнести высокую стойкость плазмы к органическим растворам.

Конструкция горелки. Ввод пробы

Наибольшее влияние на аналитические характеристики микроволновой плазмы оказывают конструкция и качество изготовления горелки. Форма горелки влияет на эффективность переноса энергии к плазме, его стабильность, степень концентрирования аналита в узком центральном канале, эффективность нагрева аналита, а также пространственное распределение излучения аналита и фона плазмообразующего газа.

В микроволновых плазмотронах используют, как правило, такую же конструкцию горелки, как и в ИСП, с уменьшением диаметров трубок и вариацией зазоров между ними. Пробу вводят через центральный канал — инжектор. Нами было предложено вводить аэрозоль, полученный с помощью концентрического распылителя, непосредственно в плазму для увеличения в ней количества капель. Высокую скорость течения газа при малом расходе обеспечивают сопла Лавалля, создающие вихревой поток газа для стабилизации плазмоида и защиты кварцевой трубки. Такая конструкция горелки обеспечивает низкий расход плазмообразующего и охлаждающего газов — до 5–6 л/мин. Время нахождения молекул или атомов газа в зоне разогрева плазмы определяется площадью сечения сопел, давлением газа и тангенсом угла наклона сопел.

При определенных значениях мощности, излучаемой магнетроном, и скоростей газовых потоков можно получить тороидальную форму плазмы (рис. 2). При введении пробы плазма уменьшает свой диаметр, и центральный, более холодный канал тороида стано-

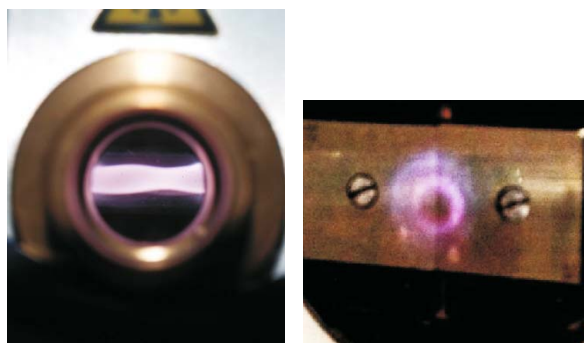


Рис. 2. Фотография аргоновой плазмы, снятая с применением затемняющего стекла, и ее проекция на входную щель спектрометра

вится неразличимым. Сканирование излучения плазмы спектрометром показало высокую интенсивность спектральных линий аргона и молекулярной полосы ОН в диапазоне 320–350 нм в центральной области плазмы. На периферии плазмоида интенсивность молекулярного фона несколько увеличивается, а интенсивность линий аргона снижается. Этот факт говорит о разрушении тороидальной формы плазмы и ее трансформации в шнур с несимметричным колоколообразным профилем распределения температуры и интенсивностей. Подстройка согласования волновых сопротивлений несколько смещает профиль температуры к центру плазмоида, но получить абсолютно симметричное распределение не удается.

При прямом распылении аэрозоля в плазму расход пробы контролировали с помощью прецизионного шприцевого автодозатора, оснащенного шаговым двигателем, — «Дозатор ДШ-1». Помимо прямого распыления в экспериментах использовали классическую систему ввода пробы, состоящую из четырехканального перистальтического насоса Minipuls 2 компании Gilson, туманной камеры Tracey Spray Chamber with Helix компании Agilent и того же распылителя Conical U-Series Nebulizer (0,8 л/мин), что и для прямого ввода пробы.

Параметры спектрометра с микроволновой плазмой

Для полной реализации аналитических возможностей микроволновой плазмы необходимо использовать адекватную спектральную аппаратуру. В экспериментах применяли полихроматор «Экспресс» [6]. Спектрометр собран по оптической схеме Пашена – Рунге с вогнутой не классической дифракционной решеткой. В спектрометре установлена фотоэлектронная система регистрации спектров на основе полупроводниковых кремниевых линеек фотодиодов [7]. Спектральный прибор позволяет получить одновременно весь спектр, излучаемый плазмой, за одно измерение, которое длится обычно 5–10 с.



Рис. 3. Фотография спектрометра с микроволновой плазмой с внешним источником питания «Везувий-М»

Основные характеристики разрабатываемого спектрометра с микроволновой плазмой приведены ниже:

Магнетрон	Samsung OM75S
Рабочая мощность, Вт	600
Диапазон изменения мощности, Вт	200 – 1200
Частота, МГц	2455 ± 5
Плазмообразующий газ	Ar, He, N ₂ , воздух
Расход плазмообразующего газа (Ar), л/мин	~5
Распылитель	Conical U-Series Nebulizer
Расход распыляющего газа, л/мин	0,8 – 1,1
Полихроматор	«Экспресс», схема Пашена – Рунге
Дифракционная решетка, штр/мм	1800
Фокусное расстояние, мм	1000
Спектральный диапазон, нм	190 – 350; 390 – 550
Спектральное разрешение, нм	0,016
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,55
Тип детектора	Линейка фотодиодов
Размер фотодиода, мкм	12,5 × 1000
Количество фотодиодов, шт.	20 линеек × 2580
Динамический диапазон (при однократной регистрации спектра)	10 ⁴
Термостатирование, °С	+17

Источником питания магнетрона служил модернизированный генератор «Везувий-3» [8]. Мощность магнетрона изменяли путем изменения анодного тока и контролировали с помощью компьютера. На рис. 3 представлена фотография макета спектрометра с микроволновой плазмой.

Выбор плазмообразующего газа. Спектральный фон

Различия в аналитических характеристиках между индуктивно-связанной и микроволновой плазмой обусловлено не только глубиной проникновения электромагнитного поля в плазму и профилями температуры, но и различием фонового излучения плазмы. Фон индуктивно-связанной плазмы состоит из суммы непрерывного излучения (континуум) и структурированного спектрального фона, линии которого находятся в видимой области с длиной волны больше 400 нм.

Это делает плазму визуально очень яркой даже без потока пробы. Наиболее чувствительные линии большинства элементов лежат в УФ области (короче 400 нм), где плазма имеет низкий уровень фона, что улучшает соотношение сигнал/шум.

В микроволновой молекулярной плазме (N_2 , воздух) фон имеет наибольшую интенсивность в ультрафиолетовой области спектра и представляет собой высокоструктурированные эмиссионные линии NO и N_2 различной интенсивности в зависимости от плазмообразующего газа (рис. 4). Яркость микроволновой плазмы заметно уступает яркости ИСП: плазма имеет бледно-розовый цвет при использовании азота или бледно-зеленый — при использовании воздуха. Эти структурированные молекулярные полосы увеличивают уровень фонового излучения, тем самым ухудшая пределы обнаружения. Особенно хорошо это видно в случае определения цинка, предел обнаружения которого относительно высок при использовании всех источников плазмы с азотом или воздухом в качестве плазмообразующего газа. Главной причиной этого является наложение полосы NO и аналитической линии Zn 213,857 нм. Фон от излучения оксида азота может быть уменьшен при использовании метода десольватации образца перед введением его в горелку (для устранения источника кислорода).

Спектр плазмы атомарного газа Ar содержит низкоинтенсивную молекулярную полосу OH, вероятно, образующегося в холодном конце плазмоида, и высокоинтенсивные атомные линии аргона и углерода. Такой фон максимально близок к фону ИСП и отличается только несколько большей интенсивностью молекулярной полосы OH, что объясняется меньшей температурой источника. Однако при использовании атомарного газа, как упоминалось выше, наблюдается распад плазмы на отдельные нити, которые очень быстро разрушают горелку. Сложность формирования плазменного столба путем согласования газовых потоков и мощности является основной проблемой использования аргона в микроволновых плазмотронах.

Измерение интенсивности фонового излучения в аргоновой плазме как функции времени интегрирования сигнала показало, что шум обратно пропорционален квадратному корню из времени измерения. Это говорит о том, что основным источником шума является дробовой шум. Уменьшение времени базовой экспозиции и увеличение времени измерения сигнала повышает соотношение сигнал/шум.

Аналитические характеристики спектрометра с микроволновой плазмой

Непосредственное распыление аэрозоля в плазму требует определения СКО спектрального фона и аналитического сигнала. Для оценки уровня дрейфа аналитического сигнала, вносимого работой распылителя, было проведено сравнение прямого распыления контрольного раствора (blank + 3 % HNO_3) с класси-

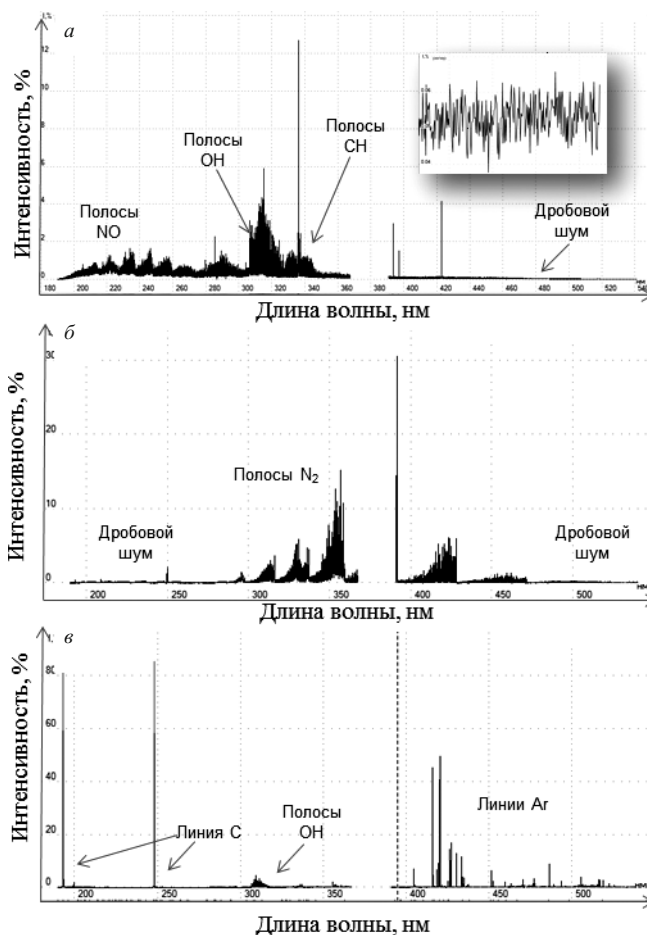


Рис. 4. Спектральное распределение излучения плазмообразующего газа микроволновой плазмы: а — воздушная плазма; б — азотная плазма; в — аргоновая плазма

ческой схемой ввода пробы — с использованием однопроходной туманной камеры Tracey Spray Chamber with Helix и того же распылителя Conical U-Series Nebulizer (0,8 л/мин), что и в случае прямого ввода пробы.

Эксперимент показал, что прямой ввод аэрозоля, полученного с помощью распылителя, в плазму не гасит ее в довольно широком диапазоне мощностей (от 200 Вт). Вместе с тем большое количество пробы в плазме создает дополнительную матричную нагрузку, что приводит к изменениям размера плазмоида и его цвета.

ОСКО при прямом распылении аэрозоля в аргоновую плазму в зависимости от участка спектра меняется в пределах 3 – 30 % при времени стабилизации плазмы 5 с. Использование туманной камеры снижает ОСКО до 0,5 – 2,8 %, при этом снижаются и интенсивности аналитических сигналов, так как уменьшается количество капель аэрозоля в плазме. Повышение давления на распылителе несколько повышает уровень сигнала, но не достаточно для достижения значений, получаемых при прямом введении образцов. Прямой ввод пробы в плазму позволяет снизить минимальный объем образца до 0,1 мл при времени анализа 10 с.

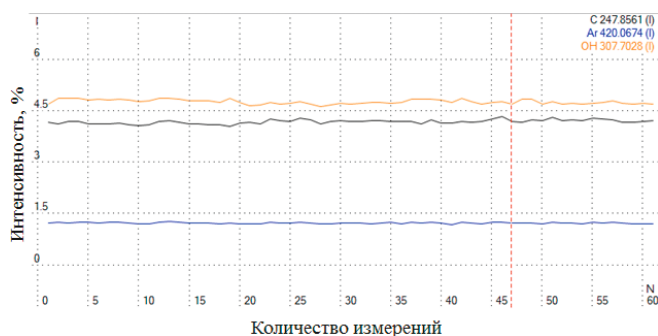


Рис. 5. Флуктуация спектрального фона аргоновой плазмы при прямом распылении аэрозоля за 120 с

ПО ряда элементов (мкг/л), полученные с использованием спектрометров с микроволновой плазмой и ИСП

Элемент	ВМК Плазма	Agilent 4100 MP [3]	iCAP 9000 + МАЭС* [12]	iCAP 6500 [13]
Ca	4	0,05	—	—
Cd	9,6	1,40	—	0,023
Al	53,3	—	50	0,042
B	11,0	—	20	0,430
Ba	8,9	—	1	<0,01
Be	5,9	—	5	<0,01
Co	87,2	—	50	>0,1 и ≤1
Cr	21,0	0,50	20	0,079
Cu	14,0	0,60	5	0,14
Fe	36,7	1,60	1	>0,1 и ≤1
Mg	8,6	0,12	5	<0,01
Mn	16,7	0,25	10	<0,1
Ni	49,2	1,30	50	0,11
P	52,6	40	—	>0,1 и ≤1
Pb	83,3	4,4	100	0,43
V	78,3	—	30	>0,1 и ≤1
Zn	4,4	2,80	10	0,041

* Приведены значения нижней границы определяемых содержаний.

Временная стабильность спектральных линий фона аргоновой плазмы, измеренная за 120 с при прямом распылении чистого раствора с добавлением азотной кислоты, показана на рис. 5.

Для оценки пределов обнаружения элементов с использованием разрабатываемого спектрометра с микроволновой плазмой были построены градуировочные графики по многоэлементным стандартным растворам ГСО MIX 29 и МЭС (1, 2, 3, 4) с добавлением 3 %-ной HNO_3 .

Растворы готовили методом разбавления деионизированной водой с удельным сопротивлением 18 МОм · см до следующих концентраций: 100,0, 10,0, 2,0, 0,5, 0,4, 0,05 и 0,005 мг/л. Как правило, выбирали наиболее интенсивные аналитические линии, свободные от спектральных помех. Градуировочные графики для определения некоторых элементов представлены на рис. 6. По полученным градуировочным графикам определяли состав чистой воды согласно ПНД Ф 14.1:2:4.143–98 [9].

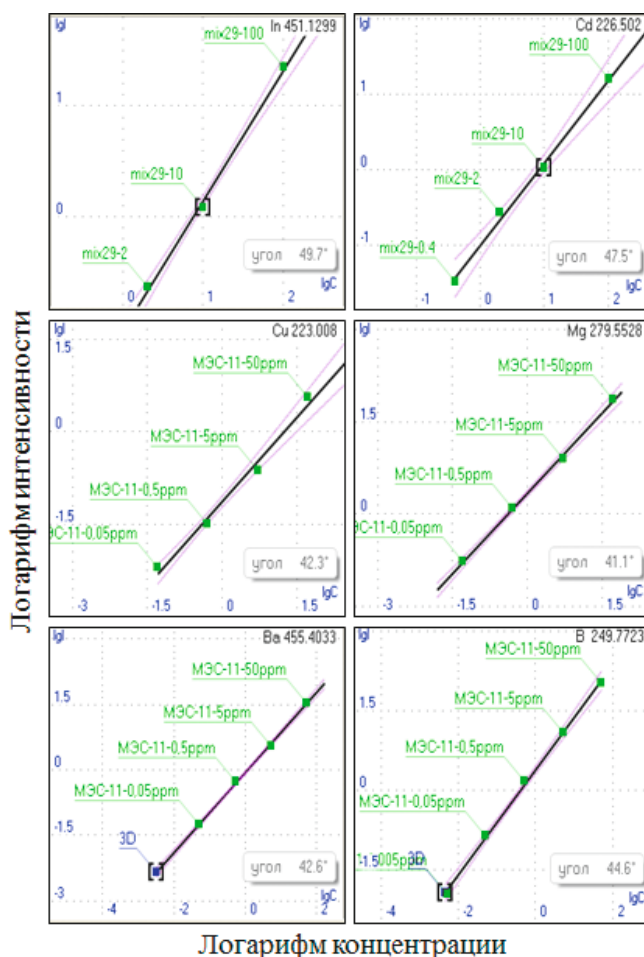


Рис. 6. Градуировочные графики для определения In, Cd, B, Ba, Mg, Cu

ПО рассчитывали по критерию 3σ , рекомендованному Агентством США по охране окружающей среды в качестве метрологической оценки метода [10]. В таблице приведены полученные ПО ряда элементов, а также ПО для Agilent 4100 MP [11] и ИСП-спектрометров. Из таблицы видно, что полученные пределы обнаружения выше, чем при использовании спектрометра Agilent. Сравнение ПО, рассчитанных в данной работе, с полученными при использовании различных ИСП-спектрометров, оснащенных такой же системой регистрации спектров МАЭС [12], показало, что ПО можно несколько понизить, применив более чувствительную систему регистрации спектров. Более значительного снижения пределов обнаружения удастся добиться при комбинировании тороидального плазмоида, центр которого не содержит спектральных линий плазмообразующего газа с высокочувствительным детектором. Как и в случае [3], достичь пределов обнаружения, обеспечиваемых современными источниками ИСП, пока не удалось. Это объясняется, во-первых, меньшей температурой микроволновой плазмы за счет меньшего скин-слоя и, во-вторых, меньшим объемом самой плазмы, от которого зависит влияние основы пробы на результат анализа.

Спектры разрабатываемого источника регистрировали при следующих условиях: уровень мощности — 700 Вт с суммарным расходом аргона 5,5 л/мин; расход пробы составил 0,15 мл/мин, базовая экспозиция — 250 мс, время измерения — 10 с.

Таким образом, создан макет спектрометра с микроволновой плазмой для анализа растворов методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Выбор аргона в качестве плазмообразующего газа обусловлен незначительным молекулярным фоном и повышенной температурой при шнуровидной форме плазмы. Тороидальная форма плазмы, полученная с применением аргона, при добавлении пробы трансформируется в нить, диаметр которой увеличивается по мере увеличения мощности, подводимой к плазме. Профиль излучения такой плазмы не содержит холодной центральной области, а значит, спектральный фон плазмы, как атомарный, так и молекулярный, внесет ограничения при выборе аналитической линии и определении элементов на уровне единиц и долей мкг/л.

Использование молекулярного газа несколько облегчает задачу конструирования горелки и согласования в ней всех газовых потоков, так как плазма не разваливается на тонкие «ниточки», а сохраняет свою форму. Однако при шнуровидной форме молекулярной плазмы интенсивность молекулярных полос слишком высока для выделения в спектре аналитических линий в диапазоне 190–350 нм при концентрациях менее 10 мг/л.

С применением созданного макета спектрометра с микроволновой плазмой можно решить большое количество рутинных задач, не требующих низких ПД. Пределы обнаружения большинства элементов при использовании спектрометра с микроволновой аргоновой плазмой достигают 10 мкг/л. Предложенный прямой ввод пробы повышает интенсивность аналитических линий и уменьшает минимальный объем пробы анализа до 0,1 мл. При оптимизации условий горения плазмы с прямым вводом аэрозоля можно добиться значений ОСКО на уровне 1,5–2,5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang W., Zhang H., Yu A., Jin Q. Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry / *Microchem. J.* 2000. Vol. 66. P. 147–170.
2. Jankowski K., Ramsza A., Reszke E. Microwave plasma cavities and applications / Invited Lecture No. 12. Proc. of Winter Conference of Plasma Spectrochemistry, Florida, 2010.
3. Hammer M. R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. Vol. 63. P. 456–464.
4. Пелипасов О. В., Путьмаков А. Н. и др. Разработка и использование спектрометра с микроволновой плазмой для атомно-эмиссионного анализа растворов / Труды XV Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2016. С. 171–186.
5. Zaidi S., Vahidpour M., Duimstra J., et al. Characterization of a High-Power Microwave Induced Plasma inside an MP Torch using Emission Spectroscopy / 52nd Aerospace Sciences Meeting, AIAA SciTech, (AIAA 2014-0393).

6. 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. Ч. II. С. 7–13.
7. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697–707.
8. Боровиков В. М., Петроченко Д. В., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О. Универсальный генератор «Везувий-3» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 62–66.
9. Путьмаков А. Н., Пелипасов О. В., Максимов А. Ю. и др. Разработка источника СВЧ плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 71. № 1. Ч. II. С. 117–121.
10. The method detection limit procedure of the USA environmental protection agency. http://water.usgs.gov/owq/OFR_99-193/detection.html (дата обращения 01.08.2016).
11. Башилов А. В., Рогова О. Б. Атомно-эмиссионная спектроскопия микроволновой плазмы: позиционирование, возможности, достоинства и ограничения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 23–28.
12. Старшинова Н. П., Седых Э. М. Использование многоканального анализатора эмиссионных спектров МЭАС для расширения аналитических возможностей плазменного спектрометра ICAP 9000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 61–63.
13. Pushing the boundaries of ICP performance with the iCAP 6000 Series — 66 Elements with detection limits less than 1 µg/L. <https://static.thermoscientific.com/images/D01567~.pdf> (дата обращения 01.08.2016).

REFERENCES

1. Yang W., Zhang H., Yu A., Jin Q. Microwave plasma torch analytical atomic spectrometry / *Microchem. J.* 2000. Vol. 66. P. 147–170.
2. Jankowski K., Ramsza A., Reszke E. Microwave plasma cavities and applications / Invited Lecture No. 12. Proc. of Winter Conference of Plasma Spectrochemistry, Florida, 2010.
3. Hammer M. R. A magnetically excited microwave plasma source for atomic emission spectroscopy with performance approaching that of the inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. Vol. 63. P. 456–464.
4. Pelipasov O. V., Put'makov A. N., et al. Razrabotka i ispol'zovanie spektrometra s mikrovolnovoj plazmoi dlya atomno-émisionnogo analiza rastvorov [Development and use of a microwave plasma spectrometer for atomic emission analysis of solutions] / Proc. of the XV Int. Symp. "Application of MAES in the industry", Novosibirsk, 2016. P. 171–186 [in Russian].
5. Zaidi S., Vahidpour M., Duimstra J., et al. Characterization of a High-Power Microwave Induced Plasma inside an MP Torch using Emission Spectroscopy / 52nd Aerospace Sciences Meeting, AIAA SciTech, (AIAA 2014-0393).
6. Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAÉS [MAES is a base for the new multichannel optical spectrometers] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7–13 [in Russian].
7. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Mnogokanal'nye analizatory atomno-émisionnykh spektrov. Sovremennoe sostoyanie i analiticheskie vozmozhnosti [Multichannel analyzers of atomic emission spectra. Current status and analytical capabilities] / *Zh. Analit. Khim.* 2012. Vol. 67. N 7. P. 697–707 [in Russian].
8. Bоровиков В. М., Петроченко Д. В., Путьмаков А. Н., Селюнин Д. О. Universal'nyi generator «Vezuvii-3» ["Vesuvius-3" — universal a generator] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 62–66 [in Russian].
9. Put'makov A. N., Pelipasov O. V., Maksimov A. Yu., et al. Razrabotka istochnika SVCh plazmy dlya atomno-émisionnogo spektral'nogo analiza rastvorov [Development of a microwave plasma source for atomic emission spectral analysis of solutions] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 71. N 1. Part II. P. 117–121.
10. The method detection limit procedure of the USA environmental protection agency. http://water.usgs.gov/owq/OFR_99-193/detection.html (accessed 01.08.2016).
11. Bashilov A. V., Rogova O. B. Atomno-émisionnaya spektrometriya mikrovolnovoj plazmy: pozitsionirovanie, vozmozhnosti, dostoinstva

- i ogranicheniya [Atomic emission spectrometry of microwave plasma: positioning, advantages, and limitations] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 5. P. 23 – 28 [in Russian].
12. Starshinova N. P., Sedykh E. M. Ispol'zovanie mnogokanal'nogo analizatora émissionnykh spektrov MÉAS dlya rasshireniya analiticheskikh vozmozhnostei plazmennogo spektrometra ICAP 9000 [Using a multi-channel analyzer of a emission spectra MEAS for expanding the analytical capabilities of the plasma spectrometer ICAP 9000] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special issue. P. 61 – 63 [in Russian].
13. Pushing the boundaries of ICP performance with the iCAP 6000 Series — 66 Elements with detection limits less than 1 µg/L. <https://thermoscientific.com/images/D01567~.pdf> (accessed 01.08.2016).

УДК 543.423:543.08

ВОЗМОЖНОСТИ МАЛОГАБАРИТНОГО СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

© И. А. Зарубин¹

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Приведены основные характеристики малогабаритного спектрометра «Колибри-2», описано его применение в атомно-эмиссионном анализе для расширения диапазона определяемых концентраций и круга определяемых элементов за счет возможности одновременного определения щелочных и щелочноземельных элементов методом эмиссионной фотометрии пламени, а также с применением искрового пробоотбора.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; многоканальные спектрометры; эмиссионная фотометрия пламени; линейки фотодиодов.

Развитие спектрального анализа связано с расширением круга аналитических задач, решаемых с его помощью. К ним можно отнести анализ новых объектов, увеличение числа определяемых элементов, а также расширение диапазона определяемых концентраций. Новые задачи требуют создания новых и развития существующих спектральных приборов, источников возбуждения спектра и алгоритмов обработки результатов анализа. Большинство спектральных приборов, разработанных или модернизированных компанией «ВМК-Оптоэлектроника», имеет спектральный диапазон 190 – 480 нм, спектральное разрешение 0,01 – 0,04 нм (дисперсия 0,4 – 1 нм) и относительное отверстие, определяющее светосилу прибора, менее 1/15 [1]. Указанные характеристики спектрометров не могут быть изменены, однако они позволяют решать множество задач спектрального анализа. В тех случаях, когда для анализа необходим другой спектральный диапазон или нужно регистрировать излучение низкой интенсивности, но при этом не требуется высокое спектральное разрешение, наиболее подходящим прибором может стать малогабаритный спектрометр «Колибри-2». Целью работы является знакомство специалистов с характеристиками и областями применения этого спектрометра.

Спектрометр, построенный по схеме Черни – Тернера, позволяет установить любой рабочий спектральный диапазон в интервале от 190 до 1100 нм [2].

Протяженность диапазона также может быть любой — от 70 до 1000 нм, разрешение — от 0,1 до 0,9 нм. Основные параметры спектрометра приведены в таблице.

Рабочий спектральный диапазон и разрешение существующих на данный момент спектрометров приведены на рис. 1. Здесь каждая точка соответствует ширине на полувысоте отдельной спектральной линии лампы с полым катодом ЛСП-6Э, графики получены путем аппроксимации экспериментальных данных полиномом третьей степени. Излучение на входной щели спектрометра фокусируется либо с помощью коллиматора, либо собирается из кварцевого световода фокусатором.

Система освещения входной щели основного спектрометра обычно выделяет в аналитическом промежутке определенную область, излучение которой используют для анализа. Важно, чтобы та же область попадала и в дополнительный спектрометр, которым является «Колибри-2». Для этого световод, направляющий излучение в «Колибри-2», устанавливают вблизи входной щели основного спектрометра таким образом, чтобы в оба спектрометра направлялось одно и то же излучение. Использование спектрометра «Колибри-2» в качестве дополнительного позволяет расширить круг определяемых элементов, включив в него натрий, барий и другие щелочные и щелочноземельные металлы. Например, на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов «Колибри-2» используют совместно со спектрометром Baird-NA12, для регистрации аналитических линий натрия и бария. Расширение диапазона спектрометра Baird-NA12 иллюстрирует рис. 2, а. Кроме увеличения числа

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия; e-mail: zarubin@vmk.ru

Основные параметры спектрометра «Колибри-2»

Параметр	Плоская дифракционная решетка (номер модификации)							
	Нарезная					Голографическая	Нарезная	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Частота штрихов, штр/мм	300	400	600	600	1200	1440	1500	1800
Направление угла блеска, нм	315	270	300	500	250	240	530	600
Рабочий порядок спектра	Первый							
Размер заштрихованной области, мм	15 × 15					12,7 × 12,7		15 × 15
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 – 1100	190 – 940	200 – 670	390 – 860	190 – 430	190 – 360	440 – 600	470 – 590
Спектральное разрешение, нм	1	0,7	0,4		0,25	0,17	0,2	0,1
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	30,9	24	14,4		7,8	7,2	5,3	4,3
Уровень рассеянного света, %	0,05							
Фокусное расстояние, мм	100							
Относительное отверстие	1:6					1:8		1:6
Динамический диапазон	10 ⁴							

определяемых элементов, применение «Колибри-2» позволяет использовать дополнительные аналитические линии, что расширяет диапазон определяемых концентраций. В частности, на Алмалыкском ГМК, где для анализа используют комплекс «Гранд-Поток», с помощью спектрометра «Колибри-2» расширен диапазон определяемых концентраций серебра за счет регистрации линий разной чувствительности. Спектрометр «Гранд» регистрирует аналитическую линию 328 нм, а спектрометр «Колибри-2» — менее чувствительную линию 546 нм (см. рис. 2, б).

При определении ряда элементов методом эмиссионной фотометрии пламени с помощью «Колибри-2» можно модернизировать систему регистрации существующих фотометров либо использовать пламенный фотометр «Павлин», включающий спектрометр «Колибри-2». Применение спектрометра «Колибри-2» позволяет проводить одновременное (за одну регистрацию) определение щелочных элементов (Li, Na, K, Rb) и Ca [3, 4]. На Новосибирском заводе

химконцентратов используют как модернизированный с помощью «Колибри-2» пламенный фотометр «С-115» для контроля содержания лития в технологи-

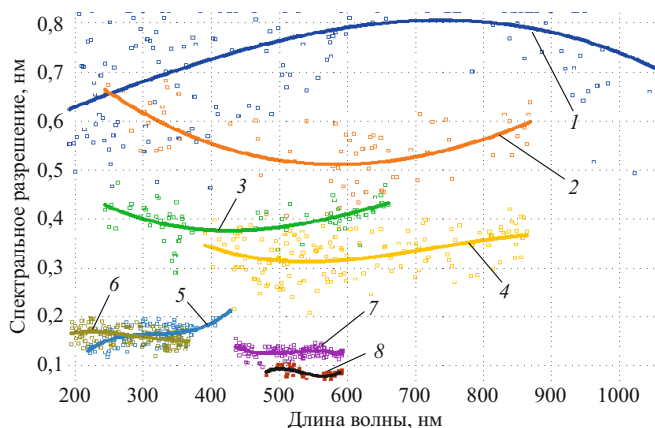


Рис. 1. Спектральное разрешение и спектральный диапазон собранных спектрометров «Колибри-2» (цифрами обозначены модификации в соответствии с таблицей)

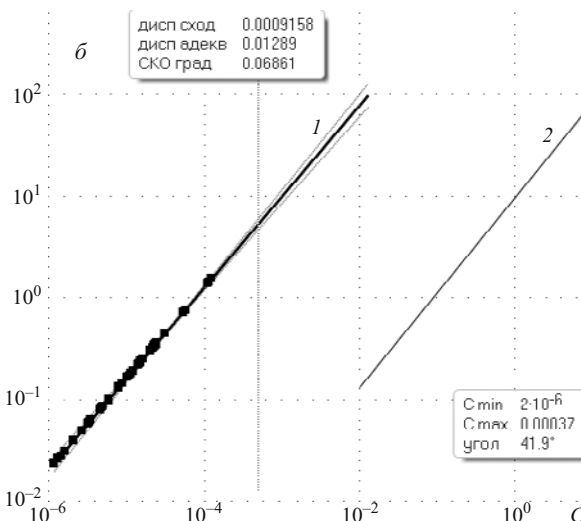
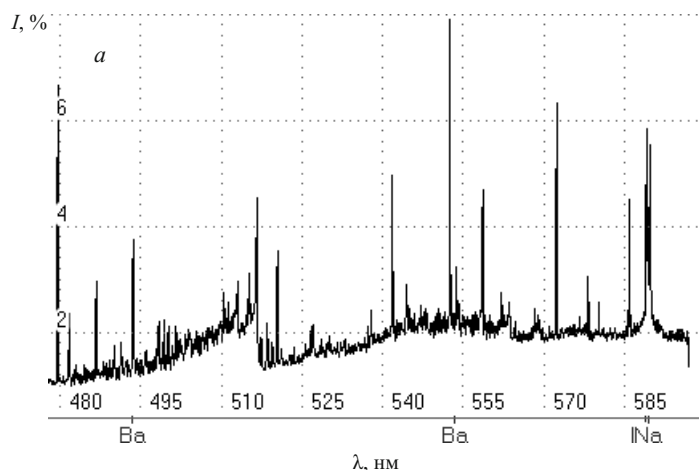


Рис. 2. Участок спектра родиевого СОП Рд5, зарегистрированного спектрометром «Колибри-2» (а) и градуировочные графики для определения Ag в геологических пробах (б): 1 — по линии Ag 328 нм, зарегистрированной спектрометром «Гранд»; 2 — по линии Ag 546 нм, зарегистрированной спектрометром «Колибри-2»

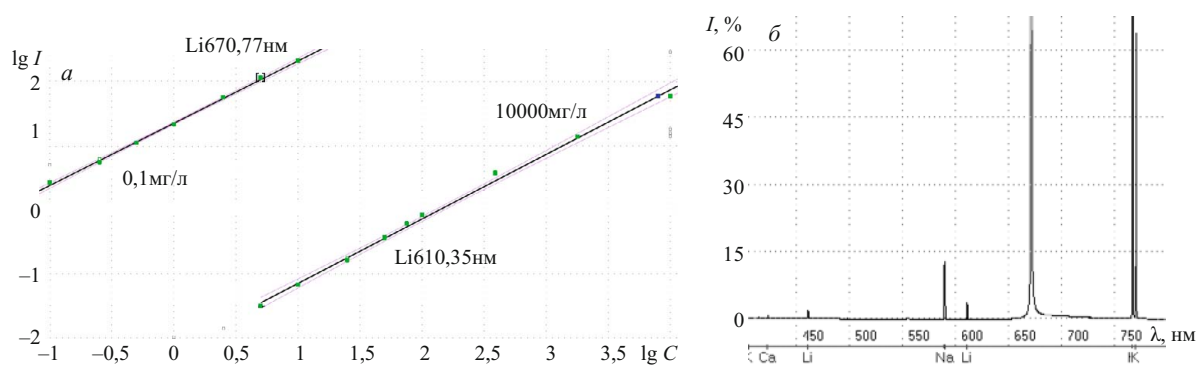


Рис. 3. Градуировочные графики для определения лития методом эмиссионной фотометрии пламени с применением спектрометра «Колибри-2» (а) и участки спектра, содержащие аналитические линии одновременно определяемых элементов (б)

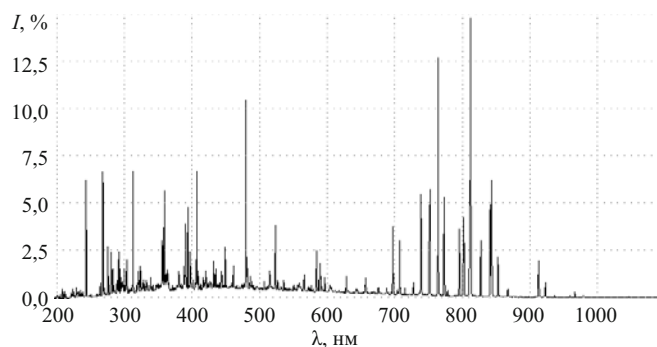


Рис. 4. Атомно-эмиссионный спектр образца золота, зарегистрированный при искровом пробоотборе

ческих растворах с диапазоном определяемых концентраций, составляющих шесть порядков величины (рис. 3, а), так и спектрометр «Павлин» для одновременного определения Na, K и Ca в литиевых растворах с пределом обнаружения указанных элементов на уровне 0,001 мг/дм³ (см. рис. 3, б).

Компактность прибора и возможность вводить в него излучение с помощью волоконно-оптического кабеля позволяет использовать спектрометр в устройстве искрового пробоотбора [5]. Под действием искрового разряда в аргоновой среде проба испаряется и поток аргона направляет аэрозоль из твердых частиц испаренного вещества в индуктивно-связанную плазму, возбуждающую атомно-эмиссионный спектр. Спектрометр «Колибри-2» регистрирует излучение в диапазоне 190 – 1100 нм, возбуждаемое искровым разрядом в аргоне, пример зарегистрированного спектра показан на рис. 4. По данному излучению контролируют стабильность аналитического сигнала.

Таким образом, спектрометр «Колибри-2», обладая широкими возможностями изменения своих оптических характеристик, в частности, спектрального разрешения от 0,1 до 0,9 нм и спектрального диапазона в пределах 190 – 1100 нм, позволяет решать ряд новых задач спектрального анализа. С его помощью диапазон определяемых концентраций щелочных и щелочноземельных элементов методом эмиссионной фотометрии пламени расширен до шести порядков величины с пределом обнаружения от 0,001 мг/дм³.

У спектрометров, используемых в атомно-эмиссионном анализе, расширен рабочий диапазон длин волн, благодаря этому к определяемым элементам добавлены натрий, калий, барий, а в спектральном комплексе «Гранд-Поток» увеличен диапазон определяемых концентраций серебра за счет регистрации спектрометром «Колибри-2» линии меньшей чувствительности. Кроме этого, вариант спектрометра с наиболее широким рабочим спектральным диапазоном (190 – 1100 нм) нашел применение в устройствах искрового пробоотбора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А. Приборы и комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа компании «ВМК-Оптоэлектроника». Современное состояние / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
2. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др. Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 35 – 39.
3. Матвеева А. Г., Гапеева С. И. Применение многоканального спектрометра «Колибри-2» для анализа литиевых соединений методом пламенной фотометрии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 90 – 94.
4. Шабанова Е. В., Зак А. А., Погудина Г. А. и др. Использование спектрометра «Колибри-2» для определения Na, K, Li и Rb в геохимических объектах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 98 – 104.
5. Медведев Н. С., Кукарин В. Ф., Сапрыкин А. И. Оптимизация условий электроразрядного отбора проб при анализе сталей и сплавов методом атомно-эмиссионной фотометрии с индуктивно связанной плазмой / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 38 – 46.

REFERENCES

1. Labusov V. A. Pribory i komplekсы dlya atomno-émisionnogo spektral'nogo analiza kompanii «VMK-Optoelektronika». Sovremennoe sostoyanie [Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by “VMK-Optoelektronika”: State-of-the-Art] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].
2. Labusov V. A., Put'makov A. N., Saushkin M. S., et al. Mnogokanal'nyy spektrometr «Kolibri-2» i ego ispol'zovanie dlya odnovremennogo opredeleniya shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov metodom plamennoy fotometrii [Multichannel spectrometer “Kolibri-2” and application of the spectrometer for the simultaneous determination of the alkali and alkaline earth elements by flame photometry] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. Special issue. P. 35 – 39 [in Russian].
3. Matveeva A. G., Gapeeva S. I. Primenenie mnogokanal'nogo spektrometra «Kolibri-2» dlya analiza litievykh soedinenii metodom plamennoy fotometrii [The use of a multichannel spectrometer “Kolibri-2” for the

- analysis of lithium compounds by flame photometry] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 90 – 94 [in Russian].
4. **Shabanova E. V., Zak A. A., Pogudina G. A., et al.** Ispol'zovanie spektrometra Kolibri-2 dlya opredeleniya Na, K, Li i Rb v geokhimicheskikh ob"ektakh [The Use of a Kolibri-2 Spectrometer in Determination of Na, K, Li and Rb in Geochemical Objects] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 98 – 104 [in Russian].
5. **Medvedev N. S., Kukarin V. F., Saprykin A. I.** Optimizatsiya uslovii élektrozaryadnogo otbora prob pri analize staley i splavov metodom atomno-émisionnoi spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi [Optimization of electro-discharge sampling in the analysis of steels and alloys by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma] / *Analit. Kontrol'*. 2011. Vol. 15. N 1. P. 38 – 46 [in Russian].

УДК 543.4,539.23,681.785.557

ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОДАВЛЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ НЕРАБОЧИХ ПОРЯДКОВ СПЕКТРА В СПЕКТРОМЕТРАХ С ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКОЙ

© З. В. Семенов¹, В. А. Лабусов^{1,2}, И. А. Зарубин^{1,2}, Г. В. Эрг³

Статья поступила 25 октября 2016 г.

Представлен расчет конфигурации комбинированного оптического фильтра для подавления (отражения) излучения нерабочих порядков спектра в спектрометрах с дифракционной решеткой. Комбинированный фильтр состоит из подложки с нанесенными отрезающими светофильтрами на основе многослойных оптических покрытий. Расчет учитывает допуски на ширину спектральных переходов в спектрах фильтров и точность позиционирования фильтров на подложке. Рассчитан и изготовлен фильтр для подавления излучения нерабочих порядков дифракционного спектра, получаемого с помощью малогабаритного спектрометра «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном 190 – 1100 нм. Созданный фильтр подавляет интенсивность излучения нерабочих порядков спектра не менее чем в $2 \cdot 10^4$ раз. Обнаружены артефакты в спектре, вызванные преломлением излучения на краях многослойных покрытий, и предложен способ уменьшения этого негативного эффекта.

Ключевые слова: фильтры порядков; отрезающие светофильтры; многослойные диэлектрические покрытия; контроль напыления; спектрофотометрия; тонкие пленки.

В настоящее время расширяется применение спектрометра «Колибри-2», созданного на основе плоской дифракционной решетки по оптической схеме Черни – Тернера, в методах эмиссионной фотометрии пламени, спектрофотометрии и других [1]. Известно, что в спектрометрах с дифракционными решетками наблюдаются спектры различных порядков [2] и возможно наложение на первый рабочий порядок дифракционного спектра, регистрируемого «Колибри-2», более высоких нерабочих порядков. Это происходит в спектрометрах с рабочим спектральным диапазоном $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]$, если $2\lambda_{\min} < \lambda_{\max}$. Такое наложение делает сложным анализ зарегистрированных спектров — в линейчатых спектрах появляются линии нерабочих порядков, которые могут накладываться на аналитические линии, а в случае сплошных спектров работа вообще становится невозможной. Существует восемь вариантов исполнения спектрометра «Колибри-2» по рабочему спектральному диапазону и разрешению [3], включающие диапазоны с $2\lambda_{\min} < \lambda_{\max}$, а значит, присутствуют наложения порядков. Например, в спектрометре «Колибри-2» со спектральным диапазоном 190 – 1100 нм наряду с первым порядком спектра можно наблюдать спектры нерабочих порядков до пятого включительно, которые могут затруднять расшифровку спектров и вносить погрешности в проводимые измерения.

Одним из наиболее перспективных методов исключения попадания излучения нерабочих порядков дифракционного спектра на фоточувствительную поверхность линейки фотодетекторов в малогабаритных спектрометрах является установка перед ней отрезающих светофильтров на основе многослойных покрытий, которые отражают излучение в коротковолновой области и пропускают в длинноволновой (рис. 1). Если область отражения фильтра включает видимый диапазон длин волн, то такой фильтр также называют «холодным зеркалом». Данные фильтры представляют собой многослойные диэлектрические пленки, которые формируют необходимый спектр пропускания благодаря многолучевой интерференции внутри сло-

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

³ Институт лазерной физики СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

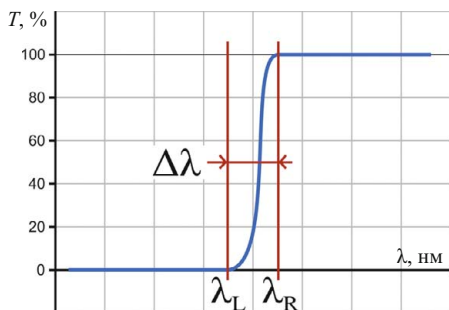


Рис. 1. Спектр пропускания срезающего фильтра типа «холодное зеркало»

ев. Конфигурация из нескольких таких фильтров, установленная перед линейкой фотодетекторов, позволяет очистить спектр рабочего диапазона от излучения нерабочих порядков спектра.

Можно рассчитать конфигурацию (расположение и спектр пропускания) фильтров порядков для спектрометра «Колибри-2», которая позволила бы регистрировать спектры в рабочем диапазоне 190 – 1100 нм без наблюдения паразитного вклада излучения нерабочих порядков спектра. Принимая во внимание, что динамический диапазон линейки фотодетекторов «Колибри-2» составляет 10^4 , коэффициент пропускания фильтрами нерабочих порядков спектра должен составлять не более 10^{-4} (или 0,01 %).

Цель данной работы — ознакомить специалистов с результатами расчета и нанесения многослойных диэлектрических светофильтров для подавления излучения нерабочих порядков дифракционного спектра в малогабаритном спектрометре «Колибри-2».

Общий расчет конфигурации фильтров. Рассмотрим конфигурацию фильтров для спектрометра с рабочим спектральным диапазоном $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]$ и первым (или минус первым) порядком спектра. Конфигурация фильтров состоит из наложенных друг на друга срезающих фильтров (многослойных диэлектрических покрытий), которые имеют соответствующие спектры пропускания. Характерный спектр пропускания используемого срезающего фильтра приведен на рис. 1. Такой фильтр характеризуется рабочим спектральным диапазоном, расположением спектрального перехода (λ_L и λ_R), его шириной $\Delta\lambda = (\lambda_R - \lambda_L)$, степенью подавления коротковолнового излучения и уровнем пропускания длинноволнового.

Конфигурация фильтров проектируется таким образом, чтобы излучение нерабочего порядка дифракционного спектра с длиной волны из диапазона $[\lambda_L - \lambda_R]$ попадало в другой пространственный участок фотоприемника и оказывалось подавлено другим фильтром. Благодаря этому форма перехода в спектре пропускания в интервале $[\lambda_L - \lambda_R]$ уже не важна.

Было решено использовать срезающие фильтры, размещенные один над другим с перекрытием (как на рис. 2), а не последовательно. В этом случае от второго и последующих фильтров не требуется подавление

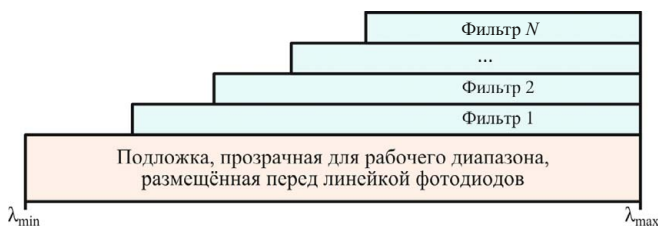


Рис. 2. Пространственная конфигурация комбинированного фильтра нерабочих порядков дифракционного спектра в общем случае

интенсивности для всего интервала $[\lambda_{\min}; \lambda_L]$, так как коротковолновую часть излучения этой области будут подавлять нижележащие фильтры. Благодаря этому такая конфигурация имеет существенное преимущество, так как снижает спектральные требования ко второму и последующим фильтрам.

Геометрическое пространство фотолинейки $[0; 32,25]$ мм можно взаимоднозначно сопоставить со спектральным диапазоном излучения рабочего порядка дифракции $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]$. Установление такой взаимоднозначной связи называется *профилированием спектрометра*, его проводят вручную или в автоматическом режиме [4] с применением источника линейчатого спектра путем сопоставления зарегистрированного спектра и спектральных линий из базы данных. Благодаря такой взаимоднозначности в дальнейшем можно проводить расчеты в обоих пространствах и пересчитывать геометрические координаты расположения фильтров в спектральные, а расположения спектральных переходов в фильтрах переводить в геометрические места на фотолинейке. В дальнейшем под величиной ширины спектрального перехода и погрешностями позиционирования можно понимать как координату (в мм) на линейке фотодетекторов, так и длину волны излучения (рабочего порядка дифракции, в нм), падающего на соответствующую точку линейки фотодетекторов после прохождения дифракционной решетки.

Излучение с длиной волны меньше λ_{\min} будем считать для задачи несущественным (отсутствующим), поскольку часто в качестве минимальной рабочей длины волны спектрометра используется нижняя граница фоточувствительности детектора (линейки фотодетекторов) или прозрачности среды (атмосферы). Если же чувствительность и прозрачность в данной области присутствуют, то всегда можно использовать срезающий фильтр на входе в спектрометр.

В общем случае конфигурация состоит из N фильтров, и каждый из фильтров должен быть прозрачен для проходящего через него излучения первого (рабочего) порядка дифракционного спектра. Подложка, на которую наносят фильтры, должна быть прозрачна для излучения всего спектрального диапазона $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]$. Для края каждого фильтра обозначим координату на линейке фотодетекторов x_n , а соответствующее значение в пространстве длин волн — λ_n , где n —

номер фильтра. Поскольку разместить фильтры относительно линейки фотодетекторов абсолютно точно невозможно, то в расчеты была добавлена погрешность позиционирования фильтра в конфигурации — Δx_n (т.е. позиция края фильтра известна с точностью $\pm \Delta x_n$). Для уменьшения количества нанесенных фильтров край каждого фильтра нужно располагать как можно дальше от начала фотолинейки, насколько это допустимо расчетом.

1. Рассмотрим первый участок на линейке фотодетекторов, от левого края линейки до начала первого фильтра (рис. 3). Он должен быть прозрачен для рабочего излучения $[\lambda_{\min}; \lambda_1]$.

2. Излучение с минимальной рассматриваемой длиной волны λ_{\min} будет падать на фотолинейку во втором порядке в позицию $2\lambda_{\min}$, и первый фильтр это излучение должен подавить (отразить). Следовательно, на линейке фотодетекторов первый фильтр должен располагаться в координатах длин волн не дальше $2\lambda_{\min}$, а с учетом допуска на погрешность позиционирования — не дальше $2\lambda_{\min} - \Delta x_1$. При этом первый фильтр должен быть прозрачен для проходящего через него излучения рабочего порядка, что накладывает условие на правую границу спектрального перехода λ_R , после которого фильтр имеет пропускание, близкое к 100 %. Таким образом, первый фильтр в оптимальной конфигурации расположен на фотолинейке, начиная с $2\lambda_{\min} - \Delta x_1$ и имеет спектральный переход с координатами:

$$\lambda_{R1} = 2\lambda_{\min} - \Delta x_1;$$

$$\lambda_{L1} = \lambda_R - \Delta\lambda_1 = 2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1.$$

3. Поскольку первый фильтр подавляет (отражает) все излучение с длинами волн $[\lambda_{\min}; \lambda_{L1}]$, то для следующих фильтров минимальная длина волны, которая может пройти в нерабочем порядке, — это $2\lambda_{L1} = 2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1)$, что соответствует второму порядку. Это излучение должен подавить второй фильтр. Следовательно, на линейке фотодетекторов второй фильтр должен располагаться в координатах длин волн не дальше $2\lambda_{L1} = 2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1)$, а с учетом допуска на погрешность позиционирования — не дальше $2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1) - \Delta x_2$. При этом второй фильтр должен быть прозрачен для проходящего через него излучения рабочего порядка, что накладывает условие на правую границу спектрального перехода λ_R , после которого фильтр имеет пропускание, близкое к 100 %. Таким образом, второй фильтр в оптимальной конфигурации расположен на фотолинейке, начиная с $2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1) - \Delta x_2$ и имеет спектральный переход с координатами:

$$\lambda_{R2} = 2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1) - \Delta x_2;$$

$$\lambda_{L2} = \lambda_{R2} - \Delta\lambda_2 = 2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1) - \Delta x_2 - \Delta\lambda_2.$$

4. Аналогично рассуждая для последующих фильтров с учетом соответствующих погрешностей

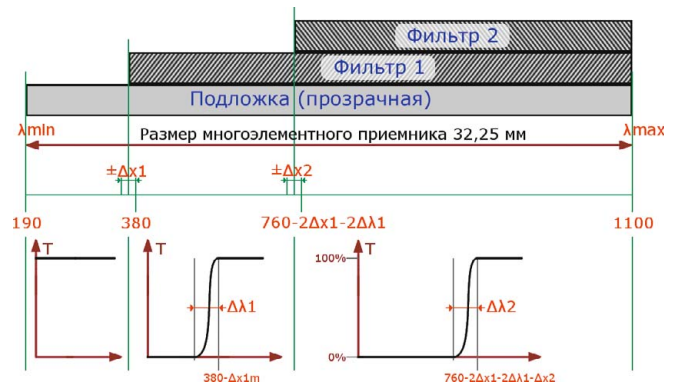


Рис. 3. Пространственная и спектральная конфигурации набора фильтров (Δx_i — погрешность позиционирования края фильтра; $\Delta\lambda_i$ — ширина спектрального перехода фильтра)

позиционирования и ширины спектрального перехода, найдем рекуррентное соотношение:

$$\lambda_{Rn} = 2(\dots 2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1) - \Delta x_2 - \Delta\lambda_2 \dots) - \Delta x_{n-1} - \Delta\lambda_{n-1} - \Delta x_n,$$

$$\lambda_{Ln} = \lambda_{Rn} - \Delta\lambda_n = 2(\dots 2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1) - \Delta x_2 - \Delta\lambda_2 \dots) - \Delta x_{n-1} - \Delta\lambda_{n-1} - \Delta x_n - \Delta\lambda_n.$$

Продолжая таким образом для последующих фильтров, можно записать условие оптимальной конфигурации, когда длина волны проходящего на последнем фильтре излучения наименьшего нерабочего порядка (второго) равна концу рабочего спектрального диапазона λ_{\max} :

$$\lambda_{\max} = 2(\dots 2(2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1) - \Delta x_2 - \Delta\lambda_2) - \Delta x_3 - \Delta\lambda_3) \dots - \Delta x_N - \Delta\lambda_N). \quad (1)$$

Можно обратить внимание, что в итоговое уравнение (1) величины Δx_i и $\Delta\lambda_n$ всегда входят только в виде суммы $(\Delta x_i + \Delta\lambda_i)$. Это означает, что итоговые требования к этим характеристикам будут определяться только их суммой. Следовательно, уменьшая погрешность позиционирования, можно сделать более широкий спектральный переход и наоборот, получая более узкий спектральный переход, можно менее точно позиционировать край фильтра.

Из уравнения (1) также следует, что в идеальном случае при нулевых погрешностях размещения фильтров и нулевых ширинах спектральных переходов ($\Delta x_i = 0$ и $\Delta\lambda_n = 0$) для подавления излучения всех нерабочих порядков во всем рабочем спектральном диапазоне $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]$ требуется использование не менее $N = \lceil \log_2(\lambda_{\max}/\lambda_{\min}) \rceil$ фильтров (квадратными скобками обозначено взятие целой части). Для решения поставленной задачи использовать меньшее количество фильтров фиксированной толщины невозможно, большее — возможно, но избыточно.

Расчет для спектрометра «Колибри-2». Спектрометр «Колибри-2» имеет возможность смены рабочего диапазона путем замены дифракционной решетки.

Фильтр 1				
		в х, мм	в λ, нм	в диодах
λ_1	Начало перехода		310,32	
λ_2	Конец перехода		375,32	
$\Delta\lambda_1$	Ширина перехода	2,08	65,00	167
λ_1	Позиция на линейке	5,95	377,66	476
Δx_1	Точность позиционирования	0,15	4,68	12
Фильтр 2				
		в х, мм	в λ, нм	в диодах
λ_1	Начало перехода		550,00	
λ_2	Конец перехода		605,04	
$\Delta\lambda_2$	Ширина перехода	1,76	55,04	141
λ_2	Позиция на линейке	13,49	612,84	1079
Δx_2	Точность позиционирования	0,50	15,60	40

Рис. 4. Внешний вид электронной таблицы расчета параметров для фильтра порядков с результатом расчета для спектрометра «Колибри-2»

Диапазон 190 – 1100 нм является максимально широким из возможных, поскольку для излучения с длинами волн больше 1100 нм мала чувствительность линейки фотодетекторов, а излучение с длиной волны меньше 190 нм поглощается в атмосфере. Именно для этого диапазона была поставлена задача рассчитать и создать комбинированный фильтр. Для работы комбинированного фильтра во всем рабочем диапазоне 190 – 1100 нм требуется как минимум два отрезающих фильтра:

$$N = \left[\log_2 \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} \right] = \left[\log_2 \frac{1100}{190} \right] = [2,53] = 2. \quad (2)$$

Если задачу удастся решить с применением двух фильтров, то это будет теоретический минимум для такого способа и такого спектрального диапазона.

Для случая $N = 2$ уравнение (1) будет выглядеть следующим образом:

$$\lambda_{\max(N=2)} = 2[2(2\lambda_{\min} - \Delta x_1 - \Delta\lambda_1) - \Delta x_2 - \Delta\lambda_2] = 8\lambda_{\min} - 4\Delta x_1 - 4\Delta\lambda_1 - 2\Delta x_2 - 2\Delta\lambda_2. \quad (3)$$

Пространственная и спектральная конфигурации набора фильтров для такого случая изображены на рис. 3. Используются два многослойных покрытия, нанесенных на прозрачную для излучения всего рабочего диапазона $[\lambda_{\min}; \lambda_{\max}]$ подложку. Под каждым пространственным участком набора фильтра изображен спектр пропускания всего набора.

Для нахождения оптимальной конфигурации фильтров требуется варьировать все члены уравнения, сохраняя условие уравнения (3) для поиска компромисса между сложностью изготовления каждого из фильтров и возможной точностью позиционирования фильтра. На основании данного расчета была создана электронная таблица в ПО LibreOffice Calc (рис. 4), которая связала анализируемые параметры, сохраняя условие уравнения (3). Таблица позволяет задавать входные параметры фильтра порядков (отмеченные красным цветом) и находить выходные параметры (отмеченные зеленым цветом). Входными параметрами

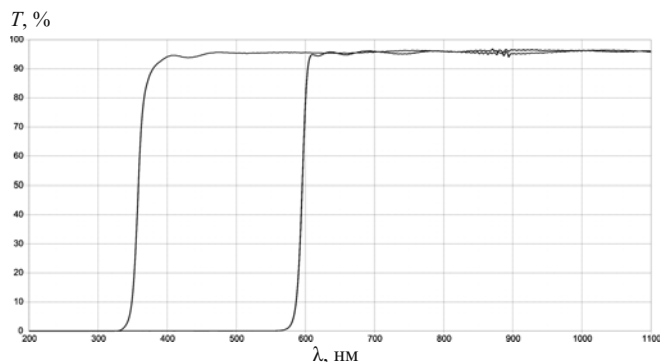


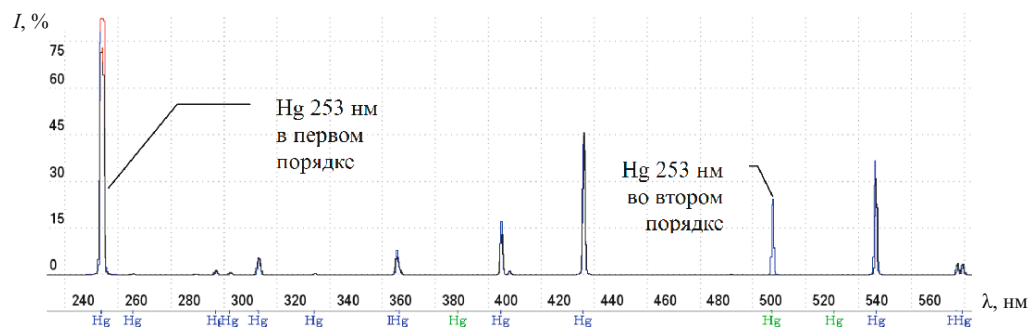
Рис. 5. Спектры пропускания созданных отрезающих фильтров в рассчитанной конфигурации

являются точность позиционирования фильтров на линейке и ширина перехода первого фильтра. Дополнительными входными данными являются: рабочий спектральный диапазон спектрометра (190 – 1100 нм), размер фотолинейки (32,25 мм), количество фотодетекторов (2580 шт). Выходные параметры — положения спектральных переходов, ширина перехода второго фильтра и положение фильтров на линейке.

Было предложено еще одно техническое решение для улучшения результата. В связи с тем, что подложка несколько длиннее необходимого размера и возможно ее перемещение относительно линейки фотодетекторов, путем точной юстировки (установки подложки с фильтрами и ее юстировки с наблюдением спектра пропускания) можно компенсировать погрешность расположения одного из краев фильтров почти полностью. В случае двух фильтров это означает, что погрешность установки одного из них можно считать достаточно малой, а главную роль играет погрешность расстояния между краями фильтров. С учетом этого и возможностей напылительной установки был предложен итоговый расчет конфигурации, представленный на рис. 4. В конфигурации присутствуют два фильтра с шириной спектрального перехода 65 и 55 нм. При этом погрешность позиционирования первого фильтра составляет всего 0,15 мм, а второго — 0,50 мм.

В соответствии с данным расчетом положений фильтров, допусков по их позиционированию, ширин и расположений спектральных переходов провели моделирование и синтез многослойных покрытий в ПО OptiLayer [5]. С помощью вакуумной установки, оснащенной системой спектрального контроля в широком спектральном диапазоне [6], на подложку были нанесены комбинированные фильтры из двух отрезающих фильтров (с применением материалов Nb_2O_5 , SiO_2 и MgF_2). Спектры пропускания фильтров показаны на рис. 5. Степень подавления излучения в коротковолновой области таких покрытий составила 10^5 и $2 \cdot 10^4$ для первого и второго фильтров соответственно, что полностью решает проблему паразитных порядков дифракционного спектра в спектрометре «Колибри-2».

Рис. 6. Обзорные спектры ртутной лампы, зарегистрированные без использования (синий) и с использованием (черный) фильтра порядков



Для демонстрации работы фильтра на рис. 6 показаны обзорные спектры ртутной лампы, зарегистрированные с использованием фильтра порядков и без него. Как видно из рисунка, использование фильтра позволяет отсекал паразитные линии нерабочих порядков. Эффективность работы фильтра демонстрирует рис. 7. На рис. 7, *а* показана линия ртути 253,65 нм, зарегистрированная при экспозиции 10 мс, а на рис. 7, *б* — эта же линия во втором порядке, зарегистрированная при экспозиции 1 с применением фильтра. Видно, что интенсивность линии во втором порядке с учетом разницы в экспозиции ниже более чем в $2 \cdot 10^4$ раз.

При регистрации спектрометром «Колибри-2» спектра непрерывного источника излучения были обнаружены артефакты на границах отсекающих фильтров, показанные на рис. 8. Ширина таких артефактов при размещении фильтров в «Колибри-2» составила около 50 фотодетекторов, что соответствует 15 нм в регистрируемых спектрах. В качестве частичного решения проблемы фотоячейки в данной области могут быть не представлены в спектре в обычном режиме работы спектрометра.

Причина наличия таких артефактов заключается в том, что границы отсекающих фильтров при их нанесении получаются не отвесно-вертикальными, а наклонными, и образуются маленькие треугольные призмы с характерным размером, равным толщине фильтра (порядка 100 нм). Такие микропризмы меняют ход лучей в параллельном пучке, проходящем через фильтр, что приводит к переносу некоторой интенсивности из коротковолновой области спектра в длинноволновую.

Для уменьшения этого негативного эффекта можно использовать большее количество фильтров в конфигурации (например, три). Применение дополнительного фильтра, излишнего с точки зрения расчета оптимальной конфигурации, увеличивает количество краев фильтров и, соответственно, таких артефактов на один, но позволяет снизить спектральные требования по ширине спектрального перехода каждого из фильтров. В этом случае многослойные покрытия проще получить, также можно уменьшить общую физическую толщину каждого из фильтров и, соответственно, размер призм, дающих артефакты.

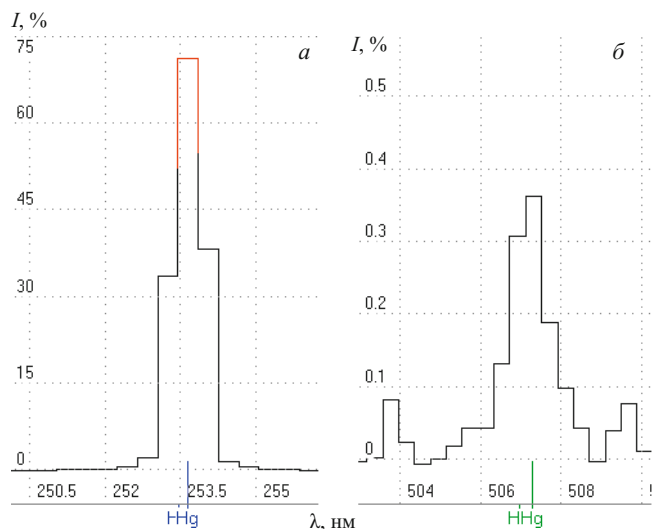


Рис. 7. Спектральная линия ртути 253,65 нм, зарегистрированная спектрометром «Колибри-2»: *а* — первый порядок спектра; *б* — второй порядок спектра

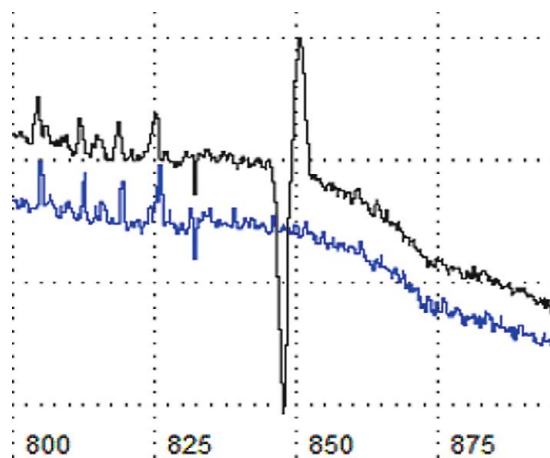


Рис. 8. Артефакт в зарегистрированном спектре (черный — с фильтром, синий — без фильтра)

Таким образом, в общем виде рассчитаны геометрическая и спектральная конфигурации многослойных диэлектрических светофильтров для подавления излучения нерабочих порядков дифракционного спектра в спектрометрах с дифракционной решеткой. Рассчитан и изготовлен фильтр для подавления излучения нерабочих порядков дифракционного спектра малогабаритного спектрометра «Колибри-2»

с рабочим спектральным диапазоном 190 – 1100 нм. Степень подавления излучения нерабочих порядков полученного фильтра — не менее чем в $2 \cdot 10^4$ раз. Решена задача работы спектрометра «Колибри-2» с рабочим диапазоном 190 – 1100 нм в первом порядке спектра без наложения других порядков дифракции. Предложен способ уменьшения артефактов в спектре, возникающих на пространственных границах фильтров, путем замены расчетной конфигурации покрытия на конфигурацию с тремя спектральными фильтрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зарубин И. А., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. Применение малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 86 – 89.
2. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. Изд. 2-е, доп. и перераб. — Л.: Машиностроение, 1975. — 312 с.
3. Зарубин И. А. Возможности малогабаритного спектрометра «Колибри-2» в атомно-эмиссионном спектральном анализе / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 114 – 117.
4. Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Автоматическая градуировка спектрометров с анализаторами МАЭС по длинам волн (профилирование) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 128 – 134.

5. Furman Sh. A., Tikhonravov A. V. Basics of optics of multilayer systems. — Gif-sur-Yvette: Editions Frontiers, 1992. — 242 p.
6. Лабусов В. А., Семенов З. В., Зарубин И. А. и др. Система спектрального контроля нанесения многослойных диэлектрических покрытий / Измерительная техника. 2013. № 12. С. 11 – 14.

REFERENCES

1. Zarubin I. A., Garanin V. G., Labusov V. A. Primenenie malogabaritnogo spektrometra «Kolibri-2» v atomno-émisionnom analize [The use of small-sized spectrometer “Kolibri-2” in the atomic-emission analysis] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 86 – 89 [in Russian].
2. Peisakhson I. V. Optika spektral'nykh priborov [Optics of spectral instruments]. 2nd Edition. — Leningrad: Mashinostroenie, 1975. — 312 p. [in Russian].
3. Zarubin I. A. Vozmozhnosti malogabaritnogo spektrometra «Kolibri-2» v atomno-émisionnom spektral'nom analize [Capabilities of a Kolibri-2 compact spectrometer in atomic emission spectral analysis] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part. II. P. 114 – 117 [in Russian].
4. Pankratov S. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Vashchenko P. V. Avtomaticheskaya graduirovka spektrometrov s analizatorami MAÉS po dlinam voln (profilirovanie) [Automatic wavelength calibration of the spectrometers with MAES analyzers (profiling)] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II [in Russian].
5. Furman Sh. A., Tikhonravov A. V. Basics of optics of multilayer systems. — Gif-sur-Yvette: Editions Frontiers, 1992. — 242 p.
6. Labusov V. A., Semenov Z. V., Zarubin I. A. i dr. Sistema spektral'nogo kontrolya nanoseniya mnogoslnoykh diélektricheskikh pokrytii [A system for the spectral monitoring system of the deposition of multilayer dielectric coatings] / Izmerit. Tekhn. 2013. N 12. P. 11 – 14 [in Russian].

УДК 543.423

ОДНОЛИНЗОВАЯ СИСТЕМА ОСВЕЩЕНИЯ ВХОДНОЙ ЩЕЛИ ВАКУУМНОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

© Д. Н. Бокк^{1,2}, В. А. Лабусов^{1,2,3}, И. А. Зарубин^{1,2,3}, В. Г. Гаранин^{2,4}

Статья поступила 4 октября 2016 г.

Рассмотрены преимущества применения однолинзовой системы освещения входной щели в вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт» по сравнению с трехлинзовой. Показано, что для выбора аналитического промежутка можно использовать диафрагму, расположенную в искровом штативе, продуваемом аргоном. Экспериментальным путем определен рабочий диапазон давления остаточных газов в вакуумном корпусе прибора. Показана возможность расширения рабочего спектрального диапазона спектрометра «Гранд-Эксперт» в область вакуумного ультрафиолета до 130 нм.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; анализ сталей и сплавов; анализатор МАЭС; спектрометр «Гранд-Эксперт».

Экспрессное определение состава металлов и сплавов на каждой стадии их производства является важным элементом системы контроля качества продукции

предприятия. Часто решение о соответствии сплава производственным требованиям должно быть принято в течение 3 – 5 мин, а задержки ведут к финансовым потерям.

Вакуумный спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет выполнять элементный анализ сплавов на основе железа (сталей и чугунов), алюминия и меди (бронзы и латуни) [1]; специальных сплавов на основе титана, алюминия и магния [2]; и сплавов на основе других

¹ Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: bokk@vmk.iae.nsk.su

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

³ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

⁴ Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

металлов. В спектрометре «Гранд-Эксперт» излучение регистрирует многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС на основе гибридных сборок линеек фотодиодов. Основу спектрометра составляют два полихроматора, построенные по схеме Пашена – Рунге: вакуумированный полихроматор высокого разрешения (0,4 нм/мм) с рабочим диапазоном длин волн 169 – 350 нм и воздушный полихроматор среднего разрешения (1,1 нм/мм) с диапазоном 350 – 700 нм [3]. Атомно-эмиссионные спектры металлических проб возбуждают с помощью генератора «Шаровая Молния-250» в атмосфере аргона высокой чистоты в искровом штативе, установленном на входе вакуумного полихроматора.

Ранее для ввода излучения в вакуумный полихроматор применяли трехлинзовую оптическую систему без антивибрирующей линзы. Такая система обладала рядом недостатков. Во-первых, в силу хроматических aberrаций эффективность ввода излучения в спектрометр существенно зависела от длины волны этого излучения. Так, в центре диапазона (270 нм) эффективность системы была максимальной, а по краям (169 и 350 нм) — минимальной. При этом не только уменьшались интенсивности спектральных линий на краях диапазона, но и увеличивался разброс интенсивностей линии от разряда к разряду, обусловленный смещением искрового разряда в плоскости, перпендикулярной оптической оси прибора. Во-вторых, по сравнению с однолинзовой светосилой трехлинзовой системы в коротковолновой области спектра ниже из-за поглощения тремя элементами системы: защитным стеклом, установленным в искровом штативе, и двумя конденсорами. Элементы были выполнены из кварцевого оптического стекла марки КУ-1. Наконец, за счет полимеризации остаточных молекул органических веществ на поверхности линз в вакуумном корпусе под действием ультрафиолетового излучения образуется пленка, которая поглощает коротковолновое излучение, из-за чего необходимо периодически чистить эти линзы. Благодаря применению в спектрометре «Гранд-Эксперт» безмасляного спирального насоса и другим конструктивным решениям период между чистками линзы составляет 3 месяца интенсивной эксплуатации прибора на производстве (около 4000 измерений). Однако сама процедура очистки с трехлинзовой системой была сложной, трудоемкой и занимала полдня работы квалифицированного специалиста, так как требовала вскрытия вакуумного корпуса спектрометра. Из-за этих проблем было решено заменить осветительную систему спектрометра на однолинзовую.

Настоящая работа посвящена выбору и применению однолинзовой системы освещения входной щели вакуумного полихроматора спектрометра «Гранд-Эксперт» в целях повышения светосилы в коротковолновой области спектра, снижения влияния хроматических aberrаций и пространственного перемещения

источника излучения, а также упрощения технического обслуживания прибора.

Однолинзовая система освещения входной щели. Из литературных данных (например, [4]) известно два основных вида однолинзовой системы: с фокусировкой на входной щели и перед входной щелью. Однако оба эти варианта не обеспечивают достаточной светосилы прибора. В случае фокусировки на входной щели излучение от разрядов, которые локализованы на оптической оси прибора, передается с максимальной эффективностью, но излучение разрядов, отклонившихся от оптической оси, практически не попадает в спектрометр. За счет этого снижаются интенсивности спектральных линий в интегральном спектре и увеличивается разброс интенсивностей линии в спектрах отдельных искр. Хроматическая aberrация также негативно влияет на свойства системы. Второй вариант, с фокусировкой перед входной щелью, сглаживает различие в интенсивности линий при разных положениях искрового разряда, но тоже не обеспечивает достаточной светосилы прибора. Эффективность передачи излучения источника через входную щель оказывается сниженной из-за увеличения размера светового пятна в плоскости щели и распространения излучения под большими, чем в приведенных выше случаях, углами к оптической оси.

С помощью моделирования в программе «Zemax» была рассчитана однолинзовая система с фокусировкой в промежутке между дифракционной решеткой и входной щелью спектрометра. Такой конденсор обладает наилучшими характеристиками по сравнению с другими перечисленными системами. Благодаря увеличенному фокусному расстоянию конденсора и тому, что излучение в окрестности входной щели распространяется практически параллельно оптической оси прибора, значительно снижается влияние хроматической aberrации и смещения искрового разряда вдоль поверхности пробы на интенсивности регистрируемых спектральных линий. Конденсор был изготовлен из фторида магния, который пропускает излучение в диапазоне вакуумного ультрафиолета лучше других материалов. В результате интенсивности спектральных линий в длинноволновой области остались на том же уровне, что и в случае трехлинзовой осветительной системы, а в области вакуумного ультрафиолета возросли примерно в три раза.

Применение в системе освещения входной щели одной линзы позволило использовать ее в качестве входного окна вакуумного спектрометра, которое разделяет аргон искрового штатива при атмосферном давлении и вакуум спектрометра, а также дало возможность реализовать специальное устройство для оперативной чистки линзы. Устройство позволяет извлечь линзу без разъюстировки системы освещения входной щели, не вскрывая вакуумный корпус и сохраняя рабочий уровень давления внутри него. Благодаря этому процедура очистки линзы стала значи-

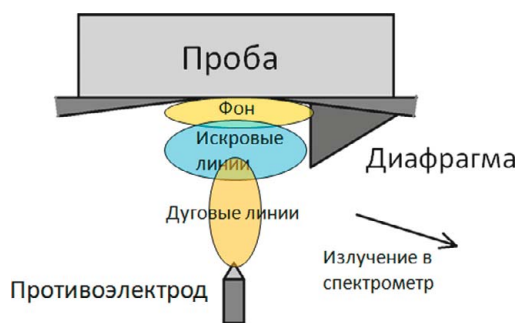


Рис. 1. Распределение излучения в искровом разряде

тельно проще: она занимает несколько минут и может быть выполнена лаборантом.

Выбор аналитического промежутка с однолинзовой осветительной системой. Чаще всего в качестве аналитических для определения элементов используют дуговые (атомные) линии. В то же время искровые (ионные) линии накладываются на аналитические дуговые линии, что негативно сказывается на пределах обнаружения и погрешностях определения элементов, особенно это заметно при определении малых концентраций примесных элементов.

Излучение в искровом источнике распределено в соответствии с рис. 1. Разогретая поверхность пробы дает тепловое излучение с непрерывным спектром. Излучение искровых линий формируется в наиболее горячей области плазменного канала, ближе к поверхности пробы, а излучение дуговых линий распределено вдоль всего искрового промежутка. Поэтому при использовании трехлинзовой осветительной системы излучение от части разряда рядом с пробой обрезается диафрагмой, расположенной в плоскости второго конденсатора [5], где формируется промежуточное изображение источника. В результате этого отношение интенсивностей дуговых искровых линий существенно возрастает. Чтобы снизить интенсивность искровых линий с однолинзовой осветительной системой, было решено установить диафрагму в искровом штативе (рис. 1), в непосредственной близости от источника излучения.

Было выдвинуто предположение, что для разных металлов и разных режимов работы искрового генератора распределение излучения ионных и атомарных линий в источнике может различаться. Это значит, что оптимальная высота диафрагмы для анализа образцов с разными матрицами будет разной. Чтобы изучить распределение излучения искровых и дуговых линий в искровом источнике для проб с разными матрицами и определить оптимальную высоту диафрагмы для каждого из металлов, в искровой штатив, продуваемый аргоном, была установлена латунная упругая пластинка, которая играла роль диафрагмы. Отклонение пластинки от крышки штатива, т.е. высоту диафрагмы, плавно регулировали с помощью винта. В ходе эксперимента спектры образца регистрировали при поша-

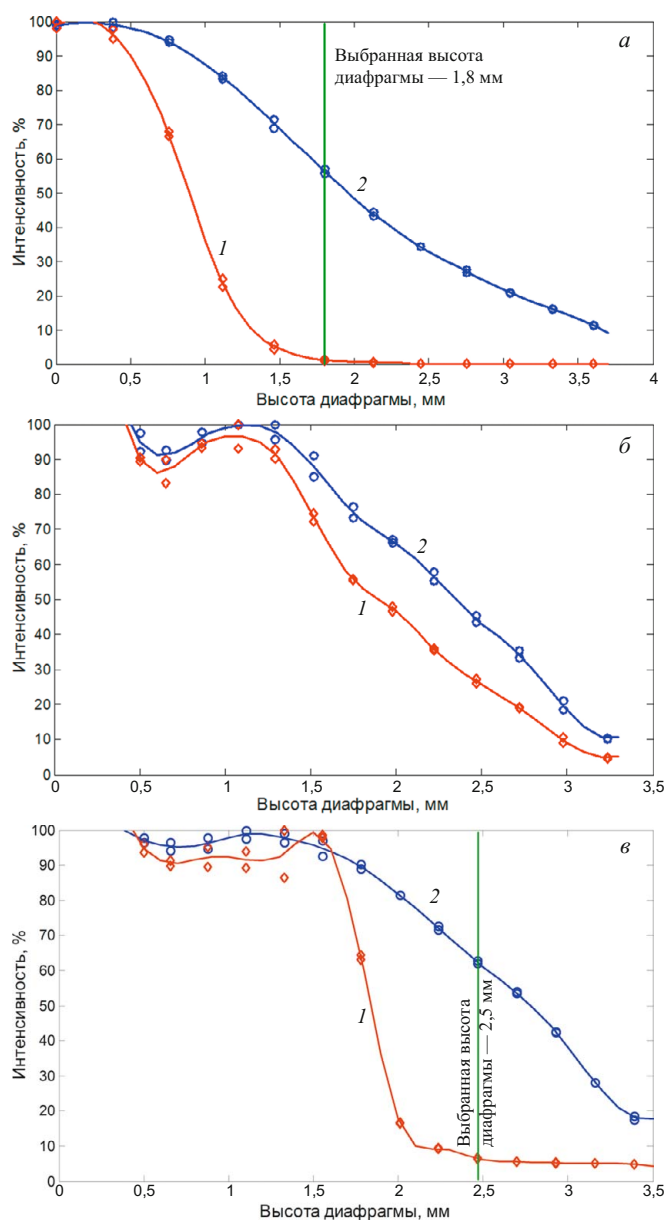


Рис. 2. Зависимости интенсивностей искровой (1) и дуговой (2) линий от высоты диафрагмы: а — Fe II 199,1 нм и Fe I 205,1 нм в спектре образцы стали марки 45; б — Al II 207,4 нм и Al I 231,4 нм в спектре образца чистого алюминия (99,9 %); в — Cu II 186,7 нм и Cu I 312 нм в спектре образца чистой меди (99,9 %)

говом изменении высоты диафрагмы, установленной в искровом штативе.

На рис. 2 приведены типовые зависимости интенсивностей искровых и дуговых линий от высоты диафрагмы в спектрах сплавов на основе железа, алюминия и меди. Из приведенных графиков видно, что интенсивности искровых линий убывают с увеличением высоты диафрагмы быстрее, чем интенсивности дуговых. При этом характер соотношения интенсивностей линий меняется в зависимости от основы пробы. Так, интенсивности дуговых и искровых линий для медного образца убывают медленнее, чем для стального. В случае алюминиевого образца интенсивности ис-

кровых линий убывают недостаточно быстро, что делает нецелесообразным применение диафрагмы при анализе сплавов на основе алюминия. Выбор рабочей высоты диафрагмы для определенной основы пробы продиктован компромиссом между наилучшим отношением интенсивностей дуговых и искровых линий и уровнем интенсивности дуговых линий. При чрезмерном увеличении высоты диафрагмы интенсивности дуговых линий могут существенно снизиться, что приведет к повышению пределов обнаружения элементов, хотя отношение интенсивностей дуговых/искровых линий в этом случае может быть выше.

В ходе эксперимента было доказано предположение о том, что распределение излучения ионных и атомных линий в источнике меняется в зависимости от основы пробы. Исследованные основы пробы можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся металлы, в спектрах которых интенсивности искровых линий убывают с увеличением высоты диафрагмы не намного быстрее, чем интенсивности дуговых (нет пользы от применения диафрагмы), такие как алюминий, олово, свинец, цинк и магний. Ко второй группе относятся металлы, в спектрах которых интенсивности искровых и дуговых линий убывают быстро с увеличением высоты диафрагмы (оптимальная высота диафрагмы — 1,6 – 1,8 мм), такие как железо, никель, титан. К третьей группе относятся металлы, в спектрах которых интенсивности искровых и дуговых линий медленно убывают с увеличением высоты диафрагмы (оптимальная высота диафрагмы — 2,3 – 2,5 мм), такие как медь и серебро.

Эксперимент показал, что диафрагма, установленная в непосредственной близости от источника излучения, по эффективности подавления искровых линий не уступает диафрагме, установленной в плоскости формирования промежуточного изображения источника в трехлинзовой осветительной системе.

Влияние давления остаточных газов в вакуумном корпусе на результаты анализа. Количество остаточных газов в вакуумном корпусе прибора влияет на регистрируемые интенсивности спектральных линий в области вакуумного ультрафиолета, поэтому важно поддерживать определенный уровень давления в корпусе во время проведения анализа. Чтобы определить достаточный для достижения необходимых значений интенсивностей линий уровень давления и допустимый диапазон изменения этого уровня, было предложено измерить пропускание остаточных газов в области вакуумного ультрафиолета в зависимости от давления в корпусе прибора.

Эксперимент проводили следующим образом. Вместо искрового штатива была установлена дейтериевая лампа, промежуток между лампой и конденсором спектрометра, по которому проходит вакуумирование, продували аргоном. В процессе откачки воздуха из вакуумного корпуса от атмосферного давления до 2 Па регистрировали спектры лампы, которые

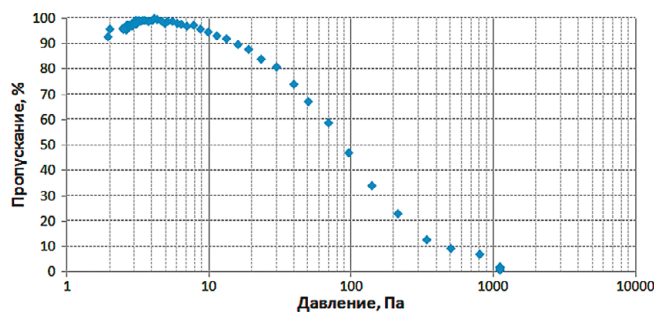


Рис. 3. Зависимость пропускания остаточных газов в корпусе спектрометра от давления на длине волны 170 нм

затем сравнивали с максимально ярким из полученных таким образом спектров.

Чем короче длина волны излучения, тем сильнее влияет давление остаточных газов на пропускание этого излучения. На рис. 3 приведена зависимость пропускания остаточных газов в корпусе спектрометра от давления на длине волны 170 нм, т.е. на коротковолновом краю рабочего спектрального диапазона прибора. Из графика видно, что при давлении ниже 5 – 6 Па пропускание выходит на плато. Загиб при давлении 2 – 3 Па обусловлен изменением состава остаточной атмосферы в корпусе прибора. Стоит учитывать, что эксперимент проводили непосредственно во время откачки, начиная с атмосферного давления. Со временем состав остаточной атмосферы стабилизируется, и изменение давления на 1 – 2 Па не будет приводить к заметному изменению пропускания.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что для обеспечения стабильной и достаточной интенсивности спектральных линий в области вакуумного ультрафиолета необходимо поддерживать давление в корпусе на уровне не выше 5 Па. Изменение давления в диапазоне от 2 до 5 Па приемлемо во время проведения измерений.

Расширение рабочего спектрального диапазона прибора в область вакуумного ультрафиолета. Оптические элементы, изготовленные из кварцевого стекла марки КУ-1, поглощают излучение на длинах волн ниже 170 нм. Снижение количества поглощающих элементов в конструкции прибора и применение фторида магния для изготовления конденсора позволило существенно расширить рабочий спектральный диапазон прибора. После проведенных усовершенствований были зарегистрированы спектральные линии в диапазоне от 130 нм (рис. 4, а), в том числе линии кислорода (см. рис. 4, б) и азота (см. рис. 4, в). Эти элементы можно определять при наличии стандартных образцов и дополнительном контроле чистоты аргона в штативе.

Таким образом, однолинзовая система освещения входной щели с фокусировкой в промежутке между входной щелью и дифракционной решеткой позволяет в 3 раза увеличить интенсивности спектральных линий в области вакуумного ультрафиолета по срав-

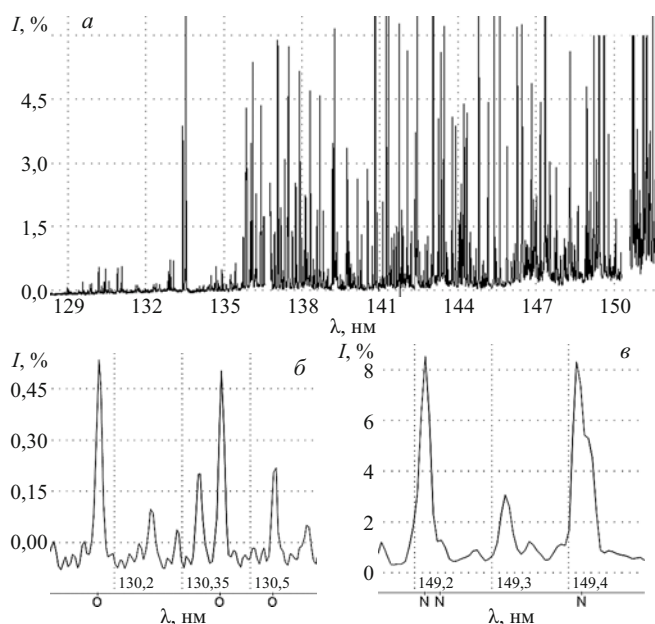


Рис. 4. Спектр стали марки 45 в области вакуумного ультрафиолета (а), спектральные линии кислорода (б) и азота (в)

нению с трехлинзовой системой, снизить влияние хроматических aberrаций и перемещения искрового разряда в перпендикулярном к оптической оси направлении. Выбор аналитического промежутка осуществляется с помощью диафрагмы, установленной в продуваемом аргоном искровом штативе. Применение однолинзовой системы позволило расширить рабочий спектральный диапазон спектрометра «Гранд-Эксперт» в область вакуумного ультрафиолета до 130 нм, а также реализовать устройство для оперативной чистки линзы. Экспериментально определено, что для стабильной работы прибора давление остаточных газов в вакуумном корпусе не должно превышать 5 Па.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаранин В. Г., Зарубин И. А., Лабусов В. А. и др. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 115 – 123.
2. Гаранин В. Г. Применение спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов на основе магния, титана и алюминия / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 79 – 88.
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. Ч. II. С. 7 – 13.
4. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. — М.: Наука, 1972. — 376 с.
5. Зарубин И. А., Лабусов В. А., Бокк Д. Н. Оптимальная система освещения входной щели многоканальных спектрометров «Гранд» и «Экспресс» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 114 – 116.

REFERENCES

1. Garanin V. G., Zarubin I. A., Labusov V. A., et al. Opredelenie sostava metallov i splovov na vakuumnom atomno-émisionnom spektrometre «Grand-Ékspert» [Determination of metals and alloys in vacuum atomic emission spectrometer “Grand Expert”] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 115 – 123 [in Russian].
2. Garanin V. G. Primenenie spektrometra «Grand-Ékspert» dlya opredeleniya sostava metallov i splovov na osnove magniya, titana i alyuminiya [Application of a «Grand-Ékspert» spectrometer to analysis of metals and alloys of magnesium, titanium and aluminum used in aerospace production] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 79 – 88 [in Russian].
3. Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G. Novye mnogokanal'nye opticheskie spektrometry na osnove analizatorov MAÉS [New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
4. Zaidel' A. N., Ostrovskaya G. V., Ostrovskii Yu. I. Tekhnika i praktika spektroskopii [Technique and practice of spectroscopy]. — Moscow: Nauka, 1972. — 376 p. [in Russian].
5. Zarubin I. A., Labusov V. A., Bokk D. N. Optimal'naya sistema osvshcheniya vkhodnoi shcheli mnogokanal'nykh spektrometrov «Grand» i «Ékspress» [Optimum system for illuminating the entrance slit of Grand and Ékspress multichannel spectrometers] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 114 – 116 [in Russian].

УДК 543.423

СПЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ГЕНЕРАТОРЫ «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ». МОДЕРНИЗАЦИЯ И РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА ПРИБОРОВ

© В. В. Ращенко¹

Статья поступила 7 октября 2016 г.

Дан краткий обзор новых генераторов электрического дугового и искрового разряда серии «Шаровая молния», разработанных предприятием «ВМК-Оптоэлектроника» в период 2011 – 2016 гг. и предназначенных для проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа, а также представлен ряд схемотехнических изменений, улучшающих характеристики существующих генераторов. Дополнительно к известным генераторам ШМ-40 и ШМ-250 разработаны и выпускаются «облегченные» модификации генераторов «Шаровая молния». Дуговой генератор «ШАРМ» имеет те же параметры, что и ШМ-40 с током дуги до 20 А. Искровой генератор «СКАТ» формирует искровой разряд положительной полярности с параметрами аналогичными ШМ-250. Дуговой генератор «ШМ-20» формирует дуговой разряд переменного тока частотой 25 кГц и постоянного тока силой до 20 А. Проведена модернизация системы управления генераторами с использованием современных микроконтроллеров, позволяющих расширить возможности приборов и улучшить их характеристики.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектрометрия; генератор; дуговой разряд; искровой разряд; генератор «Шаровая молния».

На протяжении последнего десятилетия генераторы серии «Шаровая молния» (ШМ) прочно закрепились на рынке спектроаналитического оборудования в составе установок для атомно-эмиссионного спектрального анализа, выпускаемых компанией «ВМК-Оптоэлектроника»². Компания постоянно проводит работы по модернизации существующих приборов и расширению ассортимента выпускаемых генераторов для решения актуальных задач атомно-эмиссионного спектрального анализа. Помимо известной серии генераторов ШМ-40 и ШМ-250, в настоящее время разработаны и выпускаются в ограниченном количестве дополнительные «облегченные» модификации генераторов «Шаровая молния». Основными потребителями таких генераторов являются лаборатории учебных заведений. Цель настоящей работы — ознакомить специалистов с новыми, а также модернизированными генераторами серии «Шаровая молния».

Дуговой генератор «ШАРМ». Внешний вид генератора «ШАРМ» представлен на рис. 1. Электрическая схема и характеристики этого генератора аналогичны генератору ШМ-40². Он обеспечивает те же режимы работы с максимальным током в дуге 20 А. Генератор снабжен панелью ручного управления и индикации режимов, что позволяет работать с ним без использования персонального компьютера. В 2013 г. несколько генераторов «ШАРМ» было установлено в

физическую лабораторию Томского государственного университета.

Искровой генератор «СКАТ» (рис. 2) обеспечивает формирование искрового разряда положительной полярности с регулируемыми параметрами искры, аналогичными ШМ-250², и максимальной средней выходной мощностью 300 Вт. Генератор также снабжен панелью ручного управления и индикации.

На рис. 3 приведена блок-схема генератора. Необходимое для его работы напряжение 400 В формируется с помощью повышающего преобразователя 2 с гальванической развязкой и затем подается на формирователь искровых импульсов 3. Плата поджига 5 формирует короткий импульс напряжения, который через повышающий трансформатор прикладывается к аналитическому промежутку и осуществляет его пробой.

Дуговой генератор «ШМ-20». Целью данной разработки было создание малогабаритного генератора, способного работать в режиме переменного тока на частоте 25 кГц. Переменный ток дает более устойчивую дугу, а при работе с угольными электродами обеспечивает их более равномерный расход. При высокой частоте переключения полярности нет необходимости повторного поджига аналитического промежутка в каждом полупериоде дугового разряда, так как при смене полярности дуга в силу некоторой инерционности не успевает погаснуть. Отсутствие повторного поджига позволило свести к минимуму уровень радиопомех и звуковой шум от работающего генератора.

Генератор также имеет возможность работы в режиме постоянного тока как положительной, так и от-

¹ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

² Гаранин В. Г., Ращенко В. В. Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 54 – 58.

рицательной полярности. На рис. 4 представлен внешний вид генератора «ШМ-20». Для работы в автономном режиме генератор снабжен панелью ручного управления. Он обеспечивает следующие режимы работы:

- режим дуги переменного тока частотой 25 кГц;
- режим дуги постоянного тока положительной либо отрицательной полярности;
- максимальный ток дуги — 20 А.

На рис. 5 приведена блок-схема генератора. Выпрямленное напряжение сети поступает на ШИМ-регулятор тока и инвертор 3, преобразующий постоянный ток в переменный частотой 25 кГц. Переменный ток через разделительный трансформатор поступает на аналитический промежуток непосредственно либо через выпрямительный мост (в зависимости от выбранного режима работы). В схеме поджига в данном генераторе реализовано параллельное включение катушки поджига с применением дополнительного разрядника *P*.

Модернизация существующих генераторов. Использование современных микроконтроллеров в генераторах «Шаровая молния» позволило получить ряд дополнительных возможностей. В генераторах ШМ-250 с новой версией программного обеспечения появилась возможность выводить на монитор зависимость измеренного среднего тока от времени экспозиции в дуговом режиме, а также осциллограмму импульса тока в искровом режиме. Во всех генераторах «Шаровая молния» реализован режим дугового разряда с током синусоидальной формы с произвольной фазой отсечки и есть возможность измерения среднего либо действующего тока дуги.

Изменения коснулись также силовой части генератора ШМ-250. Модули преконвертора и инвер-



Рис. 1. Дуговой генератор «ШАРМ»



Рис. 2. Искровой генератор «СКАТ»



Рис. 4. Генератор «ШМ-20»

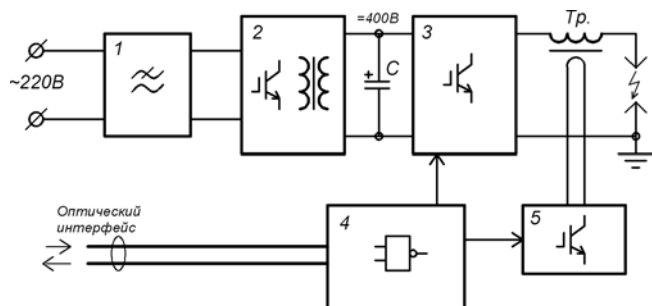


Рис. 3. Блок-схема генератора «СКАТ»: 1 — сетевой фильтр; 2 — повышающий преобразователь; 3 — формирователь искровых импульсов; 4 — контроллер; 5 — плата поджига

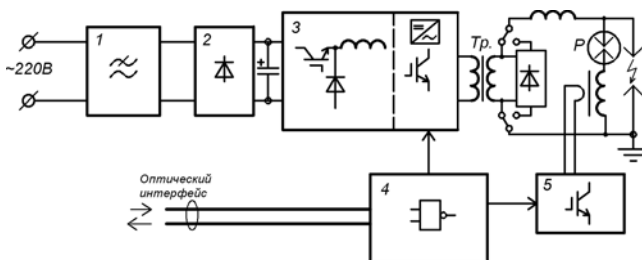


Рис. 5. Блок-схема генератора ШМ-20: 1 — сетевой фильтр; 2 — выпрямитель; 3 — ШИМ-регулятор тока и инвертор; 4 — контроллер; 5 — плата поджига

торной развязки заменены одним модулем корректора коэффициента мощности с гальванической развязкой, аналогичным ШМ-40, но с выходным напряжением 400 В.

Благодаря применению быстрого процессора удалось повысить частоту стабилизации искрового импульса, что привело к значительному уменьшению уровня пульсаций. Для сравнения на рис. 6 приведены осциллограммы искровых импульсов амплитудой 250 А и длительностью 200 мкс до и после модернизации.

Таким образом, в настоящее время более 200 генераторов серии «Шаровая молния» работает в составе спектроаналитических комплексов заводских лабораторий, институтов, учебных заведений и других организаций России и ближнего зарубежья. Применение в генераторах современных электронных компонентов

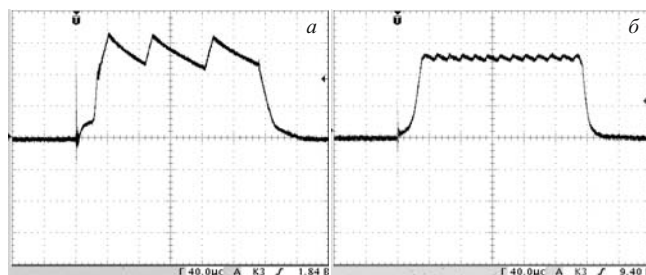


Рис. 6. Осциллограммы искрового импульса ШМ-250 до (а) и после (б) модернизации

ведущих мировых производителей — от силовых модулей до микроконтроллеров — позволило создать надежные, качественные приборы, гибкие в управлении и не требующие специального обслуживания.

УДК 543.421

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ФОРМЫ ФОНА В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ АТОМНО-АБСОРБИЦИОННЫХ СПЕКТРОВ С НЕПРЕРЫВНЫМ ИСТОЧНИКОМ ИЗЛУЧЕНИЯ¹

© З. В. Семенов^{2,3}, П. В. Ващенко^{2,3}, В. А. Лабусов^{2,3,4},
О. А. Неклюдов^{3,5}, С. С. Болдова^{2,3,4}

Статья поступила 14 октября 2016 г.

Представлен алгоритм математической обработки последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени, предназначенный для расчета формы фона. Алгоритм основан на аппроксимации каждого спектра последовательности после удаления из него линий поглощения алгоритмом Савицкого – Голея (аппроксимация полиномом с бегущим окном). Удаление линий поглощения происходит путем определения их положения по точкам перегиба, оценки амплитуд и удаления линий до локальных минимумов. Алгоритм реализован в виде программной библиотеки для программного обеспечения «Атом».

Ключевые слова: абсорбция; спектроскопия с временным разрешением; алгоритм обработки спектров; атомно-абсорбционный спектральный анализ.

В настоящее время возрастает интерес к атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермическим атомизатором, источником непрерывного спектра и спектрометром с многоэлементным детектором, регистрирующим спектры в широком диапазоне для од-

новременного определения элементов в пробе [1]. Процесс испарения элементов пробы в атомизаторе не стационарен, что требует регистрации последовательности спектров во времени, содержащей несколько сотен спектров, интенсивности в которых затем пересчитываются в единицы оптической плотности в соответствии с формулой: $D = \lg(I_{\text{пад}}/I_{\text{прош}})$, где $I_{\text{пад}}$ и $I_{\text{прош}}$ — потоки падающего и прошедшего излучения.

Характерный вид абсорбционного спектра представлен на рис. 1. Видны линии поглощения элементов, расположенные на наклонном фоне, меняющемся во времени. В программном обеспечении (ПО) «Атом» [2] с помощью алгоритма «Базовый» можно рассчитать интенсивность линий поглощения в едини-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН № 2016-8.

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

³ ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

⁴ Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

⁵ Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

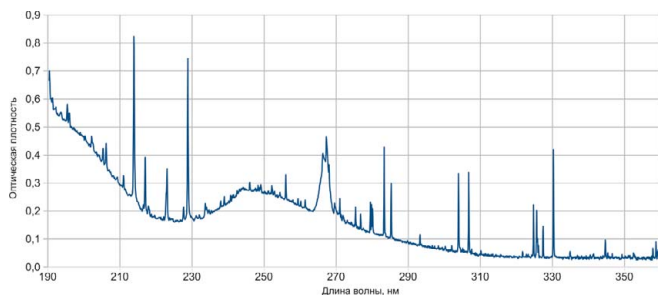


Рис. 1. Абсорбционный спектр градуировочного раствора, содержащего 29 элементов

цах оптической плотности, однако при этом используется для расчета всего несколько значений интенсивности в окрестности линии. Опыт обработки последовательностей сцинтилляционных атомно-эмиссионных спектров алгоритмами «Расширенный» и «Стабильный» [3], реализованными в программе «Атом», показывает, что возможно существенное снижение погрешности измерения интенсивности линий путем расчета фона с использованием всего спектра. Оба атомно-эмиссионных алгоритма не подходят для расчета фона в последовательностях атомно-абсорбционных спектров из-за существенных наклонов фона в области обрабатываемых линий и изменения его формы во времени за счет неселективного поглощения. Для примера на рис. 2 представлен результат расчета абсорбционного спектра для существующего алгоритма «Расширенный» (а) и предлагаемого алгоритма «Абсорбционный» (б). Видно, что фоновый уровень имеет наклон. Константная модель фона алгоритма «Стабильный» при таком наклонном фоновом сигнале некорректна. При обработке такого сигнала алгоритмом «Расширенный» в некоторые моменты времени амплитуда измеряемого пика сравнивается с этим «перекосом» фона, что приводит к искажению его предполагаемой формы и появлению «паразитного» пика в форме фона (красный пунктир под пиком на рис. 2, а). Из-за данной некорректности интеграл линии поглощения после вычитания фона оказывается заниженным (сплошная область на рис. 2, а) и, соответственно, занижена итоговая концентрация химического элемента в пробе.

В связи с этим было предложено использовать более универсальное маскирование пиков поглощения и использовать произвольный полином для аппроксимации фона, а для случая достаточно широких спектральных диапазонов добавить возможность применять алгоритм аппроксимации Савицкого – Голея с бегущим окном [4].

Цель данной работы — ознакомить специалистов с алгоритмом расчета формы фона последовательностей атомно-абсорбционных спектров, реализованным в программном обеспечении «Атом 3.3».

Описание работы алгоритма. Входные данные для работы алгоритма следующие.

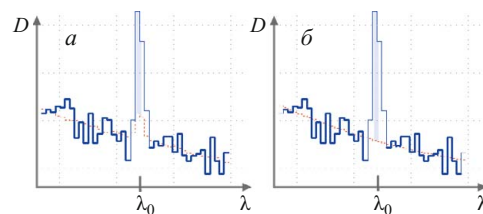


Рис. 2. Пример расчета пика в абсорбционном спектре алгоритмами «Расширенный» (а) и «Абсорбционный» (б) (сплошной синей линией изображен зарегистрированный спектр, красным пунктиром — результат аппроксимации фона)

1. Спектральные данные абсорбционного анализа — зависимость оптической плотности от длины волны и времени. Такие данные могут быть представлены в виде матрицы спектра $S_{k,t}$, где $k \in [0, K]$, $t \in [0, T]$, K — количество значений (диодов) в спектре, T — количество измерений, отвечающих разному времени.

2. Настройки алгоритма. В алгоритме в настоящее время оставлено много изменяющихся параметров расчета, которые позволяют специалисту указать:

- характерный уровень фона (в оптических плотностях) для данного спектрометра с анализатором МАЭС — σ_0 ;

- степень полинома для аппроксимации;

- ширину бегущего окна для аппроксимации в случае использования алгоритма Савицкого – Голея,
- необходимость второй итерации маскирования фона.

Алгоритм в данной реализации позволяет все эти настройки изменять, но при дальнейшем совершенствовании алгоритма их часть, скорее всего, будет определяться автоматически.

Работа алгоритма может быть разделена на три главных этапа:

- нахождение маски фона [5];

- аппроксимация незамаскированного фона;

- повторная итерация маскирования (опционально).

В алгоритме поиск маски происходит для каждого спектра (каждого момента времени) независимо. Рассмотрим выбранный момент времени $t' \in [0, T]$. Спектр в момент времени t' обозначим $S_{k,t=t'}$, для него требуется найти маску фона. Искомую маску фона данного спектра обозначим $M_{k,t=t'}$, где $k \in [0, K]$ — номер диода в спектре (пространство длин волн). В спектре последовательно рассматриваются сигналы каждого фотодиода (переведенные в оптические плотности) и находятся точки перегиба. Пики между точками перегиба оцениваются по величине

$$\max[(S_{k_{\text{start}},t'} - S_{k_{\text{top}},t'}), (S_{k_{\text{end}},t'} - S_{k_{\text{top}},t'})],$$

где k_{start} — левая точка перегиба, k_{end} — правая, k_{top} — диод, соответствующий максимуму обрабатываемого пика. Данная величина сравнивается с уровнем фона σ_0 , и если она превышает этот уровень, то данная область в маске фона $M_{k,t=t'}$ отмечается как сигнал. Точ-

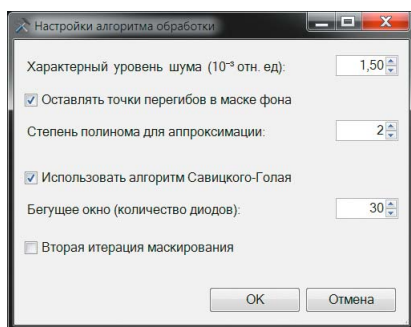


Рис. 3. Интерфейс настроек алгоритма обработки последовательностей спектров для атомно-абсорбционного спектрального анализа

ки перегиба при этом могут опционально быть отмеченными как сигнал в маске фона. Важно отметить, что пики удаляются из маски фона целиком до точек перегиба, благодаря этому «края» линий не внесут вклада в аппроксимацию фона, даже если они имеют небольшое значение, соизмеримое с характерным уровнем фона σ_0 .

Кроме этого, такой подход позволяет находить пики на склоне существенно наклоненного фона, который является отличительной особенностью атомно-абсорбционного спектра в сравнении с атомно-эмиссионным.

Аппроксимация незамаскированного фона осуществляется алгоритмом Савицкого – Голая [4], который применяется для фильтрации различных зашумленных сигналов и предполагает аппроксимацию точек фона полиномом заданной степени n в рамках бегущего окна заданной ширины w . Можно отметить, что при заведомо большой ширине окна данный алгоритм дает результат, схожий с аппроксимацией всей области одним полиномом степени n . Реализация предлагаемого алгоритма позволяет опционально использовать аппроксимацию всей области полиномом заданной степени без бегущего окна.

После нахождения аппроксимированного фона есть опциональная возможность произвести вычитание фона из сигнала и повторно оценить отклонения этих значений от нуля для всех фотодиодов. На основании этого отклонения возможны дополнение маски сигнала и повторная аппроксимация. Данный подход позволяет убрать достаточно малые одиночные пики-выбросы, которые не были замаскированы при первом проходе. Данная операция пока не доказала своей обязательности и требует дальнейшего изучения. В соответствии с этим алгоритмом была разработана программная библиотека для ПО «Атом 3.3», которая позволяет проводить расчеты и выводить диалоговое окно настроек алгоритма, которое представлено на рис. 3. Все описанные ранее настройки вынесены в интерфейс в виде изменяемых полей. Реализацию данного алгоритма предстоит тщательно проверить и при необходимости усовершенствовать.

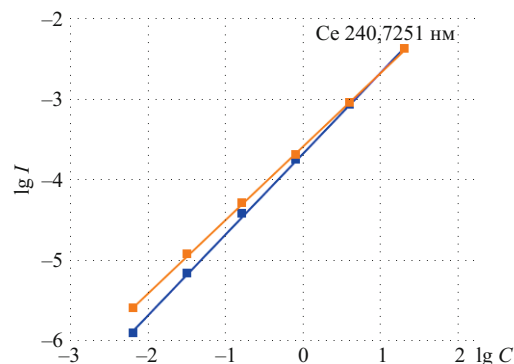


Рис. 4. Градуировочные графики для определения кобальта, построенные с применением алгоритмов «Базовый» (оранжевый цвет, угол наклона — 42,4°) и «Абсорбционный» (синий цвет, угол наклона — 45,2°)

Использование алгоритма при обработке экспериментальных абсорбционных спектров показало, что он позволяет устранить погрешности определения фона, тем самым улучшить правильность результатов, несколько повысить чувствительность определения и снизить СКО параллельных измерений. С применением алгоритма также удается приблизить угол наклона градуировочного графика к 45° (рис. 4). При таком угле наклона градуировочного графика результаты измерений не зависят от формы сигнала, который меняется в зависимости от основы пробы. Это позволяет упростить градуировочные графики и использовать постоянную градуировку.

Таким образом, предложен и реализован в ПО «Атом» алгоритм расчета фона последовательности атомно-абсорбционных спектров во времени для снижения погрешности измерения оптической плотности в окрестности аналитических линий элементов, а значит, и погрешности определения этих элементов. Алгоритм использует аппроксимацию фона фильтром Савицкого – Голая (аппроксимация полиномом с бегущим окном). В настоящее время алгоритм нуждается в дальнейшем тестировании на экспериментальных данных, анализе и возможном улучшении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдова С. С., Путьмаков А. Н., Лабусов В. А. и др. О создании прибора для одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного спектрального анализа на основе спектрометра высокой дисперсии и источника непрерывного спектра / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 148 – 153.
2. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом») / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 69 – 74.
3. Семенов З. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сканирующего атомно-эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 135 – 142.
4. Savitzky A., Golay M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures / Anal. Chem. 1964. Vol. 36. P. 1627 – 1639.
5. Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабусов В. А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерыв-

ным источником излучения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 153 – 157.

REFERENCES

1. Boldova S. S., Put'makov A. N., Labusov V. A., et al. O sozdanii pribora dlya odnovremennogo mnogoelementnogo atomno-absorbtsionnogo spektral'nogo analiza na osnove spektrometra vysokoi dispersii i istochnika nepreryvnogo spektra [On the development of a device for simultaneous multi-element atomic absorption spectral analysis based on a high-dispersion spectrometer and a continuous spectrum source] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 148 – 153 [in Russian].
2. Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al. Programmnoe obespechenie atomno-émissiionnogo spektral'nogo analiza (programma «Atom») [Software for Atomic-Emission Spectral Analysis («Atom»)] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 69 – 74 [in Russian].
3. Semenov Z. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Vashchenko P. V. Algoritm obrabotki posledovatel'nostei spektrov dlya stsintillyatsionnogo atomno-émissiionnogo spektral'nogo analiza [Algorithm for Processing Sequences of Spectra for Scintillation Atomic Emission Spectral Analysis] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 135 – 142 [in Russian].
4. Savitzky A., Golay M. J. E. Soothing and differentiation of data by simplified least squares procedures / *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36. P. 1627 – 1639.
5. Vashchenko P. V., Boldova S. S., Labusov V. A. Algoritm obrabotki posledovatel'nostei atomno-absorbtsiionnykh spektrov s nepreryvnym istochnikom izlucheniya [Algorithm for processing sequences of atomic absorption spectra with a continuous radiation source] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 153 – 157 [in Russian].

УДК 543.423:543.08

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ АВТОМАТИЧЕСКОМ КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ВЕЩЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ КРОСС-КОРРЕЛЯЦИИ

© С. В. Панкратов¹, В. А. Лабусов^{1,2}

Статья поступила 21 октября 2016 г.

В статье описаны метод и инструментарий автоматической оценки содержания элементов по одному спектру пробы. Наличие элементов в пробе определяется методом кросс-корреляционного качественного анализа, имеющим низкую вероятность ложного срабатывания и высокое быстродействие. Содержание найденных элементов рассчитывается с помощью метода появления и усиления спектральных линий, модифицированного для использования в автоматическом режиме в современных спектральных комплексах. Инструментарий требует настройки на конкретный комплекс по ранее полученным с его использованием результатам количественного спектрального анализа. Эффективность работы инструмента продемонстрирована на примере оценки содержания элементов основы геологических порошковых проб (Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, Mn) по спектрам, полученным с помощью двух разных спектральных комплексов.

Ключевые слова: функция кросс-корреляции; качественный анализ; оценка содержания; атомно-эмиссионные спектры; многоэлементные твердотельные детекторы.

Качественный элементный атомно-эмиссионный спектральный анализ обычно выполняют с помощью сопоставления спектральных линий, обнаруженных в зарегистрированном эмиссионном спектре (далее в тексте — в спектре) пробы, с известными линиями элементов из таблиц спектральных линий [1] или баз данных, например, базы данных спектральных линий программы «Атом» [2]. Идентификация линий является трудоемкой задачей, и здесь важную помощь оказывают специальные программные инструменты. Например, в программе «Атом» есть инструмент автоматического качественного анализа, основанный на построении кросс-корреляционной функции для ли-

ний зарегистрированного спектра пробы и линий искомого элемента из базы данных [3]. Данный инструмент с высокой вероятностью определяет наличие элементов в пробе с количеством их линий в спектре более десяти, но не дает количественных результатов.

Практическое применение инструмента автоматического качественного анализа требует приблизительной оценки содержания найденных элементов. Такая оценка позволит определить основу пробы, семейство сплавов или геологических пород и выбрать набор градуировочных графиков для последующего количественного анализа.

Цель настоящей работы — разработка метода и соответствующего программного инструмента автоматической оценки содержания элементов, найденных с помощью кросс-корреляционного качественного анализа в геологических пробах, по одному зарегистрированному спектру.

¹ Институт автоматизации и электротехники СО РАН, ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: Steve6305@gmail.com

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия.

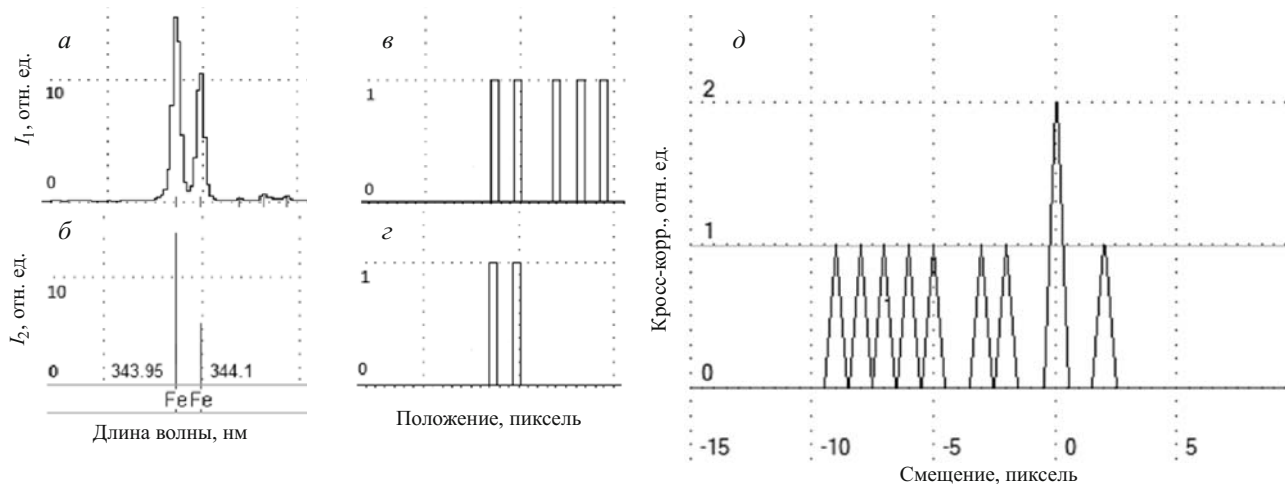


Рис. 1. Замена пиков зарегистрированного спектра (а) и спектральных линий из базы данных (б) на набор меандров (в, г) и функция кросс-корреляции для этих данных (д)

Качественный кросс-корреляционный анализ

Инструмент программы «Атом» для качественного кросс-корреляционного анализа пробы по одному ее атомно-эмиссионному спектру работает следующим образом [3]:

1) в спектре распознаются пики интенсивности (рис. 1, а) и заменяются на одинаковые фигуры — меандры, имеющие аналогичную длину волны, но не несущие информации о форме, фоне и интенсивности пика (см. рис. 1, в);

2) считываются линии искомого элемента из базы данных программы «Атом» (см. рис. 1, б) и заменяются на аналогичные меандры (см. рис. 1, г);

3) вычисляется кросс-корреляционная функция для полученных данных (см. рис. 1, д);

4) в кросс-корреляционной функции выполняется поиск максимума и расчет отношения сигнал/шум (ОСШ, SNR) для него;

5) если ОСШ превышает эмпирически подобранный порог, считается, что максимум корреляционной функции является статистически значимым и элемент присутствует в пробе (рис. 2, а);

6) если ОСШ не превышает порог, инструмент не способен обнаружить данный элемент (см. рис. 2, б).

С целью повышения чувствительности в инструменте применяется метод подбора оптимального количества используемых линий из базы данных, которые сортируются в порядке убывания интенсивности. В их последовательности устанавливается граница интенсивности, которая делит последовательность на сильные и слабые линии. При расчете кросс-корреляционной функции используются только сильные линии. Далее выполняется поиск оптимального значения границы интенсивности, которое достигается при максимальном значении ОСШ корреляционной функции. При смещении границы от оптимальной в сторону большей интенсивности ОСШ падает из-за уменьшения количества используемых линий из базы дан-

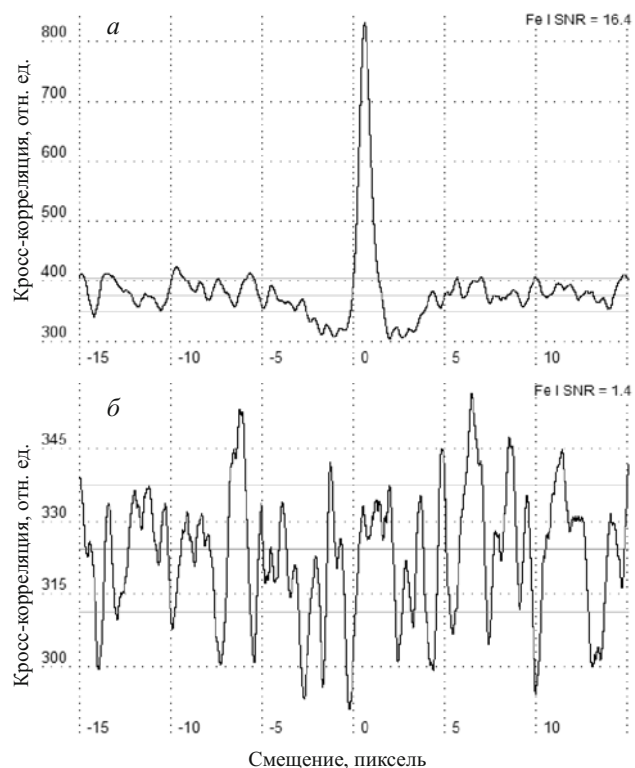


Рис. 2. Функции кросс-корреляции всех линий железа из базы данных спектральных линий со спектрами чистого железа (а) и чистого свинца (б)

ных, которые присутствуют в спектре, что приводит к снижению амплитуды корреляционного пика. При смещении границы в сторону меньшей интенсивности ОСШ падает из-за увеличения числа используемых линий, отсутствующих в спектре, что дает увеличение шума в окрестности корреляционного пика. В качестве примера на рис. 3 показано влияние на кросс-корреляционную функцию значения границы интенсивности. При значении границы, равном 0 % от максимального значения (используются все линии из базы данных), ОСШ = 12,8, при повышении этого значения

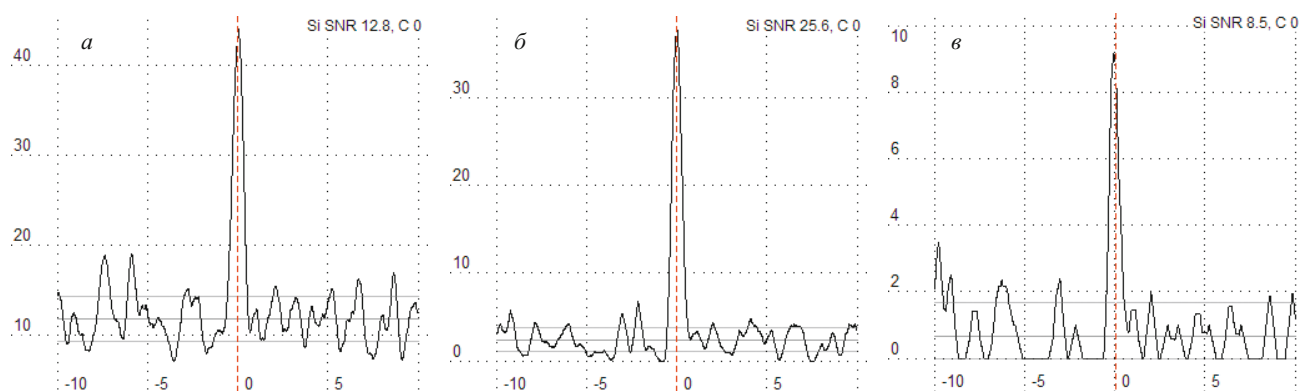


Рис. 3. Кросс-корреляционный график для кремния в стандартном образце СГД-2 при использовании всех линий из базы данных (а), только линий с интенсивностью больше 7 % (б) и больше 20 % (в) от максимальной интенсивности

Fe	248.3271	I	AK	10
	259.9396	II	AKG	3
	259.9567	I	K	3
	302.0639	I	AKG	3
	248.3271	I	AK	10
	259.8369	II	KG	10
	301.8983	I	K	100
	291.2157	I	K	300
	301.6182	I	K	1000
	290.191	I	K	3000
	290.4086	I	KG	10000

Рис. 4. Качественные линии железа в ПО «Атом»

до 7 % ОСШ возрастает до 25,6, а при дальнейшем повышении порога значение ОСШ снижается, достигая 8,5 при значении границы в 20 %.

При настройках по умолчанию (порог ОСШ = 7,5) инструмент имеет малое число ложных определений элемента (в среднем 0,1 % от числа найденных элементов, присутствие которых подтверждено другими методами) и высокое быстродействие (менее 1 с на спектр). Инструмент показал свою практическую значимость, и основным его недостатком является отсутствие оценки содержания найденных элементов.

Метод появления и усиления линий

В настоящее время для ручного качественного анализа пробы по ее атомно-эмиссионному спектру наиболее часто применяется метод появления и усиления линий [1]. Суть данного метода состоит в визуальной идентификации известных «качественных» спектральных линий, которые различимы в спектре при содержании элемента выше определенного значения. По идентификации более чувствительных линий и отсутствию менее чувствительных делается вывод о приблизительном содержании элемента. Такой метод требует воспроизведения условий возбуждения пробы

и регистрации спектра, поэтому набор и свойства «качественных» линий различаются от одного спектрального комплекса к другому.

Разработка автоматического метода оценки содержания на основе метода появления и усиления линий имеет следующие *преимущества*:

широкое применение и хорошая изученность;

возможность быстрой реализации метода благодаря наличию в программе «Атом» информации о «качественных» линиях из таблиц Н. В. Арнаутова [1].

К *недостаткам* следует отнести:

применимость таблиц лишь для определенных приборов и условий эксперимента;

высокую погрешность метода и вероятность прочих ошибок, связанных с малым количеством качественных линий (ошибка в оценке содержания может составлять порядок величины и более).

Указанные недостатки можно преодолеть, модифицировав метод.

Модифицированный метод появления и усиления линий

В базе данных спектральных линий программы «Атом» содержится информация об относительной интенсивности, длине волны и прочих параметрах спектральных линий. База также содержит линии для проведения полуколичественного анализа методом появления и усиления линий из таблиц Н. В. Арнаутова, составленных для дифракционных спектральных приборов ДФС-13 и ДФС-8 [1]. На рис. 4 для примера приведены линии железа в программе «Атом», а в табл. 1 — данные для железа из таблиц [1]. Видно, что концентрации различаются минимум в 3 раза, что хорошо подходит для визуальной идентификации и экономит время специалиста, однако ограничивает точность метода при автоматической работе с цифровыми данными.

Градуировочные графики (в логарифмических координатах) для определения элементов по большинству качественных линий вблизи порога обнаружения и в отсутствие мешающих линий имеют угол наклона

около 45°, поэтому для грубой оценки допустимо считать, что содержание элемента линейно зависит от интенсивности этой линии. Если $C_{\text{threshold}}$ — содержание, при котором интенсивность I данной качественной линии достигает порогового значения $I_{\text{threshold}}$, то вблизи пороговой концентрации

$$C = C_{\text{threshold}} I / I_{\text{threshold}} \quad (1)$$

При использовании формулы (1) снижается зависимость оценки содержания от используемого порога интенсивности спектральных линий. Для каждого элемента рассчитывается несколько оценок содержания по нескольким линиям, что дает возможность уточнения (например, усреднения или выбора медианы).

Использование описанного в разделе «Качественный кросс-корреляционный анализ» метода подбора оптимального количества используемых линий из базы данных существенно сокращает вероятность ложной идентификации. При выборе медианы содержания по нескольким оценкам, не чувствительной к резким выбросам, ожидается стабильная работа метода с разнообразными данными.

Настройка таблиц качественных линий на конкретный спектральный комплекс проводится по результатам количественного спектрального анализа, проводимого с использованием этого комплекса. Для каждой «качественной» линии элемента определяется содержание, при котором интенсивность линии достигает условного порога обнаружения (интегральная интенсивность — 0,5 % от максимума), и соответствующее значение заносится в базу данных ПО «Атом» (по умолчанию база данных находится в файле «atom.mnd»). В ходе настройки из набора «качественных» линий элемента исключаются те, для которых угол наклона градуировочного графика по какому-либо причинам существенно отличается от 45°.

Инструмент оценки содержания. Настройка и тестирование. Модифицированный метод появления и усиления линий был реализован в ПО «Атом». В существующий инструмент качественного кросс-корреляционного анализа был добавлен столбец концентрации с отображением двух значащих цифр оценки. Внешний вид модифицированного инструмента пока-

зан на рис. 5. Инструмент был настроен и проверен на двух спектральных комплексах.

Спектральный комплекс 1 — спектрограф ДФС-458С с анализатором МАЭС и дуговым генератором «Везувий-2» со штативом для анализа порошков методом испарения из канала графитового электрода [4]. Спектры были зарегистрированы при следующих параметрах: базовая экспозиция — 0,25 с; число накоплений — 420; режим генератора — ступенчатый: 35 с — 10 А; 35 с — 12 А; 35 с — 15 А. Использовали государственные стандартные образцы (ГСО) состава геологических объектов: СГД-2, СГ-2, ГБПг-1, СИ-1, СИ-3, ЗУА-1, СГ-1А, СГХМ-3, СЗР-4, ГСО 8634 – 2004.

Настройка таблиц качественных линий на данный спектральный комплекс проводилась для элементов, наиболее часто составляющих основу геологических проб и обнаружимых с помощью инструмента кросс-корреляционного анализа: Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, Mn. Для настройки были использованы зарегистрированные в 2012 г. спектры 60 проб стандартных образцов.

Тестирование инструмента проводили по полученным в 2013 г. спектрам стандартных образцов. Для примера на рис. 5 приведены результаты оценки содержания в ГСО СГД-2. Содержания Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, Mn рассчитаны по уточненным «качественным»

Таблица 1. Качественные линии железа для проведения количественного анализа [1]

Длина волны, Å	Железо		Линии мешающих элементов, Å
	Спектрографы ДФС-8, ДФС-13		
	Чувствительность определения, %		
	Испарение на электроде	Просыпка-дутье	
3020,640 I	0,0003	<0,001	Cr 3020,67
2599,565 II	<0,001	<0,001	
2599,395 I	<0,01	<0,001	
2598,369 II	0,001	0,001	
3018,983 I	0,01	0,03	Cr 3018,82
2912,16	0,03	≤0,1	Ni 3019,14
3016,185 I	0,1	0,3	Ti 2912,082
2901,910	0,3	1,0	
2904,163	1,0	2,0	

Таблица 2. Отношения найденного содержания к аттестованному значению, полученные без настройки базы данных

Элемент	Стандартный образец										Min	Max
	СГД-2	СГ-2	ГБПг-1	СИ-1	СИ-3	ЗУА-1	СГ-1А/1	СГХМ-3	СЗР-4	ГСО 8634–2004		
Si	0,32	0,24	0,30	0,06	0,43	0,01	0,23	0,43	0,35	*	0,01	0,43
Ti	0,29	0,21	0,21	0,20	0,29	0,17	0,23	0,37	0,20	2,36	0,17	2,36
Al	0,63	0,94	1,07	0,22	1,36	0,63	1,09	1,13	0,79	0,84	0,22	1,36
Mg	0,15	0,24	0,26	0,04	0,10	0,34	0,33	0,10	0,23	0,29	0,04	0,34
Fe	0,25	0,31	0,47	0,12	0,36	0,26	0,38	0,40	0,28	0,44	0,12	0,47
Ca	0,12	*	0,25	0,09	0,26	0,20	*	0,24	0,13	*	0,09	0,26
Mn	0,23	0,43	0,37	0,25	0,27	0,22	0,26	0,27	0,15	0,18	0,15	0,43

* Кросс-корреляционный анализ не нашел элемента.

Элемент	Концентрация (оценка)
Si (Кремний)	20 %
Fe (Железо)	7 %
Ca (Кальций)	6.1 %
Al (Алюминий)	6 %
Mg (Магний)	3.8 %
Ti (Титан)	0.96 %
Mn (Марганец)	0.1 %
V (Ванадий)	0.016 %
Zr (Цирконий)	0.0062 %
Cr (Хром)	0.0017 %
Ni (Никель)	0.00051 %

Fe (Железо)
Отношение сигнал/шум 92.9

Рис. 5. Внешний вид инструмента качественного кросс-корреляционного анализа с оценкой содержания

линиям, а содержания Ni, Cr, Zr, V — по имеющимся в базе данных линиям из таблиц [1]. В табл. 2 приведены результаты оценки содержания с использованием «качественных» линий из базы данных «Атом», содержащей данные из таблиц [1] без настройки на используемый спектральный комплекс. Для наглядности отношения найденного содержания к аттестованному значению приведены на рис. 6, а. Видно, что оценка лежит в пределах от в 100 раз заниженной до в 2,5 раза завышенной.

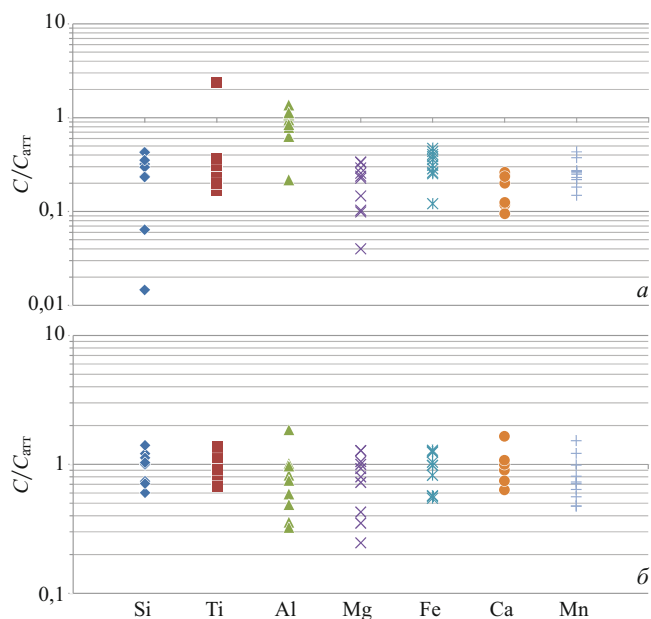


Рис. 6. Отношения найденного содержания к аттестованному значению, полученные без настройки базы данных (а) и с настройкой (б)

В табл. 3 приведены результаты оценки содержания по спектрам 2013 г. с использованием тех же «качественных» линий, но с настройкой на спектральный комплекс (эти результаты в графическом виде — на рис. 6, б). Видно, что оценка лежит в пределах от четырехкратно заниженной до в 1,9 раза завышенной,

Таблица 3. Отношения найденного содержания к аттестованному значению, полученные с настройкой базы данных

Элемент	Стандартный образец										Min	Max
	СГД-2	СГ-2	ГБПг-1	СИ-1	СИ-3	ЗУА-1	СГ-1А/1	СГХМ-3	СЗР-4	ГСО 8634-2004		
Si	1,21	0,60	0,71	1,41	0,99	1,00	1,12	1,03	0,74	0,71	0,60	1,41
Ti	1,03	0,71	0,86	1,22	0,91	1,18	1,38	1,08	0,92	0,68	0,68	1,38
Al	1,01	0,36	0,32	1,85	0,82	0,97	*	0,75	0,59	0,49	0,32	1,85
Mg	0,93	0,35	0,25	1,05	1,28	1,00	1,28	0,43	0,80	0,72	0,25	1,28
Fe	0,98	0,57	0,55	1,29	0,82	0,98	1,04	1,24	1,26	0,56	0,55	1,29
Ca	0,90	*	*	1,65	1,03	1,00	1,08	0,63	0,75	*	0,63	1,65
Mn	0,73	0,47	0,56	1,53	0,99	0,81	1,22	0,71	0,64	0,48	0,47	1,53

* Кросс-корреляционный анализ не нашел элемента.

Таблица 4. Отношения найденного содержания к аттестованному значению, полученные без настройки базы данных

Элемент	Стандартный образец															Min	Max	
	СДПС-1	СЧТ-1	ССК-1	СКР-1	СП-1	СП-2	СГ-1А	СГД-1А	GM	СГ-3	BM	ТВ	СТ-2	СГД-2	ССВ-1			СБР-1
Si	1,16	0,78	1,06	0,97	0,77	0,90	1,22	1,15	0,85	1,09	1,17	0,92	1,07	1,15	1,37	1,03	0,77	1,37
Ti	0,81	1,00	1,18	0,94	0,93	1,23	1,23	0,77	1,10	1,31	0,99	1,02	0,99	1,08	1,72	0,96	0,77	1,72
Al	0,99	0,88	0,97	0,96	0,69	0,85	0,89	1,00	0,63	1,15	0,98	1,10	0,98	1,24	1,36	1,71	0,63	1,71
Mg	0,96	0,79	1,28	0,97	0,75	1,15	*	1,33	1,03	1,50	1,33	1,21	1,26	1,39	1,99	1,52	0,75	1,99
Fe	1,16	0,86	1,06	0,85	0,79	1,10	1,28	1,19	1,07	1,14	1,33	0,97	1,18	1,26	1,67	*	0,79	1,67
Ca	*	1,40	1,34	*	0,84	*	*	0,79	0,95	*	1,19	*	0,70	0,96	1,41	*	0,70	1,41
Mn	1,29	0,97	1,13	0,85	1,00	1,19	1,23	1,08	1,30	0,71	1,27	0,51	1,46	1,42	1,30	1,03	0,51	1,46

* Кросс-корреляционный анализ не нашел элемента, либо его содержание не аттестовано.

Таблица 5. Отношения найденного содержания к аттестованному значению, полученные с настройкой базы данных

Элемент	Стандартный образец																Min	Max
	СДПС-1	СЧТ-1	ССК-1	СКР-1	СП-1	СП-2	СГ-1А	СГД-1А	GM	СГ-3	BM	ТВ	СТ-2	СГД-2	ССВ-1	СБР-1		
Si	4,28	0,19	0,27	0,24	0,19	0,23	0,32	0,27	0,27	0,29	0,35	0,17	0,25	0,26	0,41	0,34	0,17	4,28
Ti	14,17	0,17	0,07	0,09	0,05	0,12	0,18	0,18	0,14	0,18	0,06	0,06	0,06	0,07	0,11	0,14	0,05	14,17
Al	8,90	0,09	0,10	0,10	0,07	0,08	0,09	0,10	0,07	0,12	0,09	0,12	0,10	0,12	0,11	0,19	0,07	8,90
Mg	26,13	0,03	0,05	0,04	0,03	0,05	*	1,82	0,04	0,06	1,84	0,05	0,05	0,05	0,11	0,07	0,03	26,13
Fe	0,06	0,07	0,03	0,03	0,02	0,03	0,04	*	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	*	0,02	0,07
Ca	*	0,12	0,10	*	0,10	*	*	0,08	0,11	*	0,12	*	0,08	0,10	0,15	*	0,08	0,15
Mn	0,46	0,38	0,30	0,30	0,27	0,31	0,24	0,05	0,45	0,17	0,31	0,14	0,36	0,34	0,29	0,19	0,05	0,46

* Кросс-корреляционный анализ не нашел элемента, либо его содержание не аттестовано.

что показывает эффективность использования настройки базы данных на используемый комплекс.

Спектральный комплекс 2 — спектрограф PGS-2 с анализатором МАЭС (спектральный диапазон — 200–350 нм) и дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном [5]. Спектры были зарегистрированы при следующих параметрах: базовая экспозиция — 0,25 с; число накоплений — 160. Использовали следующие ГСО состава геологических объектов: СДПС-1, СЧТ-1, ССК-1, СКР-1, СП-1, СП-2, СГ-1А, СГД-1А, GM, СГ-3, BM, ТВ, СТ-2, СГД-2, ССВ-1, СБР-1.

Результаты тестирования инструмента до настройки на этот спектральный комплекс приведены в табл. 4 и на рис. 7, а. Видно, что до настройки оценка лежала в диапазоне от в 50 раз заниженной до в 26 раз завышенной. Результаты тестирования после настройки приведены в табл. 5 и на рис. 7, б. После настройки оценка лежит в диапазоне от заниженной в 2 раза до завышенной в 2 раза.

Таким образом, разработан метод автоматической оценки содержания химических элементов в пробе по одному ее атомно-эмиссионному спектру, основанный на модифицированном методе появления и усиления спектральных линий. Метод интегрирован в инструмент «Кросс-корреляционный качественный анализ» программы «Атом». Инструмент протестирован на спектрах 10 и 16 стандартных образцов геологических порошковых проб соответственно при настройке базы данных на два конкретных спектральных комплекса для оценки содержания Si, Ti, Al, Mg, Fe, Ca, Mn. Для полученных при использовании комплекса на основе спектрографа ДФС-458С 176 оценок максимальная ошибка составила 4 раза, а для 103 оценок, полученных при использовании комплекса на основе спектрографа PGS-2 — 2 раза. Результаты тестирования показали перспективность разработанного метода для решения практических задач.

Авторы выражают благодарность И. Е. Васильевой (Институт геохимии им. Виноградова СО РАН) и А. С. Черевко (Институт почвоведения и агрохимии СО РАН) за предоставленные результаты анализа

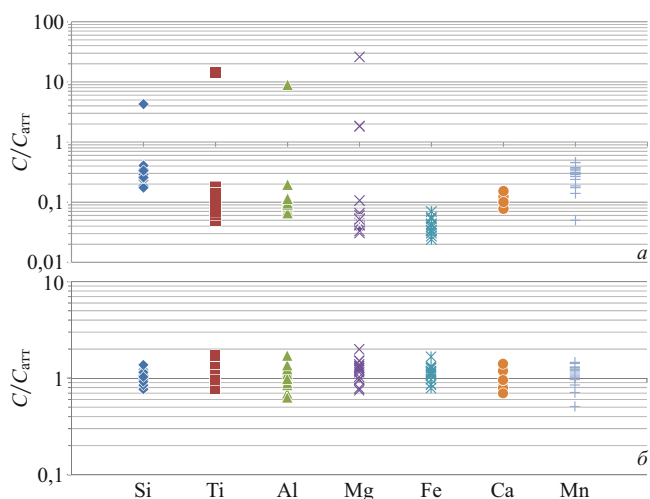


Рис. 7. Отношения найденного содержания к аттестованному без настройки базы данных (а) и с настройкой (б) для комплекса PGS-2

ГСО состава геологических объектов для тестирования разработанного инструмента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арнаутков Н. В., Глухова Н. М., Яковлева Н. А. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. Таблицы появления и усиления спектральных линий. — Новосибирск: Наука, 1987. — 103 с.
2. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа. Программа «Атом» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 121–127.
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.
4. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 14–24.
5. Черевко А. С., Морозова А. А. Исследование матричных помех в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 90–97.

REFERENCES

1. Arnautov N. V., Glukhova N. M., Yakovleva N. A. Priblizhennyyi kolichestvennyi spektral'nyi analiz prirodnykh ob'ektov. Tablitsy povayveniya i usileniya spektral'nykh linii [An approximate quantitative spectral analysis of natural objects. Tables of emergence and strengthening of spectral lines]. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — 103 p. [in Russian].

2. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** Sovremennoe programmnnoe obespechenie dlya provedeniya AES analiza. Programma «Atom» [Software for atomic emission spectral analysis. "Atom" software] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 121 – 127 [in Russian].
3. **Pankratov S. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A.** Kachestvennyi élementnyi analiz veshchestva s ispol'zovaniem funktsii kross-korrelyatsii [Qualitative elemental analysis using a cross-correlation function] / *Analit. Kontrol'.* 2013. Vol. 17. N 1. P. 33 – 40 [in Russian].
4. **Vasil'eva I. E., Shabanova E. V.** Dugovoi atomno-émissiionnyi analiz dlya issledovaniya geokhimiicheskikh ob"ektov [Arc atomic-emission analysis in geochemical research] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 14 – 24 [in Russian].
5. **Cherevko A. S., Morozova A. A.** Issledovanie matrichnykh pomekh v atomno-émissiionnoi spektrometrii s dugovym argonovym dvukhstruinyim plazmotronom [Investigation of matrix interference in atomic emission spectrometry with a two-jet arc argon plasmatron] / *Zavod. Labor. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 90 – 97 [in Russian].

УДК 543.423:543.421:543.08

НОВЫЕ МОДУЛИ «ЭКСПОРТ СПЕКТРОВ» И «ИНФОРМАЦИЯ ИЗ СПЕКТРА» ПРОГРАММЫ «АТОМ»

© **З. В. Семенов^{1,2}, О. А. Неклюдов^{2,3}, В. Г. Гаранин^{2,3}**

Статья поступила 18 октября 2016 г.

Представлены новые программные модули для ПО «Атом» — модуль экспорта спектральных данных в файлы различных форматов и модуль оперативного получения информации, прикрепленной к спектрам таблицы анализа. Модуль экспорта позволяет экспортировать интегральные спектры и спектры с разрешением во времени во внешние файлы. Это дает возможность обрабатывать полученные с применением анализатора МАЭС спектральные данные во внешнем программном обеспечении, таком как табличные редакторы, программы численного расчета, моделирования, математической обработки. В частности, это требуется для разработки новых алгоритмов обработки спектрального сигнала. Модуль визуализации информации из спектра позволяет специалисту выводить информацию, прикрепленную к хранилищу спектров, в виде дополнительных столбцов в таблице анализа, повышая тем самым оперативность и удобство работы в ПО «Атом».

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; абсорбционный спектральный анализ; экспорт данных; хранение спектральной информации.

В программном обеспечении (ПО) «Атом 3.3» представлено множество инструментов для обработки интегральных и сцинтилляционных спектров, спектральных данных по атомной эмиссии [1] и абсорбции, построения градуировочных графиков по образцам сравнения, ручного и автоматического профилирования [2], математических операций со спектрами и множество других алгоритмов и инструментов для обработки спектральных данных, полученных с использованием спектрального комплекса, оснащенного анализатором МАЭС.

В ряде случаев возникает необходимость обработки полученных с применением анализатора МАЭС спектральных данных в другом ПО, например, в табличных редакторах Microsoft Excel, LibreOffice Calc или в ПО математической обработки Matlab/Octave/Mathematica. Для этого необходимо

осуществить экспорт спектральных данных из ПО «Атом» с преобразованием в стандартные или специализированные форматы.

Кроме этого, при работе специалиста с таблицей анализа в ПО «Атом» часто необходимо оперативно просматривать различные данные, прикрепленные к зарегистрированным спектрам. В качестве удобного и привычного решения данной задачи было предложено создать настраиваемый модуль-столбец для таблицы анализа, который бы позволил извлекать и выводить такие данные специалисту.

Цель работы — ознакомить специалистов с новым программным модулем программы «Атом», позволяющим экспортировать спектральные данные, включая последовательности спектров во времени, в другое программное обеспечение, а также модулем для получения оперативной и удобной визуальной информации, прикрепленной к спектрам таблицы анализа в виде дополнительных столбцов.

Модуль экспорта спектров. Возможность экспорта спектральных данных с преобразованием во внешние форматы предусмотрена в ПО «Атом» в окне сохранения текущего спектра, в том числе поддержива-

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия; e-mail: info@vmk.ru

³ Институт вычислительных технологий СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

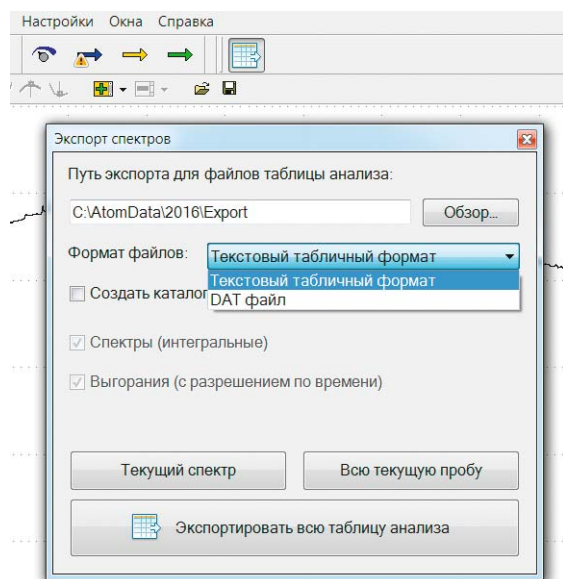


Рис. 1. Модуль пакетного экспорта спектров и выгораний в открытые форматы данных

ются текстовый табличный стандартный формат и расширенный формат с указанием разбиения спектра на кристаллы и отметками о «зашкалах» фотодиодов. Однако в ряде случаев этого недостаточно, поскольку:

- 1) отсутствует возможность автоматического сохранения всех спектров таблицы анализа или выбранной пробы, возможно лишь сохранение вручную каждого спектра отдельно;
- 2) отсутствует экспорт выгораний (последовательности спектров во времени), связанных с экспортируемыми интегральными спектрами;
- 3) поддерживается только текстовый общий (неспециализированный) формат данных.

Эти ограничения не позволяют применить данный способ экспорта спектров для экспорта больших объемов данных и анализа алгоритмов, которые работают с выгораниями, например, сцинтилляционных и абсорбционных алгоритмов обработки сигнала.

Для решения данной задачи был разработан модуль «Экспорт спектров», интерфейс которого представлен на рис. 1. Данный модуль поддерживает экспорт текущего спектра, всех спектров текущей пробы или всех спектров таблицы анализа одновременно.

При экспорте необходимо выбрать формат файлов. На данный момент поддерживается два формата — универсальный табличный текстовый формат (совместимый с текстовыми редакторами Excel, Calc и др.) и специализированный формат DAT. Экспорт происходит в иерархическую структуру каталогов, которая зависит от выбранного формата. При этом экспорт, прогресс которого индицируется пользователю, происходит в дополнительном программном потоке, благодаря чему модуль не теряет отзывчивости и позволяет корректно прервать экспорт большого количества данных в случае необходимости.

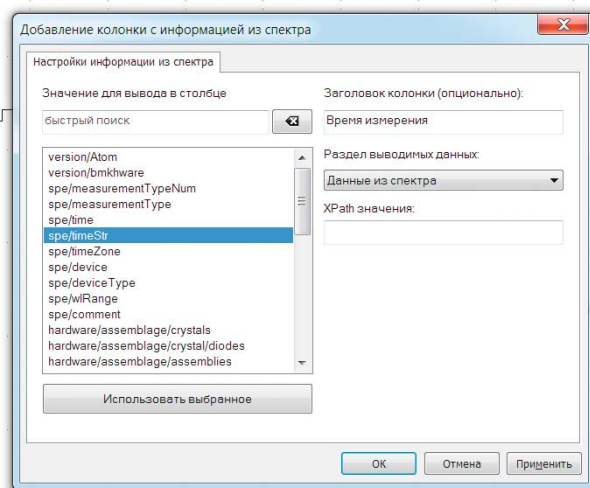


Рис. 2. Настройки модуля-столбца «Информация из спектра» для таблицы анализа

В режиме экспорта в табличный текстовый формат как интегральные спектры, так и выгорания сохраняются в отдельные файлы, причем формат файлов интегральных спектров совпадает с форматом экспорта «расширенный» в ПО «Атом», что обеспечивает совместимость с ручным экспортом.

Столбец «Информация из спектра». При регистрации спектральных данных в ПО «Атом» и последующем занесении их в таблицу анализа к спектрам приписывается различная информация:

- дата и время измерения, версия использованной программы;
- тип прибора и его спектральный диапазон;
- настройки, при которых произведено измерение, такие как длительность экспозиции, обжига, базовой экспозиции;
- характеристики профилирования прибора;
- состояние темного сигнала (накопления, время измерения);
- данные от генератора дуги и др.

Вся данная информация присутствует в сохраняемых SPD-файлах и привязана к зарегистрированным спектрам в таблице анализа. Данная информация хранится в формате расширяемого языка разметки XML, который является стандартизированным открытым форматом и имеет чрезвычайно широкое распространение в современном ПО. Достоинством данного подхода является то, что различные компоненты ПО «Атом», в том числе работающие напрямую с устройствами, могут добавлять свою информацию к основному хранилищу спектра, и она также сохранится в SPD-файле для дальнейшего использования.

В ПО «Атом» данная информация, прикрепленная к спектрам, доступна в окне свойств выбранного спектра в закладке «xml». Однако при работе с достаточно большим количеством спектров таблицы анализа данный способ просмотра не всегда удобен. Часто специалисту нужно контролировать во время измерений

	Cu 324.7532		Cu 327.3954		Fe 302.1073		Mg 285.2127		Время измерения	Профилирование	Обжиг	Время темного сигнала
	I/ср	C	I/ср	C	I/ср	C	I/ср	C				
Cu 4		0.160		0.160								
(1)	3.19e-5	0.0945	1.04e-5	0.117	1.76e-7		2.46e-6	0.0435	23/06/15 12:15:00	1 x 2048	0.01	23/06/2015 10:06
(2)	3.53e-5	0.108	1.09e-5	0.124	3.27e-7		2.06e-5	2.95	23/06/15 12:17:55	1 x 2048	0.01	23/06/2015 10:06
(3)	3.60e-5	0.110	1.13e-5	0.129	3.71e-7		5.46e-6	0.212	23/06/15 12:21:15	1 x 2048	0.01	23/06/2015 10:06
оско, %	6.4	8.1	4.4	4.8	35		100	150				
Cu 3		0.800		0.800				0.800				
(1)	0.000128	0.554	5.52e-5	0.729	2.56e-7		2.18e-5	3.31	23/06/15 12:26:50	1 x 2048	0.01	23/06/2015 10:06
(2)	0.000150	0.682	7.67e-5	1.05	4.56e-6		1.16e-6	0.00993	23/06/15 13:36:45	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(3)	0.000150	0.682	7.72e-5	1.05	3.08e-6		2.89e-7	0.000...	23/06/15 13:41:07	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(4)	0.000152	0.693	7.79e-5	1.06	4.90e-6		5.18e-6	0.192	23/06/15 13:43:39	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
оско, %	8.0	10	0.79	0.86	66		140	180				
Cu 2		4.00		4.00				4.00				
(1)	0.000644	4.38	0.000316	4.92	5.78e-6		7.66e-5	39.8	23/06/15 13:45:20	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(2)	0.000646	4.40	0.000311	4.83	4.52e-6		1.40e-5	1.38	23/06/15 13:47:09	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(3)	0.000640	4.35	0.000302	4.68	4.04e-6		7.11e-5	34.4	23/06/15 13:48:43	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
оско, %	0.43	0.55	2.3	2.5	19		64	83				
Cu 1		20.0		20.0				20.0				
(1)	0.00258	25.8	0.00123	21.7	6.28e-6		5.62e-5	21.6	23/06/15 13:50:33	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33
(2)	0.00255	25.4	0.00123	21.8	5.99e-6		3.17e-5	6.93	23/06/15 13:52:49	1 x 2048	0.01	23/06/2015 13:33

Рис. 3. Столбцы дополнительной информации из спектра в таблице анализа

какой-то определенный параметр для многих или всех параллельных (спектров). Перебирать все спектры отдельно очень затруднительно и неэффективно. Для решения этой задачи был разработан модуль-столбец (СОМ-объект), который позволяет отобразить в таблице анализа столбец с необходимой информацией из спектра. Окно настроек данного модуля приведено на рис. 2. В рамках табличной парадигмы работы без дополнительных действий специалист видит одно или несколько необходимых полей из данных, прикрепленных к спектру в формате разметки XML. Для просмотра более одного поля информации можно добавить несколько столбцов такого типа (рис. 3) и указать каждому необходимую настройку — какое поле в данном столбце выводить.

Удобство и оперативность работы специалиста являются крайне важными характеристиками любого программного обеспечения, поэтому в ПО «Атом» постоянно добавляются различные инструменты и алгоритмы, а также совершенствуются существующие. В частности, создание модуля-инструмента «Экспорт спектров» позволило решить задачи экспорта спектральных данных, полученных с применением МАЭС, в различные форматы, а создание модуля-столбца «Информация из спектра» — оперативно визуализировать информацию, прикрепленную к хранилищу спектров в ПО «Атом».

Результаты данной работы получили применение в атомно-эмиссионном и абсорбционном спектраль-

ном анализе, в частности, для создания новых алгоритмов обработки спектральных данных с разрешением по времени [3].

ЛИТЕРАТУРА

- Семенов З. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 135 – 142.
- Панкратов С. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Автоматическая градуировка спектрометров с анализаторами МАЭС по длинам волн (профилирование) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 128 – 134.
- Ващенко П. В., Болдова С. С., Лабусов В. А. Алгоритм обработки последовательностей атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 153 – 157.

REFERENCES

- Semenov Z. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Vashchenko P. V. Algorithm obrabotki posledovatel'nostei spektrov dlya stsintillyatsionnogo atomno-émisionnogo spektral'nogo analiza [Algorithm for Processing Sequences of Spectra for Scintillation Atomic Emission Spectral Analysis] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 135 – 142 [in Russian].
- Pankratov S. V., Labusov V. A., Neklyudov O. A., Vashchenko P. V. Avtomaticheskaya graduirovka spektrometrov s analizatorami MAÉS po dlinam voln (profilirovanie) [Automatic wavelength calibration of the spectrometers with MAES analyzers (profiling)] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 128 – 134 [in Russian].
- Vashchenko P. V., Boldova S. S., Labusov V. A. Algoritm obrabotki posledovatel'nostei atomno-absorbtsionnykh spektrov s nepreryvnyim istochnikom izlucheniya [Algorithm for processing sequences of atomic absorption spectra with a continuous radiation source] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 153 – 157 [in Russian].