

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»  
Научный совет по аналитической химии РАН  
Институт автоматизации и электрометрии СО РАН  
Новосибирский государственный технический университет

## Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»

Новосибирск, Академгородок, 10-12 августа 2021 г.

М 34 **Материалы XVII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»**, Новосибирск, Академгородок, 10-12 августа 2021 г. / ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [и др.]. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2021. – 255 с.

ISBN 978-5-7782-4464-1

Материалы симпозиума посвящены вопросам обеспечения качества химического анализа; разработке новых приборов и методик для атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа веществ и материалов; созданию стандартных образцов состава; применению спектрометров с анализаторами МАЭС; новым линейкам фотодетекторов и анализаторам МАЭС на их основе; новым математическим методам и программам для обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров. Представлены новые атомно-эмиссионные спектрометры с дуговым и искровым разрядом «Гранд-Глобула» для прямого анализа порошковых проб методом испарения из канала графитового электрода, а также металлов; с дуговым разрядом «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания; вакуумные спектрометры с искровым разрядом в атмосфере аргона «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов; с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» и с аргоновой индуктивно связанной плазмой «Гранд-ИСП» для анализа жидкостей и некоторые другие. Также представлены новые атомно-абсорбционные спектрометры «Гранд-ААС» с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором для одновременного определения элементов в жидкости.

Представленные работы направлены на развитие приборного и методического обеспечения методов атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа, в том числе нового способа одновременного многоэлементного электротермического атомно-абсорбционного анализа растворов, а также перспективного способа сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа природных порошковых проб.

Для специалистов в области аналитической химии, оптического спектрального анализа, а также для аспирантов и студентов университетов химического и физического профилей.

Материалы публикуются в авторской редакции.

УДК 543.423:543.08:543.421  
ББК 24.4

ISBN 978-5-7782-4464-1

© ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2021  
© НСАХ РАН, 2021  
© ИАиЭ СО РАН, 2021  
© НГТУ, 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Бехтерев А.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н.</b> Предприятию «ВМК-Оптоэлектроника» – 30 лет! .....	5
<b>Барановская В.Б., Медведевских М.Ю., Карпов Ю.А.</b> Актуальные проблемы качества химического анализа.....	9
<b>Лабусов В.А., Бехтерев А.В., Гаранин В.Г.</b> Спектрометры с анализаторами МАЭС на основе новых линеек фотодетекторов.....	16
<b>Пупышев А.А.</b> Доступные книги по атомно-эмиссионному спектральному анализу.....	28
<b>Васильева И.Е., Шабанова Е.В.</b> Анализ твердых геологических образцов: этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии.....	35
<b>Баландина Н.П., Захарова М.Л.</b> Итоги модернизации приближенно- количественного спектрального анализа горных пород.....	51
<b>Шевелев Г.А., Каменская Э.Н., Турмагамбетов Т.С., Каменский Н.Г.</b> Золото в пиритах и сульфидах по данным сцинтилляционного анализа.....	58
<b>Шабанова Е.В., Васильева И.Е.</b> Многомерная градуировка в методе атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом.....	67
<b>Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Романова Д.О.</b> Совершенствование методики спектрального анализа оксида скандия с использованием МАЭС.....	80
<b>Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Бекмансурова Л.И.</b> Разработка методики анализа топливной композиции на основе FLiBe методом атомной эмиссии с дуговым разрядом.....	82
<b>Архипенко А.А., Кошель Е.С., Барановская В.Б.</b> Исследование возможностей атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Глобула» при анализе оксида церия.....	84
<b>Рабцевич Е.С., Отмахов В.И., Обухова А. В., Петрова Е. В., Саркисов Ю.С.</b> Аналитические подходы к определению элементного состава биологических объектов методом ДАЭС с анализатором МАЭС.....	92
<b>Савинов С.С., Титова А.Д., Зверьков Н.А., Дробышев А.И.</b> Определение микроэлементов в жидких пробах с органической основой методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии.....	95
<b>Лисиенко М.Д., Климова Н.А.</b> Опыт применения комплексов атомно- эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС при производстве стандартных образцов.....	99
<b>Климова Н.А., Лисиенко М.Д.</b> Мониторинг достоверности результатов анализа с использованием программного обеспечения Атом 3.3.....	102
<b>Рабчун Д.И., Шубакова М.А.</b> Применение анализаторов МАЭС в аналитическом центре Красцветмета.....	104
<b>Лукина Е.А.</b> Опыт применения анализатора МАЭС для аналитического контроля литиевой продукции в центральной заводской лаборатории ПАО «НЗХК».....	111
<b>Силкова Н.И., Мокеров А.С., Тарасова Е.А.</b> Опыт работы спектральной лаборатории на предприятии АО «НПО НИИИП-НЗИК».....	115
<b>Нуреева И.Р.</b> Опыт применения анализатора МАЭС для аналитического контроля урановой продукции в центральной заводской лаборатории ПАО «НЗХК».....	126
<b>Скареева И.С., Карпова О.Н.</b> Опыт применения атомно-эмиссионного спектрального комплекса «Экспресс» в спектральной лаборатории АО «КУЛЗ».....	130

<b>Лёзова Т.А., Сарычева Н.А., Гаранин В.Г., Борисов А.В.</b> Анализ алюминиевых сплавов на атомно-эмиссионном спектрометре Polyvac E980 (Hilger Analytical), модернизированным многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС..	133
<b>Гаранин В.Г.</b> Спектрометр для анализа металлов «Гранд-Эксперт». Современное состояние и аналитические возможности.....	143
<b>Полякова Е.В., Пелипасов О.В.</b> Сравнение матричных эффектов на атомно-эмиссионных спектрометрах с микроволновой плазмой.....	147
<b>Болдова С.С., Колосов Н.А., Лабусов В.А.</b> Расширение диапазона определения элементов на атомно-абсорбционном спектрометре «Гранд-ААС» с использованием нескольких их линий поглощения.....	152
<b>Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е.</b> Метрологические характеристики методики одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs методом ПАЭС с многоканальной регистрацией спектров в геологических образцах.....	162
<b>Зарубин И.А., Путьмаков А.Н., Лукина Е.А., Селюнин Д.О., Бурумов И.Д.</b> Расширение рабочего диапазона определения щелочных металлов и кальция методом пламенной фотометрии со спектрометром «Павлин».....	164
<b>Черевко А.С., Морозова А.А.</b> Многоэлементный атомно-эмиссионный анализ горных пород, почв и золы растений с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном и многоканальным анализатором эмиссионных спектров.....	169
<b>Купцов А.В., Медведев Н.С., Лабусов В.А., Сапрыкин А.И.</b> Использование электротермического испарения для анализа теллура методом атомно-эмиссионной спектрометрии на двухструйном дуговом плазмотроне.....	179
<b>Шавекин А.С., Заякина С.Б., Жмодик С.М.</b> Возможности определения рудных содержаний редкоземельных элементов в геологических образцах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым двухструйным аргоновым плазмотроном.....	180
<b>Дзюба А.А., Лабусов В.А., Зарубин И.А.</b> Новый атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-2000».....	187
<b>Дзюба А.А., Додонов С.В., Лабусов В.А.</b> Возможности применения высокоразрешающего спектрометра «Гранд-2000».....	198
<b>Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Пелипасов О.В.</b> Расширение динамического диапазона анализаторов МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000.....	209
<b>Ващенко П.В., Лабусов В.А., Безруков А.Д.</b> Измерение интенсивности спектральных линий по дискретным отсчётам линейчатого спектра.....	221
<b>Ващенко П.В., Лабусов В.А., Бабин С.А., Шиманский Р.В.</b> Апертурные характеристики линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000.....	226
<b>Семёнов З.В., Гаранин В.Г., Неклюдов О.А.</b> Инструмент для диагностики и резервного копирования программного обеспечения «Атом».....	229
<b>Колосов Н.А., Болдова С.С., Лабусов В.А.</b> Оценка возможности контроля температуры электротермического атомизатора по сигналам поглощения элементов.	235
<b>Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Ващенко П.В.</b> Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом».....	243
<b>Буренко Н.Д.</b> Спектральный анализ дизельного масла с расширенным числом определяемых элементов.....	254

## ПРЕДПРИЯТИЮ «ВМК-ОПТОЭЛЕКТРОНИКА» – 30 ЛЕТ!

**А. В. Бехтерев<sup>1</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>**

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: info@vmk.ru

В текущем году мы отмечаем 30 летний юбилей предприятия «ВМК-Оптоэлектроника», которое было создано в 1991 году. Давайте вспомним, как появилось наше предприятие.

В 1987 году сложилась группа молодых научных сотрудников и инженеров, которые загорелись идеей создания отечественного спектрометра на основе линейки фотодиодов для регистрации оптических спектров в реальном времени. В то время в институтах спектры регистрировались на фотопластинках и тратилось огромное время на их обработку и получение результата. Становились доступными первые многоэлементные фотодетекторы (линейные и матричные) и компьютеры, которые начали использоваться для автоматизации эксперимента, но приборы на их основе не производились. В 1986 году Лабусов В.А. в Институте автоматики и электрометрии (ИАиЭ СО АН), занимающийся в то время обработкой изображений, создал сканер для их ввода в компьютер на основе линейки фотодиодов, разработанной Десятковым В.Г. и Бехтеревым А.В. в НИИ «Восток», г. Новосибирск.

Новосибирский Академгородок – уникальное место в мире, где институты расположены в шаговой доступности друг от друга. Благодаря этому Лабусов В.А. познакомился с научным сотрудником Института неорганической химии (ИНХ СО АН) Поповым В.И., использующим в своём исследовании спектральный анализ, и показал ему ввод и визуализацию на мониторе движущейся тени от пальцев. Так родилась идея создать отечественный спектрометр для научных исследований на основе Новосибирской линейки фотодиодов. Возник неформальный коллектив, который увлёкся этой идеей. В коллектив были привлечены инженеры Института ядерной физики (ИЯФ СО АН): разработчик последовательно-параллельного интерфейса (ППИ) Путьмаков А.Н. и разработчик аналого-цифровых преобразователей Овчар В.К. В 1987 году в инициативном порядке началась разработка многоканального анализатора спектральной информации (МАСИ). Параллельно велась работа по организации временного межинститутского коллектива (ВМК), которой занимался Попов В.И. ВМК «Спектр» был создан Постановлением Президиума СО АН № 282 от 30 мая 1988 года с целью создания в ускоренные сроки МАСИ и удовлетворения потребности в этих приборах Институтам СО АН. Постановление подписал председатель СО АН академик Коптюг Валентин Афанасьевич. Поэтому очень символично то, что памятник создателю ВМК стоит напротив главного офиса нашего предприятия, расположенного в ИАиЭ СО РАН.

Благодаря более раннему старту работ через полгода после создания ВМК на выставке «Наука-88» в ноябре 1988 года нами уже был представлен спектрометр с МАСИ-2 с термостабилизированной с помощью холодильников Пельтье линейкой фотодиодов,

подключенный к компьютеру «Электроника-60» коаксиальным кабелем с гальванической развязкой, который был отмечен дипломом выставки. В то время ещё не существовал интерфейс Ethernet и это решение носило революционный характер. Выделенные Постановлением Президиума СО АН средства были пущены на создание научных заделов, которые впоследствии вылились в ряд полезных разработок:

1. Увеличение количества фотодиодов в линейке, увеличение высоты фотодиодов, решение задачи одновременного начала и конца накопления фотогенерированных носителей, расширение спектрального диапазона чувствительности линеек фотодиодов в УФ.
2. Создание линеек специального исполнения для прямой регистрации рентгеновского излучения в диапазоне 3-30 КэВ, прямой регистрации электронов в осциллографической трубке, ионов в масс спектрометре и др.
3. Создание сборок линеек фотодиодов для регистрации протяжённых спектров. Первая плоская сборка для замены фотопластинок называлась «МАЭС-10».
4. Создание линеек фотодиодов с волоконно-оптическим входом для построения комбинированных многоканальных детекторов излучений, которые не доступны для прямой регистрации линейками, путём состыковки с существующими приборами с волоконно-оптическим выходом:
  - а. С усилителем яркости на основе электронно-оптических преобразователей (ЭОП) для повышения чувствительности и использования их в качестве затвора с временем экспозиции единицы нс.
  - б. Состыковки со сверхскоростной камерой «Агат» для измерения длительности пикосекундных импульсов света.
  - в. Комбинированного многоканального приёмника ионов: микроканальная пластина с прямым переносом электронами изображения на люминофор, волоконно-оптическая шайба, линейка фотодиодов для регистрации масс спектров.
5. Лидары «Циклоп» для измерения количества растворенных органических примесей в воде в составе неодимового импульсного лазера со второй гармоникой (10 нс, 530 нм); телескопа, фокусирующего эхо-сигнал на входной щели спектрометра «Колибри-1»; ЭОП состыкованный через волоконно-оптическую шайбу с линейкой фотодиодов. Лидар прошёл успешные испытания на озере Байкал.
6. Цветные сканеры проекционного типа, которые применялись в издательствах, например, «Российская газета» и «Советская Сибирь», в мэриях городов для создания электронных карт регионов, рекламных агентствах и др.
7. Детекторы рентгеновского излучения в диапазоне 30-120 КэВ для создания на их основе малодозовых медицинских рентгеновских аппаратов.

По истечении двухлетнего срока, на который был создан ВМК «Спектр», организациями-участниками (ИАиЭ и ИНХ СО АН, НИИ «Восток») было решено сохранить коллектив, что и было сделано в январе 1991 года путём создания товарищества с ограниченной ответственностью «ВМК-Оптоэлектроника». Аббревиатуру ВМК решили сохранить, т.к. в то время коллектив уже стал известен в СССР и за рубежом.

После распада Советского союза экономика нашей страны разваливалась, предприятия по инерции выпускали продукцию, но уровень жизни работников неизменно снижался. Другой стороной этих негативных процессов стала либерализация экономических отношений. Специалисты, если хотели и имели силы, работали в 3-и смены, имели романтические надежды поработать «на завтрашний день», еле сводя концы с концами сегодня. Хорошие амбиции, высокие научные знания, желание созидать – стали

предпосылками развития предприятия, появления все новых разработок как различных узлов, так и комплексов для оптического спектрального анализа.

В Юбилей принято подводить промежуточные итоги. Что же у нас в «сухом остатке»? В настоящее время нашими Заказчиками используются:

- более 600 спектральных комплексов атомно-эмиссионного анализа с анализаторами МАЭС, созданных на основе существующих в лабораториях России и стран СНГ спектральных приборов. В составе многих из них также работают наши генераторы дугового и искрового разряда «Шаровая молния» и «Везувий», штативы «Глобула» и «Кристалл», установки «Поток» с дуговым разрядом для атомно-эмиссионного анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания и другие приборы,
- около 100 атомно-эмиссионных спектрометров, целиком созданных из приборов нашего предприятия.

Предприятием освоено производство линейки атомно-эмиссионных спектрометров с практически всеми востребованными аналитиками источниками возбуждения спектров:

- с дуговым и искровым разрядом «Гранд-Глобула» и «Экспресс» для прямого анализа порошковых проб методом испарения из канала графитового электрода, а также металлов;
- с дуговым разрядом «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания;
- вакуумные спектрометры с искровым разрядом в атмосфере аргона «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов;
- с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» и с аргоновой индуктивно связанной плазмой «Гранд-ИСП» для анализа жидкостей;
- с воздушной микроволновой плазмой «Колибри-СВЧ» и с фотометрией пламени «Павлин» для определения щелочных и щелочноземельных элементов в растворах.

Наше предприятие занимает передовые позиции в мире в разработке способа сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых геологических проб, который реализуется на спектрометре «Гранд-Поток», а также нового метода одновременного многоэлементного электротермического атомно-абсорбционного анализа жидкостей, реализуемого на спектрометре «Гранд-ААС».

С подачи наших Заказчиков начиная с 2000 года проведено 16 Международных симпозиумов «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», на которых рассматривались вопросы модернизации существующих в аналитических лабораториях спектральных комплексов с помощью анализаторов МАЭС, новых спектроаналитических генераторов, штативов и другого оборудования; создания новых и развития выпускаемых предприятием приборов и комплексов для оптического спектрального анализа; развития программного и методического обеспечения спектрального анализа; подготовки кадров в области спектрального анализа и другие вопросы, волнующие аналитиков [1]. По материалам симпозиумов было издано семь тематических выпусков научных журналов [2-8]. Совместная работа Заказчиков и разработчиков во время проведения симпозиумов неизменно была интересной и плодотворной, каждый раз давала очередной импульс к развитию предприятия «ВМК-Оптоэлектроника».

Считаем, что тридцатилетнее развитие стало результатом правильно выбранной политики ценообразования с закладываемыми в прибыль рисками, финансированием научной деятельности, вложениями в новые разработки. Это дало возможность конкурировать с отечественными и зарубежными производителями спектрального оборудования по качественным характеристикам и по ценам несмотря на то, что с рядом конкурентов мы находились в разных весовых категориях по объему производства.

В самые сложные для страны годы, во время дефолта и после него мы с уверенностью смотрели в завтрашний день, считая, что главным капиталом нашего предприятия являются наши сотрудники – специалисты высочайшего уровня. Однако, без наших Заказчиков, их требовательности, полезных замечаний и предложений, а, не редко, и участия в разработках наше развитие было бы невозможно. Наша стратегия направлена на решение задач Заказчиков, на обеспечение быстрого и качественного гарантийного и пост-гарантийного обслуживания, ремонта и модернизации (с минимизацией простоев) оборудования у Заказчика.

Поздравляем сотрудников предприятия «ВМК-Оптоэлектроника», а также наших Заказчиков – участников Симпозиума с замечательным Юбилеем!

### **Литература**

1. Материалы семнадцати Международных симпозиумов «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2000 – 2009, 2011 – 2014, 2016, 2018 гг.
2. Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2.
3. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № S.
4. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6.
5. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II.
6. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II.
7. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II.
8. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2.

## АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ КАЧЕСТВА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В. Б. Барановская<sup>1</sup>, М. Ю. Медведевских<sup>2</sup>, Ю. А. Карпов<sup>1</sup>

1 – Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,  
Российская Федерация, 119991, г. Москва

2 – Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал Всероссийского  
научно-исследовательского института метрологии им. Д. И. Менделеева, г. Екатеринбург  
E-mail: baranovskaya@list.ru

**Ключевые слова:** Химический анализ, качество, метрологическая прослеживаемость, неопределенность, стандартные образцы.

### Введение

Аналитическая химия, имея глубокую историю существования и развития, с годами приобретает новые смысловые оттенки и грани востребованности [1]. Опираясь на ход развития этой науки от теории к практике, можно выделить три основных ее сегмента – фундаментальная наука, химический анализ и аналитический контроль. Фундаментальные исследования создают основы и развивают новые методы анализа, исследуют природу аналитических сигналов, принципиальные возможности и ограничения методов, теорию и методологию аналитической химии. Химический анализ направлен на определение состава (элементного, фазового, молекулярного, изотопного и др.) пробы на основании проведенных фундаментальных исследований. Это нестереотипная, творческая процедура, использование результатов фундаментальных исследований для анализа проб веществ и материалов, не имеющих формализованных требований по содержанию искомых компонентов и метрологическим характеристикам анализа. Третий, самый крупный по количеству специалистов и затрачиваемым средствам – это прикладной сегмент аналитической химии, называемый аналитическим контролем. Аналитический контроль – это определение состава веществ и материалов по документированной в установленном порядке процедуре с последующим оценением соответствия объекта установленным требованиям. Все три направления, так или иначе, связаны с определением химического состава, которое должно быть выполнено с необходимой точностью. Неточные или ошибочные результаты химического анализа способны привести к негативным, а порой и трагическим последствиям.

Но точность результатов не существует абстрактно – эта характеристика является неотъемлемой частью и следствием целого комплекса мероприятий по обеспечению качества химического анализа. В рамках доклада рассмотрим основные элементы системы качества химического анализа и современные тенденции в решении актуальных проблем этой области.

### Основная часть

Для рассмотрения вопросов качества следует обратиться к жизненному циклу аналитического процесса от постановки задачи до ее реализации.

#### *Постановка задачи химического анализа*

К постановке задачи химического анализа относиться равнодушно нельзя – объем исследований, содержание и затратность процесса формируется, опираясь на конечную цель и метрологические требования к результату. Исследовательский аспект проблемы **постановки задачи** при разработке методики обширен и требует отдельного сообщения. А постановка задачи при реализации аналитических услуг в аккредитованной лаборатории –

нормативно закрепленное действие. Здесь уместно обратиться к п. 7 Международного стандарта ИСО/МЭК 17025 [2]. В требованиях к процессу есть элемент «Рассмотрения запросов» или «Анализа контракта». Здесь важно выполнение обязательных шагов, которыми в реальном взаимодействии со сторонними заказчиками лаборатория зачастую пренебрегает: понимание и документирование требований со стороны заказчика; наличие ресурсов; наличие методов; устранение всех неясностей и непонимания до начала работ.

### ***Отбор проб***

Как бы ни хотелось избежать вопросов отбора проб, сфокусировавшись только на самом процессе анализа, сделать это не получится. Отбор проб практически всегда предшествует химическому анализу. Стараясь обеспечить качество анализа, мы можем и должны стремиться, чтобы вклад в неопределенность анализа за счет пробоотбора значительно не искажал конечный результат. Поэтому процедура пробоотбора должна быть детально описана и метрологически оценена. До недавнего времени неопределенность отбора проб часто игнорировалась. Это связано, прежде всего, с тем, что отбор пробы проводят, как правило, не аналитики, а технические специалисты. От них сложно ожидать соблюдения требований по метрологии и учета особенностей дальнейшей процедуры анализа. Кроме того, здесь имеются и методические трудности – оценка неопределенности пробоотбора осуществляется косвенным путем – с помощью оценки суммарной неопределенности аналитического контроля и собственно аналитической стадии [3]

$$S^2_{\text{п.о.}} = S^2_{\Sigma} - S^2_{\text{ан.}}$$

где  $S^2_{\text{п.о.}}$  – неопределенность результата аналитического контроля, обусловленная стадией пробоотбора;  $S^2_{\Sigma}$  – суммарная неопределенность результата аналитического контроля;  $S^2_{\text{ан.}}$  – неопределенность результата аналитического контроля, обусловленная стадией анализа.

Проблема неопределенности отбора проб поднимается во многих организациях, занимающихся метрологией и качеством химических измерений (IUPAC, CITAC, Eurachem, Eurolab и т.д.). Так в Руководстве Eurachem/EUROLAB/ CITAC/Nordtest/AMC «Вклад в неопределенность измерений стадии опробования: методы и подходы» [4] доказательно продемонстрировано, что процесс отбора проб влияет на результат анализа и его неопределенность, и отбор проб необходимо рассматривать как часть процесса измерения. Приведены два основных подхода к оценке неопределенности отбора пробы. Эмпирический подход использует повторный отбор проб и анализ при различных условиях для количественной оценки эффектов, вызванных такими факторами, как неоднородность аналита в целевом объекте отбора проб и статистические вариации при применении одной или нескольких методик отбора проб, для количественной оценки неопределенности (и обычно некоторых его составных частей). Модельный подход построен на идентификации каждой из составляющих неопределенности, оценке каждого компонента и их суммировании для получения обобщенной оценки.

### ***Выбор метода/методики***

На следующем этапе жизненного цикла осуществляется выбор метода и/или методики. Принцип выбора аналитического метода известен и опирается на следующие факторы:

- вид пробы, матрица, измеряемая величина;
- используемое оборудование – его наличие и/или доступность;
- пределы обнаружения и границы определяемых содержаний;
- селективность;
- потенциальные метрологические характеристики;

- продолжительность;
- стоимость и др.

Приоритет при выборе метода (методики) остается за стандартизованными на международном, региональном или национальном уровне [2].

### **Валидация (аттестация) и верификация методики**

Но зачастую лаборатории необходимо заняться разработкой нестандартной методики или модификацией стандартизованной. Проблемными зонами этой сферы являются подходы к валидации [5] или аттестации методик и/или ее верификации. Терминологической неразберихи становится все меньше. Аккредитованные лаборатории, перешедшие на работу в формате требований стандарта [2], уже внедрились понятия и процедуры валидации и верификации в свои процессы [6]. В основном, проблемы касаются планирования и реализации процедуры валидации, а также подготовки отчета о верификации методик анализа. В 2019 году в дополнение к известному и востребованному Руководству по валидации аналитических методик [7] было выпущено два дополнительных руководства «Планирование и подготовка отчета о валидационном исследовании» [8] и «Холостые пробы, используемые при валидации методов» [9].

Планирование – важный этап процесса валидации. План валидационного исследования должен охватывать рабочие характеристики, которые будут изучаться, целевое значение для каждой характеристики, объекты анализа, число параллельных измерений и порядок экспериментов, метод статистической оценки полученных результатов. Документ [6] представлен в виде шаблона, который можно использовать при планировании оценки выбранных характеристик методики. Шаблон структурирован таким образом, что после завершения экспериментальной работы документ можно легко преобразовать в отчет о валидации.

Проблема холостого опыта, послужившая предпосылкой создания Руководства [9], связана с тем, что большая часть метрологических характеристик в процессе валидации оценивается с использованием холостой пробы (см. раздел 5.4.1 в Руководстве [9]). Не говоря уже о том, что холостая проба – неизменная часть аналитического процесса. Выбор холостой пробы не всегда очевиден. Есть разные виды холостых проб, и аналитик при подготовке плана валидации это должен учесть (Табл. 1).

Табл. 1. Виды и цели применения холостых проб

Вид холостой пробы	Цель применения холостой пробы
калибровочная	Установление рабочего измерительного диапазона прибора
процедурная	Оценка влияния измерительной процедуры в целом
реагент	Оценка или коррекция влияния используемых реагентов
растворитель	Мониторинг эффекта памяти в приборе
образцовая	Установление пределов обнаружения и определения; Оценка показателей точности; Оценка селективности и устойчивости методик

Особое внимание в данном вопросе уделяется ситуации, когда получить холостую пробу сложно. Для этого предлагается следующий набор решений: корректировка холостого опыта с использованием образцов с наименьшим возможным содержанием аналита и его учет при валидации; использование коррекции градуировочных графиков; симуляция холостой пробы; выбор альтернативного способа калибровки (например, метода добавок).

Если подход к валидации более-менее понятен, подход к верификации методик в лаборатории по-прежнему осваивается сложно. И не в осуществлении процесса дело, а в его оформлении. Отчет о верификации методики, ее пригодности и реализуемости в

лаборатории не имеет строго формализованных требований. Суть этого процесса заключается в том, что лаборатория может внедрить методику, прошедшую валидацию, аттестацию или стандартизацию, но должна подтвердить ее пригодность для достижения собственных аналитических целей. Если лаборатория сама проводит исследования по валидации методики химического анализа, она, естественно, дополнительно верификацию не осуществляет. Процедура верификации стандартизованных методик в лаборатории (в соответствии с Рекомендациями Р 50.2.060-2008) [10] осуществляется путем: создания необходимых условий в лаборатории для реализации данной методики, контроля выполнения аналитических процедур в полном соответствии с методикой и экспериментальной проверки правильности и прецизионности получаемых результатов. Результаты верификации методики оформляются документально в виде протокола установленных значений показателей качества результатов анализа при реализации конкретной методики химического анализа и акта о верификации методики.

### ***Оценка неопределенности результата химического анализа***

Если обратиться к существу дела, то основой валидации методик химического анализа является оценка неопределенности. Руководство по выражению неопределенности Еврахим/СИТАК [7, 11] давно знакомо специалистам. П.7.6.3. стандарта 17025 требует от лабораторий оценки неопределенности при проведении испытаний. Останавливаться подробно на процедуре оценки неопределенности результатов химических измерений смысла не имеет – информация приведена в нормативных документах [12-14] и статьях в отечественных и зарубежных журналах [15-18]. Отметим только, что оценка неопределенности аналитического результата, – это не только формализованная процедура, но и методически грамотное сопровождение научно-исследовательского процесса разработки метода анализа в части очистки аналитического сигнала, способов выявления и устранения источников его искажения, выбора подходов к построению градуировочных зависимостей, стандартных образцов.

### ***Прослеживаемость в химическом анализе. Стандартные образцы***

Проблемой, тесно переплетенной с валидацией метода и оценкой неопределенности, является демонстрация прослеживаемости аналитических результатов. А также выбор разработки, применение стандартных образцов.

Поскольку ежедневно множество социально-экономически значимых процессов осуществляется с использованием данных химических измерений, например, связанных с безопасностью пищевых продуктов, охраной здоровья и окружающей среды, нужны точные и надежные измерения. Во всех сферах нашей жизни концепция «один раз испытана, принята везде» становится все более важной. Надежность измерений в значительной степени зависит от компетентного персонала, валидации методов, комплексных мероприятий по обеспечению качества и прослеживаемости до соответствующих эталонов измерений. Эти требования отражены в стандартах ISO / IEC 17025: 2017 [1], GLP и GMP фармацевтической промышленности. Чтобы достичь сопоставимости результатов в пространстве и времени, важно соотнести индивидуальные результаты измерений с общим, стабильным эталоном или основой для сравнения. Этот процесс и носит название «метрологическая прослеживаемость». Обеспечение сопоставимости результатов измерений осуществляется на международном уровне. Постоянно совершенствуются процедуры взаимного сравнения эталонов на уровне национальных метрологических институтов. Консенсус в этом вопросе достигли организации Международное бюро мер и весов ВІРМ, Международная организация законодательной метрологии ОІМЛ, Международная организация по аккредитации лабораторий ІЛАС и Международная организация по стандартизации ISO [19]. Выпущенная ими совместная Декларация, содержит рекомендации по обеспечению прослеживаемости. Одной из рекомендаций является то, что результаты измерений, полученные в аккредитованных лабораториях, должны быть прослеживаемы к SI.

Но известно, что область аналитических измерений не обладает эталоном своей единицы и метрологическая прослеживаемость в аналитических измерениях должна обеспечиваться иными способами. Eurachem совместно с СИТАС опубликовал новую версию Руководства по метрологической прослеживаемости в аналитических измерениях [20], которое содержит подробное изложение процедуры установления метрологической прослеживаемости в количественном химическом анализе, основанное на дефиниции этого понятия в Международном словаре основных и общих терминов в метрологии (VIM 3). Это Руководство охватывает испытательные и измерительные лаборатории, выполняющие химические измерения, а также лаборатории, занимающиеся фундаментальными исследованиями. Документ предназначен для помощи лабораториям в выполнении требований по прослеживаемости результатов, приведенных в ISO / IEC 17025. Учитывая наличие такого методического документа, проблем с демонстрацией прослеживаемости быть не должно.

Однако, здесь уместно перейти к использованию **стандартных образцов** в химическом анализе. Стандартные образцы состава веществ и материалов – один из важнейших элементов цепочки метрологической прослеживаемости. Но всегда ли они доступны лабораториям? В нужном ли ассортименте мы располагаем ими? Не умаляя заслуг российских организаций, занимающихся созданием стандартных образцов, и метрологических организаций, осуществляющих их систематизацию, констатируем, что одной из важных проблем текущего времени является недостаток отечественных многоэлементных образцов состава. Чувствительность аналитических методов, требования к составу новых инновационных материалов, современная сложность трансграничных закупок определяют необходимость использования стандартных образцов состава, аттестованных на содержание комплекса элементов. Несмотря на очевидную затратность и трудоемкость процесса разработки таких образцов, потребность в них актуальна.

Одной из острых проблем, связанных со стандартными образцами, является создание и развитие системы стандартных образцов качественных свойств. Во всем мире методам качественного анализа сейчас уделяется много внимания, особенно в ракурсе пандемии. В Eurachem разрабатывается Руководство по «Оценке и выражению неопределенности в качественном анализе». В России Техническим комитетом по стандартизации 325 готовится национальный стандарт «Руководство по применению ГОСТ ISO/IEC 17025 в лабораториях, определяющих качественные свойства». Актуальным направлением работы над этими документами являются разработка методического подхода к определению качественных свойств, так как отдельные удачные попытки установить единый подход к методикам определения отдельных групп качественных свойств не решают проблемы в целом. И совершенно очевидно, что вопрос контроля достоверности полученных результатов во многом зависит от наличия стандартных образцов качественных свойств.

### ***Образование в области аналитической химии***

В заключение обратим внимание на проблему, активно обсуждаемую в профессиональной среде аналитиков и преподавателей аналитической химии в ВУЗах по всему миру. Эта проблема, на первый взгляд не имеет прямого отношения к качеству химического анализа, но если углубиться в нее, то связь становится очевидной – текущее состояние образования в области аналитической химии. Эта проблема характерна не только для России, но и для других стран. С одной стороны наблюдается парадоксальная ситуация изменения отношения к этой дисциплине со стороны работодателей. Экономическая неоднозначность полезности химического анализа в производстве продукции, восприятие аналитической химии только на уровне услуги рутинного анализа, простота и доступность в использовании аналитических приборов и, как результат, некоторые промышленные организации ошибочно полагают, что потребность в высококвалифицированных специалистах-аналитиках снижается. К проведению химического анализа допускаются исполнители, не имеющие специальной подготовки. С другой стороны, кадровый провал в

профессорско-преподавательском составе во многих ВУЗах, сомнения в том, что текущие образовательные программы по химии учитывают потребности выпускников-химиков и студентов, будущих работодателей, и дают аналитикам-практикам в полной мере оценить важность и ответственность своей работы.

Казуистика проблемы состоит еще и в том, что угнаться за бесконечным совершенствованием аппаратурной базы и модернизацией аналитических методов в процессе преподавания невозможно, да и этого не нужно. Нужны специалисты, способные мыслить шире одной проблемы, одной дисциплины, и способные разобраться в новых инструментальных методах анализа — будущее за ними. Однако без понимания классической «мокрой» химии не построишь цепочки прослеживаемости, не сможешь верно оценить объём валидационных исследований и др.

Решение этой проблемы не будет простым. И Дивизионом Аналитической химии Международного союза теоретической и прикладной химии ИЮПАК (IUPAC) запущен проект, в первую очередь, направленный на сбор в международном масштабе информации о состоянии дел в образовании по аналитической химии для выработки стратегии и методических рекомендаций по дальнейшему развитию.

Это серьезная проблема становится особенно выразительной, если учесть, что аналитическая химия претерпела за последнее десятилетие серьезную метаморфозу [1]. Это уже не просто область знаний, изучающая состав объектов. Сейчас она, опираясь на научные разработки и знания как в химии, так и в физике, биологии и ряде других наук, выполняет сложные и междисциплинарные задачи, обеспечивает другие науки необходимой информацией, участвуя в прорывных исследованиях в материаловедении, биомедицине, био- и нанотехнологиях. Глубокое и фундаментальное понимание аналитической химии необходимо для воспитания следующего поколения ученых-аналитиков, обладающих способностью вносить свой вклад в новые разработки в этой области, а также в создание новых революционных технологий.

### **Заключение**

Резюмируя все проблемные аспекты качества химического анализа отметим, что введение новых понятий в практику химического анализа, появление международных и российских нормативных документов и новых требований, порой приносят в отлаженный процесс деятельности лабораторий смятение. Но понимание того, что аналитики во всем мире придерживаются единых подходов к решению актуальных и сложных проблем качества химического анализа, должно служить нам стимулом поддерживать высокий уровень квалификации отечественной аналитической химии.

### **Литература**

1. F. Adams, M. Adriaens. The metamorphosis of analytical chemistry // *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2020) 412:3525–3537. doi.org/10.1007/s00216-019-02313-z
2. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
3. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2018. 243 с.
4. Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. (M H Ramsey, S L R Ellison and P Rostron (eds.) Second Edition, Eurachem (2019). ISBN (978-0-948926-35-8). available from <http://www.eurachem.org>)
5. Барановская В.Б., Медведевских М.Ю. Валидация методик химического анализа: международные требования. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018;84(12):25-31. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-12-25-31>
6. Валидация методик химического анализа: практический пример / М. Ю. Медведевских, М. П. Крашенинина, А. С. Сергеева, В. Б. Барановская // Заводская лаборатория.

- Диагностика материалов. – 2020. – Т. 86. – № 8. – С. 72-79. – DOI 10.26896/1028-6861-2020-86-8-72-79.
7. Валидация аналитических методик: пер.с англ.яз.2-го изд. под ред. Г.Р.Нежиховского. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: пер.с англ.яз.3-го изд. под ред. Р.Л.Кадиса. Руководства для лабораторий. -СПб.:ЦОП «Профессия», 2016.-312 с.
  8. V. Barwick (ed.), Planning and Reporting Method Validation Studies – Supplement to Eurachem Guide on the Fitness for Purpose of Analytical Methods (2019). Available from <http://www.eurachem.org>
  9. H. Cantwell (ed.) Blanks in Method Validation - Supplement to Eurachem Guide The Fitness for Purpose of Analytical Methods, (1st ed. 2019). Available from <http://www.eurachem.org>
  10. Рекомендации по метрологии Р 50.2.060-2008 ГСОЕИ. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории.
  11. S L R Ellison and A Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)
  12. ГОСТ Р 54500.3-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement.
  13. ГОСТ Р ИСО 21748-2012 Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений. Statistical methods. Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation
  14. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений.
  15. Кадис Р.Л. Неопределенность измерений и химический анализ// Журнал аналитической химии, Т: 63, №: 1, 2008, С.104-110
  16. Дворкин В.И., Болдырев И.В. Понятие неопределенности и его использование в лабораторной практике.//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т.: 72№: 4, 2006,С.55-61
  17. Fujiwara, M., Hirosawa, K., Nonose, N. et al. Evaluation of measurement uncertainty in the elemental analysis of sintered silicon carbide using laser ablation in liquid—inductively coupled plasma mass spectrometry with external calibration and isotope dilution. *Accred Qual Assur* 24, 329–339 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00769-019-01389-5>
  18. Ramsey, M.H. Challenges for the estimation of uncertainty of measurements made in situ. *Accred Qual Assur* (2020). <https://doi.org/10.1007/s00769-020-01446-4>
  19. Совместная ВІРМ, ОІМЛ, ІЛАС и ІSO декларация по метрологической прослеживаемости (13 ноября 2018 г.)//Перевод Ассоциации аналитических центров России. <https://aac-analitica.ru/dokumenty-ilac-i-aplac.html>
  20. S L R Ellison and A Williams (Eds) Eurachem/CITAC Guide: Metrological Traceability in Analytical measurement (2nd ed. 2019). ISBN: 978-0-948926-34-1. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)

## СПЕКТРОМЕТРЫ С АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЛИНЕЕК ФОТОДЕТЕКТОРОВ

В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, А. В. Бехтерев<sup>2</sup>, В. Г. Гаранин<sup>2</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: info@vmk.ru

### *Аннотация*

Представлен обзор оптических спектрометров, использующих в качестве системы регистрации спектров анализаторы МАЭС на основе новых линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000:

1. атомно-эмиссионные спектрометры
  - a. с дуговым и искровым разрядом «Гранд-Глобула» и «Экспресс» для прямого анализа порошковых проб методом испарения из канала графитового электрода, а также металлов;
  - b. с дуговым разрядом «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания;
  - c. вакуумные спектрометры с искровым разрядом в атмосфере аргона «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов;
  - d. с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» и с аргоновой индуктивно связанной плазмой «Гранд-ИСП» для анализа жидкостей;
  - e. с воздушной микроволновой плазмой «Колибри-СВЧ» и с фотометрией пламени «Павлин» для определения щелочных и щелочноземельных элементов в растворах.
2. атомно-абсорбционные спектрометры «Гранд-ААС» высокого спектрального и временного разрешения с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором для одновременного определения элементов в жидкости.

**Ключевые слова:** оптическая спектрометрия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, спектрометр, анализатор спектров, МАЭС, сборка линеек фотодетекторов, одновременное определение элементов.

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) в настоящее время – один из наиболее информативных многоэлементных методов химического анализа веществ и материалов. Таким он стал благодаря использованию систем регистрации спектров на основе линеек и матриц фотодетекторов. Свой вклад в развитие АЭС внесли и многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) [1], которые работают в составе сотен спектральных комплексов АЭС на предприятиях России, стран СНГ и других [2,3]. Эти спектральные комплексы с МАЭС в основном реализуют способ интегральной АЭС, в которой определение элементов проводится по интегральному спектру, зарегистрированному за один прожиг пробы и содержащий десятки тысяч отчётов по длине волны.

До недавнего времени в составе анализаторов МАЭС использовались только линейки фотодиодов БЛПП-369М1, характеристики которых были и остаются достаточными для решения задач интегральной АЭС с использованием ярких источников возбуждения спектров, например, на основе дугового или искрового электрического разряда. В интегральной АЭС можно управлять интенсивностью спектральных линий в

зарегистрированном спектре, а значит – чувствительностью, с помощью изменения базового времени экспозиции благодаря их линейной зависимости друг от друга. Значения базового времени экспозиции в интегральной АЭС обычно составляет 100–250 мс для линеек БЛПП-369М1.

Однако при решении задач сцинтилляционной АЭС (САЭС) было показано, что для получения минимальных пределов обнаружения благородных металлов (БМ) этим способом необходимо регистрировать временную последовательность спектров с временем базовой экспозиции близким длительности всплеск аналитических линий БМ, составляющим единицы миллисекунд [4,5]. Такое низкое время базовой экспозиции и отсутствие возможности его изменения для управления интенсивностью спектральных линий в регистрируемых спектрах снижают эффективность использования линеек БЛПП-369М1 в САЭС из-за завышения пределов обнаружения БМ за счёт повышенного шума считывания этой линейки. Необходимо также отметить, что способ САЭС предназначен для анализа геологических порошковых проб, атомно-эмиссионные спектры которых насыщены спектральными линиями элементов. Для их лучшего разделения также требовалось повышение пространственной разрешающей способности анализатора МАЭС.

С целью повышения временной и пространственной разрешающей способности, а также чувствительности были созданы быстродействующие анализаторы МАЭС на основе двух новых линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 [6]. Анализаторы разработаны по схеме с параллельным считыванием и оцифровкой выходных сигналов линеек в сборке. В этом случае минимальное время базовой экспозиции анализатора МАЭС равно минимальному времени экспозиции одной линейки. В таблице 1 приведены основные параметры линеек фотодетекторов. Из таблицы видно, что линейки БЛПП-2000 и БЛПП-4000 более чувствительны в сравнении с БЛПП-369 (имеют ниже шум считывания), обладают бóльшим быстродействием (меньше минимальное время экспозиции) и имеют низкий темновой ток. БЛПП-4000 также обладает лучшим пространственным разрешением (меньшим шагом размещения фотоячеек). Соответственно, в спектрометрах, в которых в первую очередь требуется наибольшая чувствительность, применяется линейка БЛПП-2000, а в которых требуется максимальная спектральная разрешающая способность – линейка БЛПП-4000.

Табл. 1. Основные параметры линеек фотодетекторов

Параметр	БЛПП-369М1	БЛПП-2000	БЛПП-4000
Технология	n-МОП	ПЗС с обр. засв.	КМОП
Количество фотоячеек	2 612	2 048	4 096
Шаг размещения фотоячеек, мкм	12,5	14	7
Высота фотоячеек, мм	1	1	0,2
Спектральный диапазон, нм	160 – 1100	130 – 1100	160 – 1100
Зарядовая емкость фотоячейки, тыс. е-	2 000	200	80
Шум считывания, е-	120	30	16
Темновой ток, е-/мс*pixel	200	15	0,4
Минимальное время экспозиции, мс	3	0,4	0,6

В настоящее время практически все спектрометры, выпускаемые предприятием «ВМК-Оптоэлектроника», оснащены анализаторами МАЭС с линейками БЛПП-2000 или БЛПП-4000. Подтверждён значительный эффект от их применения не только в САЭС геологических порошковых проб методом просыпки-вдувания, но и в искровых вакуумных спектрометрах для экспресс-анализа металлов, при регистрации спектров индуктивно связанной плазмы (ИСП) и микроволновой плазмы (МП), а также при регистрации спектров поглощения в атомно-абсорбционном спектрометре с электротермическим атомизатором и источником непрерывного спектра.

Цель настоящей работы – ознакомить специалистов с современным техническим уровнем оптических спектрометров, оснащенных анализаторами МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 или БЛПП-4000 и выпускаемых предприятием «ВМК-Оптоэлектроника».

### Спектральные приборы

Спектральные приборы высокого разрешения построены по оптической схеме Пашена-Рунге с отражательными вогнутыми дифракционными решётками, работающими в первом порядке дифракции. Их основные характеристики приведены в табл. 1. Можно заметить, что рабочий спектральный диапазон спектральных 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 – с 169 нм, что получено вакуумированием корпусов этих приборов. Такая граница определяется необходимостью регистрации аналитических линий вакуумного ультрафиолета (ВУФ), но в случае необходимости может быть расширена до 130 нм.

Табл. 1. Характеристики спектральных приборов высокого разрешения

Наименование	Гранд	Гранд-2	Гранд-2000	Экспресс	Гранд-Эксперт	Фаворит
Совместимые источники возбуждения спектров	Дуговой и искровой электрический разряд на воздухе, ИСП и МП плазма				Искровой разряд в аргоне	
Количество линеек фотодетекторов	14 + 9 БЛПП-4000	14 + 14 БЛПП-2000 или БЛПП-4000	(14 + 14) + 14 БЛПП-4000	14 БЛПП-4000	16 + 14 БЛПП-2000	13 БЛПП-4000
Количество измерительных каналов	94 208	57 344 или 114 688	172 032	57 344	61 440	28732
Рабочий спектральный диапазон, нм	190 ÷ 350, 385 ÷ 470	190 ÷ 350, 350 ÷ 780	190 ÷ 350, 350 ÷ 780	190 ÷ 367	169 ÷ 350 350 ÷ 780	169 ÷ 350
Спектральное разрешение при ширине входной щели 15 мкм, пм	7	12 (33)* с БЛПП-2000 7 (20)* с БЛПП-4000	4 (20)*	12	15 (40)*	22
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,4	0,4 (1,0)*	0,2 (1,0)*	0,55	0,4 (1,0)*	0,55
Вогнутая дифракционная решётка:	нарезная	нарезная	нарезная	нарезная	нарезная	голограм.
– частота штрихов, штр/мм	2400	2400 (900)*	2400	1800	2400 (900)*	3600
– радиус кривизны, мм	1000	1000	2000	1000	1000	498
– угол падения, град.	26,5	26,5 (21,45)*	25,5	20	28,45 (21,45)*	42
– направление угла блеска, нм	220	220 (550)*	220	260	195 (550)*	225
– размер заштрихованной области, мм	60 × 50	60×50 (66×40)*	75 × 75	66 × 40	40×30 (66×40)*	диаметр 60

\* – данные для длинноволнового спектрального диапазона

Спектральные приборы «Гранд-2», «Гранд-2000» и «Гранд-Эксперт» содержат два параллельно работающих полихроматора по схеме Пашена-Рунге, один из которых регистрирует спектр в длинноволновом диапазоне 350–780 нм. Лучшее спектральное разрешение в коротковолновой области имеет прибор «Гранд-2000» за счёт использования вогнутой дифракционной решётки с частотой штрихов 2400 штр/мм с радиусом кривизны

2000 мм [7]. Обратная линейная дисперсия решётки в два раза меньше дисперсии прибора «Гранд», что даёт соответствующее уменьшение предела спектрального разрешения.

В составе спектральных приборов могут использоваться как линейки фотодетекторов БЛПП-2000, так и БЛПП-4000. В таблице приведены наиболее востребованные конфигурации приборов. Минимальное время базовой экспозиции спектральных приборов на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 составляет 1 мс, а на основе БЛПП-4000 – 2 мс.

Параметры различных модификаций малогабаритных спектральных приборов «Колибри-2» приведены в [8].

### **Атомно-эмиссионные спектрометры**

Атомно-эмиссионные спектрометры создавались на основе спектральных приборов, путём оснащения их соответствующими источниками возбуждения спектров. Все спектрометры, кроме спектрометра «Павлин», оснащены системой охлаждения замкнутого типа. Для защиты от перепадов температуры, света и пыли спектрометры напольного исполнения снабжены внешним теплопылезащитным корпусом. Внутри с помощью пылеулавливателя и бесшумного вентилятора создаётся избыточное давление и осуществляется вентиляция внутреннего рабочего пространства. Ниже указаны основные конфигурации производимых спектрометров.

Доступны конфигурации всех приведённых ниже спектрометров с вынесенным в защитный химический бокс источником возбуждения спектров и отдельно расположенным спектральным прибором, что необходимо, например, для анализа радиоактивных веществ.

Все спектрометры работают под управлением программного обеспечения Атом, которое непрерывно совершенствуется, отрабатывая пожелания использующих его аналитиков и инженеров-разработчиков новых приборов [9].

***Спектрометры «Гранд-Глобула» и «Экспресс» с дуговым и искровым разрядом для атомно-эмиссионного анализа порошков методом испарения из канала графитового электрода, а также металлов*** – стационарные приборы в напольном исполнении. В комплект поставки могут быть включены станок для заточки графитовых электродов «Кратер-2М», калибратор длины (ломатель) графитовых электродов, специализированные держатели электродов и другое оборудование.

Спектрометры «***Гранд-Глобула***» обычно создаются на основе спектрального прибора «Гранд», штатива «Глобула» и генератора «Шаровая молния».

Спектроаналитический штатив «Глобула» предназначен для возбуждения дуговых и искровых спектров эмиссии при количественном и качественном атомно-эмиссионном анализе веществ и материалов. Длительные экспозиции не требуют участия оператора в коррекции межэлектродного промежутка. Встроенные в штатив видеокамера и сервоприводы держателей электродов предназначены для автоматического поддержания межэлектродного промежутка в процессе испарения образца путём компьютерного анализа в реальном времени изображения дугового разряда, а также начальной установки этого промежутка относительно оптической оси. Электрододержатели охлаждаются водой с помощью системы охлаждения замкнутого цикла.

Спектроаналитический генератор «Шаровая молния» используется для возбуждения дугового и искрового разряда. Генератор разработан специально для использования в спектральном анализе проб сложного состава для одновременного определения примесных и легирующих компонентов в широком диапазоне концентраций. «Шаровая молния» является надёжным, высокотехнологичным и многофункциональным прибором, созданным на основе силовых IGBT-транзисторов. Встроенный микроконтроллер обеспечивает простое управление работой генератора и позволяет аналитику задавать оптимальные режимы возбуждения спектра, в том числе с изменением полярности, длительности импульсов и силы тока непосредственно в ходе одной экспозиции. Стабильность тока составляет 0,1 %.

Последовательное включение в ходе одной экспозиции искрового и дугового режимов позволяет одновременно получить высокую сходимость для основных составляющих пробы и низкие пределы обнаружения для примесей.

С помощью спектрометров «Гранд-Глобула» реализуются множество существующих методик анализа по ГОСТ, а также разрабатываются новые МВИ, например, [10].

В базовый вариант спектрометра «Экспресс» входит одноимённый спектральный прибор, штатив «Кристалл» и генератор «Везувий-3». Существуют исполнения спектрометра для анализа дизельного масла и смазок.

Универсальный штатив «Кристалл» удобен в работе и обслуживании: дверцы расположены с двух сторон, что упрощает технологический доступ к электрододержателям и шлангам водяного охлаждения; встроенная светодиодная подсветка электродов вдоль оптической оси позволяет проводить визуальный контроль положения электродов относительно входной щели спектрального прибора; электроника обеспечивает точную автоматическую установку межэлектродного промежутка величиной 2, 1 или 0,1 мм. В комплект штатива входят три сменных нижних электрододержателя для установки проб в виде: металлических образцов цилиндрической (диаметр 6–60 мм) и произвольной формы, массой до 2 кг; металлических и графитовых стержней (длиной 20–150 мм и диаметром 2–12 мм); специального зажима для тонкого листового материала. Возможна установка нижнего электрододержателя от штатива УШТ-4.

Универсальный генератор «Везувий-3» обеспечивает возбуждение атомно-эмиссионных спектров металлических, порошковых проб и смазок. Поддерживает стабильность тока дуги (не более 0,5 %) при изменениях питающего напряжения от 150 до 250 В и величины аналитического промежутка, обеспечивая воспроизводимость результата. Производит измерение напряжения и тока дуги во время экспозиции с сохранением этих данных в специальном файле программы «Атом», что даёт дополнительную информацию разработчикам новых методик анализа. Высокий КПД при малых габаритах, контроль температуры узлов генератора обеспечивают его длительную бесперебойную работу.

***Спектрометры «Гранд-Поток» с дуговым разрядом для атомно-эмиссионного экспресс-анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания*** – стационарные приборы в напольном исполнении. Обычно создаются на основе спектрального прибора «Гранд» с линейками фотодетекторов БЛПП-4000 и электродуговой установки «Поток». В качестве спектрального прибора могут быть также использованы «Гранд-2» в случае необходимости регистрации спектральных линий с длиной волны больше 470 нм или «Гранд-2000» для снижения вероятности спектральных наложений. В комплект поставки могут входить: дополнительный монитор, устройство для перемешивания порошковых проб, стол с каменной столешницей, снабженный металлической решёткой и поддоном для сбора порошка и другое оборудование. Размеры столов произвольные по согласованию с организацией-потребителем.

Электродуговая установка «Поток» предназначена для возбуждения в электрической дуге атомно-эмиссионных спектров порошковых проб методом просыпки-вдувания. Обеспечивает высокую производительность рутинных анализов, отличается низким расходом графитовых электродов. В компактной моноблочной конструкции объединены электромеханические узлы транспортёрной подачи пробы и автоматической калибровки расстояния между электродами, генератор переменного тока до 40 А и модуль связи с компьютером. В состав установки входят:

- Генератор дугового разряда. Обладает высокой стабильностью работы. Система питания дугового разряда, основанная на современной полупроводниковой элементной базе, позволяет достичь высокого КПД и стабилизировать ток разряда независимо от состояния электродов и подачи пробы. Гибкая настройка работы генератора позволяет работать в режимах дуги переменного/постоянного тока, прерывистой дуги и дуги со

ступенчатым током заданной полярности, с возможностью установки различной частоты, амплитуды и скважности тока.

- Камера сгорания. Механизм калибровки межэлектродного промежутка и крепёж воронки на внешнем корпусе камеры сгорания обеспечивают точность подачи пробы и поддержания межэлектродного расстояния при длительной работе. Крепёж воронки устроен таким образом, чтобы её чистка или замена не приводили к дополнительной юстировке относительно межэлектродного промежутка.
- Автоматическая подача пробы, состоящая из двух независимых транспортёрных лент, позволяет регулировать поступление вещества в зону дугового разряда со скоростью в диапазоне 1–20 мг/с. Последовательная работа транспортёров позволяет увеличить скорость проведения анализа, а их одновременная работа – производить смешивание анализируемого вещества с буфером непосредственно в зоне дугового разряда.
- Дезинтегратор, входящий в конструкцию держателя воронки, позволяет ударной волной разбивать слипшиеся частицы пробы перед поступлением их в зону дуги. В результате увеличивается коэффициент использования пробы и улучшается повторяемость результатов анализа. Кроме того, сводится к нулю вероятность налипания пробы на выходе из воронки.
- Блокировки. Мониторинг состояния оборудования включает контроль: открытия камеры сгорания и крышек установки электродов; наличия вытяжной вентиляции и её стабилизации; наличия электродов; температуры генератора разряда; перегрузки генератора разряда.
- Стабилизатор вытяжной вентиляции. Регулировка величины вытяжной вентиляции позволяет установить оптимальное значение потока вытяжки, которое непрерывно стабилизируется системой обратной связи. Благодаря этому колебания воздуха вытяжной вентиляции не сказываются на результатах анализа, что в свою очередь приводит к улучшению повторяемости результатов анализа.

Спектрометр «Гранд-Поток» оптимален для решения задач прямого экспресс-анализа порошковых проб в геологоразведывательных лабораториях и обогащательных предприятиях, т.к. он обеспечивает высокую производительность (до 500 проб в рабочую смену) и низкую стоимость анализа. Пробоподготовка ограничивается высушиванием и истиранием образца до размера частиц 200 меш. Также спектрометр хорошо зарекомендовал себя при определении золота с концентрированием по методу спектрозолотометрии [11] и других видов анализов с возбуждением спектров по методу просыпки-вдувания [12].

Способ САЭС, реализуемый на спектрометре «Гранд-Поток», позволяет снизить пределы обнаружения благородных металлов до кларкового уровня за счёт регистрации и обработки временной последовательности спектров, содержащей десятки тысяч спектров, зарегистрированных со скоростью до 1000 спектров/с [13,14]. Благородные металлы определяются с использованием зависимости интенсивности их аналитических линий от времени, которые содержат вспышки (сцинтилляции). А остальные элементы – по интегральному спектру. Пределы обнаружения спектрометра «Гранд-Поток» приведены в табл. 2.

Табл. 2. Пределы обнаружения спектрометра «Гранд-Поток»

Элементы	ПО, г/т
Au, Pd	< 0,01*
Ag, Pt	< 0,1*
Mo, Cd, Rh, Ru	~ 0,1 – 1
Be, Bi, As, B, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn W, V, Sb, Ge, Ga, Hg	~ 1 – 20
Li, Zn, Ba	~ 20 – 90
* – Способом САЭС	

**Вакуумные спектрометры «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» с искровым разрядом для экспресс-анализа металлов и сплавов** – стационарные приборы в напольном исполнении. В комплект поставки спектрометров могут входить диско-шлифовальный станок для подготовки поверхности металлических проб, печь для очистки аргона, набор адаптеров для проб, щётки, стол для проб и другое оборудование.

Спектрометр «Гранд-Эксперт» и малогабаритный спектрометр «Фаворит» отличаются входящими в их состав одноимёнными спектральными приборами с соответствующими отличиями в рабочем спектральном диапазоне и разрешении (см. табл. 1). В остальном их состав совпадает: штатив с аргоновой продувкой, вакуумная система, искровой генератор «Шаровая молния-250А», осветительная система с возможностью очистки линзы без разгерметизации вакуумного спектрометра и блок управления элементами спектрометра. Для достижения необходимого уровня вакуума в вакуумных полихроматорах используется высокопроизводительный малошумный безмасляный (исключает конденсацию паров масла внутри корпуса) вакуумный насос, предназначенный для круглосуточной поддержки давления остаточных газов 2–4 Па и имеющий ресурс 25000 часов, при этом при эксплуатации насос работает всего 1–2 % рабочего времени.

Аргоновый штатив позволяет работать с пробами, имеющими сечение диаметром более 14 мм. Возможен анализ проб малого размера с использованием соответствующих адаптеров, например, проволоки. Противозлектрод штатива изготовлен из вольфрама.

Возбуждение спектра осуществляется высокостабильным генератором «Шаровая молния-250А». Генератор позволяет варьировать параметры разряда: частота импульсов от 1 Гц до 1 кГц, длительность импульсов от 20 мкс, программируемое изменение тока в процессе разряда от 20 до 250 А; а также синхронизировать единичные импульсы разряда с регистрацией спектров анализаторами МАЭС.

Осветительная система обеспечивает высокое пропускание в рабочем диапазоне длин волн, диафрагмируя излучение, не используемое для анализа. Линза системы освещения входной щели является разделителем вакуума спектрометра и аргоновой атмосферы штатива. Очистка линзы производится без разгерметизации спектрометра.

Программное обеспечение «Атом» позволяет протоколировать показания датчиков давления в корпусе вакуумного полихроматора и расхода аргона. Средний расход аргона на получение одного спектра составляет от 1 до 2 литров, в зависимости от материала основы. С учётом увеличенного периода контроля градуировки и съёмки двух параллельных измерений на пробу, стандартный 40 литровый баллон аргона сможет обеспечить проведение до 2000 определений состава рабочих проб с производительностью до 20–30 проб в час.

Спектрометры позволяют проводить определение состава металлов и сплавов на основе железа, меди, алюминия, цинка, титана, никеля, магния, золота, серебра, платины и другие по ГОСТ и МВИ [15]. Типичный диапазон измерения концентраций определяемых элементов составляет от десятых долей ppm до десятков процентов. «Гранд-Эксперт» обладает дополнительной возможностью определения неметаллических включений [16].

**Спектрометры с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» и аргоновой индуктивно связанной плазмой «Гранд-ИСП» для атомно-эмиссионного анализа жидкостей** – стационарные приборы в напольном исполнении. Они обычно создаются на основе спектрального прибора «Гранд-2» с линейками фотодетекторов БЛПП-2000. В спектрометрах реализована технология расширения динамического диапазона до 6 порядков величины за счёт попеременной регистрации спектров с двумя временами базовой экспозиции [17]. В комплект поставки спектрометров могут входить автодозатор с емкостью до 4 штативов по 90 пробирок объемом 10 мл в каждом штативе, установка искрового пробоотбора «Аспект» для прямого экспресс-анализа металлических проб [3], установка электротермического испарения проб для снижения пределов обнаружения примесей и другое оборудование.

Система ввода пробы включает многоцелевую систему распыления образцов, состоящую из пневматического распылителя, одно или двухпроходной распылительной камеры и трубок перистальтического насоса, а также управляемый компьютером 3-х или 5-ти канальный перистальтический насос с переменной скоростью 0–100 об/мин. Сочетание типов, параметров и материалов системы ввода пробы позволяет анализировать любые растворы, включая органические растворители, пробы с HF, имеющие высокий уровень солей, нерастворимых частиц.

Для управления потоками газа используются система электромагнитных клапанов с компьютерным управлением регулирования потоков: внешний газовый поток от 8 до 15 л/мин, промежуточный от 0 до 1 л/мин, поток распылителя от 0 до 1 л/мин. Имеется возможность добавления воздушного потока от 0 до 1 л/мин в промежуточный поток горелки. Для «поджига» плазмы спектрометра «Гранд-СВЧ» в горелку кратковременно вводится аргон, после чего поток аргона автоматически отключается. Отсечка «холодного хвоста» плазмы осуществляется «воздушным ножом» с расходом воздуха или азота 5 л/мин для снижения матричных влияний и предохранения входной оптики спектрометра.

Источником возбуждения спектров в спектрометрах «Гранд-СВЧ» является азотная микроволновая плазма [18]. В качестве генератора СВЧ энергии используется твердотельный промышленный воздушно-охлаждаемый магнетрон, работающий на частоте 2450 МГц. Мощность плазмы варьируется от 1000 до 1700 Вт с шагом 50 Вт. Возбуждение плазмы осуществляется в цилиндрическом СВЧ резонаторе с установленным внутри диэлектрическим элементом, в центре которого размещена вертикально ориентированная стандартная горелка, применяемая в ИСП спектрометрах. Получаемая в горелке плазма имеет тороидальную форму, размером близким к индуктивно-связанной плазме с высокой пространственной и временной стабильностью, а также высоким отношением «сигнал пробы / фон плазмы». Полученная МП является стабильной во времени и пространстве, что позволяет вводить в нее высокосолеватые растворы без потери стабильности и без загрязнения горелки солями. В спектрометре реализован ввод излучения с аксиальным обзором плазмы.

Мониторинг состояния оборудования включает контроль: наличие в резонаторе горелки; нажатие кнопки аварийного отключения плазмы; контроль давления и расхода газов для азота, аргона и воздуха; контроль температуры окна пре-оптики; контроль температуры источника питания, магнетрона и СВЧ-резонатора; контроль состояния плазмы.

Линейный динамический диапазон градуировочного графика достигает 5 порядков при использовании одной линии и 7 порядков при использовании двух и более линий. Долговременная стабильность сигнала не более 2 % ОСКО без внутренней стандартизации и коррекции дрейфа сигнала. Пределы обнаружения спектрометра «Гранд-СВЧ» приведены в табл. 3.

Табл. 3. Пределы обнаружения, мкг/л. Время интегрирования 10 секунд

Элементы	Гранд-СВЧ	Гранд-ИСП
Ag, B, Ba, Be, Cr, Cu, Mg, Mn, V	< 1	< 0,5
Al, Cd, Co, Fe, Ni, Pb, Zn	< 5	< 1

Источником возбуждения спектров в спектрометрах «Гранд-ИСП» является высокостабильная аргоновая индуктивно связанная плазма (ИСП). Для возбуждения ИСП используется плазменный генератор с рабочей частотой 40,68 МГц и водяным охлаждением. Мощность плазмы 600–2000 Вт. Стабильность 0,01%. Автоматическая динамическая подстройка импеданса. Плазменный генератор обеспечивает надёжную работу плазмы на любых мощностях и типах образцов.

Наблюдение плазмы аксиальное, радиальное, двойное (с автоматическим переключением). Радиальное наблюдение рекомендуется для расширения динамического

диапазона и работы с высокоминерализованными пробами, а также для снижения матричных влияний. Аксиальное наблюдение – для определения низких значений концентраций.

Мониторинг состояний оборудования включает контроль давления и расхода газов; контроль температуры источника питания, ВЧ генератора и др.; контроль состояния плазмы; контроль вытяжки.

Линейный диапазон градуировочного графика достигает 5 порядков при использовании одной линии и до 8 порядков при использовании двух линий [19]. Долговременная стабильность сигнала не более 2 % ОСКО без внутренней стандартизации и коррекции дрейфа сигнала. Пределы обнаружения спектрометра «Гранд-ИСП» приведены в табл. 3.

**Спектрометры с воздушной микроволновой плазмой «Колибри-СВЧ» и пламенные спектрометры «Павлин» для атомно-эмиссионного определения щелочных и щелочноземельных элементов в растворах** – стационарные настольные приборы, в составе которых используется спектральный прибор «Колибри-2» с одной линейкой фотодетекторов БЛПП-2000. Спектрометры позволяют проводить экспресс-определение широкого диапазона концентраций (до 8 порядков) натрия, лития, калия, кальция, бария, стронция, цезия, рубидия и др. элементов в технологических растворах. Пределы обнаружения ряда элементов приведены в табл. 4.

Табл. 4. Пределы обнаружения, мкг/л. Время интегрирования 10 секунд

Элемент	Колибри-СВЧ	Павлин
K	1	1
Na	0,5	1
Ca	0,5	10
Li	0,1	0,1

Преимуществом спектрометров с воздушной микроволновой плазмой «Колибри-СВЧ» является отсутствие горючих газов и более низкие пределы обнаружения, а пламенного спектрометра «Павлин» – наличие аттестованных методик анализа и меньшая стоимость.

Возбуждение излучения пробы в спектрометре «Колибри-СВЧ» осуществляется в источнике микроволновой плазмы в целом похожим на источник «Гранд-СВЧ» с идентичными газовой и пробоподающей системами, отличающимся конструктивным исполнением в виде автономного прибора с горизонтальным расположением горелки и использованием воздуха в качестве плазмообразующего газа.

Спектрометр «Павлин» для возбуждения атомной эмиссии пробы использует воздушно-ацетиленовое пламя. Спектрометр работает при малом расходе ацетилена, значение которого не превосходит 0,8 л/мин. Режим горения в трехщелевой горелке обеспечивает повышенную температуру пламени над центральной щелью горелки, что значительно повышает чувствительность определения, особенно кальция. Область регистрации в пламени выбирается путем перемещения горелки шаговым приводом. Рабочие давления составляют 2,5 атм. для воздуха и 0,9 атм. для ацетилена.

Система ввода пробы включает капилляр, пневматический распылитель и распылительную камеру. Распылительная камера и горелка изготовлены из химически стойкого сплава, позволяющего проводить анализ высококонцентрированных растворов в том числе литиевых. Режим очистки тракта подачи пробы обеспечивает очистку от 10 г/л до 0,0001 г/л за 2 минуты. Максимальная минерализация пробы составляет 10 %.

Для управления потоками газов используются система электромагнитных клапанов, датчиков давления и расходомеров. На лицевой панели прибора имеется визуальная индикация значений потоков ацетилена и воздуха. Безопасность работы прибора обеспечена рядом блокировок, срабатывающих при недостаточном давлении или расходе воздуха, при погасании пламени, а также при утечке ацетилена внутри прибора.

Излучение пробы направляется на входную щель спектрального прибора «Колибри-2» с помощью зеркально-линзового конденсора, собирающего излучение с двух сторон горелки. Яркость регистрируемого излучения пламени сбалансирована, что даёт возможность одновременно использовать для анализа спектральные линии, различающиеся по чувствительности более чем на 3 порядка [20].

### **Атомно-абсорбционные спектрометры**

*Атомно-абсорбционные спектрометры «Гранд-ААС» высокого спектрального разрешения с источником непрерывного спектра и электротермическим атомизатором для одновременного определения элементов в жидкости* – стационарные приборы в напольном исполнении созданные на основе спектрального прибора «Гранд-2» с линейками фотодетекторов БЛПП-2000, плазменного источника непрерывного спектра и электротермического атомизатора.

На выходе полихроматора длинноволнового диапазона прибора «Гранд-2», использованного в спектрометре «Гранд-ААС», регистрация спектра осуществляется сборкой из 10-ти линеек БЛПП-2000, расположенных в соответствии с положением аналитических линий абсорбции элементов. В итоге рабочий спектральный диапазон спектрометра состоит из пяти областей: 190–350, 350–593, 656–690, 754–789 и 829–855 нм. Разрешение спектрометра в области 190–350 нм составляет 12 пм, в остальных областях – 33 пм. Регистрация последовательности спектров поглощения в течении 1–2 секундного импульса электротермической атомизации пробы ведётся одновременно во всём рабочем спектральном диапазоне с временем базовой экспозиции 1 мс.

Плазменный источник непрерывного спектра, выполненный на основе лазерной дуги в ксеноне, обладает высокой яркостью, а также высокими показателями временной и пространственной стабильности. Ресурс работы источника составляет 10 000 ч.

Электротермический атомизатор создан на основе графитовой секционной печи продольного нагрева с пиропокрытием длиной 25 мм и внутренним диаметром 5 мм. Блок питания атомизатора с обратной связью по температуре печи, измеряемой встроенным быстродействующим пирометром (1000 изм./с), позволяет осуществлять программируемый нагрев с регулируемой скоростью до 8 000 °С/с на стадии атомизации. Быстрый нагрев обеспечивает максимальную амплитуду сигналов поглощения.

Дозировка жидкой пробы (5–50 мкл) в графитовую печь производится автоматическим дозатором. Автодозатор на 34 ячейки обеспечивает автоматизацию процесса измерений, делает его полностью автономным после задания необходимых параметров работы и составления плана измерений, что повышает производительность и точность анализа.

Мониторинг состояний оборудования включает: контроль давления и расхода аргона; наличие водяного охлаждения атомизатора; зажим графитовой кюветы.

Коррекция неселективного поглощения проводится по зарегистрированным спектрам поглощения с применением алгоритма вычисления фона, встроенного в программу [8]. После того, как убрано неселективное поглощение, вычисляется аналитический сигнал интегрированием линии по длине волны и времени. Диапазон одновременно определяемых концентраций элементов составляет до 4 порядков при пределах обнаружения до сотых долей мкг/л [21,22].

### **Заключение**

В заключение отметим, что на основе анализаторов МАЭС с новыми линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 разработан и освоен в производстве предприятием «ВМК-Оптоэлектроника» ряд атомно-эмиссионных спектрометров: с дуговым и искровым разрядом «Гранд-Глобула» и «Экспресс» для прямого анализа порошковых проб методом испарения из канала графитового электрода, а также металлов; с дуговым разрядом «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания; вакуумные спектрометры с искровым разрядом в атмосфере аргона «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для

экспресс-анализа металлов и сплавов; с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» и с аргоновой индуктивно связанной плазмой «Гранд-ИСП» для анализа жидкостей; с воздушной микроволновой плазмой «Колибри-СВЧ» и с фотометрией пламени «Павлин» для определения щелочных и щелочноземельных элементов в растворах. Эти спектрометры являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-11 в Госреестре средств измерения РФ, Реестре государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан за № KZ.02.03.07668-2017/33011-11, Госреестре средств измерений Республики Узбекистан под № 02.3722-18) и успешно используются в аналитических лабораториях России и стран СНГ для решения задач атомно-эмиссионного анализа.

Способность атомно-абсорбционного спектрометра «Гранд-ААС» вести одновременное определение десятков элементов в жидкости при характеристиках результатов анализа близких к одноэлементным атомно-абсорбционным спектрометрам позволяют рассчитывать на успешное внедрение этого спектрометра в аналитическую практику. Очевидно, что наиболее эффективное применение спектрометр «Гранд-ААС» может найти при анализе проб малого объема, что важно в фармацевтике, криминалистике, а также при анализе уникальных артефактов.

### Литература

1. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707
2. *Лабусов В. А.* Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 12-21.
3. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.* Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 15-20.
4. *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.
5. *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
6. *Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А.* Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 96-102.
7. *Дзюба А.А., Лабусов В.А., Зарубин И.А.* Новый атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-2000» // Материалы XVII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2021. С. 187-197.
8. *Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бабин С.А.* Характеристики малогабаритных спектрометров с дифракционными решетками разных типов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 117-121.
9. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В.* Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 103-111.
10. *Барановская В.Б.* Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов : монография / Барановская В.Б., Кошель Е.С.. – Москва : Техносфера, 2020. – 132 с.
11. Методика НСАМ 140-С «Золото. Методика химико-спектрального анализа. Определение золота в горных породах, рудах, почвах и минералах эмиссионным спектральным

- методом после сорбции золота на угле», номер в реестре ФР.1.31.2012.12999, номер свидетельства об аттестации 140-01.00115-08-2012 от 18.06.2012.
12. Стандарт предприятия СТП ИГХ-020-2019 «Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками», номер в реестре ФР.1.31.2020.36185, номер свидетельства об аттестации 253.0234/RA.RU.311866/2019 от 15.11.2019.
  13. *Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бабин С.А.* Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах // Аналитика и контроль, 2017, т. 21, № 1. С. 6-15.
  14. *Дзюба А.А., Лабусов В.А., Бабин С.А.* Анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 1. С. 35-42.
  15. *Куропятник И.Н.* Стабильность результатов определения элементного состава сталей во времени при использовании вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 135-138.
  16. *Бокк Д.Н., Лабусов В.А.* Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2018. - т. 84, № 12. - С. 5-19.
  17. *Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Пелипасов О.В.* Расширение динамического диапазона анализаторов МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Материалы XVII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2021. С. 209-220.
  18. *Пелипасов О.В.* Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой : монография / Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2021. – 211 с.
  19. *Пелипасов О.В., Лохтин Р.А., Лабусов В.А., Пелевина Н.Г.* Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивносвязанной плазмы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 82-85.
  20. *Зарубин И.А., Путьмаков А.Н., Лукина Е.А., Селюнин Д.О., Бурумов И.Д.* Расширение рабочего диапазона определения щелочных металлов и кальция методом пламенной фотометрии со спектрометром «Павлин» // Материалы XVII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2021. С. 164-168.
  21. *Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семенов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В.* Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 451-457.
  22. *V.A. Labusov, S.S. Boldova, D.O. Selyunin, Z.V. Semenov, P.V. Vashchenko, S.A. Babin* «High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190–780 nm» // J. Anal. At. Spectrom., 2019,34, 1005-1010.

## ДОСТУПНЫЕ КНИГИ ПО АТОМНО-ЭМИССИОННОМУ СПЕКТРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ

**А. А. Пупышев**

Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
E-mail: pupyshev@gmail.com

В 1998 г. были опубликованы первые две части обзорного списка русскоязычных книг по теории, аппаратуре и практике применения методов атомного спектрального анализа, охватывающего период с 1915 по 1997 гг. (*Пупышев А.А. // Аналитика и контроль. 1998. № 1(3). С. 99-101; 1998. № 2(4). С. 88-104; 1998. № 3-4. С. 147-160*). В третьей части списка (*Пупышев А.А. // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 268-277*) приведены книги данного направления, опубликованные за период 1998-2010 гг., а также отдельные издания, пропущенные в предыдущих частях списка. Данный список оказался весьма востребован аналитиками-спектроскопистами. Но это был только список, в то время как большинство книг данного русскоязычного списка очень трудно, а порой и уже невозможно реально найти.

В то же время существует огромный пласт зарубежной литературы по атомному спектральному анализу, который был практически недоступен до начала этого века отечественному читателю, поскольку до 1990 г. в СССР централизованно закупались только отдельные иностранные книги данного направления, а в девяностых годах такие закупки вообще прекратились. Однако стремительное развитие Интернета сделало возможным прямой доступ ко многим этим книгам, изданным в других странах, а также (частично) в СССР и РФ.

В предлагаемом докладе приведена информация о книгах по атомно-эмиссионному спектральному анализу (АЭСА), реально доступных через Интернет в форматах .pdf и .djvu. В первую очередь рассмотрены монографии и учебники по общим вопросам АЭСА, начиная с 1870 г. (возможно это год опубликования первой книги по АЭСА – рис. 1) и заканчивая 2020 г. (рис. 2) При этом для удобства восприятия и соблюдения последовательности изложения рассмотрение самых значимых книг ранжировано по десятилетиям. Отмечены наиболее интересные для развития АЭСА книги (рис. 3).

Затем приведены примеры доступных опубликованных книг по отдельным направлениям АЭСА: визуальный анализ, полуколичественный анализ (рис. 4), спектроскопия вакуумного ультрафиолета (рис. 5), приборное оснащение (призмы и

дифракционные решетки, приемники излучения, спектроскопы и спектрометры и др.) – рис. 6, проточный анализ (рис. 7), использование математической статистики и хемометрики в АЭСА (рис. 8), конкретные виды объектов анализа. Ряд книг посвящен знаменитым ученым, работавшим в области АЭСА, и организациям, специализирующимся по АЭСА.

Отдельно рассмотрены книги по основным источникам возбуждения спектров: пламя (рис. 9), дуговой (рис. 10) и искровой (рис. 11) разряды, тлеющий разряд (рис. 12), лазерная искра (рис. 13), индуктивно связанная плазма (рис. 14), микроволновая плазма (рис. 15).

За годы развития АЭСА опубликовано множество таблиц и атласов атомных и ионных спектральных линий, ранжированных по спектральному диапазону, источникам возбуждения спектров и элементам (рис. 16). Несколько книг подробно рассматривают непрерывные и молекулярные спектры, проявляемые в АЭСА (рис. 17).

Опубликовано большое количество материалов совещаний, конференций, симпозиумов по АЭСА. Эта информация очень полезна для читателей, поскольку зачастую изложенный в докладе материал далее не развивался и не публиковался. Особенно примечательны материалы таких много лет продолжающихся конференций по АЭСА, как Conference on analytical atomic Spectroscopy (CANAS), ежегодной Winter conference on plasma spectrochemistry, проходящей поочередно в США и Европе с огромным количеством участников (рис. 18).

Приведены примеры книг по спектродифракции (происхождение атомных спектров, графическому представлению спектров – диаграммы Гротриана, изотопным смещениям в атомных спектрах и др.) – рис. 19. Необходимо отметить, что книг данного направления опубликовано очень много.

Таким образом:

1. Существует огромное количество книг (тысячи) по различным вопросам атомно-эмиссионного спектрального анализа, изданных на различных языках и в разных странах (в первую очередь немецком, английском, русском, испанском);
2. Большинство этих книг не потеряли научного и практического значения для специалистов в области АЭСА;
3. Очень жалко, что для спектроскопистов-аналитиков нашей страны до начала нынешнего века к этим книгам практически не было доступа;
4. Указан прямой путь чтения и изучения данных книг.

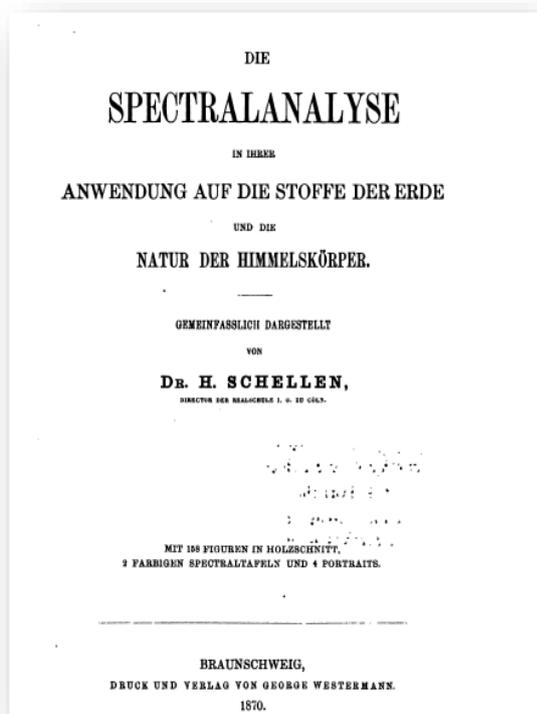


Рис. 1. Возможно, что это одна из первых книг по атомно-эмиссионному спектральному анализу: Германия, Кельн, 1870 г., 495 с.

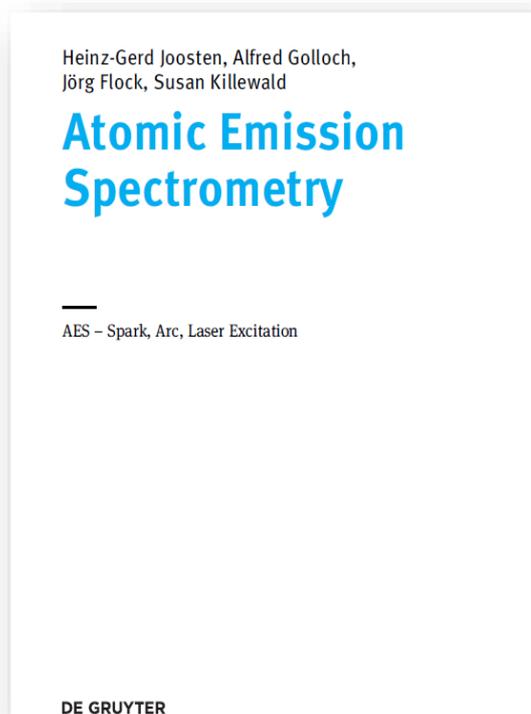


Рис. 2. Одна из последних опубликованных книг по современным общим вопросам атомно-эмиссионного спектрального анализа (2020 г.)

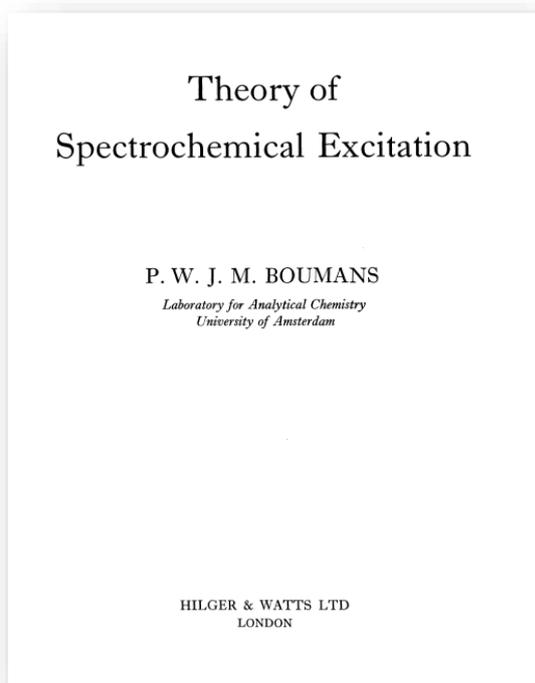


Рис. 3. Одна из лучших книг по теории атомно-эмиссионного спектрального анализа

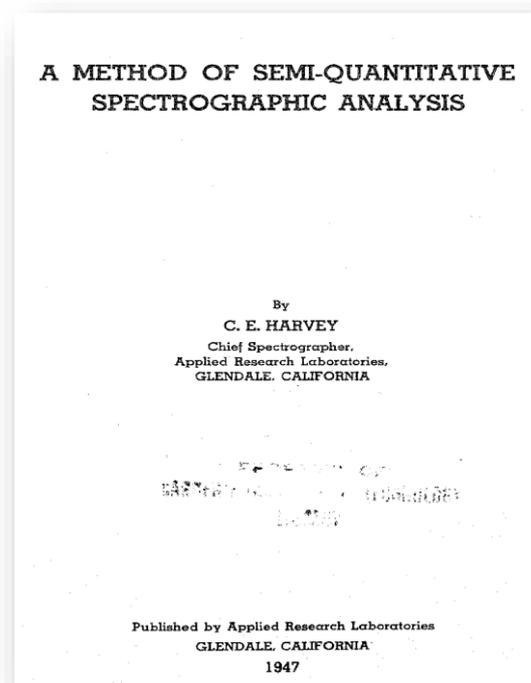


Рис. 4. Пример книги по полуколичественному атомно-эмиссионному спектральному анализу

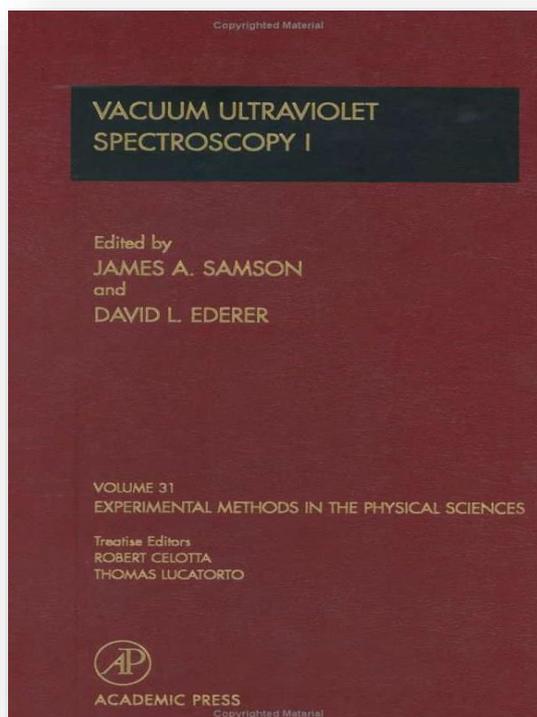


Рис. 5. Пример книги по спектроскопии вакуумного ультрафиолета

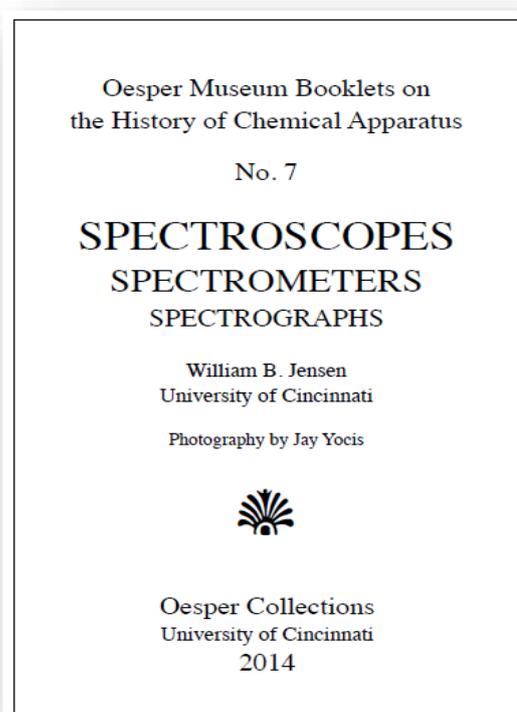


Рис. 6. (1) Примеры книг по приборному оснащению атомно-эмиссионного спектрального анализа.

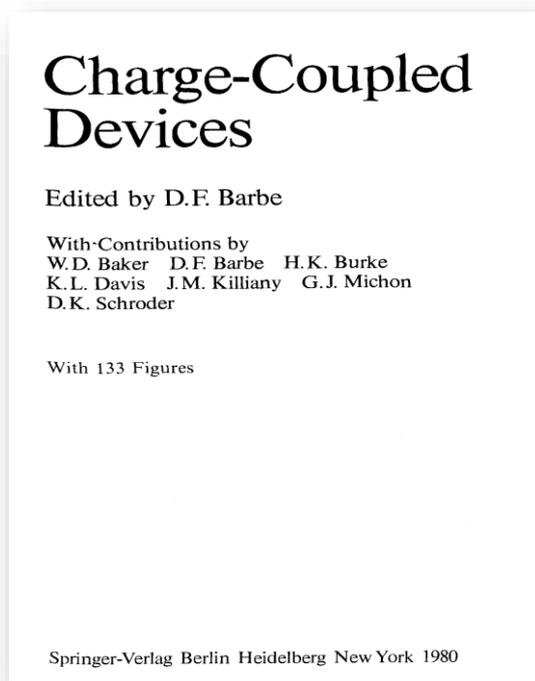


Рис. 6. (2) Примеры книг по приборному оснащению атомно-эмиссионного спектрального анализа

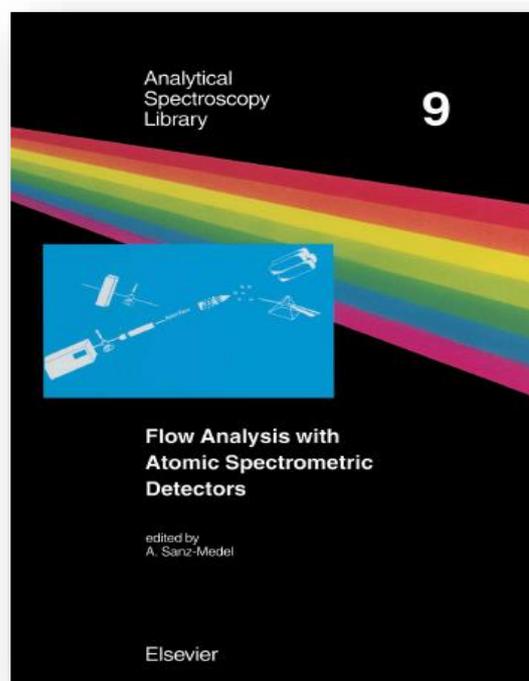


Рис. 7. Пример книги по проточному атомно-эмиссионному спектральному анализу

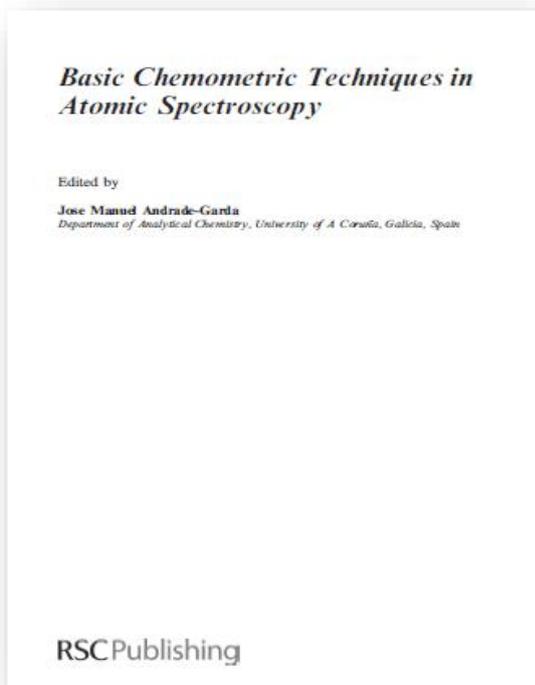


Рис. 8. Пример книги по хемометрике в атомной спектроскопии

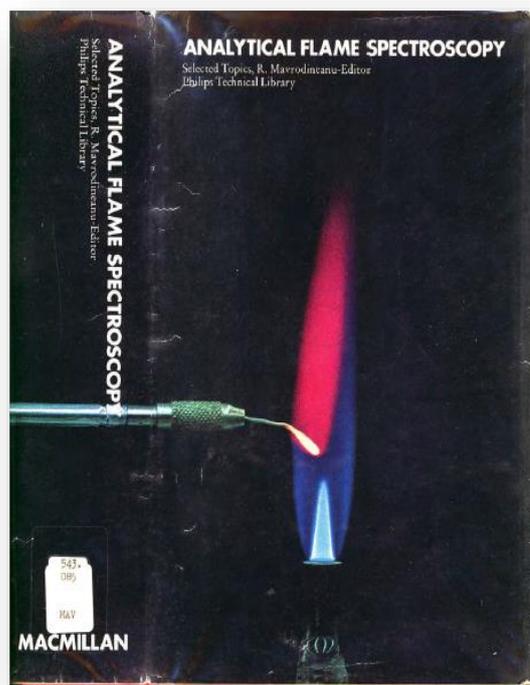


Рис. 9. Пример книги по атомно-эмиссионному спектральному анализу с использованием пламени

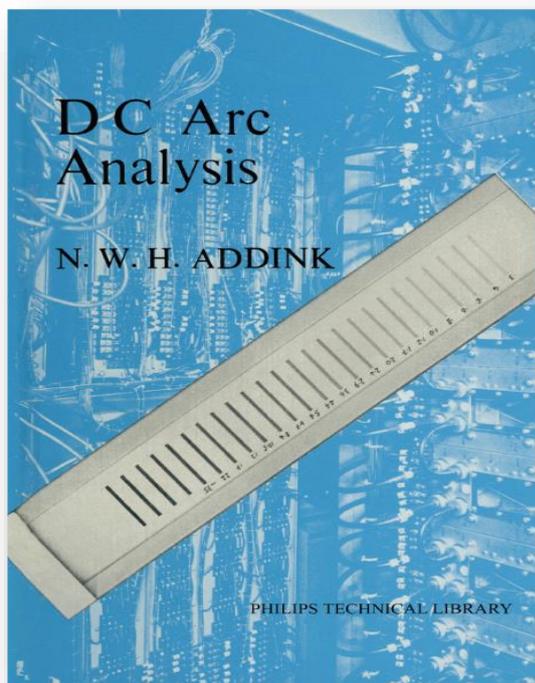


Рис. 10. Пример книги по атомно-эмиссионному спектральному анализу с использованием дугового источника возбуждения спектров

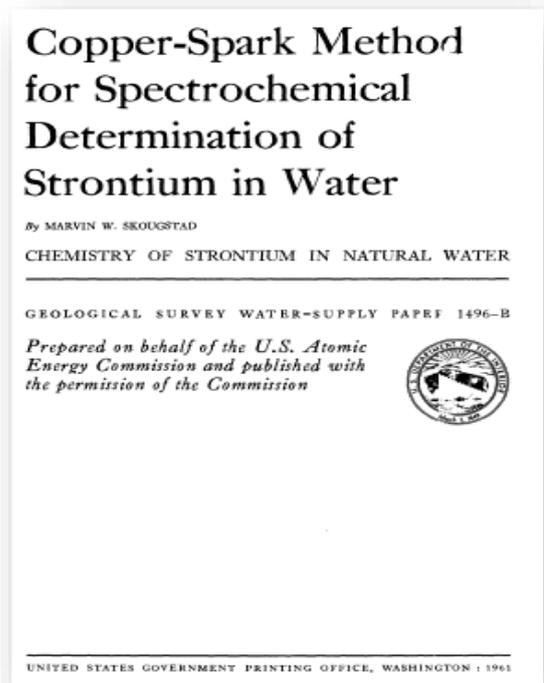


Рис. 11. Пример книги по атомно-эмиссионному спектральному анализу с использованием искрового источника возбуждения спектров

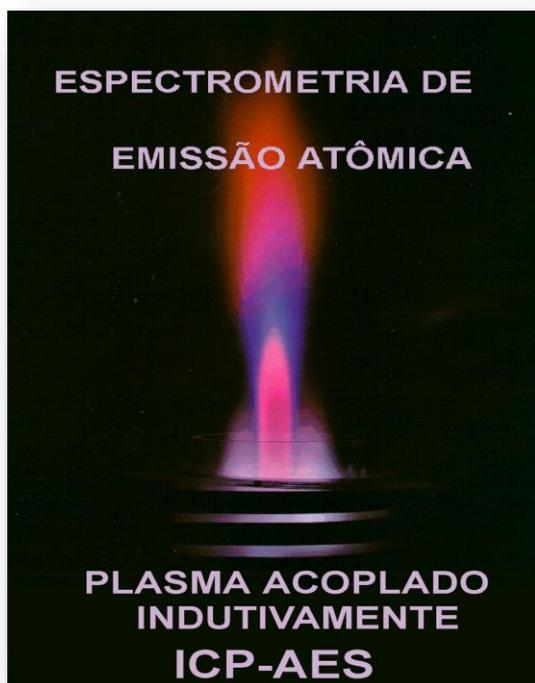


Рис. 14. Пример книги по атомно-эмиссионному спектральному анализу с использованием индуктивно связанной плазмы

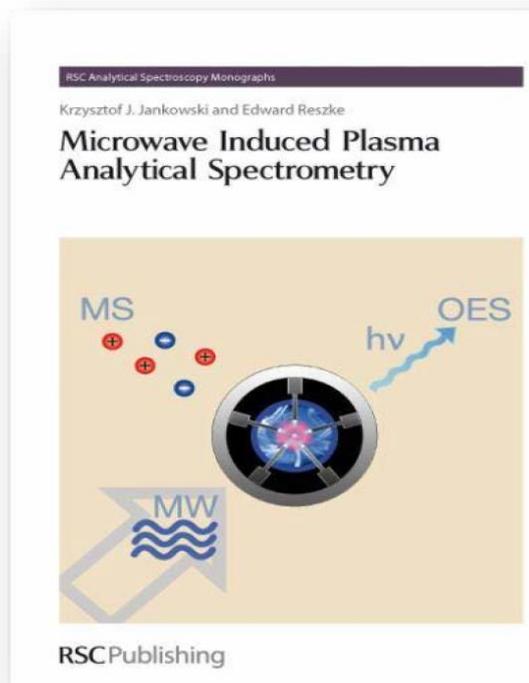


Рис. 15. Пример книги по атомно-эмиссионному спектральному анализу с использованием микроволновой плазмы

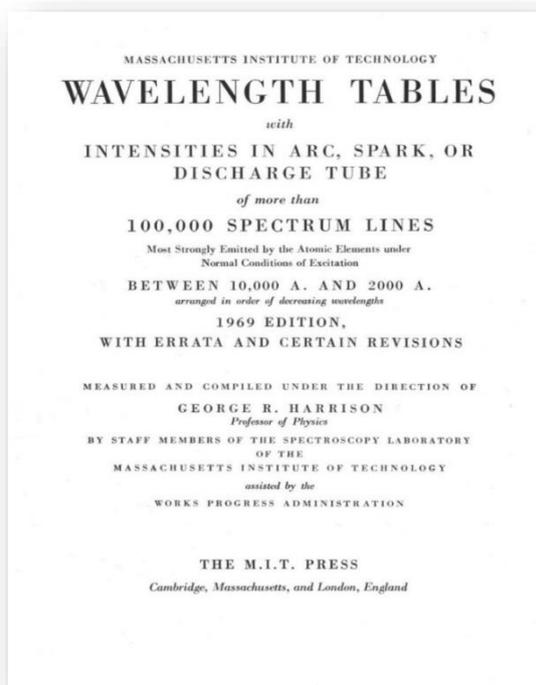


Рис. 16. Наиболее полные таблицы спектральных линий для дуги, искры и разрядных трубок (издание 1969 г.)

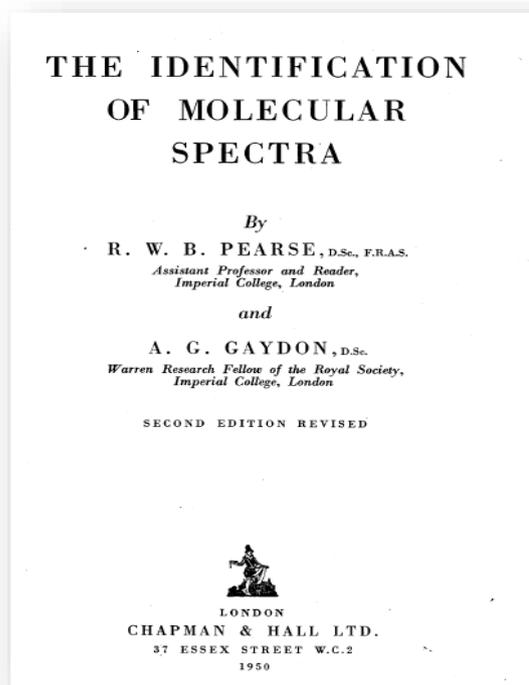


Рис. 17. Пример таблиц по молекулярным спектрам



Рис. 18. Пример тезисов докладов ежегодной Winter conference on plasma spectrochemistry (Австрия, 2017 г.)

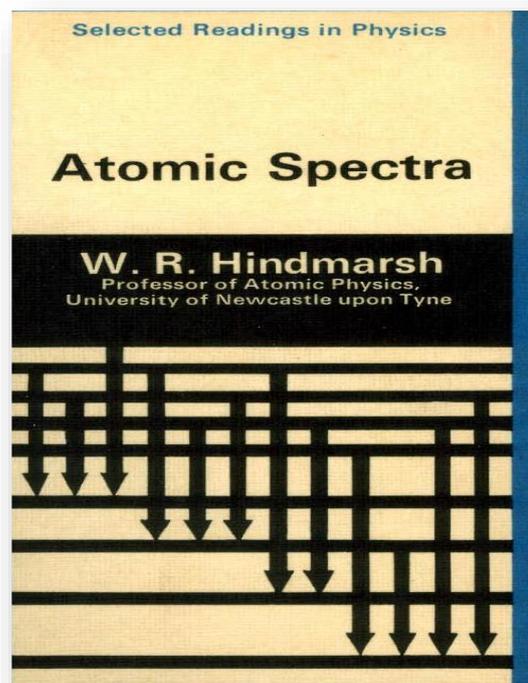


Рис. 19. Пример книги по спектродизике

## **АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ: ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

**И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова**

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН  
E-mail: vasira@igc.irk.ru

### ***Аннотация***

В статье обсуждается эволюция метода дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии на примерах развития теории и практики применения прямого метода определения элементного и вещественного состава твердых геологических образцов в контексте фундаментальных научных открытий и созданных на их основе парадигм.

Продемонстрированы возможности современной атомно-эмиссионной спектроскопии, использующей информационные модели обработки спектральной информации, для улучшения качества результатов прямого дугового анализа геологических образцов разнообразного состава и генезиса.

### ***Введение***

Химический анализ в геологии, минералогии, геохимии и экологии начинается с определения элементного состава твердых геологических образцов. Это минералы, горные породы и руды, рыхлые и донные отложения, почвы, биота растительного (наземные и водные растения) и животного (ткани живых организмов) происхождения. Современное представление об окружающем материальном мире предполагает установление перечня химических элементов и соединений (идентификация – качественный анализ), а также их соотношения (количественный анализ) в этих объектах. Обоснованием такой постановки вопроса явилась сложившаяся к началу 20-го века система научных знаний, важнейшими предпосылками которой в области аналитической химии явились следующие события:

– Создание метода оптического спектрального анализа (современное название "атомно-эмиссионная спектроскопия") – физического метода химического анализа сложных смесей без их предварительного разделения на компоненты (Г.Р. Кирхгоф и Р.В. Бунзен, 1854-59 гг.).

– Открытие Периодического закона (Д.И. Менделеев, 1869 г.) и большого числа химических элементов, определение их физических и химических свойств.

– Введение понятия о всеобщем повсеместном рассеянии химических элементов во всех геологических объектах (Ф. Кларк, В.И. Вернадский, В.М. Гольшмидт, 1889-1904 гг.)

– Создание теории строения атома (Н.Бор, 1910-14 гг.)

– Применение в аналитической химии математической статистики (Г. Кайзер, Р.А. Фишер, В.В. Налимов, К. Доерфель – 1935-1960 гг.) и теории информации (Г. Кайзер, В.В. Налимов, Я.Д. Райхбаум, К. Данцер, S. Wold, А.И. Орлов – 1960-2000 гг.).

Специфические трудности анализа геологических проб, так называемого геоанализа – одного из разделов аналитической химии, – связаны с широчайшим разнообразием химического и минерального состава исследуемых природных образцов, необходимостью определения элементов в диапазонах от кларковых до рудных содержаний, желательностью одновременно, при условии экспрессного получения достоверного и экономически приемлемого по стоимости результата. В настоящее время, кроме перечисленных природных сред, к объектам геоанализа также отнесены все техногенные среды (отходы переработки руд, шламы, шлаки, сточные воды и т.д.), быстрое накопление которых значительно меняет природный ландшафт и условия жизни общества.

С момента создания и до настоящего времени атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) является одним из аналитических методов, наиболее широко используемых для качественного и количественного химического анализа природных образцов в любом агрегатном состоянии (твердые вещества, жидкость, газ). Для этого в АЭС используют разные источники возбуждения спектров (ИВС) атомов и молекул: пламя, дуговой, искровой и тлеющий разряды, индуктивно связанную плазму, лазер и различные их комбинации. Безусловные преимущества АЭС с дуговым разрядом (АЭС-ДР) заключаются в возможности прямого одновременного определения макро- и микроэлементного состава порошковых геологических проб (без изменения агрегатного состояния) и достижения при этом пределов обнаружения большинства типоморфных элементов на уровне и ниже кларковых содержаний, а также возможность, в ряде случаев, предоставлять данные о валовом содержании и формах присутствия элементов в пробе. Оборудование универсального метода АЭС-ДР достаточно простое и недорогое в обслуживании. Точность результата (качественный, полуколичественный или количественный) зависит, в основном, от требований заказчика и возможностей используемой методики (обязательного набора применяемых аналитических процедур). Высокая геохимическая информативность и экономически выгодное соотношение "цена анализа – объем информации" позволяет использовать АЭС-ДР в таких сферах природопользования как геохимические методы поисков полезных ископаемых, технологии обогащения рудного и нерудного сырья, геоэкомониторинг состояния окружающей среды, когда за короткий срок необходимо проанализировать сотни и тысячи проб на широкий круг элементов и компонентов.

Эволюция метода АЭС-ДР показана на примерах развития теории и практики применения прямого метода определения элементного и вещественного состава твердых геологических образцов в контексте перечисленных научных открытий и созданных на их основе парадигм.

### ***Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом: техника и практика вчера и сегодня***

Принцип метода дуговой АЭС заключается в том, что порошок геологической пробы непрерывно (способ вдувания-просыпки) или импульсно (способ испарения из канала электрода) вводится в дуговой разряд переменного или постоянного тока, где происходят плавление, испарение и возбуждение спектров атомов и молекул исследуемой пробы, газовой среды и электродов. Излучение возбужденных атомов и молекул поступает в спектральный прибор, который включает фокусирующую, диспергирующую и регистрирующую системы. Регистрация спектра от ультрафиолетовой до инфракрасной области осуществляется фотографическим или фотоэлектрическим способом. Расшифровку спектра выполняют визуально или с помощью измерительных приборов (микрофотометры, фотоумножители, линейки и матрицы фотодиодов). Итогом расшифровки спектра, зарегистрированного на фотопластинке, или после обработки фотоэлектрической записи спектра является составление протокола анализа, т.е. список и концентрации элементов, входящих в состав пробы с указанием точности результатов измерений.

С конца 19-го до начала 20 вв. метод АЭС рассматривали как пригодный только для качественного анализа. Более 20 химических элементов были открыты и идентифицированы методом АЭС, так как спектр является такой же фундаментальной характеристикой элемента как атомный вес или номер элемента в Периодическом законе Д.И. Менделеева. Хотя метод был внедрен на металлургических заводах Англии для сортировки сплавов, Г. Кайзер (1910 г.) сомневался в возможности получения количественных результатов. В этот же период был накоплен огромный фактический материал по длинам волн химических элементов (в том числе таблицы их "последних" линий) и длин волн кантов наиболее часто встречающихся двухатомных молекул (Н. Kayser, 1926; W.J. Crook, 1935; Hilger A, 1937; G.R. Harrison, 1938; С.Л. Мандельштам и С.М. Райский, 1938; R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, 1941). Работы W. Gerlach, Б.А. Ломакина и G. Scheibe (1926-1933 гг.) создали теоретическую основу для

количественного атомно-эмиссионного анализа (способ "внутреннего стандарта" и способ "трех эталонов").

С 1926 года в СССР прямой метод АЭС-ДР начал успешно применяться Н.И. Сафроновым и А.П. Солововым при геохимических работах по поиску месторождений олова, вольфрама и золота [1-3], а в 1929 г. под руководством А.К. Русанова была организована первая спектрально-аналитическая лаборатория во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС, Москва). Методики количественного прямого дугового атомно-эмиссионного анализа с дугой постоянного тока (прямой АЭА-ДР) применяли в лабораториях "ГИНЗОЛОТО" в Москве для оценки валовых и минеральных форм золота (В.В. Нэдлер) и Иркутске для количественного определения вольфрама в горных породах, рудах и шлихах (Я.Д. Райхбаум).

Развитие метода АЭС на основе теоретического осмысления и обобщения накопленных данных происходило одновременно в направлениях совершенствования спектральных приборов и технических устройств, а также их практического использования при разработке количественных методик анализа.

Были разработаны новые высокостабильные дуговые ИВС, устройства для введения порошков в ДР и светосильные спектральные приборы, в которых разрешающая способность увеличивалась применением дифракционных решеток различной конструкции и их сочетанием с призмами. Различные типы мелкозернистых (5 мкм) позитивных фотоэмульсий позволили проводить фотографическую регистрацию не только в видимой, но также в ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной (ИК) областях спектра. Для измерения почернения спектров использовали высокоточные двухлучевые микрофотометры и устройства для пересчета почернения в интенсивность. Многоканальные квантометры с фотоэлектрическими умножителями обеспечили прямую фотоэлектрическую регистрацию спектрального излучения. С появлением электронных вычислительных машин, а затем персональных компьютеров управление спектральным оборудованием, процессами измерения, сбора, хранения и обработки спектральных данных были компьютеризированы. Для оцифровки спектров на фотопластинках стали использовать сканирующие микрофотометры с задаваемым шагом измерений 1-10 мкм. В сканирующих спектрометрах, за счет прецизионного вращения дифракционной решетки, цифровая запись спектра выполнялась одним фотоумножителем в диапазоне от УФ- до ИК- длин волн. В 90-х годов 20 в. характерной стала замена фотографической на прямую многоканальную фотоэлектрическую регистрацию спектров линейками и матрицами фотодиодов с линейными размерами 8.5-12.5 мкм.

Расширение аналитических возможностей спектрального оборудования сопровождалось совершенствованием методического и метрологического обеспечения метода АЭС-ДР, суть которого заключалась в стандартизации и унификации методик, развитии способов оценки точности результатов анализа и систем оперативного управления их качеством, создании стандартных образцов состава для градуировки методик, контроля качества результатов анализа, аттестации и верификации аналитических методик.

Однако в прямом многоэлементном анализе твердых геологических образцов лидером оставалась дуговая АЭС с фотографической регистрацией и визуальной расшифровкой спектров, результаты которой соответствовали полуколичественному анализу (ПКАЭА), т.е. допустимая точность могла превышать 30-100 % отн., но экспрессность получения информации была вне конкуренции. В геологии и других науках о Земле причинами высокой конкурентоспособности дугового разряда как источника возбуждения спектров (ИВС) атомов остаются простота и небольшая стоимость обслуживания оборудования; возможность одновременного возбуждения до 50-70 элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева с пределами обнаружения  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  % мас. в пробах как проводящих, так и непроводящих материалов; пробоподготовка, включающая только измельчение твердых проб. Бесспорным преимуществом дугового ИВС является отсутствие необходимости переведения твердых образцов в раствор, например, как для методов препаративной химии

или АЭС с индуктивно связанной плазмой, что, в ряде случаев, связано не только с дополнительными затратами времени, но и со значительными трудностями процессов разложения труднорастворимых природных соединений, потерями летучих химических соединений или заражением элементами из реактивов и химической посуды. В ПКАЭА, кроме полуколичественной точности результата из-за интервальной оценки содержаний элементов, ограничением является низкотемпературная плазма дугового разряда на воздухе, что не позволяет одновременно определять низкие содержания серы, галогены и инертные газы; использование небольшой аналитической навески пробы (5-200 мг), что не всегда обеспечивает представительную массу исследуемого образца, и жесткие требования к одинаковой крупности (< 75 мкм) порошков проб и градуировочных образцов особенно при анализе геологических проб по способу вдувания-просыпки. Несмотря на перечисленные трудности и ограничения, в 70-90-е годы 20 в. более 90 % геологических проб в СССР анализировали методом ПКАЭА. Переведение всех геолого-геохимических и минералогических исследований на базу более точных методов анализа экономически было не выгодно, так как при сохранении требований к информативности и универсальности требовалось каждую пробу анализировать несколькими методами (методиками).

В настоящее время спектральное оборудование для АЭС-ДР обеспечивает минимальные погрешности измерения спектральной интенсивности и результатов анализа, так как отличается высокой стабильностью дуговых источников возбуждения спектров атомов; применением светосильных полихроматоров с обратной дисперсией 0,4-0,6 нм/мм; использованием для цифровой записи спектра многоканальных детекторов излучения на основе твердотельных линеек и матриц с линейными размерами фотодиодов 7,5-12,5 мкм. Программное обеспечение (ПО) спектрометров синхронизирует и управляет работой ИВС, диспергирующей и регистрирующей систем при получении, регистрации и обработке спектральной информации. Однако, ПО дуговых спектрометров по-прежнему базируется на моделях обработки спектров, предложенных в первой трети прошлого века В. Герлахом, Б.А. Ломакиным и Г. Шейбе. Адекватная замена визуальной интерпретации спектров до сих пор не реализована в коммерческих компьютерных программах.

### ***Теория метода атомно-эмиссионной спектроскопии***

Теория строения атома и квантовая механика, созданные Н. Бором в начале 20-го века, позволили понять основные процессы возбуждения атома, определяющие вид спектра и интенсивность спектральных линий.

Время жизни возбужденных электронных состояний атома в плазме термических ИВС, как правило, равно десяткам наносекунд ( $10^{-7} - 10^{-8}$  с). Однако время регистрации спектра ( $t$ ) при выполнении реальных измерений существенно больше, особенно при использовании варианта полного испарения массы ( $m$ ) пробы из канала электрода. Температура дугового разряда составляет от 4000 до 7000 К и зависит от элементного и молекулярного состава газа, в котором горит дуга. Предполагается, что плазма горячей на воздухе дуги находится в состоянии локального термического равновесия (ЛТР) и может быть охарактеризована одним значением температуры для всех находящихся в ней частиц. В случае ЛТР атомы каждого элемента распределены по энергетическим состояниям (уровням) в соответствии с законом Больцмана, и интенсивность спектральной линии, соответствующей спонтанному переходу  $k \rightarrow i$  можно записать

$$I_{k_i} = N_0 \times A_{k_i} \times h \nu_{k_i} \frac{g_k}{g_0} e^{-\frac{(E_k - E_i)}{k_B T}}, \quad (1)$$

где  $A_{ki}$  – вероятность перехода;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $g_k, g_0$  – статистические веса соответственно  $k$ -го и основного энергетических уровней;  $T$  – температура плазмы;  $N_k, N_0$  – концентрация атомов в единице объема плазмы в  $k$ -том и основном состояниях соответственно.

Из формулы (1) следует, что чем выше температура плазмы, тем больше интенсивность спектральной линии. Однако с ростом температуры плазмы наряду с возбуждением атомов увеличивается роль процессов ионизации, которые ведут к уменьшению концентрации атомов в возбужденном и основном состояниях. Изменение концентрации ионов в плазме описывает уравнение Саха

$$N_{\text{ион}} = \alpha \frac{N}{N_e} \times (k_B T)^{3/2} e^{-\frac{E_{\text{ион}}}{k_B T}}, \quad (2)$$

где  $N_{\text{ион}}$ ,  $N$ ,  $N_e$  – концентрация ионов, атомов и электронов соответственно;  $\alpha$  – постоянная, зависящая от атомных констант;  $E_{\text{ион}}$  – энергия ионизации атома.

При увеличении температуры плазмы сначала интенсивность атомной спектральной линии возрастает, а затем, начиная с некоторой критической для атомов каждого элемента температуры, когда концентрация ионов начинает расти, происходит ее уменьшение. При этом интенсивность спектральных линий ионизированных атомов продолжает расти.

Если учитывать степень ионизации атомов ( $x$ ), то интенсивность атомной линии можно записать формулой

$$I = \text{const} \times N_0 (1-x) e^{-\frac{E_k - E_i}{k_B T}}. \quad (3)$$

Интенсивность спектральной линии в зависимости от количества определяемого элемента описывается формулой

$$I = \int_0^t J(t) dt = B \gamma \tau m (1 - \bar{x}) \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где  $B$  – константа, учитывающая свойства элемента и спектральной линии;  $\gamma$  – коэффициент использования атомов элемента при образовании сигнала;  $\tau$  – среднее время нахождения атомов элемента в зоне образования сигнала;  $m$  – масса элемента в навеске;  $E_i$  – энергия возбуждения линии;  $\bar{x}$  и  $\bar{T}$  – средние эффективные значения степени ионизации атомов и температуры возбуждения;  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Однако общеизвестная формула (4) не может быть использована для расчета интенсивности линии элемента в регистрируемом спектре. Ограничения формулы состоят в том, что она не учитывает побочные процессы в источнике возбуждения спектра (реабсорбция линий, диссоциация молекул на атомы и пр.), зависящие от присутствия атомов других элементов, и не позволяет оперативно рассчитать и использовать величины параметров  $\gamma$  и  $\tau$ ,  $\bar{x}$  и  $\bar{T}$  для определения конкретного элемента в каждой пробе.

Поэтому в атомно-эмиссионном анализе используют установленную Б.А. Ломакиным и G. Scheibe эмпирическую зависимость, связывающую измеряемую в спектре интенсивность спектральной линии с содержанием элемента в пробе,

$$I = a C^b, \quad (5)$$

где  $I$  – интенсивность спектральной линии;  $C$  – содержание элемента в пробе;  $a$  и  $b$  – коэффициенты, зависящие от свойств излучающих атомов, способа возбуждения атомов и т.д. В билогарифмических координатах уравнение (5) принимает вид линейного графика для диапазонов содержания аналита 1-2 порядка при фотографической и 1,5-4 порядка при фотоэлектрической регистрации спектра. Применение специальных приемов, таких как способ элемента – внутреннего стандарта или стандарта фона, буферирование, добавление носителей, реагентов для химических реакций в электроде или в плазме дугового разряда и пр., – унифицирует условия получения спектров, повышает точность результатов анализа за счет минимизации и учета нестабильности процессов в дуговом ИВС (влияние основы, наложений спектральных линий, нестабильности работы систем и временного дрейфа спектрометра и пр.). на результаты анализа минимизируется применением специальных приемов. Однако эти приемы приводят к снижению информативности методик

АЭА, уменьшая число и диапазон содержаний определяемых элементов, разнообразие анализируемых по единому градуировочному графику объектов, что неприемлемо при массовых анализах.

Для улучшения точности прямого многоэлементного анализа, наряду с совершенствованием аппаратуры метода, исследовали процессы массообмена в газовом разряде и их влияние на интенсивность спектральных линий. Были разработаны способы изучения кинетики испарения вещества в дуговой плазме, установлены основные закономерности испарения частиц вещества, получены формулы для расчета скорости и времени испарения, измерены коэффициенты диффузии паров различных металлов в дуговом разряде и плазменных струях. Установлена и описана роль электрического поля, конвекции и струйного течения газов при переносе паров в плазме дугового разряда, дана интерпретация действия элементов-носителей, роли карбидообразования, галогенизации и других химических реакций при буферировании проб, сформулированы требования к гомологичности внутреннего стандарта. Предложены модели переноса атомов в канале и плазме вертикальной и горизонтальной графитовой дуги. Разработаны математические модели процессов нагревания, парообразования и возбуждения атомов, прикатодного усиления интенсивности линий, механизма влияния состава матрицы пробы, эффекта снижения интенсивности линий за счет неупругих столкновений в плазме атомов примеси и атомов матрицы с многолинейчатыми спектрами. Изучено влияние перечисленных процессов на метрологические характеристики результатов аналитических методик. Созданы и аттестованы многоэлементные стандартные образцы состава сложных поликомпонентных природных веществ для градуировки методик и контроля правильности результатов анализа, применение которых в методиках прямого многоэлементного анализа привело к существенному повышению точности результатов. Однако многолетние и многочисленные исследования с использованием физического и термодинамического моделирования не смогли описать с удовлетворительной точностью связь интенсивности спектральной линии с разнообразными процессами в дуговом разряде на основании теории метода АЭС-ДР (Р. Boumans, F. Maessen, L. de Galan, А.К. Русанов, Я.Д. Райхбаум, И.А. Кринберг, В.Н. Музгин, А.А. Пупышев и др.).

Обобщая теоретические работы в области АЭС, Я.Д. Райхбаум писал: «Повышение правильности анализа – учет и исключение влияния перекрестных помех и форм нахождения определяемого элемента в пробе – должно основываться на теории метода. Недостаточность теоретических представлений определили разработку и применение в спектральном анализе эмпирических и полуэмпирических приемов снижения величины систематических ошибок. К таким приемам относятся: а) рациональный выбор стандартных образцов для градуировки аналитического устройства; б) специальная подготовка проб для усреднения их состава и свойств; в) использование внутреннего стандарта; д) способ добавок; д) совершенствование самого аналитического устройства, применение специальных источников возбуждения спектров. Каждый из этих приемов имеет свои преимущества и ограничения. В настоящее время возможности этих приемов в значительной степени исчерпаны и требуется разработка новых способов улучшения правильности спектрального анализа. Поиск таких способов связан прежде всего с привлечением методов кибернетики и теории информации» [4].

### ***Теория информации и моделирование аналитических процессов в химическом анализе геологических проб методом АЭС-др***

Развитие кибернетики, теории информации, методов многомерного статистического анализа подвели к идее использовать в аналитике не физические, а информационные модели (В.В. Налимов, Н. Kaizer, Я.Д. Райхбайм, G. Vox и другие). В результате была сформулирована информационная модель аналитического процесса, которая как любой "черный ящик" не требует числового описания всех параметров физических процессов аналитического метода, например, дугового АЭА. Однако необходимо, чтобы данные, обрабатываемые в модели, действительно имели логическую принадлежность к изучаемому

явлению или процессу, то есть были детерминированы. Не требует доказательств факт, что любое измерение невозможно выполнить без погрешности или некоторого шума.

Многофакторность воздействий на процессы формирования аналитического сигнала в дуговом анализе не позволяет использовать модели физических процессов и существующую теорию для предсказания содержания аналитов в прямом АЭА. В подобных случаях используют математические модели управления (информационные модели). В ситуации, когда проще описать сами данные, отражающие работу сложной многокомпонентной системы в тех или иных условиях, чем создавать ее динамическую модель, строят информационные модели. Основным принципом информационного моделирования является принцип "черного ящика", когда моделируется не внутреннее, а внешнее функционирование системы. Исследователь упрощает реальное положение дел, соглашаясь с тем, что набор данных о системе и сама система эквивалентны. Информационная модель строится с целью количественно точного описания действительности по задаваемому набору данных. Вместе с тем она должна обладать обобщающими способностями, чтобы правдоподобно прогнозировать свойства новых объектов, не участвовавших в настройке модели.

Модель процесса атомно-эмиссионного анализа с позиций теории информации предложенная в Я.Д. Райхбаумом с дополнениями авторов, представлена на рис. 1.

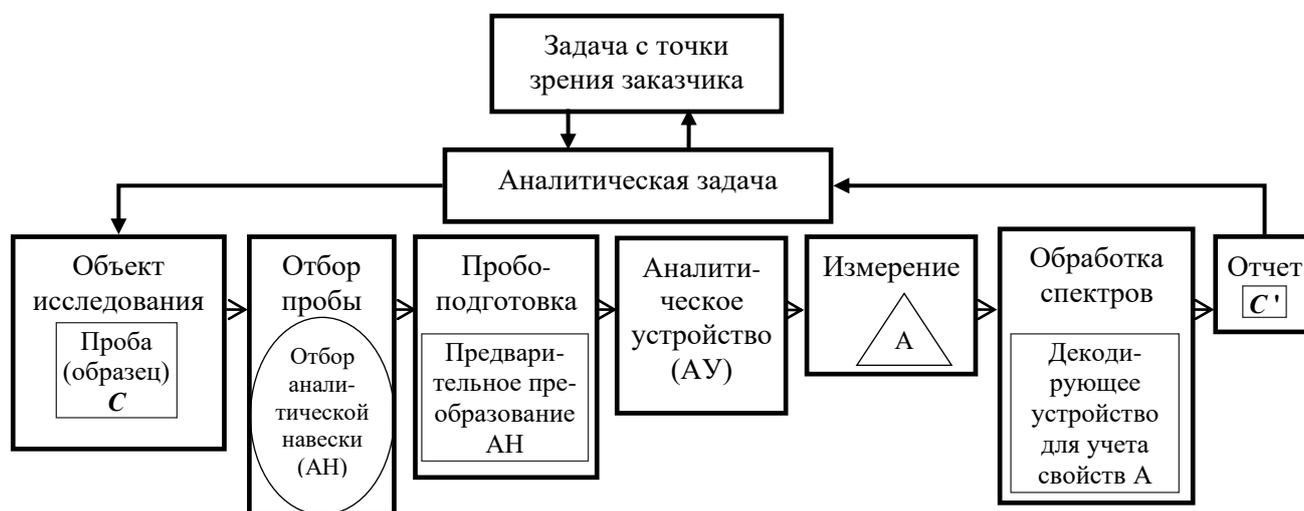


Рис. 1. Схема преобразования сигнала и передачи информации в аналитическом процессе

Спектр является многомерным наблюдением, в котором аналитические сигналы (А) являются информацией о присутствующих в пробе химических элементах и содержании каждого из них. Каждый аналитический сигнал описывается положением (длиной волны) в спектре, величиной (интенсивностью) и формой (контуром спектральной линии). Эти характеристики зависят от состава исследуемого образца, совокупности аппаратуры и аналитических операций. Материальным источником информации является аналитическая навеска пробы, содержащая некоторое количество  $C$  определяемого элемента. Основой анализа является детерминированная связь между входным химическим ( $C$ ) и выходным аналитическим ( $A$ ) сигналами. Спектр является многомерным наблюдением, в котором аналитические сигналы ( $A$ ) содержат информацию о химических элементах (атомы, ионы, молекулы), присутствующих в пробе и поступивших в плазму дугового разряда, и их содержании. Каждый аналитический сигнал описывается положением (длиной волны) в спектре, величиной (интенсивностью) и формой (контуром спектральной линии) при времени его регистрации ( $t$ ). Зарегистрированный спектр пробы является суперпозицией характеристических спектров атомов, ионов и молекул пробы, электродов и газа, в котором горит дуга, а также сплошного излучения плазмы дугового разряда (спектральный фон). Интенсивность линий и фона спектра зависят от состава исследуемого образца,

совокупности аппаратуры и аналитических операций, прописанных в методике анализа. Для декодирования связи входного и выходного сигналов в содержание элемента ( $C'$ ), определяемого в пробе, используют градуировочную зависимость (ГЗ). Для градуировочных образцов близость аттестованного ( $C$ ) и найденного ( $C'$ ) характеризует правильность и точность (или систематическую погрешность) результата анализа. Для анализируемых проб близость ( $C$ ) и найденного ( $C'$ ) характеризует точность результата анализа, статистическими оценками которой в аналитической химии являются правильность и воспроизводимость (или повторяемость). Процесс испускания атомом квантов света предельно усложнен ("зашумлен") другими эффектами и процессами, происходящими в ИВС, в диспергирующей, детектирующей и декодирующей системах спектрометра.

Концепция информационной модели химического анализа "химическая модель + шум" [5] для интерпретации измеренных данных не требует числового описания всех параметров физических процессов рассматриваемого аналитического метода

$$Y=BX+E, \quad (6)$$

где  $Y$  – матрица информативных признаков,  $X$  – матрица содержаний,  $B$  – матрица регрессионных коэффициентов и  $E$  – матрица ошибок. Данные в модели делятся на систематическую часть, детерминированную регрессионной зависимостью, и случайную часть (шум), распределение которой может быть неопределенным. При использовании модели (6) точность получаемого результата зависит от степени детерминированности признаков и уровня шумов. Точность результата меняется при изменении структуры данных (т.е. признаков, которые представлены набором непересекающихся подмножеств), включаемых в модель [6-8 и др.]. Описательные характеристики таких подмножеств индивидуальны для АЭС-ДР как и для каждого аналитического метода, но существуют признаки и общие для любой методики измерения или результата анализа. Это (1) точечные статистические оценки – случайная и систематическая погрешность среднего значения результата, а также его относительные оценки, такие как: относительное стандартное отклонение (ОСО), относительная систематическая погрешность (ОСП); (2) интервальная оценка – размах систематических, случайных или относительных погрешностей на интервале определяемых содержаний аналита или в диапазоне построения ГЗ. Величины погрешностей, нормированные на найденное среднее содержание или аттестованное значение аналита, оказываются предпочтительным, т.к. чувствительность оценок к резко выделяющимся данным снижается.

К концу 20 в. сформировалась новая парадигма прикладной статистики, отделившейся от математической статистики [9]. В ней основополагающая роль отводится методологии: вопросам формирования вероятностно-статистических моделей и выбора конкретных методов анализа данных, проблемам организации сбора и анализа данных, разработки и применения информационных статистических технологий (в частности, переход от параметрической статистики, использующей параметрические семейства распределений, к непараметрической и статистике нечисловых объектов). Первоочередными становятся вопросы методологии моделирования: описание исходных данных и способов учета их свойств; формирование моделей этапов обработки данных, состыковка алгоритмов операций обработки числовых и нечисловых данных, создание статистических технологий, как программных продуктов, и рекомендаций по их практическому применению. Для анализа моделей и оценки их адекватности применяются параметрические и непараметрические статистические методы. Наиболее распространенными методами аппроксимации являются проекционные и кластеризационные.

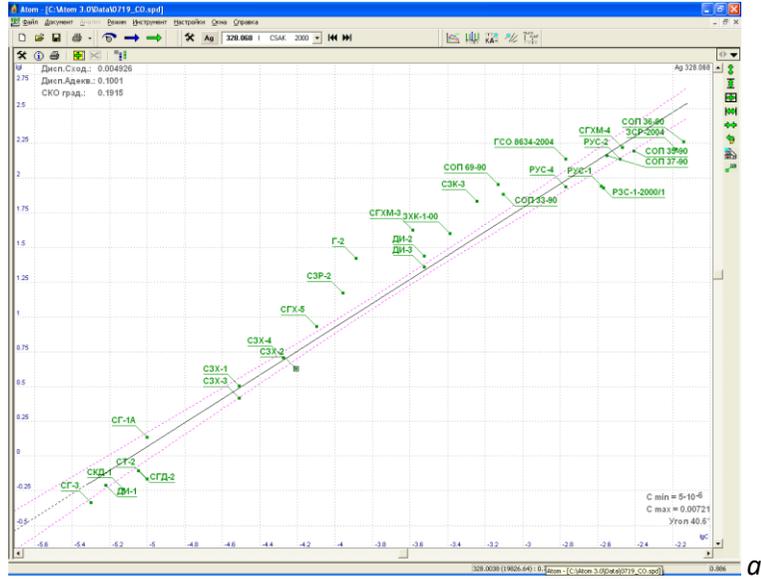
Моделирование процесса анализа включает формирование набора моделей, каждая из которых содержит наиболее информативные признаки как непересекающиеся числовые и нечисловые подмножества. При разработке информационных моделей использовали универсальную технологию обучения – метод обратного распространения ошибки. В этом случае обучение представляем как задачу оптимизации некоторой функции – оценки, зависящей от набора входных сигналов и от параметров декодирующей функции. В

аналитической химии оценкой хорошего качества результатов анализа являются минимальные случайные и систематические погрешности предсказания при обучении (*train*) по градуировочным образцам и тестировании (*test*) – определении (предсказании) содержаний аналитов при обработке новых спектров этих же или других образцов с известными содержаниями аналитов. Критериями оптимизации моделей обработки спектральной информации являются допустимые погрешности каждого этапа дугового анализа, выполняемого по конкретной методике и с использованием конкретного спектрального оборудования:

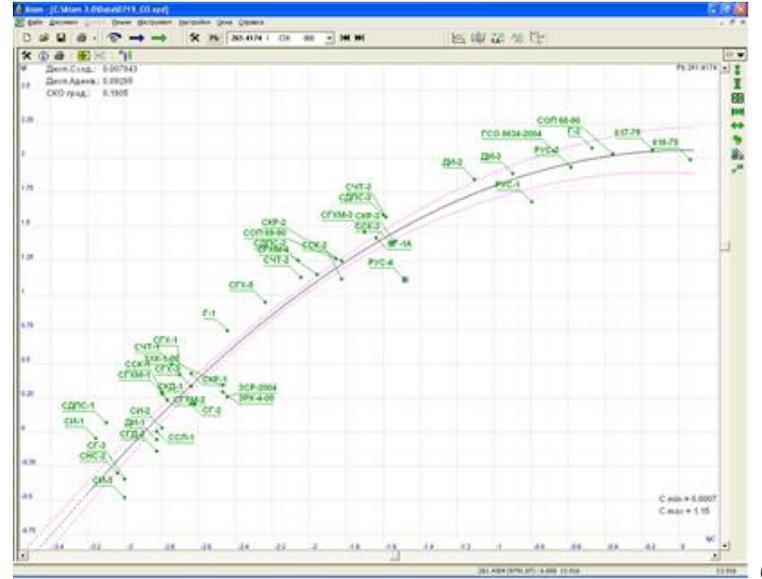
$$\left\{ \begin{array}{l} \sum \text{погрешностей}_{train} = Er_{train} \rightarrow \min, \\ \sum \text{погрешностей}_{test} = Er_{test} \rightarrow \min; \end{array} \right. \quad \vee \quad Er_{train} + Er_{test} \rightarrow \min \leq \text{допуск}. \quad (7)$$

Для сравнения вариантов и выбора оптимальной модели использованы модификации кластеризованной ранжировки, позволяющие свести многокритериальную задачу к однокритериальной. Оценка качества обучения, т.е. степени учета спектральных и неспектральных помех, шума и временного дрейфа выполняется при сравнении результатов анализа тестовой выборки с аттестованными значениями. Оценка качества обучения выполняется при сравнении результатов анализа тестовой выборки с аттестованными значениями. Наилучшие способы вычисления оптимального аналитического параметра (ОАП) и типа оптимальной градуировочной зависимости (ОГЗ). Наилучшие способы вычисления ОАП и построения ОГЗ характеризуются минимальными суммарными погрешностями анализа, оцененными с использованием кластеризованной ранжировки (уравнение 7). Описание формирования моделей для обработки многомерных наблюдений в методиках АЭС-ДР приводится в работах И.Е. Васильевой и Е.В. Шабановой [10, 11, 12].

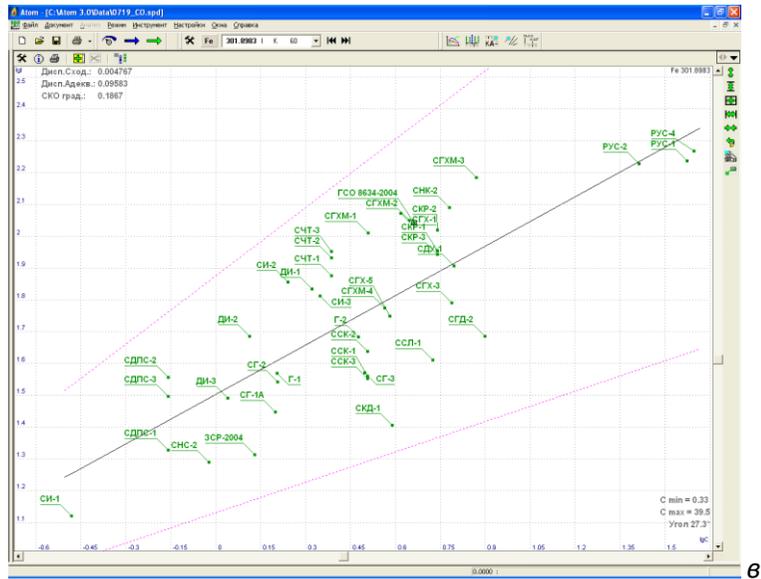
Построение и применение информационных моделей для обработки спектральной информации способны обеспечить унификацию способов обработки данных, снижение влияния принимаемых субъективных решений и улучшение качества результатов, после их обучения на задачах с известным решением (ответом). Применение информационных моделей в АЭА-ДР стало возможным после перехода с фотографической регистрации спектров на прямое измерение спектральной интенсивности при фотоэлектрической оцифровке диапазона длин волн; компьютеризацию процедур сбора, хранения и обработки спектральной информации. Однако достигнутый уровень автоматизации и компьютеризации не привел к принципиальному улучшению точности результатов прямого дугового анализа геологических образцов разнообразного состава и генезиса. Причины в том, что в обрабатываемом ПО современных спектрометров запрограммированы только приемы обработки спектров, аналогичные моделям ручной обработки при фотографической регистрации спектров: учет степени разбавления (концентрирования), учет контрольного опыта (холостой пробы), учет фона спектральной линии ( $I_{\text{линии}} - I_{\text{фона}}$ ), способ внутреннего стандарта ( $(I_{\text{линии аналита}} - I_{\text{фона}}) / (I_{\text{линии сравнения}} - I_{\text{фона сравнения}})$ ), построение ГЗ 1-ой и 2-ой степени в билогарифмических координатах по набору экспериментальных значений интенсивности каждой спектральной линии аналита в спектрах градуировочных образцов с известным (аттестованным) содержанием определяемого элемента. Пакеты ПО спектрометров включают статистические оценки измеренных интенсивностей любой спектральной линии, погрешностей построения градуировок и результатов анализа. На рис. 2 а-б представлены градуировки 1-ой и 2-ой степени (МНК-1 и МНК-2), построенные в билогарифмических координатах для линии Ag 320.80 нм по стандартным образцам (СО) состава горных пород, осадков и почв разнообразного состава. Спектры получены по способу вдувания просыпки на спектральном комплексе (ПОТОК+ДФС-458+МАЭС) и обработаны в ПО «Атом» (методика ФР.1.31.2020.36185) [13]. Систематические погрешности определения серебра в стандартных образцах СГ-2, СГД-2, СИ-1, РУС-1 и ряде других СО превышают 50-100 % отн. при удовлетворительных величинах среднеквадратичного отклонения градуировок ( $СКО_{град} = 0,19$ ). Аналогичные результаты получены по линиям Са и Fe (рис. 2 в-г).



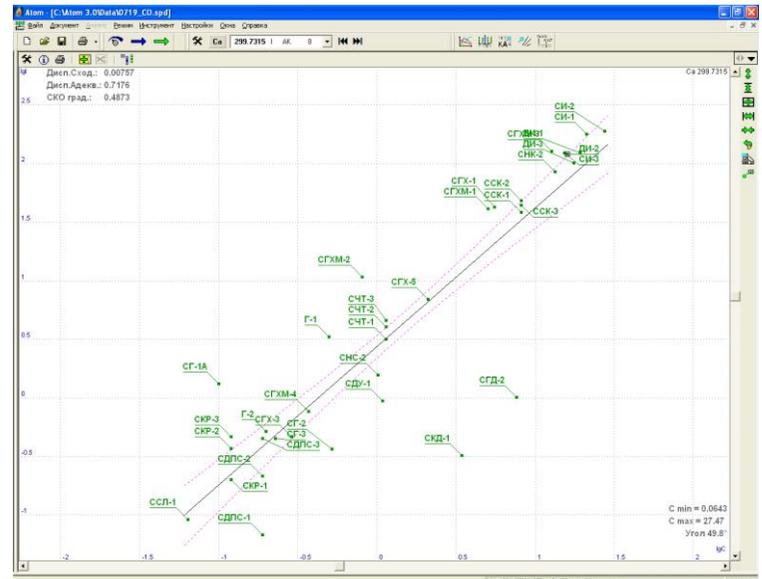
а



б



в



г

Рис. 2. Градуировочные зависимости: а, б – Ag 328.068 нм, в – Fe 301.898 нм, г – Ca 299.731 нм

Вариации составов проб приводят к неконтролируемым изменениям параметров плазмы дугового разряда, интенсивностей спектральных линий и фона, и, как следствие, ухудшению точности результатов. При недостаточном спектральном разрешении диспергирующей и регистрирующей систем к матричным эффектам (влияние основы пробы) добавляются спектральные помехи от наложения линий интерферентов и молекулярных полос соединений, образующихся в плазме дуги. В методиках прямого многоэлементного АЭА-ДР при испарении проб из канала электрода недостаточность спектрального разрешения диспергирующей системы компенсируется делением на части спектра непрерывно горящей дуги, при последовательном увеличении силы тока (токо-временная развертка спектра). Этот прием позволяет уменьшить время полного испарения пробы и улучшить пределы обнаружения легколетучих и тугоплавких элементов (в соответствии с рядами летучести А.К. Русанова). Улучшение пределов определения также возможно при использовании групп линий аналита и многомерной градуировки [14].

Выполнение прямого АЭА геологических проб включает два этапа: решение прямых задач (обучение) и обратных задач (анализ партии проб неизвестного состава и зашифрованных образцов для оценки качества результатов).

Этап обучения отрабатывается на спектрах образцов известного макро- и микроэлементного состава – стандартных образцах состава. Матрицы содержаний для каждого элемента для обучающей и тестовой выборок составляют для имеющихся СО разного состава и генезиса. Проводится выбор аналитических линий элементов, присутствие которых в анализируемых пробах может повлиять на интенсивность линий аналитов в спектре. В геологических пробах это пороодообразующие макроэлементы (Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K, Ti и Mn) в силикатах и карбонатах кислого, среднего и ультраосновного состава и микроэлементы, содержания которых варьируют от кларковых от  $10^{-6}$  –  $10^{-3}$  % до рудных  $10^{-4}$  – 10 % мас. Современные многоканальные спектрометры позволяют зарегистрировать практически любое количество спектральных линий макро- и микроэлементов в каждом спектре. Однако не все их них могут быть использованы для анализа. Для каждого из элементов требуется составить группы наиболее информативных спектральных линий, которые можно использовать для определения аналита в диапазоне содержаний 3-7 порядков. Желательно, чтобы эти линии испытывали минимальные спектральные наложения, что в большинстве случаев невозможно из-за ограниченной разрешающей возможности спектрометров. На этапе I формулируют и решают методические задачи по описанию методики анализа в соответствии с имеющимся спектральным оборудованием и требованиями заказчика к точности результатов.

На этапе II выполняют анализ проб неизвестного состава (решение обратной задачи), используя найденные оптимальные аналитические параметры каждой линии и оптимальные градуировочные зависимости для каждого аналита; расчет статистических оценок качества результатов и их сравнение нормативными допусками.

Для обработки спектров создан интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (ИПП АРДЭС), зарегистрированный в Реестре программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (свид-во № 2006610490 от 01.02.2006 г.). ИПП АРДЭС реализован в объектно-ориентированной среде Delphi6 как набор приложений для расчета содержаний элементов в пробах с последующей выдачей заказчику электронных таблиц или твердой копии Протокола результатов анализа. С использованием метода обучения для ИПП АРДЭС разработана компьютерная технология обработки спектров, полученных способами вдувания-просьпки и испарения из канала графитового электрода порошковых проб и зарегистрированных многоканальным анализатором МАЭС производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Метод наименьших квадратов (МНК-1 и МНК-2) для вычисления коэффициентов ГЗ также используется как в ПО «Атом», так и в ИПП АРДЭС. Однако только в ИПП АРДЭС

использована матричная алгебра для вычисления коэффициентов моделей многомерных градуировок с изменяемой структурой данных, таких как: МЛР – Множественная линейная регрессия – матричный МНК, РГК – Регрессия на главных компонентах, ПЛС – Проекция на латентные структуры (или PLS – частные наименьшие квадраты). МЛР – это многомерный или  $n$ -мерный МНК. Разложение исходной матрицы позволяет получить матрицу регрессионных коэффициентов, а с ее помощью предсказать (найти) содержание элемента в пробе. Однако используемые в обработке данные (измерения интенсивности аналитических линий одного элемента) зачастую коллинеарны, что приводит к вырождению матрицы и невозможности проводить расчеты этими методами. Необходимо заметить, что метод РГК является итерационным методом, и при определенных условиях может не сходиться, поэтому при недостижении сходимости алгоритма за 100.000 итераций происходит прерывание построения градуировочной модели и оператор получает сообщение о невозможности построить модель при выбранных начальных условиях. Осуществление предсказания методом ПЛС аналогичен предсказанию в методе РГК. После разложения исходных матриц получается матрица регрессионных коэффициентов, которая позволяет рассчитать новую матрицу содержаний. Метод также является итерационным и на него также накладывается ограничение по количеству итераций.

### ***Примеры применения информационных моделей для многоэлементного анализа геологических образцов***

#### ***Методика прямого многоэлементного атомно-эмиссионного анализа геологических образцов по способу вдвухания-просьпки***

В настоящее время завершена метрологическая аттестация методики измерений массовых долей 22 элементов (Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Tl, Ge, Bi и Cd) в порошках органоминеральных проб (горные породы, рыхлые отложения, донные осадки, почвы, золы, золото-серебряные руды) методом атомно-эмиссионной спектроскопии по способу вдвухания-просьпки вещества в плазму дугового разряда и регистрацией спектров фотодиодными линейками МАЭС [13]. Методика количественного химического анализа используется при проведении поисковых и оценочных геолого-геохимических работ в России и Казахстане. Также может применяться при выполнении работ в области обязательного государственного регулирования – геоэкологический мониторинг, оценка загрязнения почв.

Отличительной особенностью методики ФР.1.31.2020.36185 является возможность определения массовых долей аналитов в коммерческой программе «Атом» (одномерное градуирование) и в авторской программе ИПП АРДЭС (многомерное градуирование). Результаты анализа геологических проб, полученные в ИПП АРДЭС, относятся в основном к III категории точности по Классификации ОСТ 41-08-212-2004 Министерства природных ресурсов и экологии РФ за счет минимизации матричных влияний и спектральных помех.

Примеры аналитических возможностей одномерных и многомерных градуировок показаны на одних и тех же наборах спектров стандартных образцов разнообразного состава и генезиса, которые были получены согласно прописи методики. Результаты обучения и предсказания (найденные содержания в спектрах СО, использованных для обучения и тестирования), вычислены классическим МНК-1 в ПО «Атом» и многомерными градуировками в ИПП АРДЭС. Все расчеты градуировок выполнены по измеренным оптимальным аналитическим параметрам. Для удобства сравнения результатов анализа Zn и Co в широких диапазонах содержаний также показаны размахи ОСП, соответствующие индивидуальным определениям в разных СО (рис. 3, 4). Вариации макросостава образцов значительно влияют на точность определения цинка (размах ОСП  $\approx 480\%$ ). Для кобальта большие проблемы создают спектральные наложения линий интерферентов. Однако для ряда легколетучих элементов (Ag, As, Tl) применение многомерных градуировок

принципиально не улучшает точность результатов. Для Ga и Ge одномерное градуирование не применимо из-за недостаточного спектрального разрешения спектрального комплекса.

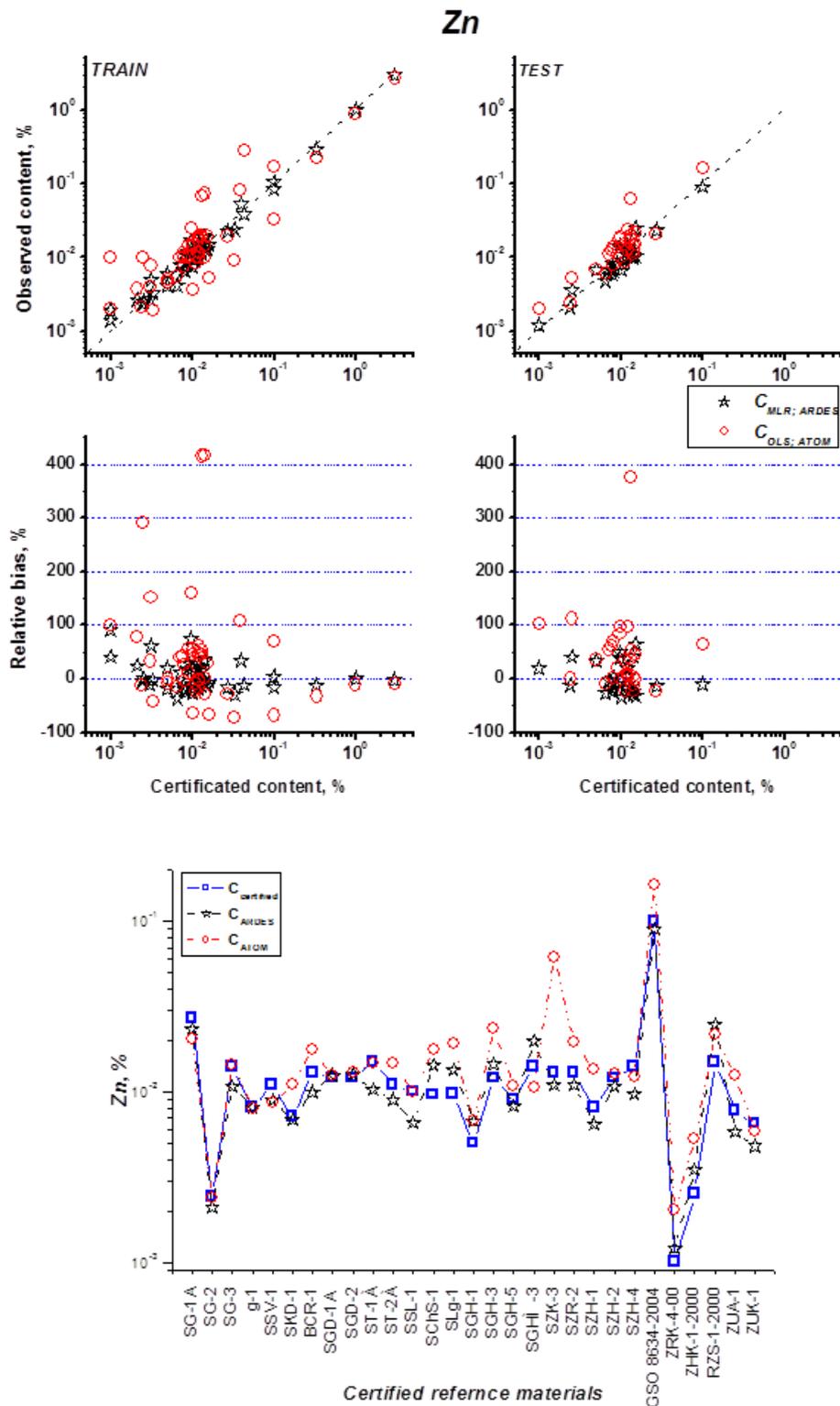


Рис. 3. Результаты определения Zn в стандартных образцах обучающей и тестовой выборок, полученные классическим МНК-1 (Атом) и многомерной градуировкой  $n$ -МЛР ( $n=13$ , АРДЭС) и соответствующие размахи ОСП

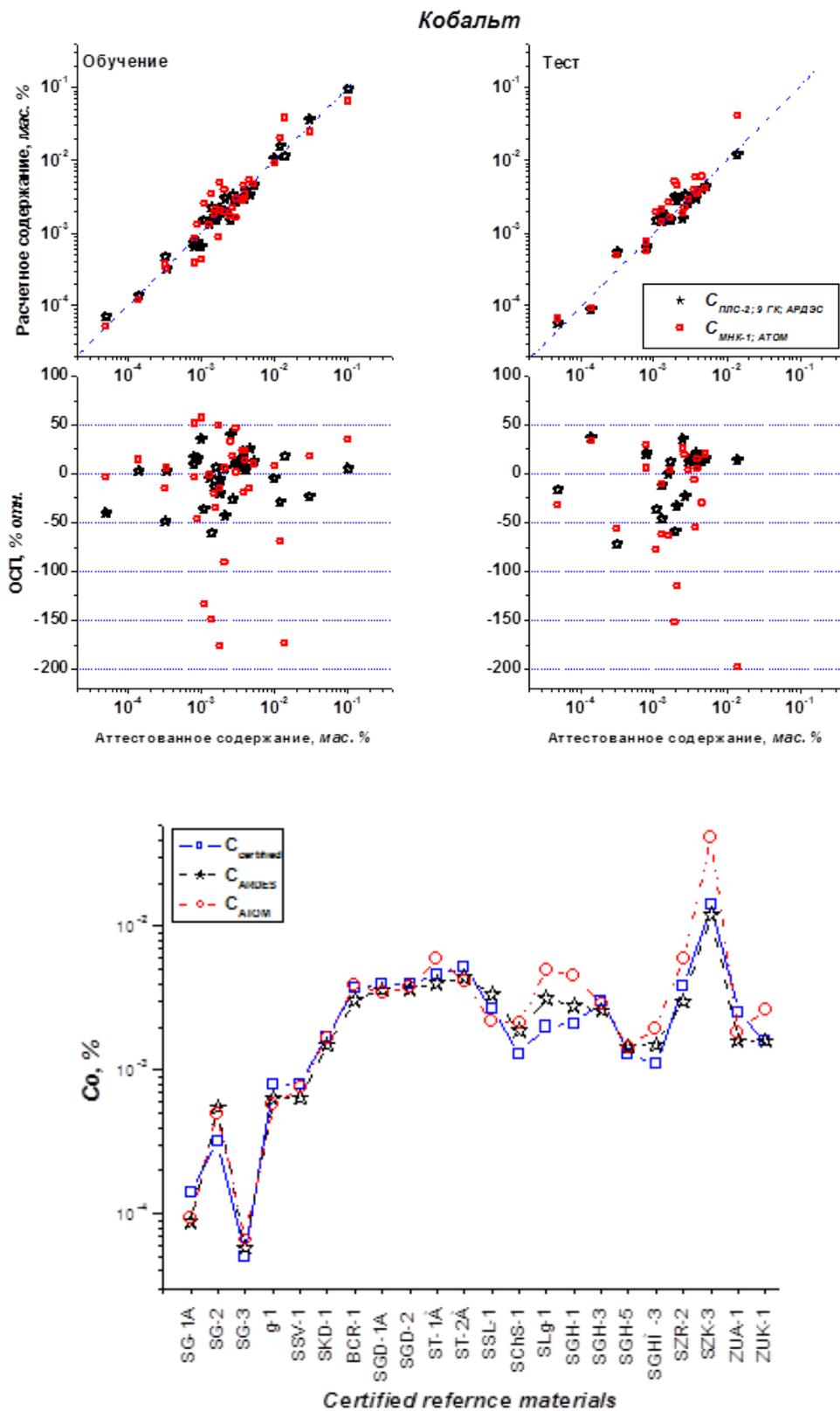


Рис. 4. Результаты определения Co в стандартных образцах обучающей и тестовой выборок, полученные классическим МНК-1 (Атом) и многомерной градуировкой РПЛС-9 (АРДЭС) и соответствующие размахи ОСП

### **Методика сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии**

Продолжаются исследования в области микроминералогии благородных металлов (БМ) с использованием сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС). В САЭС наблюдение и регистрация аналитического сигнала выполняются в трехмерных координатах [14] с учетом следующих информативных признаков: время накопления сигнал, физические характеристики детектора МАЭС (базовая экспозиция, отвечающая за выделение слабых сигналов во времени; площадь фотодиода, отвечающая за спектральное разрешение линий) и количество единичных вспышек (сцинтилляций) за общее время наблюдения на длине волны аналита.

Оценка аналитических возможностей спектральных комплексов «СТЭ-1 – Поток», «Гранд-1500 – Поток» и «Гранд-1000 – Поток» с разными фотодиодными линейками БЛПП-369М4, БЛПП-2000 и БЛПП-4000 и разной разрешающей способностью подтвердило теоретическое предсказание [4] и показало существенное снижение пределов обнаружения всех БМ в прямом анализе методом САЭС-ДР. За счет корректного выбора аналитических линий, записываемых в сцинтилляционном режиме, способов учета шумов и оптимизированных градуировок выполняется одновременное определение валовых содержаний всех БМ – Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru на уровне 1-50 ppb, а также элементов-спутников в порошковых пробах золоторудных месторождений (табл. 1). Кроме этого, предложенные модели и последовательность этапов обработки спектральной информации позволяют описать также элементные составы интерметаллидов и минеральных ассоциаций всех БМ, оценить размеры и распределения по крупности частиц самородных Au, Ag, Pt, Pd.

Табл. 1. Кларки и нижние границы определения элементов

Элемент	Ед. изм., % мас.	Среднее содержание в земной коре	C min в градуировочных образцах
Au	10 <sup>-7</sup> (ppb)	4.3	0.6
Ag		60	4
Pt		5	4
Pd		10	1.3
Rh		1	30
Ru		50	0.4
Ir		1	3
Os		50	10
As		10 <sup>-4</sup> (ppm)	1.7-1.8
Bi	0.009-0.17		0.04
Cd	0.13-0.20		0.025
Cu	47-55		11
Ni	58-75		5
Pb	16-12.5		2
S	470-200		50000
Sb	0.5-0.2		0.8
Se	0.05		17
Sn	2.5-2		1.8
W	1.3-1.5		0.2

### **Выводы**

Эволюция метода дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии связана с развитием теории, а также совершенствованием спектральных приборов и методик определения элементного и вещественного состава твердых геологических образцов.

Современная АЭС, использующая информационные модели обработки спектральной информации, обеспечивает снижение влияния принимаемых субъективных решений и

улучшение качества результатов прямого дугового анализа геологических образцов разнообразного состава и генезиса.

Применение процедур расчета аналитических параметров линий макро- и микроэлементов, отвечающих за учет матричных влияний и спектральных помех, а также оптимальных моделей  $n$ -мерных градуировок улучшает точечные и интервальные статистические оценки результатов анализа в широких концентрационных диапазонах. Кроме этого,  $n$ -мерные градуировки обеспечивают расширение списка определяемых элементов в случае недостаточного спектрального разрешения за счет более полного учета матричных влияний и спектральных помех.

Разрабатываемая технология автоматизированной микроминералогии на основе метода САЭС включает получение по определенной схеме (в заданных оптимизированных условиях) большого количества измерений аналитических сигналов от различных элементов в атомно-эмиссионных спектрах пробы; компьютерную обработку полученных многомерных массивов данных с использованием набора специализированных алгоритмов для поиска и идентификации редких минеральных фаз БМ.

### *Литература*

1. Сафронов Н.И. К вопросу об "ореолах рассеяния" месторождений полезных ископаемых и их использовании при поиске и разведке // Проблемы советской геологии. 1936. Т. 6. № 4. С. 302-322.
2. Сафронов Н.И. К вопросу о закономерностях соотношений "запасы – содержания" в рудах / Геохимические методы поисков рудных месторождений. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение: 1981. Ч. 1. С. 21-30.
3. Прогнозно-поисковая геохимия – современное состояние и перспективы развития (к 100-летию со дня рождения профессора А. П. Соловова) / Под ред. А. А. Кременецкого, А. А. Матвеева. М.: ИМГРЭ, 2008. 510 с.
4. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.
5. Wold S. Chemometrics: what do we mean with it, and what do we want from it? // Chemometrics and intelligent laboratory systems. 1995. V. 30. P. 109-115.
6. Hoskuldsson A. Variable and subset selection in PLS regression // Chemometrics and intelligent laboratory systems. 2001. v. 55. P. 23-38.
7. Hoskuldsson A. Analysis of latent structures in linear models // J. Chemometrics. 2003. v. 17. P. 630-635.
8. Wentzell P.D., Andrews D.T., Hamilton D.C. et al. Maximum likelihood principal component analysis // J. Chemometrics. 1997. № 11. P. 339-366.
9. Орлов А.И. Новая парадигма прикладной статистики // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, ч. 1. № 1. С. 87-93.
10. Васильева И.Е. Система компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров в анализе твердых природных и техногенных образцов // диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Иркутск, 2006.
11. Шабанова Е.В. Многомерная обработка спектральной информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе природных и техногенных образцов // диссертация доктора физико-математических наук. Иркутск, 2014.
12. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1-2. С. 14-24.
13. ФР.1.31.2020.36185. Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектроскопии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками / Отв. исп. Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева. ИГХ СО РАН, 2019. 42 с.
14. Danzer K., Wagner M. Multisignal calibration in optical emission spectroscopy // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1993. V. 346, № 6–9. P. 520–524.
15. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектроскопия для определения благородных металлов: современное состояние и перспективы / Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография. Сер. "Мир химии" Под ред. Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019. С. 79-121.

# ИТОГИ МОДЕРНИЗАЦИИ ПРИБЛИЖЕННО-КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГОРНЫХ ПОРОД

Н. П. Баландина, М. Л. Захарова

Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П.Карпинского (ФГБУ «ВСЕГЕИ»), Санкт-Петербург

Приближённо-количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (ПКЭСА) до сих пор является одним из наиболее распространённых экспрессных методов многоэлементного анализа природных объектов различного происхождения: горные породы, руды, почвы, золы углей, растений и пр. Распространённость этого метода для решения многих практических и исследовательских геолого-геохимических задач объясняется сочетанием производительности, экспрессности и экономичности. Этот метод позволяет выполнять комплексное определение в горных породах элементов-примесей, представляющих разные геохимические группы: литофилы – Li, Be, P, Sc, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, W, сидерофилы – Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, халькофилы – Cu, Zn, Ga, Ge, As, Ag, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi и др. Главная особенность ПКЭСА – при относительной экономичности возможно определять содержания более 40 химических элементов одновременно в широком диапазоне содержаний от кларков до десятков процентов. При этом выполнять главную задачу – обеспечивать достоверность аналитической информации. Применимость спектрального анализа регламентируется нормативно-техническими документами на определённые виды геологоразведочных работ. То есть метрологические характеристики спектрального анализа должны быть достаточными для выявления главнейших геохимических особенностей исследуемого региона, а также для получения статистически значимой количественной оценки важнейших геохимических характеристик геологических объектов.

Благодаря техническому прорыву, в области модернизации приборов для классического спектрального анализа появилась возможность значительно увеличить надёжность результатов приближенно-количественных определений. Применение высокостабильных систем анализаторов МАЭС и очень широких возможностей по обработке спектров программы «Атом» подняло традиционный спектральный анализ на совершенно иной уровень.

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ традиционно развивались два основных метода ПКЭСА: испарение из канала угольных электродов и, более производительный, метод «просыпки». Сравнивая эти два способа введения вещества в дуговой разряд, нужно отметить противостояние двух основных факторов: количество материала, поступающего в разряд, и полнота испарения химических элементов. Из канала угольного электрода практически полностью испаряется вся навеска, но масса её относительно невелика – около 40 мг. Однако, регистрация фракционного испарения (дистилляция) обеспечивает одинаково благоприятные условия для анализа как легколетучих элементов (свинец, олово, цинк и др.), так и для определения содержаний труднолетучих элементов (цирконий, ниобий, титан,

бериллий и др.). Способом просыпки-вдувания осуществляется равномерная подача в дуговой разряд достаточно большой порции порошка (400-500 мг). В течение всей экспозиции обеспечивается стабильная температура, и, как результат, стабильная плотность плазмы. Это приводит к хорошей воспроизводимости интенсивностей аналитических линий, а значит, и к воспроизводимости результатов анализа. Характерной особенностью этого метода является значительная зависимость от летучести элементов в плазме дугового разряда: чем выше летучесть химического 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 более благоприятен для анализа труднолетучих элементов. По сравнению с испарением из канала электрода способ просыпки-вдувания более чувствителен к изменению валового состава проб и степени дисперсности материала. Это – основные факторы, влияющие на величину систематической погрешности при определении содержания труднолетучих элементов.

В спектральной лаборатории систематически производился анализ ошибок, слагающих суммарную погрешность ПКЭСА. Традиционно считалось, что основной вклад в суммарную погрешность вносит операция экспонирования спектров, особенно при испарении вещества из канала электрода. Однако, сравнение результатов анализа одних и тех же образцов (это были и ГСО и пробы с результатами химических методов) в течение нескольких лет показало, что максимальный вклад в суммарную погрешность вносила операция визуальной оценки содержаний. При условии качественной обработки фотопластинок выявились именно ошибки визуальной интерполяции, допускаемые аналитиком, расхождения между разными аналитиками, расхождение результатов интерпретации через длительное время и др. Причём, для обоих методов получения спектров, эти ошибки выявлялись постоянно, независимо от квалификации аналитика, особенно, при испарении из канала электрода с применением способа появления и усиления аналитических линий. Иногда погрешность визуальной интерполяции превышала 100 % независимо от интервала содержаний.

Только радикальная модернизация метода могла свести к минимуму погрешность определения содержаний химических элементов при условии сохранения экспрессности и экономических показателей, превратить традиционный спектральный анализ в источник достоверной информации о составе горных пород независимо от квалификации аналитика.

В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ анализаторы МАЭС были установлены на спектрографы со скрещенной дисперсией СТЭ-1 с дифракционной решеткой 600 штр/мм и кварцевой призмой. Спектральный диапазон 220 – 450 нм. Модернизации подлежали методики испарения из канала угольного электрода и просыпки-вдувания.

Методика с испарением из канала угольного электрода предназначена для одновременного экспрессного определения содержаний 45 химических элементов в горных породах, почвах, золах торфов, донных отложений и в других объектах окружающей среды. Минимальная аналитическая навеска пробы - 40мг. Для возбуждения спектров применяется генератор ИВС-28. Экспонирование спектров производится в режиме полного испарения пробы из канала электрода. Перечень определяемых элементов и интервалы содержаний приведены в табл. 1.

Табл. 1. Химические элементы и диапазоны определяемых содержаний (испарение из канала)

Определяемый элемент	Интервал определяемых содержаний	Определяемый элемент	Интервал определяемых содержаний
SiO <sub>2</sub>	0,01 – 50 %	Yt	0,5 – 100 г/т
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001 – 30 %	Be	0,5 – 300 г/т
MgO	0,001 – 40 %	Li	10 – 3000 г/т
		Дистилляция	10 – 100 г/т
CaO	0,01 – 20 %	W	5 – 1000 г/т
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001 – 40 %	Mo	0,5 – 10000 г/т
K <sub>2</sub> O	0,08 – 10 %	Sn	2 – 3000 г/т
		Дистилляция	2 – 80 г/т
Na <sub>2</sub> O	0,01 – 10 %	Cu	0,5 – 80000 г/т
		Дистилляция	0,5 – 40 г/т
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05 – 20 %	Pb	2 – 99000 г/т
		Дистилляция	2 – 90 г/т
Sr	0,01 – 10 %	Zn	10 – 80000 г/т
		Дистилляция	10 – 500 г/т
Ba	0,001 – 10 %	Cd	3 – 1000 г/т
		Дистилляция	3 – 50 г/т
TiO <sub>2</sub>	0,001 – 20 %	Bi	2 – 300 г/т
		Дистилляция	2 – 30 г/т
MnO	0,001 – 10 %	Ag	0,03 – 1000 г/т
		Дистилляция	0,03 – 10 г/т
V	2 – 10000 г/т	Ge	2 – 100 г/т
		Дистилляция	2 – 30 г/т
Cr	0,5 – 30000 г/т	Ga	2 – 300 г/т
		Дистилляция	2 – 40 г/т
Co	1 – 1000 г/т	As	30 – 80000 г/т
		Дистилляция	30 – 500 г/т
Ni	1 – 30000 г/т	Sb	20 – 80000 г/т
		Дистилляция	20 – 100 г/т
Zr	10 – 3000 г/т	B	5 – 10000 г/т
Nb	8 – 300 г/т	U	300 – 10000 г/т
Sc	1 – 100 г/т	Th	100 – 3000 г/т
Ce	10 – 1000 г/т	Ta	100 – 1000 г/т
La	10 – 1000 г/т	Te	30 – 3000 г/т
Y	1 – 1000 г/т		

В табл. 2 приводится список определяемых элементов и диапазоны определяемых содержаний методом просыпки-вдувания. Эта методика реализована на базе комплекса трёхфазной дуги (30 А, 380 В, 50 Гц). Введение порошка в зону разряда дуги осуществляется дозатором в виде шнекового механизма, которые высверливает порошок из капсулы (навеска 430 мг). Экспозиция 26 с.

Табл. 2 Химические элементы и диапазоны определяемых содержаний (трёхфазная просыпка)

№ п/п	Элемент	Интервал содержаний	№ п/п	Элемент	Интервал содержаний
1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0,02 – 20	17	Li, г/т	10 – 3000
2	MnO, %	0,0001 – 10	18	Mo, г/т	0,5 – 10000
3	TiO <sub>2</sub> , %	0,0001 – 10	19	Nb, г/т	5 – 1000
4	As, г/т	2 – 80000	20	Ni, г/т	0,5 – 30000
5	Ag, г/т	0. 01 – 100	21	Pb, г/т	1 – 80000
6	Bi, г/т	1 – 300	22	Sr, г/т	50 – 10000
7	Ba, г/т	5 – 10000	23	Sn, г/т	0,5 – 3000
8	Be, г/т	1 – 300	24	Sc, г/т	2 – 100
9	Co, г/т	0,5 – 20000	25	Sb, г/т	10 – 80000
10	Cr, г/т	1 – 30000	26	B, г/т	5 – 10000
11	Cu, г/т	0,5 – 80000	27	V, г/т	1 – 10000
12	Cd, г/т	0,5 – 1000	28	W, г/т	0,5 – 1000
13	Ce, г/т	30 – 1000	29	Zr, г/т	20 – 3000
14	Ga, г/т	1 – 300	30	Zn, г/т	10 – 80000
15	Ge, г/т	0,5 – 100	31	Y, г/т	1 – 1000
16	La, г/т	10 – 1000	32	Yb,	1 – 100

Программа «Атом» обеспечивает синхронизацию запуска генератора, начало считывания и запоминание спектров.

В каждой из этих методик для анализа используются более 100 аналитических линий. При необходимости расширения диапазона определяемых содержаний архив аналитических линий пополняется. Расчет содержаний химических элементов выполняется по градуировочным графикам вида  $LgC - LgI$ , где  $C$  – массовая доля определяемого элемента в образце,  $I$  – интенсивность излучения аналитической линии. Для построения градуировочных графиков использовались Государственные стандартные образцы состава горных пород и руд [6]. Они экспонировались 2-3 раза с интервалом 3-4 дня. Полученные графики сохранялись как «постоянные». За последние 5 лет графики не изменялись.

Возможности программного пакета «Атом» позволили снизить степень влияния валового состава благодаря следующим факторам: во-первых, корректный учёт фона с возможностью индивидуальных настроек, во-вторых, для линий с наложениями вводятся коэффициенты, учитывающие мешающее влияние, в-третьих, возможность проводить анализ по нескольким линиям для каждого химического элемента. Благодаря этому улучшились градуировочные характеристики, сузился размах точек, наклон графика определился более чётко. В результате, мы получили возможность применить метод «постоянного графика» для широкого диапазона состава пород: анализируемые пробы должны содержать не более 30% оксида магния, 30% оксида алюминия, 20% оксида кальция. В этот диапазон попадает достаточно большой список горных пород.

В соответствии с Системой управления качеством аналитических работ ЦЛ (СУКАР ЦЛ) проводится внутрिलाбораторный контроль каждой партии проб в соответствии с регламентируемыми допусками по Отраслевым стандартам. Кроме этого постоянно выполняется статистическая оценка результатов анализа четырёх «сквозных проб», которые

анализируются каждый день работы прибора. По мере накопления 30 – 40 результатов оператор-аналитик выполняет расчёт по программе экспрессной статистической оценки за некоторый период. Эта работа интересна и очень полезна для аналитика, так как повышает ответственность за выполняемую работу. Для расчётов взяты четыре химических элемента: титан, никель, медь и свинец. В табл. 3, 4 приведены результаты статистической оценки анализа «сквозных» проб с 2015 по 2020 год. N – количество определений, С ср. – среднее арифметическое с доверительным интервалом, Me – медиана с доверительным интервалом, отн. СКВО, % – относительное среднеквадратическое отклонение.

Большое количество определений в течение нескольких лет даёт надежду на то, что мы достаточно точно оценили реальные возможности этих двух методик приближённо-количественного анализа.

Табл. 3. Статистическая оценка результатов анализа сквозных проб (испарение из канала электрода)

Канал	Сквозная проба В-18 (гранит)					
Дата	2015 г.	2016 г.	2017 г.	2018 г.	2019 г.	2020 г.
N	176	128	176	136	188	110
Хим. элемент	<b>Ti</b>					
С ср.	0,45 ± 0,03	0,44 ± 0,03	0,35 ± 0,02	0,43 ± 0,02	0,37 ± 0,03	0,37 ± 0,03
Me	0,44 (0,41 - 0,49)	0,45 (0,41 - 0,48)	0,35 (0,33 - 0,38)	0,43 (0,39 - 0,46)	0,37 (0,34 - 0,39)	0,36 (0,33 - 0,39)
Отн. СКВО, %	14	13	15	14	15	19
Хим. элемент	<b>Ni</b>					
С ср.	10,2 ± 1,4	10 ± 0,9	13,0 ± 1,4	12,0 ± 1,3	12,4 ± 1,3	11,4 ± 1,4
Me	9,5(8,8 - 11)	9,8 (8,9 - 11)	12 (11 - 13)	12 (11 - 13)	12 (11 - 13)	11 (10 - 12)
Отн. СКВО, %	29	20	22	23	19	27
Хим. элемент	<b>Cu</b>					
С ср.	20,6 ± 1,8	20,2 ± 2,0	17,7 ± 2,8	20,0 ± 1,8	20,5 ± 2,7	20,6 ± 1,3
Me	20 (19 - 22)	20 (18 - 22)	16 (14 - 18)	18 (18 - 22)	19 (16 - 25)	20 (19 - 22)
Отн. СКВО, %	18	19	22	21	26	16
Хим. элемент	<b>Pb (дистилляция)</b>					
С ср.	21,7 ± 1,8	19,3 ± 1,4	13,8 ± 1,8	21,6 ± 1,9	13,9 ± 1,3	16,2 ± 1,2
Me	21 (19 - 23)	19 (17 - 22)	14 (12 - 15)	22 (20 - 23)	14 (13 - 15)	16 (16 - 17)
Отн. СКВО, %	17	20	25	23	19	16
Канал	Сквозная проба В-16 (полимиктовый песчаник)					
Дата	2015 г.	2016 г.	2017 г.	2018 г.	2019 г.	2020 г.
N	176	128	176	136	188	110
Хим. элемент	<b>Ti</b>					
С ср.	0,62 ± 0,03	0,50 ± 0,06	0,54 ± 0,06	0,63 ± 0,05	0,54 ± 0,06	0,58 ± 0,06
Me	0,63 (0,60 - 0,65)	0,49(0,46 - 0,63)	0,54(0,48 - 0,58)	0,62(0,55 - 0,66)	0,55(0,52 - 0,61)	0,61(0,56 - 0,66)
Отн. СКВО, %	18	23	25	18	21	22
Хим. элемент	<b>Ni</b>					
С ср.	30,7 ± 1,7	35,2 ± 1,5	28,7 ± 3,0	34,6 ± 2,5	38,0 ± 4,9	29,9 ± 3,3
Me	31 (28 - 33)	34 (31 - 38)	29,5 (26 - 32)	35 (30 - 38)	37 (32 - 40)	31,5 (28 - 34)
Отн. СКВО, %	22	25	23	18	27	24
Хим. элемент	<b>Cu</b>					
С ср.	104,3 ± 4,3	103,3 ± 12,4	100,1 ± 9,1	127,6 ± 10,2	108,3 ± 15,6	115,4 ± 10,3
Me	100 (86 - 113)	99 (88 - 118)	100 (87 - 110)	130 (109 - 142)	109 (102 - 119)	110 (103 - 117)
Отн. СКВО, %	23	24	23	16	24	19
Хим. элемент	<b>Pb (дистилляция)</b>					
С ср.	24,4 ± 0,9	17,1 ± 1,4	26,5 ± 3,4	23,9 ± 2,0	16,1 ± 3,2	21,3 ± 2,4
Me	24 (22 - 26)	19 (17 - 22)	26 (23 - 29)	25 (21 - 27)	16 (14 - 19)	20,5 (19 - 24)
Отн. СКВО, %	16	20	25	18	26	25

Табл.4. Статистическая оценка результатов анализа сквозных проб (просыпка-вдувание)

Просыпка	Сквозная проба 538 (гранит)						
	Дата	2015 г.	2016 г.	2017 г.	2018 г.	2019 г.	2020 г.
N	169	158	154	131	165	99	
Хим. элемент	Ti						
С ср.	0,55±0,04	0,50 ±0,04	0,56±0,06	0,64 ± 0,03	0,66 ± 0,03	0,56±0,04	
Me	0,53 (0,49 - 0,58)	0,49 (0,46-0,53)	0,57 (0,53-0,60)	0,65 (0,59-0,70)	0,66 (0,55-0,69)	0,57 (0,54-0,59)	
Отн. СКВО, %	30	22	22	14	11	12	
Хим. элемент	Ni						
С ср.	27,4 ± 2,6	25,1 ±2,1	26,4 ± 1,8	30,2 ± 1,5	29,5 ± 2,1	27,4±2,2	
Me	27 (18-31)	25 (23-28)	26 (23-29)	30 (27,7-32,3)	29,5 (28-31)	27 (26-29)	
Отн. СКВО, %	27	17	17	13	13	13	
Хим. элемент	Cu						
С ср.	11,3 ±1,5	12,8 ±2	9,64 ± 1,4	15,3 ± 1,3	14,7 ± 1,3	12,3±1,9	
Me	10 (8-13)	12 (11-14)	9,3 (8,5-10,2)	15,4 (13,7-17)	14,7 (12,7-16,0)	12 (11-13)	
Отн. СКВО, %	36	25	24	19	16	17	
Хим. элемент	Pb						
С ср.	4,4±0,8	3,6 ±0,9	5,1 ± 1,1	4,6 ± 0,7	4,4±0,8	4,0±0,9	
Me	4,5 (4,3-4,7)	3,6 (3,2-3,9)	4,9 (4,4-5,6)	4,5 (4,2-4,9)	4,5 (4,3-4,7)	3,9 (3,7-4,2)	
Отн. СКВО, %	19	24	23	16	19	22	
Просыпка	Сквозная проба «Черный сланец»						
Дата	2015 г.	2016 г.	2017 г.	2018 г.	2019 г.	2020 г.	
N	169	158	154	131	165	112	
Хим. элемент	Ti						
С ср.	0,28 ±0,1	0,22 ±0,03	0,17 ±0,03	0,20 ± 0,03	0,28 ± 0,03	0,27 ±0,03	
Me	0,27 (0,23-0,29)	0,22 (0,19-0,24)	0,17 (0,15-0,18)	0,19 (0,17-0,21)	0,29 (0,26-0,32)	0,27 (0,26-0,28)	
Отн. СКВО, %	32	27	27	25	22	20	
Хим. элемент	Ni						
С ср.	163 ±14	130 ±9	155 ± 15	170 ± 8	210 ±14	163 ±9	
Me	160 (150-170)	130 (120-140)	160 (140-170)	170 (160-180)	200 (190-220)	160 (150-170)	
Отн. СКВО, %	17	14	19	11	14	11	
Хим. элемент	Cu						
С ср.	234 ±21	180 ±14	133 ±14	243 ± 15	231 ±13	213 ±12	
Me	240 (210-250)	180 (160-190)	120 (100-150)	250 (230-260)	250 (230-260)	210 (200-220)	
Отн. СКВО, %	18	16	21	12	11	11	
Хим. элемент	Pb						
С ср.	23,5 ±2,4	13,1 ±1,2	19,3 ±2,4	25,6 ± 1,1	24,7 ±1,8	18,7 ±1,5	
Me	23 (22-25)	13 (12-14)	18 (15-21)	25(23-26)	25 (23-26)	19 ( 17-21)	
Отн. СКВО, %	20	18	25	19	15	16	

В результате комплексного подхода к модернизации классического ПКЭСА получен чрезвычайно эффективный метод с двукратным увеличением производительности по сравнению с фотографической регистрацией, достоверное определение содержаний заменило достаточно субъективную визуальную расшифровку спектров. 15 химических элементов: барий, титан, марганец, ванадий, хром, кобальт, никель, цирконий, бериллий, медь, свинец, цинк, серебро, галлий, бор – аттестованы по IV категории.

Внедрение анализатора МАЭС раскрыло новые возможности для дугового атомно-эмиссионного анализа, что обеспечило востребованность и успешное применение аналитического комплекса для анализа горных пород и других объектов окружающей среды. В настоящее время модернизированный метод ПКЭСА рекомендован к применению для геолого-съёмочных работ [8].

## Литература

1. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях: Методические рекомендации. Сост. *Гершман Д.М., Губанов В.А.* Л., ВСЕГЕИ Мингео СССР, 1981.
2. *Юфа Б.Я.* Метрологическое обеспечение качества аналитических работ при региональных геохимических исследованиях. Методические рекомендации. Л. ВСЕГЕИ, 1979.
3. Полуколичественный спектральный анализ при региональных геохимических исследованиях. Методические рекомендации. Л., ВСЕГЕИ, 1981.
4. *Арнаут Н.В., Глухова Н.М. Яковлева Н.А.* Приближённый количественный спектральный анализ природных объектов. Новосибирск, "Наука", 1987.
5. *Арнаут Н.В.* Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Методические рекомендации. АН СССР Сибирское отделение, Новосибирск, 1990.
6. ОСТ 41-08-249-12 Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения исследований химического состава минерального сырья. М., 2012.
7. МАЭС: Техническая документация.
8. Требования к организации, проведению и конечным результатам геолого-съёмочных работ, завершившихся созданием Геолкарты-200 (2-е издание). СПб, ВСЕГЕИ. 2014.

## ЗОЛОТО В ПИРИТАХ И СУЛЬФИДАХ ПО ДАННЫМ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА

Г. А. Шевелев<sup>1</sup>, Э. Н. Каменская<sup>1</sup>, Т. С. Турмагамбетов<sup>1</sup>, Н. Г. Каменский<sup>2</sup>

1 – ТОО «Центр Консалтинг», г. Алматы, Республика Казахстан, 050036, ул. Тлендиева 258В

2 – ТОО «Два Кей», г. Алматы, Республика Казахстан, 050036, ул. Тлендиева 258В

E-mail: german@c-consult.kz

### *Аннотация*

Целью работы является проверка применения метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии (САЭС) для исследования форм нахождения золота в пиритах и сульфидах, в том числе так называемого «невидимого» тонкодисперсного золота. Измерения выполнены как на отдельных монокристаллах пирита, так и в составе некоторых сульфидных месторождений золота и бурого угля Казахстана. Исследования проведены на комплексе «Гранд-Поток» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника», оснащенный системой лазерной абляции и системой ввода пробы в виде водных растворов и аэрозолей. Метод САЭС позволяет регистрировать отдельные частицы золота в порошковых пробах, определять состав частиц, их количество и связь золота с другими элементами пробы. Методом САЭС при использовании лазерной абляции показано, что золото, в основном, концентрируется в приповерхностных слоях кристаллов пиритов, содержащих золото. В объеме кристаллов пиритов золото концентрируется в нарушениях кристаллической решетки. Показано также, что метод САЭС дает возможность определить связь золота с медью, цинком или железом в сульфидах и пиритах, а также давать количественную оценку содержания золота в этих объектах.

**Ключевые слова:** Атомная эмиссия, сцинтилляции, предел обнаружения, спектры выгорания, стандартные образцы, лазерная абляция.

### **Введение**

Известно, что пирит является наиболее распространенным сульфидным минералом золоторудных месторождений. Хотя пирит признан природным концентратором золота, форма нахождения Au в пирите (видимое и рассеянное или «невидимое»), а также механизм его накопления до настоящего времени является дискуссионным. Анализ форм нахождения золота в пиритах посвящено большое количество работ, например, работы [1-12]. В указанных работах главное внимание уделялось исследованию концентрации и формам вхождения субмикроскопического и наноразмерного золота в пириты и сульфиды с применением различных, как косвенных, так и инструментальных методов. Однако идентификацию золота и определение его концентрации проводили традиционным способом: это электронно-зондовый анализ и методы ICP-AES, ICP-MS, AAS и другие. В работе [8] косвенным образом идентифицировали поверхностно-связанное и структурное золото в пиритах в зависимости от удельной поверхности кристаллов и их массы, считая, что малоразмерные кристаллы имеют большую поверхность и содержат поверхностно-связанное золото, а крупные кристаллы содержат структурное – объемное золото. В работе было найдено, что в исследованных пиритах в основном присутствует поверхностно-связанное золото, которое авторы находят косвенным методом на основании размерной зависимости кристаллов пирита. Прямые методы определения форм нахождения золота в пиритах связаны с электронно-зондовыми методами исследования с применением электронных микроскопов (СЭМ-ЭДС), оборудованных энергодисперсионными спектрометрами, а также вторично-ионной масс-спектрометрией (SIMS) и масс-спектрометрией с лазерной абляцией

(LA-MS). В случае электронно-зондовых методов исследования «невидимого» золота в пиритах чувствительность по золоту ограничена применением кремниевого энергодисперсионного детектора для регистрации эмиссии характеристического излучения золота, которая составляет обычно от первых десятков грамм на тонну и выше. В работе [6] приводятся аргументы в пользу того, что золото не может внедриться в решетку пирита из-за большого размера ионного радиуса атомов золота по отношению к межплоскостному расстоянию в кристаллах пирита. Кроме того, в экспериментах показано, что при кристаллизации большинства зерен пиритов растворенные примеси и золото выдавливаются на поверхность, в области каверн и дислокаций в виде субмикронных и наноразмерных частиц.

Однако методы, которые применяли для идентификации золота в вышеназванных работах, позволяют определять только валовый состав Au в пиритах. Нахождение частиц золота в объеме или на поверхности кристаллов пирита эти методы не позволяют определять. Известно небольшое количество работ, в которых используется прямой локальный анализ распределения золота в пиритах и сульфидах по глубине и поверхности отдельных кристаллов [9, 10, 12]. В этих работах использовались методы SIMS и LA-MS. В нашей работе предлагается новый инновационный метод – САЭС, связанный с применением регистрации сцинтилляций (регистраций вспышек отдельных частиц золота в пробах) на атомно-эмиссионном комплексе «Гранд-Поток» производства «ВМК-Оптоэлектроника». Метод позволяет регистрировать отдельные частицы золота в пробах, определять количество частиц, их крупность, концентрацию и связь золота с другими элементами. Кроме того, комплекс «Гранд-Поток», дополненный установкой лазерного пробоотбора, позволяет определять локальное распределение частиц золота в монолитных кристаллах пиритов и сульфидов, как на поверхности, так и в объеме кристаллов.

### **Экспериментальная часть**

Пробы кристаллов пиритов (рис. 1, 2), истертые до 200 меш (75 мкм) исследовались на комплексе «Гранд-Поток» путем просыпки их с транспортной ленты в дуговой разряд. Интенсивности сигнала золота на линии 267,595 нм измерялись в течение времени поступления пробы в дуговой разряд (13-15 с) с дискретностью от 3 до 10 мс. При этом регистрируется общее количество частиц, интенсивности отдельных частиц и их общая интенсивность в образцах пиритов. На основании измеренных интенсивностей частиц Au в стандартных образцах строится зависимость интенсивности сигнала на линии 267,595 нм от концентрации Au. На основании этих зависимостей определяется содержание Au в исследуемых образцах. Описанный выше метод позволяет определять и другие примеси в пробах, при этом пределы обнаружения составляют: для Au до - 0,01 г/т, для Ag - до 0,05 г/т. Применение метода САЭС для определения примесей золота в бурых углях описано в [13-15]. Метод САЭС позволяет также визуализировать наличие частиц золота или какого-либо другого элемента в пробе по их сцинтилляциям. То есть, он позволяет видеть «невидимое» золото в пиритах, сульфидах и других различных объектах. На этом основании его можно рассматривать как атомно - эмиссионный микроскоп или сцинтилляционный микроскоп. Проведенная в ТОО «Центр Консалтинг» модернизация прибора «Гранд-Поток», позволяет использовать его в режиме сцинтилляций как микроскоп при исследовании растворов (растворенных в жидких средах веществ), водных аэрозолей, аэрозолей, полученных при лазерной абляции твердых материалов (включая кристаллические образцы, мономинералы, порошки рудных проб с локальностью от 1 мм и более). Учитывая высокую чувствительность метода САЭС и возможность прямого определения аналитов в различных материалах, мы попытались использовать его для определения форм нахождения золота в пиритах.

Для исследований выбирались монокристаллы пиритов разного происхождения и разных размерностей (от 10 см по грани до единиц мм и менее (рис. 1, 2).

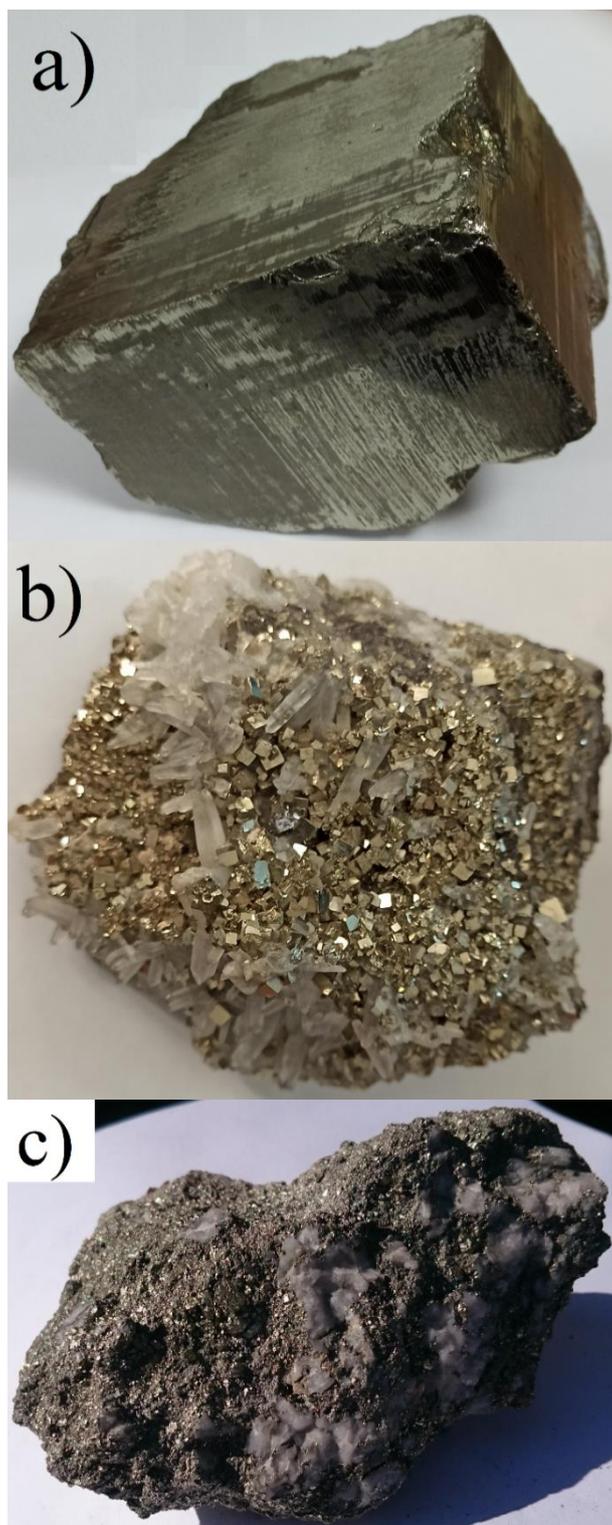


Рис. 1. Фотографии образцов пирита с разными размерами кристаллов: а) – размером 10x15x12 см; б) – размером ~ 1 см; в) – размером до 1 мм и менее (микросульфид)

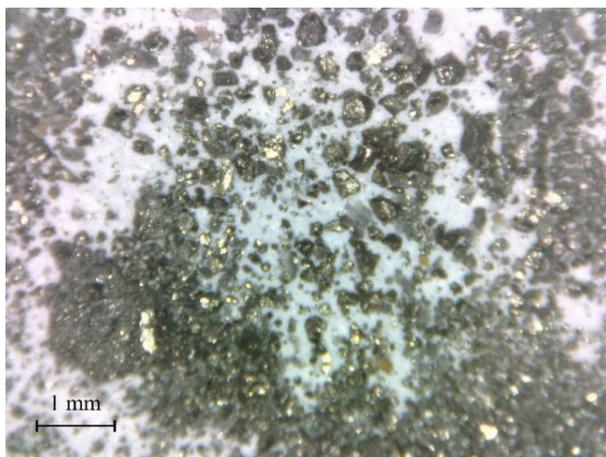


Рис. 2. Фотография кристаллов пирита с друзы рис. 1с, которые использовались в данной работе. Размер кристаллов пирита от 40 до 470 мкм

Кроме того, исследовались пириты, входящие в состав углей. Монокристаллы пиритов готовили к исследованию согласно методике, описанной выше. Измерения проводили в режиме сцинтилляций. Кроме того, в режиме сцинтилляций измеряли не только Au на длине волны 267,595 нм, но и линии примесей, близких к линии золота: Cr 267,598 нм; Cr 267,568 нм; Fe 267,607 нм; Mn 267,585 нм; Ti 267,594 нм; U 267,588 нм; V 267,599 нм; W 267,571 нм; W 267,586 нм, с целью учета их вклада как мешающего фактора. Спектры сцинтилляций, измеренных на этих линиях, свидетельствуют о степени влияния их на линию золота. Общий состав исследуемых пиритов определяли на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре РЛП-21. Эти данные помогают разобраться со спектрами сцинтилляций и оценить вклад мешающих линий. Все спектры сцинтилляций, связанные с регистрацией золота в исследованных пиритах, имеют общие признаки.

В спектре сцинтилляций Au на длине волны 267,595 нм имеются как отдельные вспышки в разные моменты времени регистрации, так и сплошной спектр, имеющий шумовую форму (непрерывное распределение импульсов примерно одинаковой амплитуды в течение времени выгорания пробы 13-15 сек.). При этом отдельные вспышки Au могут быть как выше уровня сплошного спектра, так и могут не выделяться от фона сплошного спектра если частицы золота мелкие-порядка 1 мкм и менее (рис. 3а, 3б). Если частицы Au мелкие – менее 1 мкм, форма спектра сцинтилляций Au имеет очень неравномерный характер, содержащий целые группы сцинтилляций и отдельные вспышки до 15 условных единиц интенсивности (кристалл до 10 см по грани (рис. 1а)). В соответствии с калибровкой по размеру частиц золота, проведенной в оптический микроскоп, минимальный размер частиц золота в этом пирите составляет 0,2-0,4 мкм и 0,2-0,5 мкм по относительной интенсивности сигнала сцинтилляций.

Форма и интенсивности спектра сцинтилляций имеют сплошной характер для всех изученных нами монокристаллов пирита на линиях, далеких от линии золота – Cr 267,568 нм; Fe 267,607; W 267,571 нм; Mn 267,585 нм. Сцинтилляции Au становятся видны при разбавлении пробы в 2 раза буфером (рис. 4). В том случае, когда спектр сцинтилляций выше сплошного фона (когда частицы золота крупные - десятки мкм и более), отдельные вспышки золота становятся выше сплошного фона сцинтилляций и даже видны на далеких от линии золота линиях. При исследовании распределения драгметаллов в крупных кристаллах пирита (рис. 1а) было замечено, что в материале, соскобленном с поверхности кристалла видны вспышки Au, Ag, Pt (рис. 5).

В случае рассмотрения сцинтилляций золота и на близких к нему линиях: Co 267,598 нм; Cr 267,568 нм; Ti 267,594 нм; U 267,588 нм; W 267,586 нм наблюдается четкое следование положения по времени всех вспышек золота и их относительных

интенсивностей на всех линиях примесей если вспышки золота превышают сплошной фон сцинтилляций на этих линиях (в данном случае это наложения линий золота, так как линии примесей малочувствительны).

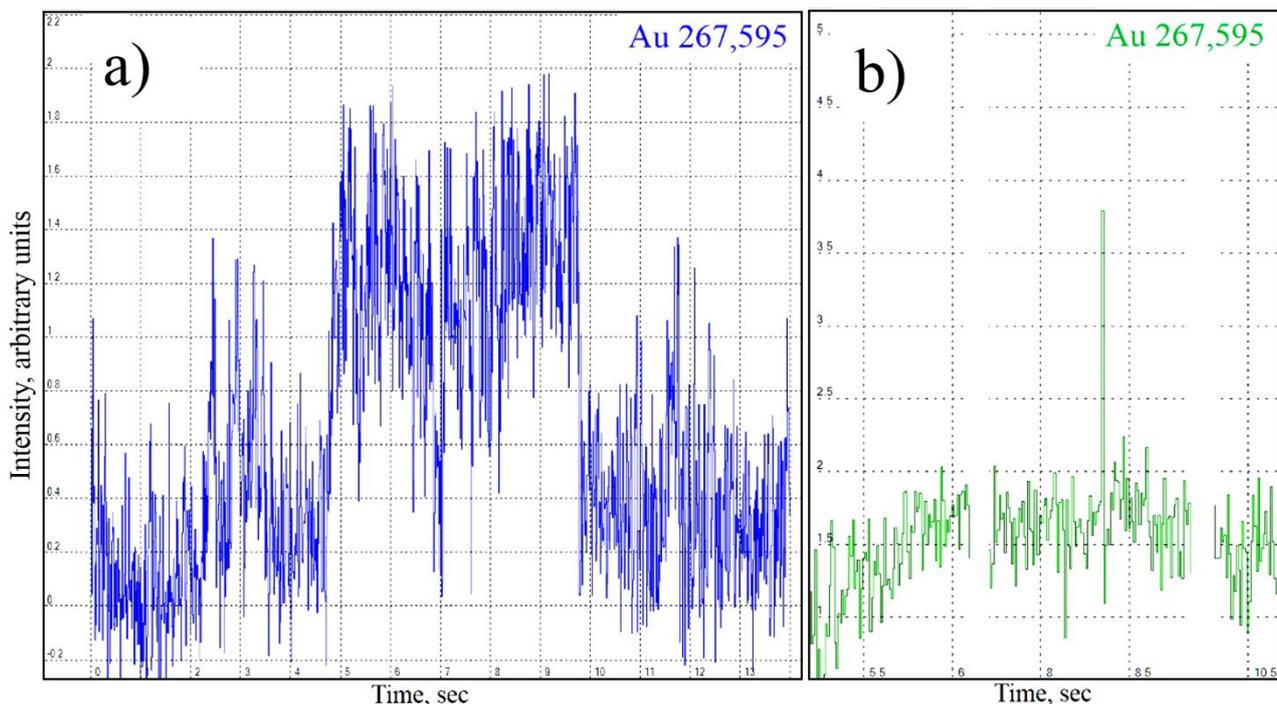


Рис. 3. Спектры сцинтилляций проб с кристаллов пирита: а) – с объема крупного кристалла (рис. 1а); б) – с объема кристалла малой друзы (рис. 1б).

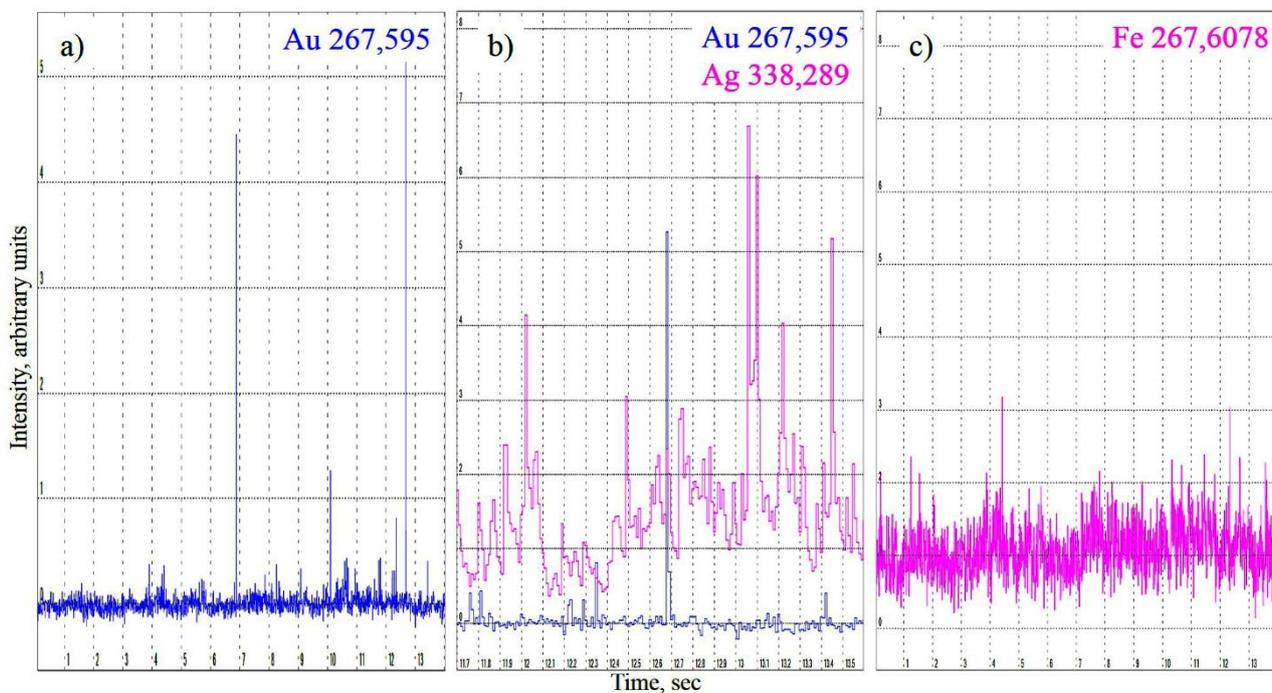


Рис. 4. Спектры сцинтилляций проб с объема кристалла пирита (рис. 1а) при разбавлении пробы в 2 раза буфером: а) – вспышки Au; б) – вспышки Au и Ag, частицы золота и серебра не связаны; с) – сплошной фон сцинтилляций Fe.

Эксперименты показали также, что в случае, если вспышки золота скрыты за сплошным фоном сцинтилляций, (когда частицы золота очень малы - менее 0,1 мкм), следует пробу разбавить буфером, не содержащим Au от 2 до 10 раз (чтобы сплошной фон не превышал 0,1-0,5 относительных единиц - коэффициент разбавления выбирается экспериментально в каждом случае). При этом происходит разбавление мешающих элементов и резко уменьшается фон сцинтилляций от десятков относительных единиц до единиц и менее. Мешающий фактор от них также сильно уменьшается (уровень интенсивностей сцинтилляций сплошного спектра падает до 0,1 и менее). При этом частицы золота по размеру остаются в том же размерном диапазоне, но их общее количество пропорционально уменьшается. Для их регистрации надо просыпать большее количество разбавленных проб. Для определения содержания золота в этом случае необходимо изменить уровень порога и произвести градуировку по золоту.

Следует также сказать, что, хотя в монокристаллах пиритов основным элементом является железо, фон от железа в сцинтилляциях не сильно влияет на сцинтилляции золота. Большее влияние оказывают такие элементы как W; Cr; Co; V. Наибольшее влияние оказывает W (от 1 % и более). Как было показано выше, это решается путем разбавления буфером.

Эксперименты также показали, что по всем исследованным монокристаллам не замечено увеличения содержания Au на мелких кристаллах пирита, как это отмечается в [8] если это не касается одного месторождения. Также замечено, что в исследованных сульфидах, где по данным РФА – анализам: меди, цинка, железа и серы от 4 до 10 %, характер спектра сцинтилляций такой же, как и на пиритах. Не замечено также связи золота с Cu и Zn по данным измерений сцинтилляций - (рис. 1с). Вероятнее всего золото в этом образце связано с пиритом.

Измерения сцинтилляций материала, соскобленного с поверхности крупных кристаллов пирита, показало общий характер распределения Au, Ag, и Pt в пиритах. Крупных частиц золота, больше 10-15 мкм, не наблюдается. В объеме кристалла пирита (рис. 1а) отдельных вспышек Au, Ag, Pt не видно. Фон спектра сцинтилляций обусловлен Fe на длине волны 267,607 нм. При разбавлении данной пробы буфером в 2 раза наблюдается резкое снижение фона и появление сцинтилляций Au, Ag, Pt (рис. 4). Одной из причин резкого уменьшения фона сплошного спектра сцинтилляций при разбавлении проб пирита буфером и обнаружения сцинтилляций золота, является понижение температуры дугового разряда и в первую очередь выгорания золота с поверхности частиц пирита, сам пирит выгорает при более высокой температуре, а также выгорания примесей хрома, вольфрама, кобальта и т.д. Кроме того, в спектрах сцинтилляций образцов, содержащих самородное (кварцевожильное) золото (месторождение Гагаринское) наблюдаются частицы свободного золота до 100 и более мкм. – при относительной интенсивности до 100 и более, как и в месторождении угля Шоптыколь, где золото было сконцентрировано путем прокаливания. Такая же ситуация по месторождению Бакырчик, где золото связано с пиритом, а частицы золота по данным сцинтилляционного анализа - мелкие до 10 мкм и менее.

### **Обсуждение результатов**

Измерения сцинтилляций Au, Pt, Ag проведенные на пиритах (рис. 1) показали, что Au, Pt, Ag были зафиксированы только в кристалле (рис. 1а). В объеме кристаллов драгоценные металлы не видны на общем фоне сцинтилляций от железа (рис. 3а). Однако они появляются при разбавлении пробы пирита буфером в 2 раза, не содержащим Au (рис. 4). При этом интенсивности сцинтилляций составляют в пределах нескольких относительных единиц. Измерения сцинтилляций на материале, соскобленном с поверхности кристалла (рис. 1а) дали значительные интенсивности Au, Pt, Ag – от 10 до 30 относительных единиц (рис. 5).

Этот эффект увеличения содержания драгоценных металлов при анализе поверхности кристалла пирита подтверждает выводы, сделанные в работе [6] о том, что растворенные примеси в кристалле пирита при его кристаллизации концентрируются к поверхности кристалла, а также в областях повреждений и дислокаций внутри кристалла (рис. 5, 6). На рис. 6 показаны скопления частиц Au, обнаруженные в объеме кристалла (рис. 1а) при лазерной абляции и просыпке полученного аэрозоля в дуговой разряд комплекса «Гранд-Поток». Диаметр сканирования лазерного луча 2 мм. Размер скопления золота по оценке составляет примерно  $(0,040 \times 1,2 \times 0,17)$  мм. В процессе измерений сцинтилляций обнаружилось, что в объеме кратера присутствует только Au около 2 г/т (рис. 6), а Pt и Ag меньше 0,02 г/т, в то время как на поверхности кристалла (рис. 1а) найдены Au, Ag, Pt в пределах от 2 до 5 г/т (рис. 5). В объеме кристалла пирита (рис. 1а) обнаружено Au и Ag >1 г/т (рис. 4b). Это также свидетельствует о том, что Au и Ag мигрируют к поверхности и дислокациям в кристаллах пирита при их кристаллизации. Поскольку в кристаллах пирита расстояние между атомами серы равно  $2,05 \text{ \AA}$ , а размеры атомов Au и Pt равны  $1,37 \text{ \AA}$  и  $1,38 \text{ \AA}$  соответственно, и размер атомов Ag –  $1,17 \text{ \AA}$ , то эти атомы могут мигрировать в объеме пирита к поверхности и по нарушениям кристаллической структуры. Кроме того, по результатам анализа (рис. 6) видно, что интенсивности вспышек золота в скоплении меньше 10 относительных величин. Крупных частиц (вспышек) золота не наблюдается. Минимальный размер частиц золота по спектрам сцинтилляций в пиритах при разбавлении проб буфером или при лазерной абляции составляет примерно 0,2-0,3 мкм. Это также свидетельствует о том, что в объеме кристаллов пирита присутствует только мелкое, наноразмерное “невидимое” золото (рис. 3, 4). Наличие в кристаллах пирита Au и Ag подтверждают спектры сцинтилляций осадков с разрядной камеры. Видны только сцинтилляции Au и Ag. Сцинтилляций Pt не видно, так как она имеет давление насыщенных паров на два порядка меньше, чем Au и Ag.

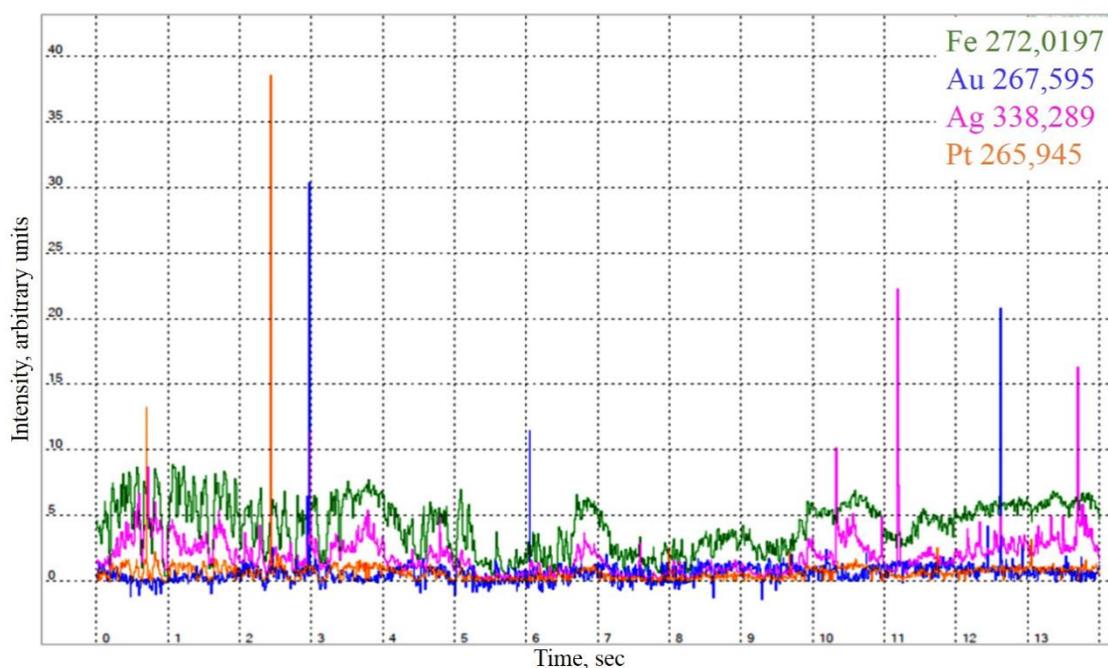


Рис. 5. Проба с поверхности кристалла пирита (рис. 1а). Видны вспышки (сцинтилляции) частиц Pt, Au, Ag (желтый, синий, розовый соответственно) на фоне сплошного спектра Fe. Содержание Au, Pt, Ag – 2-5 г/т.

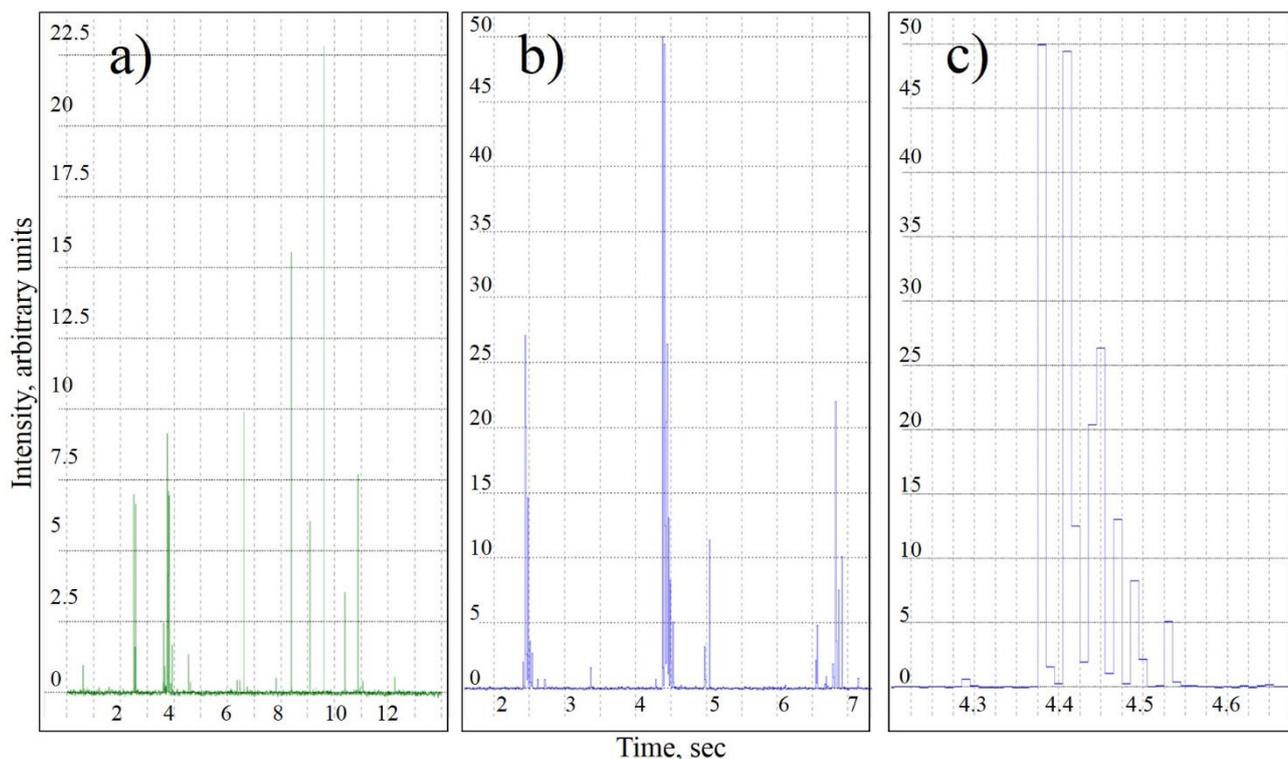


Рис. 6. Спектр сцинтилляций Au на пробе объема кристалла пирита (рис. 1) полученного с помощью лазерной абляции. а) – присутствуют как отдельные частицы Au, так и скопления частиц Au; б) – большие скопления частиц золота; в) – фрагмент большого скопления частиц золота.

### Заключение

Проведенные исследования показали возможность применения метода САЭС для определения формы нахождения золота в пиритах и сульфидах, в виде мелкого, наноразмерного “невидимого” золота, а также для регистрации и исследования отдельных частиц золота и других драгоценных металлов, их связи между собой. В этом плане метод САЭС можно рассматривать как атомно-эмиссионный или сцинтилляционный микроскоп.

Во всех исследованных пиритах не замечено зависимости содержания золота от размеров кристаллов пирита. Показано также, что крупных частиц золота в объеме кристаллов пиритов нет. В основном это частицы размером от единиц микрон и менее. Минимальный размер частиц золота в исследованных пиритах составляет не больше 0,1-0,5 мкм. Так называемых, “ураганных” содержаний золота в пиритах не найдено.

Показано также, что золото и другие драгоценные металлы сосредоточены в поверхностных слоях кристаллов пирита и в нарушениях кристаллической решетки. При этом интенсивности вспышек частиц могут достигать до 30 относительных единиц. Это свидетельствует в пользу того, что золото и другие драгоценные металлы накапливаются на этих поверхностях и неоднородностях кристаллической решетки как на стоках. В объеме некоторых кристаллов пиритов, путем лазерной абляции, обнаружены скопления частиц золота в трещинах или полостях с характерными размерами - доли мм. При истирании кристаллов пирита до размеров порядка 75-100 мкм и исследовании порошка методом САЭС получены пределы обнаружения по золоту ~ 0,01 г/т.

## Литература

1. Андреев Б.С. Пирит золоторудных месторождений. Москва, “Наука”, 1992, 143 с.
2. Беликова Г.И., Салихов Д.Н., Бердников П.Г. К вопросу об изоморфизме золота в пирите // Геологический сборник № 3. Информационные материалы ИГ УНЦ РАН, 2003, с. 190-193. [http://ig.ufaras.ru/File/E2003/03301\\_03.pdf](http://ig.ufaras.ru/File/E2003/03301_03.pdf)
3. Вареничев А.А., Комогорцев Б.В., Громова М.П. Сырьевая база золота России // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2016, № 8, с. 212–220.
4. Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений, 2015, 57 (4), с. 267-298. DOI: 10.7868/S001677701504005X
5. Плотинская О.Ю. Минералогия благородных металлов в рудах золото-порфирового месторождения Юбилейное (Казахстан) // Минералогия, 6(3), 2020, с. 44–53. DOI: 10.35597/2313-545X-2020-6-3-4
6. Рождествина В.М., Неронский Г.И., Бородавкин С.И., Федорова Н.В. Формы вхождения золота в пирит // Труды международной научной конференции “Федоровская сессия-2008”, Санкт-Петербург, 2008, с. 92-95. Российское минералогическое общество, RMS DPI 2008-2-26-0, <http://minsoc.ru/FilesBase/2008-2-26-0.pdf>.
7. Сидорова Н. В., Викентьев И. В., Абрамова В. Д., Ковальчук Е. В. Золото и другие элементы-примеси в пирите Березовского месторождения, Средний Урал // ЛИТОСФЕРА, 2019, том 19, № 2, с. 327–336. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-2-327-336
8. Таусон, В.Л., Кравцова Р.Г., Смагунов Н.В., Спиридонов А.М., Гребенщикова В.И., Будяк А.Е. Структурное и поверхностное золото в пиритах месторождений разных генетических типов // Геология и геофизика, 2014, т. 55, №2, с. 350-369. DOI: 10.15372/GiG201400210.
9. Morishita Y., Shimada N., Shimada K. Invisible gold in arsenian pyrite from the high-grade Hishikari gold deposit, Japan: Significance of variation and distribution of Au/As ratios in pyrite // Ore Geology Reviews, 2018, 95, p. 79-93. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2018.02.029.
10. Morishita Y., Hammond N.Q., Momii K., Konagaya R., Sano Y., Takahata N., Ueno H. Invisible Gold in Pyrite from Epithermal, Banded-Iron-Formation-Hosted, and Sedimentary Gold Deposits: Evidence of Hydrothermal Influence // Minerals, 2019, 9 (7), 447, p. 1-24. DOI:10.3390/min9070447 ([www.mdpi.com/journal/minerals](http://www.mdpi.com/journal/minerals))
11. Pokrovski G.S., Kokh M.A., Proux O., Hazemann J-L., Bazarkina E.F., Testemale D., Escoda C., Boiron M-C., Blanchard M., Aigouy T., Gouy S., Parseval P., Thibaut M. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system // Ore Geology Reviews, Vol. 109, 2019, p. 545-563. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.04.024>
12. Thella J.S. The influence of mineralogy and surface chemistry on flotation of Cortez complex carbonaceous double refractory gold ore // A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at The University of Queensland. Sustainable Minerals Institute Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, 2018, 271 p.
13. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бабин С.А. Аналитические возможности спектрального комплекса “Гранд-Поток” при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах // Аналитика и Контроль, 2017, Т. 21, №1, с. 6-15. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.001.
14. Шевелев Г.А., Василенко Л.И., Каменская Э.Н., Турмагамбетов Т.С., Каменский Н.Г., Поярель А.А., Айбеков К.Ж. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2019, Том 85, № 1 (II), с. 38 – 45. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44.
15. Шевелев Г.А., Турмагамбетов Т.С., Каменский Н.Г. Аналитические и методические инновации, применяемые в ТОО “Два Кей”. LAMBERT Academic Publishing, 2019, 80 с.

## **МНОГОМЕРНАЯ ГРАДУИРОВКА В МЕТОДЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ**

**Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева**

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

E-mail: shev@igc.irk.ru

### ***Аннотация***

Последние достижения в области инструментальной аналитической химии связаны с разработкой приборов, регистрирующих множество аналитических сигналов и использующих разнообразные способы обработки информации, что, в свою очередь, привело к необходимости использования прогрессивных математических приёмов для проектирования экспериментов и анализа большого объёма получаемых данных.

Наибольший интерес многомерные подходы представляют для наук о Земле и жизни, т.к. большинство исследований основано на измерении химического состава сложных природных органоминеральных веществ и характеристики их составов, от которых напрямую зависят их свойства. Природные объекты по своему происхождению многомерны, поэтому для их изучения и аналитического контроля привлекают несколько методов анализа и одномерные приёмы обработки, чтобы достичь требуемой точности результатов. Применение специальных математических приёмов обработки аналитических сигналов в эмиссионных спектрах объективно снижает затраты при улучшении точности.

### **Введение**

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) является одним из старейших аналитических инструментальных методов. Основополагающие основы метода АЭС были описаны более ста лет назад:

- каждый химический элемент в спектре излучения (эмиссии) имеет свои характеристические спектральные линии (идеальный спектр);
- интенсивность линий каждого элемента увеличивается пропорционально содержанию этого элемента в пробе.

Дальнейшее совершенствование метода заключалось в разработке новых источников возбуждения атомов и ионов; эффективных и надежных систем введения образцов; новых диспергирующих и фотоэлектрических регистрирующих систем, т.е. в развитии спектральных установок.

Термические источники возбуждения атомов и ионов позволяют получить спектры практически любого элемента, присутствующих в образце. Оптические схемы атомно-эмиссионных приборов с помощью достаточно простой оптики в сочетании с многоканальными детектирующими устройствами регистрируют излучение в широком интервале длин волн при большом динамическом диапазоне. Таким образом, становятся очевидны преимущества прямой АЭС, как многоэлементного аналитического метода. Благодаря регистрации множества аналитических сигналов наиболее яркой становится тенденция определять всё больше число элементов с более низкими содержаниями (концентрациями), дополнительно уточнять формы вхождения элементов и структуру веществ. Поскольку существует немного многоэлементных методов с такими богатыми аналитическими возможностями, как у АЭС, то при условии дальнейших исследований применения прогрессивных математических приёмов для проектирования экспериментов и анализа большого объёма получаемых данных, этот метод имеет богатые перспективы.

В программной статье М. Margoshes [1] связывал перспективы развития атомно-эмиссионного анализа с его возможностью одновременного определения макро- и микроэлементов в пробе при минимальной информации о связях между зарегистрированными данными и составом образца в сочетании с элементарными вычислительными процедурами. Margoshes отмечал, что нет смысла регистрировать большое количество данных до тех пор, пока не будут найдены способы обработки получаемой спектральной информации. Переход с фотографической регистрации на фотоэлектрическую привел к меньшему числу операций при обработке спектральной информации. Например, при фотографической регистрации обработка заключалась в построении характеристической кривой (для перевода почернения в интенсивность, нахождение места положения пика линии аналита), определение точек и интенсивности фона, построение одномерных градуировок, получение результатов анализа проб, затем проверка качества градуирования и полученных результатов. Вся спектральная информация хранилась на фотопластинках, а её обработка велась визуально или вручную, результаты записывались на бумаге. В настоящее время основным средством хранения, обработки и передачи любого вида информации является персональный компьютер, с помощью которого проводят кодирование информации. Развитие новых технологий регистрации спектров требует новых и более эффективных методов анализа данных, в то время как расширение возможностей персональных компьютеров позволило проводить более интенсивные вычисления, что, в свою очередь, открывает множество новых возможностей для совершенствования метода АЭС. В связи с этим стало эффективным использование многомерных математических способов обработки спектральных данных и теперь можно разрабатывать сложные программные приложения для управления технологическими процессами.

Всё чаще аналитики используют в своей практике многомерные математические приёмы как для выбора спектральных линий, выделения полезных аналитических сигналов и построения градуировок, так и для контроля качества результатов анализа [2, 3]. При этом остаются открытыми вопросы о необходимости применения таких математических приёмов и определении круга аналитических задач, для которых они наиболее эффективны. В случае АЭС многомерность наблюдается (1) при регистрации спектров на одной и той же длине волны излучения одного и того же аналита при последовательном измерении сигнала, который разделён во времени на части системой регистрации или за счёт последовательно высвечиваемых импульсов излучения от отдельных частиц вещества, содержащих аналит, а также (2) при одновременной регистрации групп спектральных линий одного/нескольких элементов. Каждый вариант регистрации можно использовать для количественного определения, так как результатом химических измерений будет являться регистрируемая величина сигнала, т.е. последовательностей сигнала или функций сигнала. В любом случае, в спектре анализируемых веществ наблюдаются спектральные и неспектральные влияния. Проблема заключается в том, чтобы определить связь между измеряемым свойством и содержанием (концентрацией), и она усложняется тем, что для образцов, содержащих несколько форм вхождения элементов, может присутствовать несколько не повторяющихся видов влияний.

Многочисленное число работ, посвящённых сравнению различных типов градуировки, касаются разных аналитических методов, но не АЭС с дуговым разрядом. В этих работах показано, что превосходство одного типа над другим для одного набора данных не может быть однозначно применимым к другому набору данных, поскольку относительная производительность типов градуировки всегда зависит от структуры данных. Вопрос о том, зависит ли относительная эффективность методов от размера градуировочных данных, неясен и обычно игнорируется. В связи с этим цель настоящей работы заключается в определении способа выбора математических методов и оценки условий их применения в АЭС с дуговым разрядом.

## Экспериментальная часть

### Объекты исследования

В связи с тем, что большинство исследований в науках о Земле и жизни основано на измерении химического состава сложных природных органоминеральных веществ и характеристике их составов, то наибольший интерес многомерные подходы представляют для одновременного анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, золотосеребряных руд и продуктов их переработки. Поэтому для оценки условий применения математических методов использовали стандартные образцы разнообразных природных сред, благодаря которым наблюдаются разные влияния на аналитические сигналы при их стабильности во времени.

### Оборудование и материалы

Методика реализована на спектральном комплексе, состоящем из полуавтоматической установки «Поток» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия), дифракционного спектрографа ДФС-458 С (НПО КОМЗ, Россия) и многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия). Комплекс обеспечивает:

- испарение материала дисперсных проб, вводимых по способу вдвухвания-просьпки в горизонтальную дугу переменного тока;
- возбуждение атомов и молекул в плазме дугового разряда;
- преобразование излучения в спектр в диапазоне 190÷360 нм с обратной дисперсией 0,54 нм/мм (третья решётка спектрографа) или в диапазоне 290÷546 нм с обратной дисперсией 0,8 нм/мм (вторая решётка спектрографа и СЗ фильтр);
- фотоэлектрическую регистрацию интенсивности аналитических сигналов и фона во всём спектральном диапазоне, с передачей их в компьютер.

Калибровка спектрального комплекса выполняется в соответствии с его правилами эксплуатации и методикой поверки [4-8]. Режимы управления спектральным комплексом для получения и регистрации спектров задаются и реализуются в программном обеспечении (ПО) «Атом» и «Дуга» [8].

*Математические методы обработки спектральной информации и приёмы оценки применимости градуировок*

Первичная обработка зарегистрированной спектральной информации (профилирование, вычисление аналитических параметров) проводится в ПО «Атом» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Россия) согласно методическим рекомендациям [9, 10]. Построение градуировочной зависимости для разных аналитов выполняется в ПО «Атом» или «ИПП АРДЭС» (интегрированный программный продукт автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров, ООО «Спектр-Информ», Россия) [11]. Градуировка устанавливается по спектрам образцов сравнения и базируется на эмпирической формуле Ломакина-Шайбе

$$I = aC^b, \quad (1)$$

где  $I$  – интенсивность спектральной линии;  $C$  – содержание элемента;  $a$  и  $b$  – некоторые постоянные, зависящие от свойств излучающих атомов и способа возбуждения спектра, т.е. этими коэффициентами только частично определены спектральные и матричные влияния на интенсивность спектральной линии. При измерении аналитического сигнала на конкретной длине волны используют одномерные градуировки, если же аналитические сигналы наблюдают для группы линий одного и того же аналита, то применяют многомерное градуирование.

Как правило, в классическом (одномерном) виде, градуировочная модель – это логарифмированное уравнение (1)

$$\lg ap = a_1 + a_2 \lg c, \quad (2)$$

где  $\lg ap$  и  $\lg c$  – логарифмы численной оценки интенсивности спектральной линии (АП) и массовой доли элемента соответственно;  $a_1$  – регрессионные коэффициенты. В многомерном

виде, где многомерность выражена числом групп линий одновременно определяемых элементов, участвующих в градуировании,

$$\lg AP = A \times \lg C + E, \quad (3)$$

где  $\lg AP$  и  $\lg C$  – матрицы логарифмов аналитических параметров, вычисленных на длине волны каждой спектральной линии из используемой группы, и массовых долей элементов соответственно;  $A$  – матрица регрессионных коэффициентов, найденных в соответствии с типом многомерной градуировочной модели.

Регрессионные коэффициенты могут быть определены с помощью ряда методов, таких как обычный метод наименьших квадратов (МНК), ранговая регрессия, множественная линейная регрессия, нелинейная регрессия, регрессия главных компонент, регрессия проекцией на латентные структуры (частичная регрессия наименьших квадратов) и др. Наиболее распространенным статистическим методом является регрессия наименьших квадратов, которая по данным при минимизации остаточной суммы квадратов находит «наилучшую аппроксимацию». Обычно градуировочная задача предполагает линейную зависимость между откликом системы и содержанием аналита, однако градуировка становится нелинейной, когда присутствуют высокие уровни шума в данных, что типично для АЭС при работе с твёрдыми образцами. В работе используются классическая одномерная градуировка и два типа  $n$ -мерных градуировок: множественная линейная регрессия (МЛР) и регрессия на проекции латентных структур (РПЛС) [12].

Со статистической точки зрения наиболее известной линейной моделью является МЛР, в которой используется несколько переменных, причём они могут быть сильно коллинеарными. Модели на основе МЛР удобны, как для градуирования, так и предсказания (определение содержаний) при условиях, что наблюдается линейная зависимость между интенсивностью и содержанием, а предсказание выполняется в диапазоне определяемых содержаний аналита (области определения градуировки). Другим широко известным проекционным методом является РПЛС. Регрессия состоит из двух параллельных действий – одновременного разложения матриц со спектральными данными и содержаниями. РПЛС – это линейный метод, но вполне хорошо работает с данными со средней нелинейностью [13], что часто присутствует в данных АЭС с дуговым разрядом.

Оценка качества градуировки в статистической литературе основывается на следующих показателях: коэффициенте корреляции ( $R^2$ ), среднеквадратичной ошибке предсказания (RMSEP). Мы дополнительно используем оценку относительной систематической погрешности. Относительные величины погрешностей являются более устойчивыми оценками, поэтому используются при оценивании качества результатов. В случае прямого АЭА, когда анализируемое вещество не проходит дополнительной обработки, кроме измельчения, матричные и спектральные эффекты оказывают максимальное воздействие на получаемый результат, размах ОСП следует считать мерой отличия химического состава всего набора образцов в обучающей выборке. Размах относительной систематической погрешности (РОСП) является интервальной оценкой качества градуировки при обучении и тестировании. Величина РОСП показывает, насколько модель градуировки способна учесть различие составов градуировочных образцов [14]. Такая оценка не накладывает ограничений на тип и размерность градуировочной модели, т.к. нормирование систематической погрешности на среднюю концентрацию приводит к относительным величинам, повышая устойчивость оценки.

#### *Аналитические методики*

При определении массовых долей фтора [9] или Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Tl, Ge, Bi и Cd [10] в порошковых пробах для минимизации случайной погрешности и повышения точности определения содержаний, предсказанных по измерениям реальных образцов, необходимо чтобы измерения были усреднены как минимум по двум повторным измерениям. В некоторой литературе отмечается необходимость использования большего числа повторных измерений, однако более трёх параллельных оказывается экономически не выгодно, а более шести – не дают дополнительной выгоды со

статистической точки зрения [15]. Спектры испускания для стандартов и исследуемого вещества проб получают в идентичных условиях. Для получения достоверного результата определения и расчёта его метрологических характеристик проводят два параллельных измерения каждого образца (пробы).

В обсуждаемых методиках не используется изменение агрегатного состояния анализируемого вещества, поэтому при введении вещества в плазменный разряд по способу вдувания-просылки ярко проявляются систематические погрешности, обусловленные разнообразным минеральным и гранулометрическим составом, матричными влияниями и спектральными помехами, даже для легколетучих элементов (Ag, As, Bi, Ge и др.). Сложность построения n-мерных градуировок для Au и Tl связана с тем, что в большинстве градуировочных СО содержания макрокомпонентов не аттестованы, что необходимо при построении структур многомерных градуировок. Кроме этого, на величину интегрального сигнала Au влияют размеры частиц, содержащих золото, их распределение в пробе и представительность аналитической навески. В методике определения фтора по молекулярной полосе  $\text{CaF}^+$  влияние химического и минерального состава проб на результаты определения фтора минимизировали буферированием. Состав буфера (50 % графитового порошка чда., 43 % CaO и 7 % NaCl) подобран таким образом, чтобы в плазме присутствующий в пробах фтор образовывал устойчивые к диссоциации молекулы, приводя к усилению полос  $\text{CaF}^+$ .

Операционные условия и условия вычисления аналитических параметров линий аналитов в каждой методике выполнялись согласно их задокументированным прописям [9, 10]. При многомерном градуировании снижение погрешностей достигается использованием линий макроэлементов, линий-аналогов мешающих элементов и группы линий аналита (одновременно атомные и ионные спектральные линии). В любом случае, содержание аналитов в пробах устанавливается по спектрам образцов сравнения, к которым относятся государственные, отраслевые и предприятий стандартные образцы, а также искусственные аттестованные смеси состава природных и техногенных сред [9, 10, 12, 14].

## Результаты и обсуждение

*Определение массовых долей фтора в горных породах, рыхлых отложениях, донных осадках, почвах и золе*

Основное требование к стандартным образцам, участвующим в градуировании, заключается в их адекватности по составу к анализируемым объектам. Однако применение в единой одномерной градуировке разнотипных стандартов может ухудшить точность предсказания. Поэтому для определения фтора в ПО «Атом» использованы индивидуальные градуировки первой степени для следующих групп объектов: (1) горные породы и руды; (2) почвы, речные, озерные и терригенные осадки, золы; а в ИПП АРДЭС использована единая многомерная градуировочная зависимость. Правильность полученных результатов подтверждена

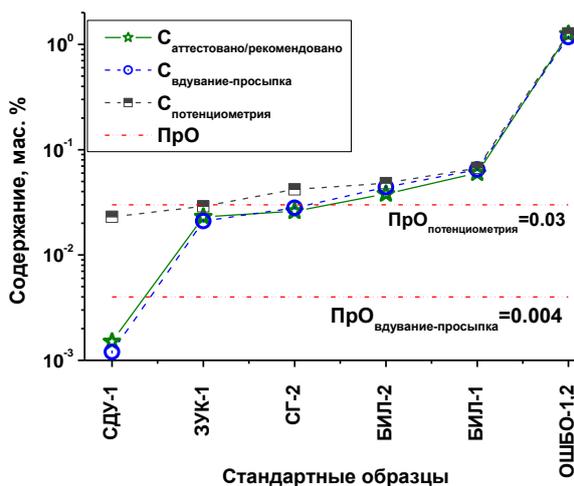


Рис. 1. Результаты определения фтора в СО потенциометрическим методом и АЭС ДР по способу вдувания просылки (результат для СО СДУ-1 получен методом добавок)

результатами анализа СО разного состава (табл. Табл. 1), способом разбавления нейтральной средой (табл. Табл. 2) и методикой потенциометрического анализа [16] (рис. 1).

Табл. 1. Результаты определения фтора в стандартных образцах с помощью различного программного обеспечения

Стандартный образец		Содержание, г/т			
Наименование	Тип	Аттестовано / рекомендовано	С <sub>АРДЭС</sub>	С <sub>АТОМ</sub>	
				ГЗ по горным породам и рудам	ГЗ по почвам, осадкам и золам
DNS-1	Долерит	66	68 ± 6	71 ± 3	не определяли
СТ-1А	Трапп	250 ± 50	240 ± 20	280 ± 40	
ВМ	Базальт	265	270 ± 20	260 ± 15	
СГ-2	Гранит аляскитовый	300 ± 100	280 ± 40	270 ± 60	
МВL-1	Базальт	600	510 ± 50	460 ± 80	
СГ-3	Гранит щелочной агпаитовый	620 ± 50	650 ± 40	620 ± 25	
ССВ-1	Святоносит	820	802 ± 20	590 ± 60	
STM-1	Сиенит	910 ± 50	950 ± 20	860 ± 95	
MGT-1	Гранит	1100	1050 ± 100	870 ± 20	
СНС-2	Сиенит	2000	2150 ± 140	1600 ± 210	
СГ-1А	Гранит альбитизированный	3000 ± 300	3100 ± 140	3030 ± 105	
1711-79	W-руда	4800	4700 ± 100	4600 ± 550	
ОШБО-1,2	Гранит щелочной	12500 ± 500	12800 ± 1600	11000 ± 1100	
GnA	Грейзен	33000	32000 ± 2800	30700 ± 3900	
СП-1	Курский чернозем	260	230 ± 20	не определяли	285 ± 50
СП-3	Прикаспийская светлокаштановая почва	360	370 ± 20		390 ± 65
БИЛ-2	Донные отложения	380	385 ± 50		350 ± 50
БИЛ-1	Байкальский ил	600 ± 60	660 ± 30		680 ± 110
СГХМ-3	Карбонатносиликатные рыхлые отложения	1900	2010 ± 240		1980 ± 400

Методика эмиссионного определения фтора с использованием ИПП АРДЭС является экспрессной по сравнению с потенциометрической или спектрофотометрической методиками, т.к. не предусматривает перевод порошковых проб в раствор. Однако влияние состава исследуемых проб на величину предела определения и точность результатов определения фтора полностью не компенсируется буферированием и химическими процессами в плазме. Требуется предварительная классификация проб по генетическому типу в случае применения одномерной модели градуирования. При работе с пробами неизвестного состава предпочтительней работать по единой многомерной градуировке, построенной в ИПП АРДЭС по СО горных пород, руд, золе улей, почв, речных, озерных и терригенных осадков.

Табл. 2. Контроль правильности результатов определения фтора в стандартных образцах разнообразного состава разбавлением

СО		Разбавление СО Кв-1	Содержание, мас. %		ОСП, %
Наименование	Тип		Аттестовано	Найдено	
СГ-1А	Альбитизированный гранит	Без разбавления	0,30 ± 0,03	0,30 ± 0,06	0
		(1:1)		0,31 ± 0,03	3,3
СГ-4	Субщелочной гранит	Без разбавления	0,114 ± 0,017	0,11 ± 0,03	-3,5
		(1:1)		0,115 ± 0,013	0,9
		(1:4)		0,130 ± 0,003	14
ОШБО-1,2	Щелочной гранит	Без разбавления	1,25 ± 0,05	1,10 ± 0,30	-12
		(1:1)		1,31 ± 0,14	4,8
		(1:9)		1,16 ± 0,03	-7,2
БИЛ-2	Донные отложения	Без разбавления	0,038	0,035 ± 0,008	-7,9
		(1:1)		0,042 ± 0,004	11
СГХМ-1	Континентальные отложения	Без разбавления	0,12 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0
		(1:1)		0,128 ± 0,013	6,7
СГХМ-4	Континентальные отложения	Без разбавления	0,21 ± 0,04	0,200 ± 0,046	-4,8
		(1:1)		0,185 ± 0,023	-12
СП-2	Почва	Без разбавления	0,021 ± 0,002	0,021 ± 0,005	0
		(1:1)		0,019 ± 0,003	-9,5
GnA	Грейзен	Без разбавления	3,36 ± 0,08	3,33 ± 0,091	-0,9
		(1:7)		3,15 ± 0,092	-6,3

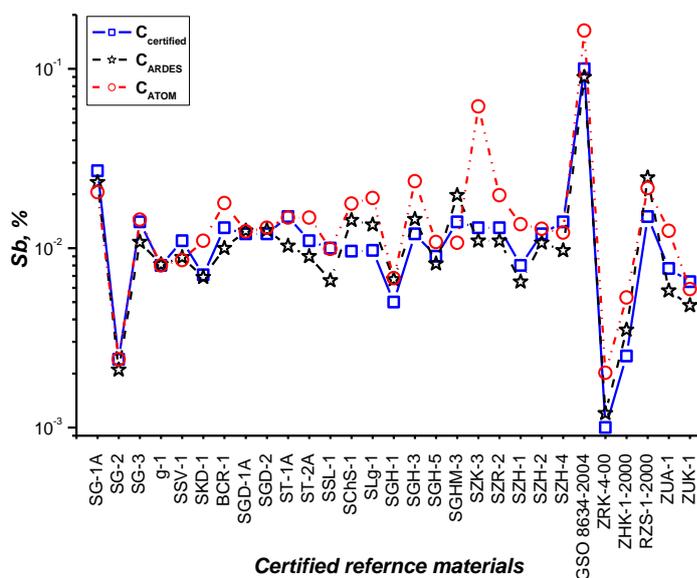


Рис. 2. Точность предсказания содержания Sb в зависимости от макросостава СО

Определение массовых долей 22 элементов в горных породах, рыхлых отложениях, донных осадках, почвах и золе

Результаты определения некоторых аналитов в СО горных пород, руд, осадков, почв и золы ТЭС (табл. 3, рис. 2) при применении программы «Атом» характеризуются большими систематическими погрешностями из-за разнообразия минерального и гранулометрического состава, матричных влияний и спектральных помех даже для элементов, которые полностью успевают испариться из поступающей в разряд аналитической навески (Ag, As, Bi, Ge и др.).

Точность предсказания по разным градуировочным моделям в зависимости от макросостава СО для соответствующих элементов показана на рис. 2. Результаты определения сурьмы в СО обучающей и тестовой выборок, полученные классическим МНК и многомерными градуировками; а также их размахи ОСП, приведены на рис. 3. Точное измерение интенсивности аналитических линий с использованием МАЭС без многомерного градуирования не обеспечивает надёжной информацией. Снижение систематических погрешностей достигнуто использованием оптимальных многомерных градуировочных зависимостей для каждого аналита.

Сравнение результатов анализа, полученных разными методами (табл. 4 и 5, рис. 4) показывает их хорошую сходимость и повторяемость во времени. Все аналитические методы, за исключением АЭС с дуговым разрядом, оперируют аналитическими навесками 200-500 мг. Круг определяемых элементов РФА, ААА и ПФ значительно уже, чем у атомно-эмиссионных методик. Кроме этого, для ААА, ПФ и АЭС ИСП необходим перевод твёрдых образцов в раствор, что приводит к анализу меньшего числа аналитов и сужению диапазонов их определяемых содержаний, т.е. потери значительной доли информации (табл. 4). Использование многомерного градуирования в методике АЭС с дуговым разрядом по способу вдувания-просыпки обеспечило улучшение правильности результатов анализа.

### Заключение

Так как при непрерывном введении порошковых проб в плазму дугового разряда всегда наблюдаются фракционное испарение вещества и матричные эффекты, которые влияют на точность результатов, то для получения достоверного результата желательно использовать многомерные градуировочные модели, даже в случае применения модификаторов. Диапазоны определяемых содержаний и точность результатов, вычисленных с помощью ПО «ИПП АРДЭС», выше за счёт построения  $n$ -мерных градуировок, учитывающих возможное спектральное и матричное влияние в образцах.

Однако построение многомерных градуировок экономически не всегда оправдано, поэтому, в случае известного и/или незначительных вариаций составов анализируемых объектов, для снижения стоимости аналитических работ применение одномерных градуировок, реализуемых в ПО «Атом», может обеспечить приемлемую точность результатов определения содержания аналитов. В противном случае, в прямой АЭС с дуговым разрядом для улучшения точности результатов необходимо использовать многомерные градуировки.

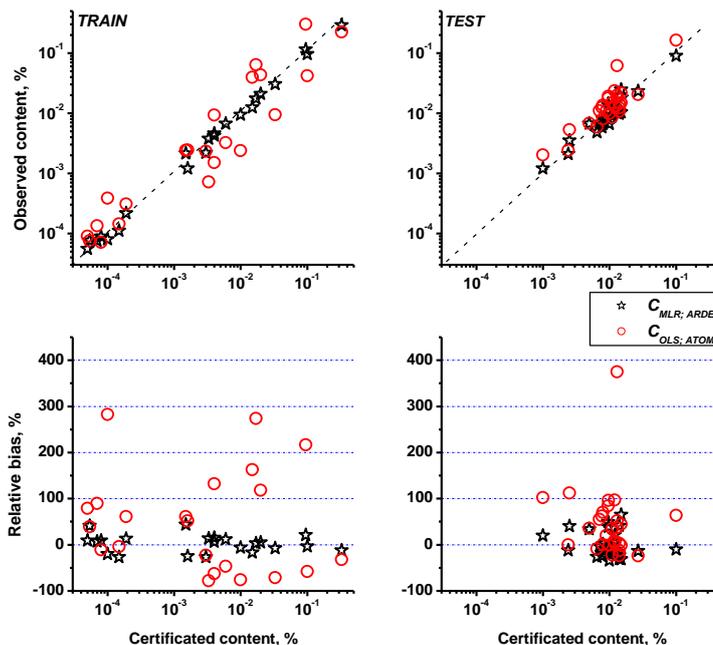


Рис. 3. Результаты обучения и предсказания содержаний Sb, полученные классическим МНК и многомерными градуировками; соответствующие размахи ОСП

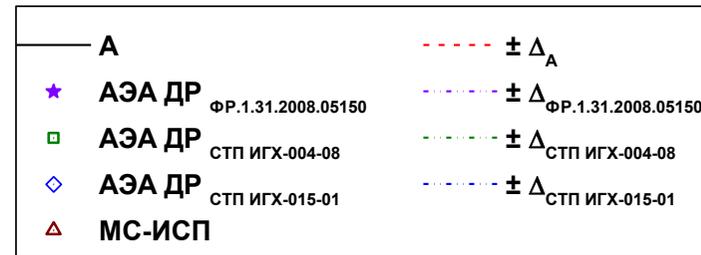
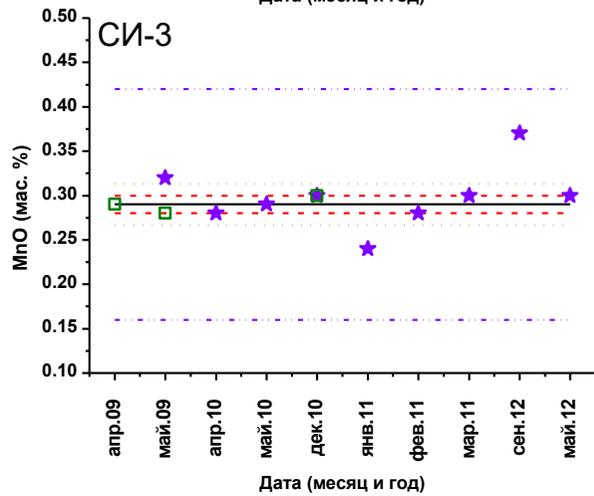
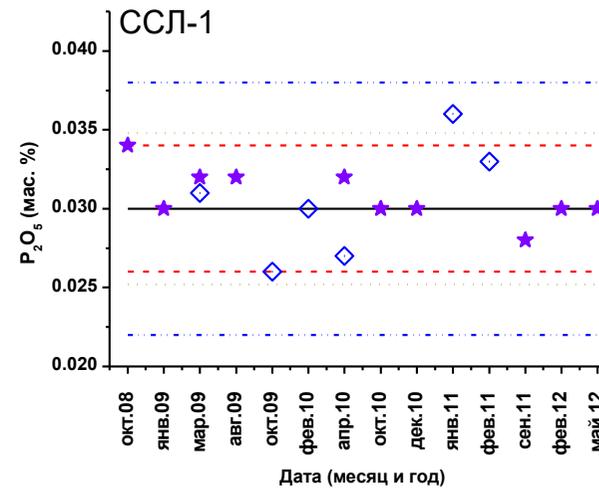
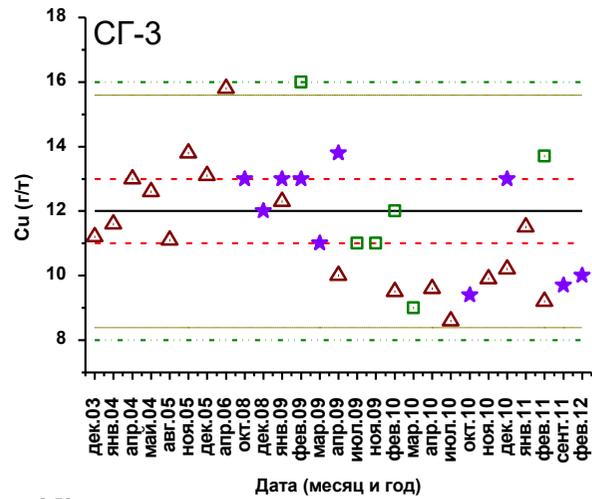


Рис. 4. Пример стабильности предсказания содержаний в СО

Табл. 3. Результаты определения (г/т) некоторых аналитов в СО разного состава с помощью различного программного обеспечения

Образец		C <sub>атг</sub>	C <sub>АРДЭС</sub>	C <sub>АТОМ</sub>	C <sub>ат</sub>	C <sub>АРДЭС</sub>	C <sub>АТОМ</sub>	C <sub>ат</sub>	C <sub>АРДЭС</sub>	C <sub>АТОМ</sub>	C <sub>ат</sub>	C <sub>АРДЭС</sub>	C <sub>АТОМ</sub>
Тип	Название	Li			P			B			V		
Породы	СА-1	58 ± 7	51 ± 1	54 ± 11	790 ± 44	790 ± 10	830 ± 170	87 ± 21	76 ± 7	73 ± 8	170 ± 30	130 ± 10	178 ± 40
	СГ-1А	390 ± 20	390 ± 60	550 ± 10	60 ± 13	61 ± 1	73 ± 1	10 ± 1	13 ± 1	4.0 ± 0.1	5 ± 1	4.0 ± 0.3	7 ± 1
	СГД-2	12 ± 2	12 ± 1	< 15	4500 ± 85	4100 ± 70	3550 ± 150	15	17 ± 1	18 ± 0.3	250 ± 24	250 ± 120	196 ± 50
	СИ-1	2.5	< 10	15 ± 5	65 ± 17	47 ± 2	194 ± 10	–	6.5 ± 0.4	4 ± 0.03	23 ± 7	21 ± 1	48 ± 1
	СКД-1	30 ± 4	29 ± 3	20 ± 2	740 ± 44	710 ± 3	611 ± 60	46 ± 8	41 ± 1	47 ± 2	96 ± 10	100 ± 5	101 ± 3
	СТ-1А	14 ± 2	14 ± 1	< 15	910 ± 44	1000 ± 20	939 ± 60	15 ± 2	13 ± 1	15 ± 0.3	320 ± 20	290 ± 20	273 ± 40
Руда	СЗК-3	10	< 10	99 ± 37	1500	1400 ± 100	1280 ± 500	40	37 ± 2	22 ± 1	–	110 ± 2	35 ± 1
Осадки	БИЛ-1	37 ± 4	39 ± 2	45 ± 4	1500 ± 65	1700 ± 70	2780 ± 190	34 ± 6	40 ± 1	34 ± 1	110 ± 11	99 ± 3	124 ± 10
	СГХМ-3	20 ± 5	20 ± 3	53 ± 8	7900 ± 218	5800 ± 10	3400 ± 20	13 ± 4	13 ± 1	9.0 ± 0.5	70 ± 10	64 ± 1	58 ± 5
Зола	ЗУК-2	9	< 10	< 15	100	100 ± 10	146 ± 20	70	100 ± 1	115 ± 10	63 ± 7	53 ± 1	18 ± 1
Почвы	СКР-1	50 ± 10	45 ± 2	38 ± 2	440 ± 44	430 ± 20	550 ± 40	60 ± 20	67 ± 5	71 ± 6	180 ± 30	130 ± 2	204 ± 10
	СЧТ-1	23 ± 3	30 ± 3	48 ± 19	790 ± 87	920 ± 30	1290 ± 20	56 ± 4	67 ± 7	71 ± 7	78 ± 7	110 ± 10	120 ± 10
		W			Sb			Bi			Cd		
Породы	СА-1	1.1	1.1 ± 0.1	1.7 ± 0.3	–	2.1 ± 0.7	1.9 ± 1.0	–	0.7 ± 0.2	< 1	–	0.7 ± 0.2	< 1
	СГ-1А	2.3 ± 0.4	2.3 ± 0.3	2.2 ± 0.2	0.7	1.3 ± 0.1	< 1.5	3	3.7 ± 1.0	3.9 ± 0.4	0.2 ± 0.002	< 0.5	< 1
	СГД-2	0.7	0.7 ± 0.4	1.0 ± 0.1	–	1.5 ± 0.1	< 1.5	–	0.5 ± 0.1	< 1	–	1.0 ± 0.2	1.9 ± 1.0
	СИ-1	–	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.03	–	< 0.5	< 1.5	–	0.9 ± 0.04	3.2 ± 0.1	–	1.1 ± 0.2	< 1
	СКД-1	–	0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8	0.8 ± 0.1	2.0 ± 0.5	–	0.6 ± 0.1	< 1	–	< 0.5	< 1
	СТ-1А	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1	1.2 ± 0.2	1.9 ± 0.8	–	0.5 ± 0.1	< 1	0.1	< 0.5	1.0 ± 0.4
Руда	СЗК-3	20	17 ± 7	20 ± 2	200 ± 20	210 ± 50	155 ± 10	1.5	2.3 ± 0.1	7.9 ± 0.5	5	6.6 ± 0.5	3.6 ± 0.5
Осадки	БИЛ-1	4.3	3.6 ± 0.1	2.5 ± 0.3	0.95	1.0 ± 0.1	2.3 ± 0.1	–	1.2 ± 0.2	1.6 ± 0.03	–	< 0.5	< 1
	СГХМ-3	25 ± 7	30 ± 5	12 ± 1	–	3.6 ± 0.1	7.0 ± 0.1	–	4 ± 0.3	5.8 ± 0.12	–	2.1 ± 0.1	1.4 ± 0.2
Зола	ЗУК-2	1.4	1.5 ± 0.3	< 0.7	3 ± 0.5	3.6 ± 0.2	1.9 ± 0.1	0.5	0.9 ± 0.02	< 1	0.2	0.5 ± 0.1	< 1
Почвы	СКР-1	–	3.0 ± 0.4	3.1 ± 0.2	–	0.9 ± 0.2	2.9 ± 0.1	–	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.07	0.1 ± 0.03	< 0.5	< 1
	СЧТ-1	–	2.6 ± 0.2	3.2 ± 1.0	–	2.1 ± 0.3	1.5 ± 0.1	–	0.6 ± 0.1	< 1	0.1 ± 0.02	< 0.5	< 1

Примечание: прочерк (–) указывает на отсутствие аттестованного (рекомендованного) значения.

Табл. 4. Результаты определения (г/т) некоторых элементов в пробах горных пород и полиметаллических руд прямым АЭА ДР и АЭС ИСП

Тип объекта	Название проб	P		V		Cr		W		Mo		Sn		Ga	
		{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}
Горные породы	PR2100083	380	357	28	12	65	52	8.1	<20	3.2	3,1	3,2	<20	20	34
	25965	810	842	120	155	75	95	2.1	<20	12	18	46	42	23	25
	№1	710	642	130	121	380	306	22	31	6.6	6,38	< 1,5	< 20	16	11
Руды	AS26a5007	770	461	88	–	30	–	2.1	–	150	158	2,3	–	18	–
	204406	210	459	70	–	31	–	1.9	–	1.2	< 10	360	–	< 10	–
	МК-15.8.2	1100	1040	67	–	180	–	2.9	–	1.1	< 10	20	–	40	–
		Pb		Cu		Zn		Ag		Au		Sb		As	
		{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{2}	{I}	{2}
Горные породы	PR2100083	15	8	35	29	47	21	0.21	<0.5	1.1	<1,0	2,4	< 5,0	10500	9294
	25965	455	499	160	190	1500	1377	2.7	2.1	< 0.9	< 1,0	2,4	< 5,0	79	60
	№1	47	31	1100	575	210	222	0.68	<0.5	< 0.9	< 1,0	9	7,3	170	133
Руды	AS26a5007	4	< 100	7000	5500	40	< 100	1.3	<5.0	< 0.9	< 1,0	30	< 50	62	< 50
	204406	> 1%	44.7 %	740	533	> 3%	14.8 %	> 11	4105	< 0.9	< 1,0	3400	4315	25	< 50
	МК-15.8.2	50	< 100	> 1%	5.84%	< 200	< 100	11	12	< 0.9	5,1	26	< 50	30	< 50
		Tl		Bi		Cd		Hg							
		{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}	{I}	{II}						
Горные породы	PR2100083	1.0	< 5.0	50	28	< 1.0	< 1.0	< 10	5.7						
	25965	3.3	< 5.0	3.1	<5	12	11	< 10	< 2.0						
	№1	< 0.3	< 5.0	36	13	3.5	2.0	< 10	2.2						
Руды	AS26a5007	< 0.3	< 50	1.1	< 50	< 1.0	< 10	< 10	< 20						
	204406	0.64	< 50	< 0.3	< 50	800	882	17	25						
	МК-15.8.2	< 0.3	< 50	7.2	< 50	3.3	< 10	< 10	< 20						

Примечание. прочерк (–) указывает на отсутствие результатов анализа; {I} – АЭА ДР ФР.1.31.2008.05150,  $s_r=0,1\div 0,25$ ; {II} – АЭА ИСП (StewartGroup Geochemical and Assay)

Табл. 5. Результаты определения (г/т) некоторых элементов в пробах почв (геоэкологический мониторинг), полученные АЭА ДР, АЭА Пл, РФА и ААА

Тип объекта	Название проб	Li		P		Mn			Ni		Co		V		Cr		Cu		Zn	
		{I}	{III}	{I}	{IV}	{I}	{IV}	{V}	{I}	{V}										
Почва с углём и золой (территория ТЭС)	2010-4	22	21	635	770	690	620	595	25	24	14	10	50	–	59	72	51	40	120	104
Уголь	2010-5	12	10	168	–	< 140	150	120	6,0	7,0	4,7	4	52	–	35	20	8,5	12	40	20
Почва (промышленная зона)	2010-6	23	21	655	570	950	750	925	59	56	15	12	65	60	97	119	99	96	160	166
	2010-9	23	26	980	1220	750	780	875	50	39	15	18	79	90	57	107	210	295	310	305
Почва (юрточный район)	2010-25	26	26	1200	1600	570	660	690	15	27	9,2	11	90	80	63	71	22	26	86	82
	2010-38	27	42	1150	1210	650	700	820	41	25	13	13	77	90	64	59	35	24	97	92

Примечание. прочерк (–) указывает на результатов анализа; {I} – результаты АЭА ДР ФР.1.31.2008.05150  $s_r=0,1 \div 0,25$ ; {III} – результаты ПФ; {IV} – результаты РФА; {V} – результаты ААА

## Литература

1. *Margoshes M.* Data acquisition and computation in spectrochemical analysis: a forecast // *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 1970. V. 25. P. 113–122.
2. *Hopke P.K.* The evolution of chemometrics // *Anal Chim Acta*, 2003. V. 500. P. 365–377.
3. *Oliveira A.F., Gonzalez M.H., Nogueira A.R.A.* Use of multiple lines for improving accuracy, minimizing systematic errors from spectral interferences, and reducing matrix effects in MIP OES measurements // *J. Microchem.* 2018. V. 143. P. 326-330.
4. Спектрограф ДФС-458С. Паспорт АЭП 34.19.059 ПС. Казань. 1989. 36 с.
5. Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Паспорт ВМКО.157 ПС. Новосибирск. 2001. 12 с.
6. Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Руководство по эксплуатации ВМКО.157 РЭ. Новосибирск. 2001. 31 с.
7. Автоматизированная установка «Поток» для анализа порошковых проб методом АЭА по способу просыпки вдувания. Инструкция по эксплуатации ИАЭШ.157п ПС. Новосибирск, 2012. 30 с.
8. Руководство пользователя ПО АТОМ 3.0. ВМКО.157-3 РП. Новосибирск. 2005. 82 с.
9. ФР.1.31.2015.20474. Определение массовых долей фтора в порошковых пробах. Методика количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2014. 26 с.
10. ФР.1.31.2020.36185. Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектрометрии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками. Иркутск, ИГХ СО РАН, 2019. 42 с.
11. Руководство пользователя ИПП «АРДЭС». Спектр-информ РП1. Иркутск. 2006. 102 с.
12. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В.* Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78. № 1(II). С. 14-24.
13. *Cook R.D., Forzani L.* PLS regression algorithms in the presence of nonlinearity // *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2021. V. 213 (March), 104307. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2021.104307>.
14. *Shabanova E., Vasilyeva I.* Modeling of data structure for multivariate calibration in atomic emission spectrometry // *Progress in Chemometric research.* New York: NOVA Science Publishers, 2005. P. 137-149.
15. *Raposo F.* Evaluation of analytical calibration based on least-squares linear regression for instrumental techniques: A tutorial review // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016. V. 77. P. 167–185.
16. Методика СТП ИГХ-011-97. Методика выполнения измерений массовой доли фтора в почвах, донных отложениях, горных породах и минералах методом потенциометрии. Иркутск: ИГХ СО РАН, 1997. 10 с.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ОКСИДА СКАНДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

Д. Г. Лисиенко, М. А. Домбровская, Д. О. Романова

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина», физико-технологический институт,  
г. Екатеринбург, Мира, 21  
E-mail: lis-dg@yandex.ru

На свойства оксида скандия и области его применения существенное влияние оказывают содержащиеся в нем примеси. К сожалению, многие из ранее разработанных методик устарели по перечню контролируемых элементов, используемым средствам измерений, не обеспечивают необходимых показателей точности и пределов обнаружения. Существующие оригинальные методики прямого спектрального [1, 2] и химико-спектрального анализа [1, 3], предполагающего отделение основы, имеют ряд недостатков. Так в [1] подготовка проб к измерению является длительным и трудоемким процессом, основанным на отделении матрицы при химической обработке материала, в результате которой возможно внесение сложно контролируемых загрязнений в анализируемый концентрат и потери некоторых определяемых элементов.

Для определения примесей используют различные высокочувствительные методы, в число которых входит и эмиссионный спектральный анализ, что связано с его достаточно хорошими метрологическими и информационными характеристиками и возможностью одновременного определения большого числа аналитов. В работе измерения проводили на спектрометре PGS-2 в режиме двойной дифракции, оснащенный многоканальным твердотельным детектором МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск) и среднечастотным дуговым генератором «Везувий» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск).

При разработке методики в качестве контролируемых элементов были выбраны Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Sn, Zr. Поведение каждого из этих аналитов характеризует условия конверсии и возбуждения в дуговом разряде целой группы близких по свойствам элементов-примесей. Методом линейных экспериментов изучены и оптимизированы условия возбуждения: вид и сила тока дугового разряда, межэлектродный промежуток. По временным разверткам спектров выбрано время экспозиции, рекомендован перечень спектральных линий, свободных от переложений.

В качестве электрода, в который помещали анализируемую пробу, использовали графитовый электрод «рюмка» с внутренним диаметром кратера 4 мм и глубиной 6 мм, верхним электродом служил графитовый стержень с конической заточкой. Навеску пробы помещали в электрод и уплотняли. Исследовано влияние химически активных буферов - графита и фторида висмута - на интенсивность спектральных линий. Установлено, что введение в анализируемые пробы графита и фторида висмута по 10 % каждой добавки приводит к увеличению интенсивности атомных линий в среднем в 1,5 раза из-за улучшения условий испарения и атомизации элементов. Введение  $\text{BiF}_3$  сопровождается ускорением поступления элементов в плазму и позволяет существенно уменьшить время экспозиции от 50 до 30 с.

Изучено влияние спектроскопического буфера (СБ) - хлорида натрия - на условия возбуждения при увеличении концентрации  $\text{NaCl}$  от 1 до 7 %. Показано, что увеличение концентрации СБ до 2 % сопровождается резким возрастанием интенсивности атомных линий от 1,5 до 4 раз, а дальнейший рост концентрации хлорида натрия не изменяет условия возбуждения. Опробованы два способа введения хлорида натрия в кратер электрода:

последнее расположение СБ и пробы и смешение хлорида натрия с пробой. Лучшие результаты получены для смеси спектроскопического буфера и пробы за счет более быстрого и равномерного поступления хлорида натрия в плазму.

Изменение массы пробы, помещаемой в рюмку, 30; 50 и 80 мг эквивалентно увеличению концентрации элементов в плазме и соответствующему увеличению интенсивности. Однако, с учетом простоты заполнения электрода, оптимальной навеской является 50 мг.

По результатам выполненных исследований рекомендованы следующие условия анализа оксида скандия: дуговой разряд переменного тока силой 12 А, межэлектродный промежуток 2 мм, время экспонирования 30 с, состав анализируемой пробы (оксид скандия : графит : фторид висмута : хлорид натрия = 100:10:10:3), навеска пробы в кратере электрода (рюмка) 50 мг. В приведенных условиях оценены относительные пределы обнаружения (Спо) аналитов, представленные в таблице.

Табл. Относительные пределы обнаружения аналитов, массовая доля (ppm)

Аналит	Длина волны, нм	Спо, ppm
Al	308,2	8
Ca	315,9	8
Cd	326,1	13
Cr	302,2	0,09
Cu	324,7	4
Fe	259,9	5
Mg	285,2	3
Mn	279,5	0,08
Ni	305,0	0,4
Si	288,2	8
Ti	308,8	5
V	318,5	4

### Литература

1. Кошель Е.С. Дуговой атомно-эмиссионный анализ в контроле качества редкоземельных металлов и их оксидов: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Е.С. Кошель – Москва, 2018. 192 с.
2. Методика определения содержания магния, кальция, хрома, меди, никеля, кобальта, марганца, железа, ванадия, титана и циркония в оксиде скандия № 7/619. Внутренний документ ГНИ и проектного института редкометаллической промышленности «Гиредмет».
3. Пат.2091791 РФ МПК-8: класс G01N31/00, Способ определения примесей в оксиде скандия /Глинская И.В., Малютина Т.М., Мискарьянц В.Г.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ FLiBe МЕТОДОМ АТОМНОЙ ЭМИССИИ С ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ

М. А. Домбровская, Д. Г. Лисиенко, Л. И. Бекмансурова

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина», физико-технологический институт,  
г. Екатеринбург, Мира, 21  
E-mail: margodomb@yandex.ru

В настоящее время актуальной является разработка технологии повторного использования отходов ядерной энергетики. Внедрение замкнутого ядерного топливного цикла даст возможность значительно сократить объёмы отработанного ядерного топлива. На данный момент перспективным вариантом реализации этого направления является растворение урана, плутония и продуктов их деления в расплавах солей фторидов лития и бериллия (FLiBe). FLiBe имеет двойное назначение: чистый расплав является теплоносителем, растворённые в расплаве тетрафториды урана/плутония являются топливом реактора. Обеспечение необходимых технологических и эксплуатационных характеристик смеси требует контроля содержания примесных элементов в обеих модификациях FLiBe.

Состав расплава по основным компонентам представляет смесь LiF - BeF<sub>2</sub> с молярной долей солей 73 и 27 % соответственно. Контролируемыми примесями являются Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si, Sr, Zn и Zr с различающимся уровнем максимально допустимой концентрации от 5 (для B) до 250 ppm (для Zr). Анализ материала наиболее часто выполняют масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой, в котором лабораторную пробу растворяют [1].

Атомно-эмиссионный спектральный анализ с дуговым возбуждением позволяет определять примеси без предварительной длительной подготовки материалов. Данная работа посвящена созданию методики эмиссионного спектрального анализа топливной соли, содержащей фторид урана (UF<sub>4</sub> с массовой долей около 5 %) и теплоносителя на основе расплава LiF-BeF<sub>2</sub>. На предприятиях «Росатома» используют аттестованные спектральные методики анализа бериллия [2] и различных соединений лития [3], которые и были использованы для разработки и опробования метода анализа FLiBe. Обе базовые методики основаны на фракционном поступлении аналитов в дугу при испарении пробы из кратера графитового электрода. Для возбуждения, регистрации спектров и обработки результатов измерений использовали комплекс спектрального оборудования, включающий спектрометр PGS-2 с многоканальным твердотельным детектором МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск) и среднечастотным дуговым генератором «Везувий» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск). При регистрации излучения в спектрах FLiBe и FLiBe + UF<sub>4</sub> отмечено наличие интенсивных молекулярных полос в области от 282 до 330 нм и большого числа слабых линий урана, что затрудняет выбор линий аналитов, свободных от наложений. При сравнении спектров FLiBe, фторидов бериллия и лития установлено, что источником полос является фторбериллат лития.

Для характеристики динамики испарения пробы и косвенного изменения температуры электрода построили кривые выгорания при регистрации в режиме временной развертки спектра, который позволяет организовать ПО «Атом». Сравнивая временное распределение интенсивности линий для разных форм электродов и навески пробы в кратере, установили, что лучшие условия испарения обеспечивает электрод рюмка, из которого поступление элементов в плазму завершается за 20 с.

Выбор оптимальных условий анализа выполнили методом планирования экстремальных экспериментов на основе полного факторного эксперимента  $2^3$ . В качестве факторов выбраны род тока (переменный или постоянный), сила тока (12 и 18 А) и навеска пробы в кратере рюмки (10 и 30 мг). Параметрами оптимизации являлись – интенсивность линий аналитов, которая должна быть максимальной, и интенсивность молекулярных полос, которая должна быть низкой. Для каждого опыта проводили по три параллельных измерения, все измерения выполняли в случайном порядке. По значениям коэффициентов регрессии выбраны следующие условия возбуждения: переменный ток силой 12 А для навески 30 мг.

Оценены метрологические характеристики методики для реальных проб FLiBe и FLiBe + UF<sub>4</sub> в рекомендованных условиях. Для оценки повторяемости выполнено 5 параллельных определений для каждой из 15 проб FLiBe и 15 проб FLiBe + UF<sub>4</sub>. Внутрिलाбораторную воспроизводимость устанавливали, изменяя время выполнения анализа: разное время суток и разные дни. Алгоритм обработки результатов измерений соответствовал рекомендациям [4]. Из сравнения значений относительных показателей прецизионности разработанной и стандартизованных методик следует их хорошее согласование, что позволяет рекомендовать предложенную методику анализа в качестве рабочей для контроля примесного состава FLiBe.

Табл. Метрологические характеристики разработанной методики

Материал	Показатель прецизионности	Относительное стандартное отклонение для элементов, %						
		Al	B	Cu	Fe	Mg	Si	Zn
FLiBe	$\sigma_{r\text{отн}} = \sigma_{R_{д\text{отн}}}$	18	12	16	13	16	11	23
FLiBe+UF <sub>4</sub>	$\sigma_{r\text{отн}} = \sigma_{R_{д\text{отн}}}$	19	13	9	16	16	14	18
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\sigma_{r\text{отн}}$ [3]	24	-	30	24	30	30	-
BeO	$\sigma_{r\text{отн}}$ [2]	15						

### Литература

1. Carotti F., Goh B., Shafer M., Scarlat R.O. Datasets for elemental composition of 2LiF-BeF<sub>2</sub> (FLiBe) salt purified by hydro-fluorination, analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using two digestion methods // Data in Brief. – 2018. – Vol. 21. – P. 1612-1617.
2. ОСТ 95.505. Бериллий и его соединения. Методы спектрального анализа. – 1982.
3. И 25000.00946. Литий и литий хлористый. Спектральный метод измерения массовой доли примесей с переводом проб в углекислый литий. – Новосибирск, НЗХК. 2004.
4. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа – М.: Стандартинформ, 2012. С. 11-14.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО КОМПЛЕКСА «ГРАНД-ГЛОБУЛА» ПРИ АНАЛИЗЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ

А. А. Архипенко<sup>1</sup>, Е. С. Кошель<sup>1,2</sup>, В. Б. Барановская<sup>1</sup>

1 – Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

2 – Научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

E-mail: alexandra622@mail.ru

Материалы на основе редкоземельных элементов (РЗМ) остро востребованы в современном мире. Большое число инновационных направлений в промышленности, фундаментальных и прикладных научных исследований во всех стратегически важных сферах развития государства используют уникальные химические и физические свойства редкоземельных элементов (РЗЭ). Однако эффективность их применения кардинальным образом зависит от качества исходных материалов. Поэтому развитие методов аналитического контроля, применительно к редкоземельным объектам постоянно продолжается как в направлении повышения точности методов, так и в части улучшения чувствительности, расширения номенклатуры и концентрационного диапазона определяемых элементов.

Объектом данной работы стал оксид церия.  $\text{CeO}_2$  используется в производстве стекол, керамик, катализаторов, люминофоров, композитных и сцинтилляционных материалов [1-9]. В первую очередь к методам контроля чистоты оксида церия предъявляют требования по точности и чувствительности определения примесных элементов.

Дуговой атомно-эмиссионный анализ (ДАЭА) – один из самых известных методов определения состава РЗМ. Но начиная с 90-х годов XX века из-за несовершенства спектральной аппаратуры, его потеснили методы с растворением пробы – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Однако за последние 15 лет, благодаря кардинальному совершенствованию приборов, возможности ДАЭА значительно расширились.

Атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Глобула», разработанный компанией «ВМК-Оптоэлектроника», оснащен многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) и программным обеспечением «Атом» для обработки спектральной информации и обладает возможностью без перевода пробы в раствор определять примесные элементы в широком круге объектов в диапазоне  $n \cdot 10^{-6}$  -  $n \cdot 10^{-1}$  % масс.

Для оксида церия стандартизованные в 70-ых годах прошлого века методики [10] не отвечают современным требованиям к анализу оксида церия. Проблема разработки новых дуговых спектральных методик чрезвычайно актуальна. Основной целью данной работы являлись исследование и разработка современной методики дугового спектрального анализа оксида церия с использованием аппаратных возможностей атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Глобула». Методический подход включал в себя выбор: аналитических линий, режима работы генератора, формы и размера электродов, межэлектродного расстояния, массы и состава навески, носителей.

Оксид церия представляет собой сложную аналитическую задачу из-за наличия множества интенсивных линий. Для выбора аналитических линий использовали атлас спектральных линий и отношение сигнал/шум. Благодаря высокому разрешению прибора и программному обеспечению «Атом 3.3» есть широкие возможности оперировать выбором

линий (в табл. 1 представлены наиболее интенсивные и свободные от спектральных наложений линии).

Табл.1 Аналитические линии определяемых элементов

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм
Al	266.04	V	311.07
B	249.77	Zn	202.55; 206.20; 256.80
Bi	223.06	Dy	273.93; 313.54; 331.99; 340.78;
Cd	214.44	Er	289.75; 301.68; 303.62; 339.20
Co	242.49; 304.40; 340.92	Eu	280.28; 281.39; 290.67
Cr	278.07; 286.51; 302.16	Gd	279.69; 301.01; 310.05; 336.22;
Cu	216.51; 219.96; 222.78	Ho	271.37; 311.85
Fe	260.71; 263.10; 301.76	La	280.84; 338.09; 433.37
Mg	202.58; 277.98; 285.21	Lu	261.54; 276.57; 291.14; 296.33;
Mn	260.57; 279.48; 280.61	Nd	311.52; 314.15; 430.36
Mo	317.03	Pr	316.37; 410.07
Ni	225.38; 233.00; 239.45; 305.08	Sc	255.58; 256.02; 335.37; 335.97 337.22;
Pb	244.62; 261.42; 283.31	Sm	281.09; 284.75; 332.38; 325.44
Sb	206.83; 231.15; 259.81	Tb	276.95; 313.96; 332.44;
Si	243.52; 250.69; 251.92	Tm	313.13; 325.81; 336.26; 326.66
Sn	224.61; 242.17; 254.66	Y	320.03; 324.23
Ti	334.90	Yb	289.14; 300.58; 369.42; 398.80

В тех случаях, когда избежать спектральных влияний выбором более подходящей линии не удастся, вклад спектральной помехи учитывали с помощью программного обеспечения в ручном (устанавливали положение пика и его границ самостоятельно) или автоматическом режимах (программа автоматически находит центр и границы линий, используя диодную зону поиска и параметры вычисления фона).

Одним из основных исследовательских приемов в дуговом спектральном анализе является изучение кинетики испарения элементов при изменении условий возбуждения спектров. Для выбора режима работы генератора было проведено сравнение интенсивностей

линий примесных компонентов при следующих режимах: постоянный и переменный токи (50 и 100 Гц) силой тока от 8 до 20 А, однополярный и переменный прерывистые токи со скважностью импульсов 50 и 75 % силой тока 20 А. Изучение кривых испарения, которые программное обеспечение позволяет зарегистрировать с высоким качеством, помогло установить, что в однополярных режимах наблюдается сдвиг начала активного парообразования, при этом снижается интенсивность линий (рис. 1). Установлено, что максимальное значение интенсивности достигается при постоянном токе силой 20 А.

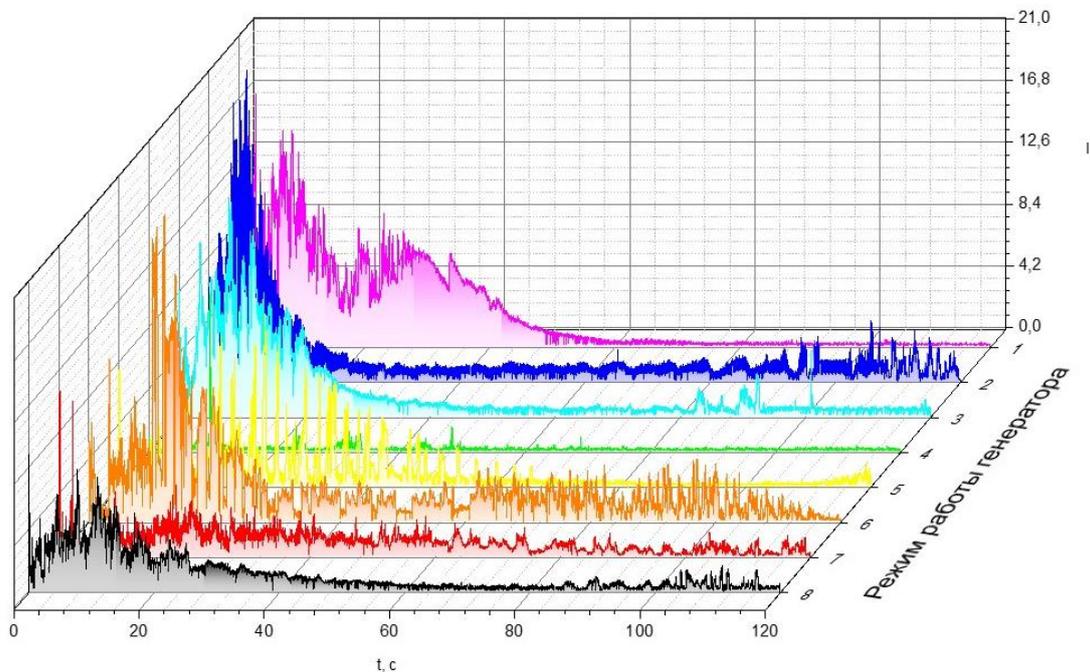


Рис. 1. Кривые испарения Fe 263.10 при разных режимах работы генератора (1 – постоянный положительный 20 А; 2 – переменный 50 Гц, 20 А, 3 – переменный 100 Гц, 20 А; 4 – постоянный отрицательный 20 А; 5 – однополярный, прерывистый, скважность импульсов 50 %, положительный ток 20 А; 6 – однополярный, прерывистый, скважность импульсов 75 %, положительный ток 20 А; 7 – переменный, прерывистый, скважность импульсов 50 %, 20 А; 8 – переменный, прерывистый, скважность импульсов 75 %, 20 А)

Форма и размер графитовых электродов влияют на скорость испарения пробы. Оксид церия медленно испаряющееся вещество, поэтому для обеспечения полного испарения пробы исследованы различные электроды марки ОСЧ 7-3 с различными вариациями внутреннего диаметра, глубины кратера, толщины стенок, а также формы электрода. Установлено, что использование электрода с внутренним диаметром 5 мм и глубиной кратера 4 мм приводит к увеличению интенсивности большинства линий определяемых элементов (рис. 2). В качестве верхнего электрода были рассмотрены электроды, заточенные на конус 60 °, так как использование данного электрода стабилизирует разряд и равномерно распределяет его по всей рабочей поверхности электрода в процессе горения.

Расстояние между нижним и верхним электродом также влияет на определение примесей. Современные аппаратные возможности позволяют контролировать и устанавливать автоматическое поддержание величины межэлектродного промежутка. Варьирование межэлектродного расстояния показало, что интенсивности аналитических линий изменяются незначительно, однако расстояние 3 мм является оптимальным с точки зрения стабильности газового разряда в процессе горения дуги.

Для создания компромиссных условий определения большого числа элементов-примесей анализируемую пробу смешивают с графитовым порошком. Выбор соотношения  $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п.}}$  показал, что интенсивность аналитических линий примесных элементов в

оксиде церия уменьшается при увеличении содержания графитового порошка (рис. 3). В связи с этим для анализа оксида церия было выбрано соотношение  $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п}} = 5:1$ .

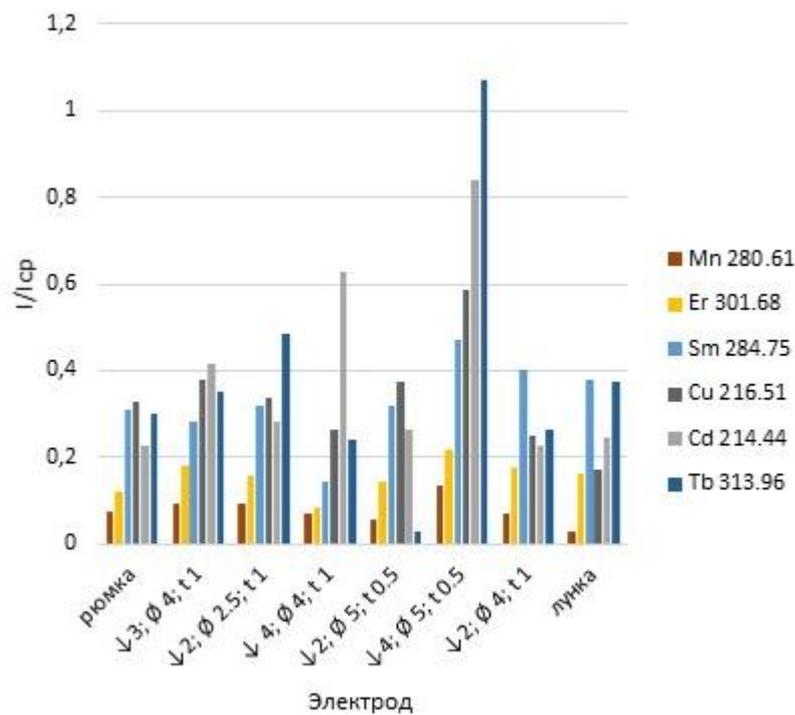


Рис. 2. Относительная интенсивность спектральных линий некоторых элементов при испарении из разных носителей (↓ - глубина электрода; Ø – диаметр электрода; t – толщина стенок электрода)

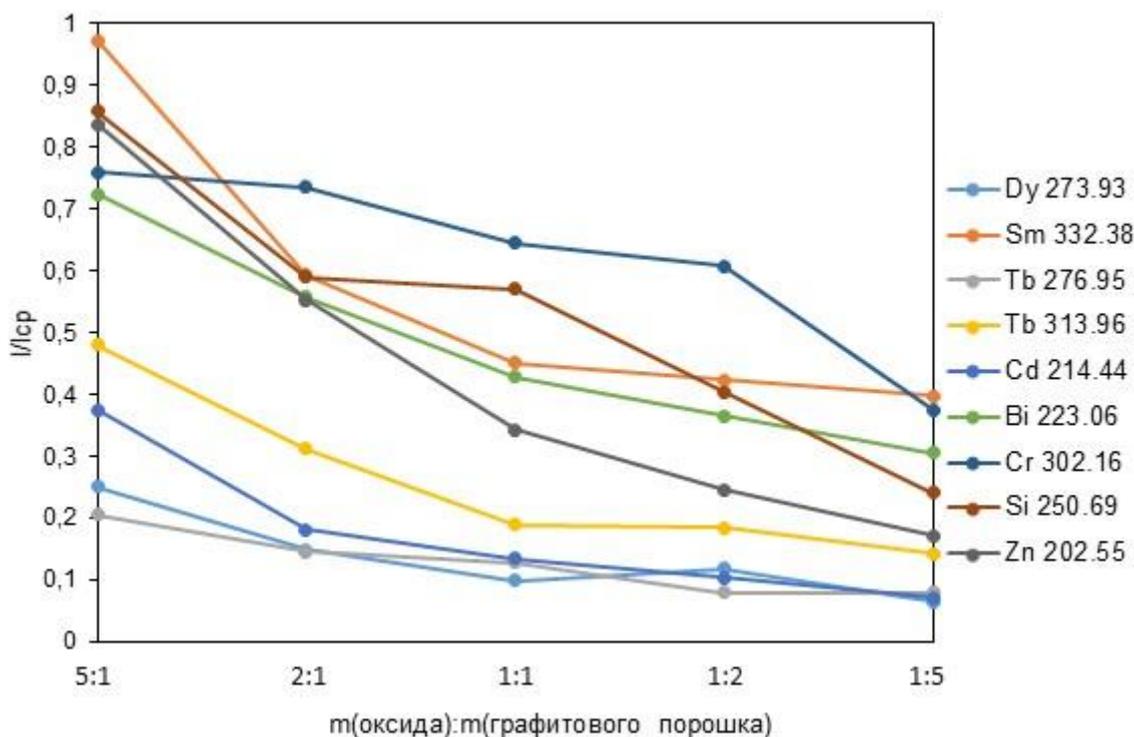


Рис. 3. Зависимость интенсивности линий некоторых примесных элементов от отношения  $m_{\text{оксида}} : m_{\text{гр.п.}}$  в оксиде церия

Повлиять на испарение элементов можно добавлением к пробе соединений, называемых носителями. Например, легкоионизируемые элементы поднимают температуру плазмы дуги на 1000-2000°C, что приводит к увеличению интенсивности аналитических линий [11]. Этот же прием добавления различных соединений элементов с достаточно высокой летучестью в графитовой дуге используют для уменьшения влияния состава пробы на температуру плазмы дугового разряда и стабилизацию ее во времени. В данной работе исследованы следующие носители: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCl, NaF, KCl, S, GeO [10, 12-15]. Наибольшие значения интенсивности аналитических линий для редкоземельных элементов (НРЗЭ) наблюдаются при введении в плазму дугового разряда Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для примесей РЗЭ – без добавления носителя, что говорит об уникальном (по сравнению с другими редкоземельными оксидами) характере испарения примесей в оксиде церия (рис. 4).

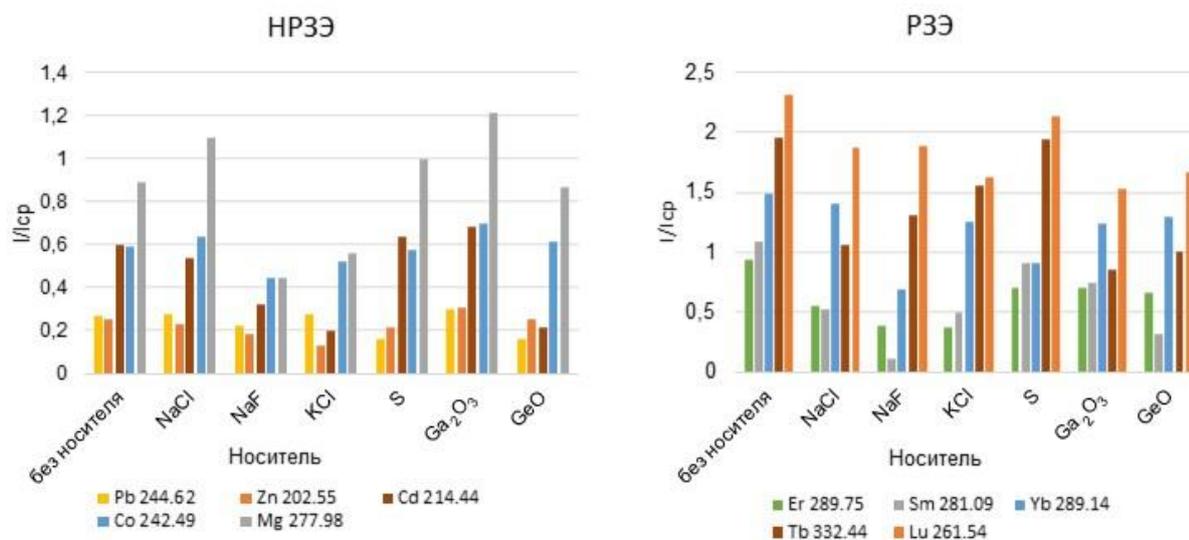


Рис 4. Относительная интенсивность спектральных линий НРЗЭ и РЗЭ в присутствии различных носителей

Для управления продолжительностью съемки в процессе анализа подробно изучены кривые испарения (рис. 5). Так как разные элементы испаряются с разной скоростью, необходимо подобрать время анализа, за которое произойдет полное испарение всех примесей. Для определения примесей РЗЭ полное время экспозиции составило 120 с, в случае, если необходимо определять только НРЗЭ, будет достаточно 100 с.

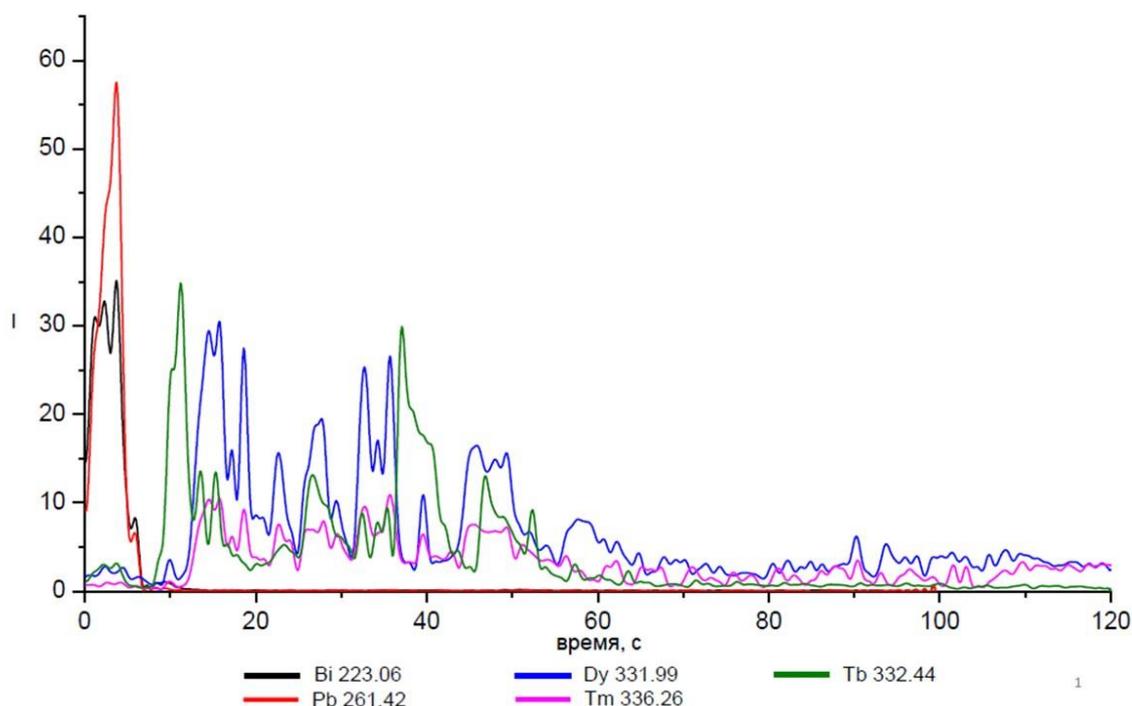


Рис. 5. Кривые испарения некоторых элементов в оксиде церия

По результатам проведенных исследований выбраны условия проведения ДАЭА оксида церия, которые способствовали улучшению метрологических показателей по сравнению со стандартизированной методикой (табл. 2). Оценены границы определяемых содержаний и допусаемое расхождение (рассчитывалось как отношение результатов наибольшего к наименьшему) для элементов, не охваченных действующими стандартизированными методиками.

Табл. 2. Метрологические характеристики стандартизированной и разработанной методик

Определяемый элемент	Диапазон содержаний, массовая доля, %		Допускаемое расхождение		RSD, %
	По стандартизированной методике	По разработанной методике	По стандартизированной методике	По разработанной методике	
Al	-	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	-	1.5 - 1.7	20 - 26
B	-	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	-	1.0 - 2.2	7 - 23
Bi	-	$1 \cdot 10^{-6} - 1$	-	1.2 - 2.3	15 - 21
Cd	-	$1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-2}$	-	1.5 - 1.9	13 - 20
Co	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1$	2.4 - 2.8	1.3 - 1.8	12 - 23
Cr	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6} - 7 \cdot 10^{-1}$	2.4 - 2.8	1.3 - 1.8	11 - 18
Cu	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	2.0 - 4.0	1.1 - 2.4	7 - 30
Fe	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	2.8 - 4.0	1.2 - 2.8	15 - 28
Mg	-	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	-	1.2 - 2.5	8 - 29
Mn	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	2.0 - 2.8	1.1 - 2.1	10 - 23
Mo	-	$2 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-2}$	-	1.5 - 2.0	14 - 30
Ni	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1$	2.4 - 2.8	1.4 - 2.3	16 - 31
Pb	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-1}$	2.4 - 2.8	1.4 - 1.8	16 - 25
Sb	-	$1 \cdot 10^{-4} - 1$	-	1.1 - 1.5	7 - 17
Si	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1$	2.8 - 4.0	1.2 - 1.4	9 - 16
Sn	-	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	-	1.1 - 1.3	7 - 13

Ti	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	2.8 - 4.0	1,3 – 1,5	10 - 17
V	$5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	2.4 - 2.8	1.2 - 1.7	15 - 23
Zn	-	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	-	1.2 - 1.9	9 - 23
Dy	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5} - 1$	1.7 - 2.1	1.0 - 1.8	2 - 29
Er	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	1.6 - 2.1	1.2 - 1.5	6 - 16
Eu	$3 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$	1.8 - 2.7	1.2 - 1.7	9 - 27
Gd	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1$	1.7 - 2.2	1.0 - 1.8	12 - 31
Ho	$3 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1$	1.7 - 2.2	1.8 - 2.0	25 - 34
La	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} - 1$	1.6 - 2.5	1.3 - 2.0	13 - 28
Lu	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5} - 1$	1.6 - 2.2	1.0 - 1.8	11 - 29
Nd	$3 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	1.9 – 2.5	1.5 - 1.7	17 - 26
Pr	$3 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2} - 1$	1.8 - 2.4	1.2 - 2.2	9 - 30
Sc	-	$1 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-1}$	-	1.1 - 2.1	5 - 32
Sm	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	1.7 - 2.5	1.3 - 1.9	11 - 25
Tb	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$	1.8 - 2.1	1.8 - 2.1	28 - 30
Tm	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5} - 1$	1.5 - 2.3	1.2 - 2.2	10 - 33
Y	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4} - 1$	1.8 - 2.1	1.2 - 1.6	9 - 19
Yb	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-1}$	1.7 - 2.2	1.2 - 1.7	8 - 23

Атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Глобула» и применение методического подхода по выбору условий позволили разработать методику спектрального анализа оксида церия без предварительного растворения пробы с расширенным кругом определяемых примесей. Проведенное исследование показывает перспективность и целесообразность развития дуговых спектральных методик, применимых к анализу материалов на основе РЗЭ.

### Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

### Литература

1. А.В. Наумов. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Известия вузов Цветная металлургия. – 2008. – № 1. – С. 22 – 31.
2. Аликин Е.А., Бочкарев С.Ю., Денисов С.П. и др. Разработка термостабильной композиционной системы  $Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$  для применения в трехмаршрутных катализаторах очистки выхлопных газов автомобилей//Катализ в промышленности. – 2012. – № 2. – С.25 – 34.
3. Shinjoh H. Rare earth metals for automotive exhaust catalysts // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 408-412. – P.1061 – 1064.
4. S. R. Mishra, Md. Ahmaruzzaman. Cerium oxide and its nanocomposites: Structure, synthesis, and wastewater treatment applications // Materials Today Communications, V. 28, 2021, P. 102562.
5. Горелов В.П., Заяц С.В., Иванов В.В., Ивин С.Ю., Котов Ю.А., Медведев А.И., Москаленко Н.И., Мурзакаев А.М., Саматов О.М., Хрустов В.Р. Керамика с субмикронной структурой из оксида церия, допированного гадолинием, для электрохимических применений // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 4. С. 635-642.
6. X.-M. Liu. The influence of cerium oxide content on the crack growth in zirconia ceramic materials for engineering applications // Results in Materials, V. 10, 2021, P. 100196.
7. Д. А. Медведев Д. А., Пикалова Е. Ю., Демин А. К., Хрустов В. Р., Николаенко И. В., Никонов А. В., Малков В. Б., Антонов Б. Д. Наноструктурированные композитные материалы на основе оксида церия и церата бария // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 2. С. 275–283.

8. Vo Dinh Cong Tinh, Vu Dong Thuc, Dukjoon Kim. Chemically sustainable fuel cells via layer-by-layer fabrication of sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes containing cerium oxide nanoparticles // *Journal of Membrane Science*, V. 634, 2021, P. 119430.
9. Серкина К.С., Савенко Л.М., Степанова И.В., Петрова О.Б. Синтез и спектральные свойства стекол в системе оксид висмута - оксид германия – оксид церия // *СТЕКЛО И КЕРАМИКА*. 2021. № 4. С. 16-19.
10. ГОСТ 23862.0-79 - ГОСТ 23862.36-79. Редкоземельные металлы и их оксиды. Методы анализа. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 276 с.
11. Карякин А.В., Аникина Л.И., Павленко Л.И., Лактионова Н.В. Спектральный анализ редкоземельных окислов. М., «Наука». 1974. С. 3 – 53.
12. Способы стабилизации дугового разряда при спектральном анализе порошковых материалов / Р.Р. Швангирадзе (и др.) // *Журнал прикладной спектроскопии*. 1965. Т.3. С. 397-401.
13. Штенке А.А. Усовершенствование спектрального метода определения примесей РЗЭ в оксидах редкоземельных элементов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 М., 1980. 233 с.
14. Штенке А.А., Пупышев А.А., Скоблина Н.М. Влияние процессов восстановления в кратере электрода на интенсивность спектральных линий редкоземельных элементов // *Журнал аналитической химии*. 1979. Т. 34, №9. С. 1756 – 1763.
15. ГОСТ 17818.15-90. Графит. Метод спектрального анализа. Государственный стандарт союза ССР, 1991. С. 61-67.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ ДАЭС С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС

Е. С. Рабцевич<sup>1</sup>, В. И. Отмахов<sup>1</sup>, А. В. Обухова<sup>1</sup>, Е. В. Петрова<sup>1</sup>, Ю. С. Саркисов<sup>2</sup>

1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет

2 – Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: otmahov2004@mail.ru

### *Аннотация*

В работе впервые предложена и обоснована метрологическая модель для оценки возможности применения спектральных методов (ДАЭС с анализатором МАЭС, ПФ) в элементном анализе биологических объектов. Изучены закономерности матричных влияний при атомно-эмиссионном спектральном анализе, зольных остатков клещей и подопытных животных на основе проведения их элементного, молекулярного и фазового состава, предложены эффективные способы их устранения. На примере спектрального анализа органов подопытных крыс демонстрируются подходы создания метрологически аттестованных методик исследуемых объектов.

### *Экспериментальная часть*

В работе, для разработки **новой методики спектрального анализа органов подопытных животных** проводилось исследование элементного состава внутренних органов и крови лабораторных крыс. Для анализа использовали реальные образцы тканей внутренних органов, такие как мозг, сердце, печень и почки, а также кровь крыс.

Приемы подготовки образцов для проведения анализа методами ДАЭС с анализатором МАЭС и ПФ показаны на рис. 1.

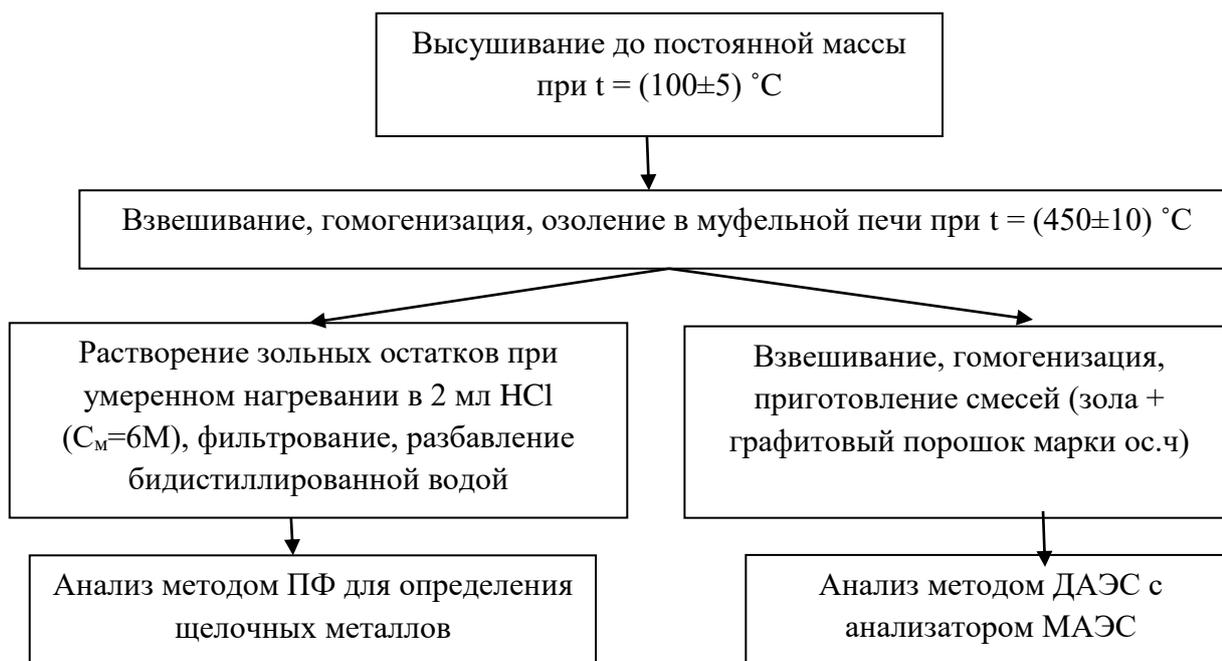


Рис.1. Приемы пробоподготовки органов подопытных крыс

Для оценки содержания основных элементов проводили скрининговый анализ внутренних органов подопытных животных методами ДАЭС с анализатором МАЭС и ПФ.

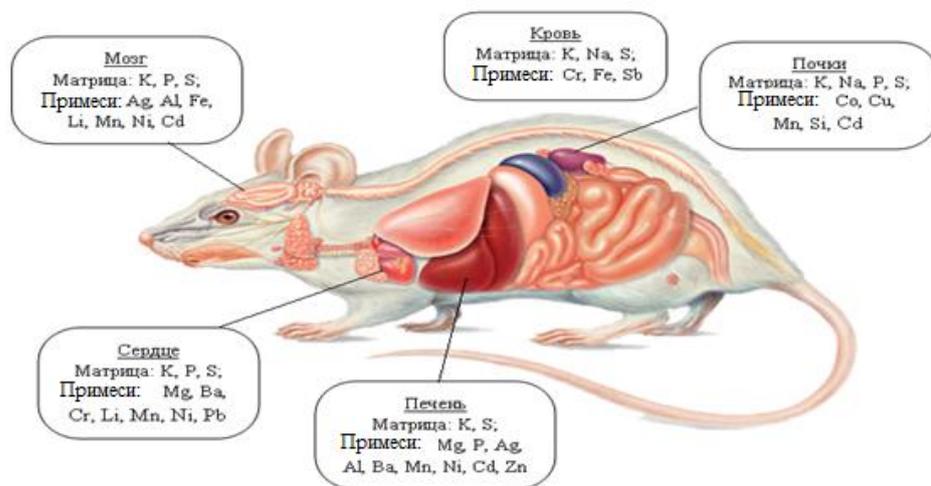


Рис. 2. Обобщенная модель распределения матричных и примесных элементов входящих в состав органов крыс

Исследования показали, что основными элементами в образцах являются  $K > Na > P > Mg > Ca$ , причем содержание К и Na на порядок и более превышает содержание других элементов. Это говорит о том, что при определении контролируемых примесей данные элементы будут оказывать значительное влияние на правильность проведения анализа. Кроме того, значительный матричный эффект может оказывать и анионный состав основных элементов. Для установления молекулярной составляющей применили ИК-спектроскопию с использованием Фурье-спектрометра. На основе результатов ИК-спектроскопии установлено, что основа зольного остатка мозговой ткани, сердца и печени подопытных крыс представляет собой  $K_2SO_4$  с примесью фосфатов и карбонатов, а основа зольного остатка крови  $Na_2SO_4$  - с примесями фосфатов и нитратов.

### Результаты и их обсуждение

При разработке методик спектрального анализа органов подопытных животных на микропримеси, необходимо учитывать матричные влияния путем введения корректирующих добавок в стандартные образцы. Состав корректирующих добавок и расчет их количества приведены в таблице 1

Табл.1. Состав, приготовление и введение корректирующих растворов в электроды со стандартными образцами при анализе органов подопытных животных

Ткани подопытных животных	Макроэлемент (М) ЗО	$\omega(M)$ в ЗО, разбавленном ГП, % масс.	Химическая форма М	Состав КР	$c(X)$ вещества в КР, моль/дм <sup>3</sup>	Объем КР, вводимого в СО, см <sup>3</sup>
Сердце, печень, мозг	К	2,5	$K_2SO_4$	$K_2SO_4$	0,24	0,02
Почки, кровь	К	2,5	$K_2SO_4$	$K_2SO_4$	0,24	0,02
	Na		$Na_2SO_4$	$Na_2SO_4$	0,41	0,02

Примечание: ЗО – зольный остаток, М – макроэлемент, СО – стандартный образец; КР – корректирующий раствор; ГП – графитовый порошок.

В результате проведенных исследований, с учетом матричных влияний основных компонентов на определение микропримесей в соответствии с нормативным документом РМГ-61-2010 проведена метрологическая аттестация методики количественного химического анализа методом ДАЭС с анализатором МАЭС. Результаты расчета показателей качества методики представлены в таблице 2. Для основных компонентов, лежащих в

диапазоне 1-2000 мкг/г, аттестацию проводили без учета матричных влияний, используя разбавление 1:100 графитовым порошком, при концентрации примесей меньше 1 мкг/г использовали разбавление 1:10, и для учета матричных влияний в стандартные образцы вводили корректирующую добавку согласно таблице 1.

Табл. 2. Результаты метрологической аттестации методики определения макро- и микроэлементов в тканях органов подопытных крыс методами ДАЭС с анализатором МАЭС и ПФ\*\* ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Элемент	Диапазон, мкг/г	$\Delta_c$ , мкг/г	$\sigma_{R,л}$ , мкг/г	$\Delta_{л}$ , мкг/г	$\delta_{л}$ , %
Al	500–1000	88	55	139	20
Ba	100–500	32	30	67	22
Ca	1000–2000	не значимо	995	1950	13
Fe	500–1000	98	49	137	20
Mg	2500–7500	515	207	656	12
Mn	600–1200	не значимо	87	171	19
P	1500–2000	175	98	260	15
Si	100–5000	430	200	582	19
B	30–70	не значимо	6	12	23
Cd	0,1–0,5	0,04	0,04	0,09	30
Co	0,5-1	0,15	0,05	0,18	26
Cr	1–5	0,5	0,3	0,8	27
Cu	5–10	1,7	0,2	1,7	24
Mo	0,1–0,5	0,04	0,04	0,09	30
Ni	3–7	1,0	0,5	1,4	28
Pb	1–5	0,5	0,3	0,8	27
Ti	30–70	5	5	11	22
V	1–5	0,5	0,3	0,8	27
W	0,1–0,5	0,04	0,04	0,09	30
Zn	80–130	не значимо	12	23	23
Zr	3–7	1,0	0,5	1,4	27
K* (ПФ)	5000–20000	не значимо	995	1950	13
Na* (ПФ)	150–250	не значимо	15	30	15
Li* (ПФ)	0,1–1,5	не значимо	0,1	0,2	20

Примечание:  $\Delta_c$ , мкг/г – показатель правильности методики;  $\sigma_{R,л}$ , мкг/г – показатель внутрилабораторной прецизионности;  $\Delta_{л}$ , мкг/г и  $\delta_{л}$ , % – показатель точности и относительная погрешность измерений соответственно. \* – содержание щелочных элементов определено ПФ.

### **Выводы**

По разработанной методике изучена динамика накопления контролируемых элементов в органах подопытных крыс, найденные закономерности положены в основу создания лекарственных препаратов ритмомодулирующего действия. На основании полученных результатов элементного анализа зольных остатков клещей проведена оценка экологического состояния различных районов Томской области.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЖИДКИХ ПРОБАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ ОСНОВОЙ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

С. С. Савинов, А. Д. Титова, Н. А. Зверьков, А. И. Дробышев

Санкт-Петербургский государственный университет  
E-mail: s.s.savinov@spbu.ru

### *Аннотация*

Приведены результаты исследования по выявлению возможности применения дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии по способу сухого остатка в анализе жидких проб с органической основой. Регистрация спектра производилась с помощью спектрального прибора МФС-8, модернизированного фотодиодной линейкой анализатора МАЭС. Показано, что параметры дуговой плазмы (температура и концентрация электронов) аналогичны при возбуждении спектров сухих остатков водных растворов, слюны, сыворотки крови и сухого вина. Это делает возможным прямой (без минерализации) анализ данных проб. В случае нанесения на электрод в виде капель пробы растительного масла, оно, вероятно, впитывается вглубь и не поступает полностью в дуговую плазму за время экспозиции, из-за чего количественный анализ невозможен. Тем не менее, определение микроэлементов по способу сухого остатка возможно в маслах после кислотного разложения пробы.

### **Введение**

Определение макро- и микроэлементов в биологических объектах, продуктах питания является важной задачей современной аналитической химии, а также медицины и контроля качества. Наиболее широко употребляемыми методами для решения данных задач являются атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционная спектроскопия с пламенной и электротермической атомизацией [1-4]. При этом анализ в подавляющем большинстве случаев включает обязательный этап – пробоподготовку (обычно кислотную минерализацию), что не только увеличивает время и трудоемкость анализа, но может привести к неконтролируемым ошибкам в определении содержания из-за потерь аналитов или внесении примесей. Альтернативой указанным методам может являться дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия, позволяющая анализировать жидкие пробы по способу сухого остатка. Данный подход уже апробирован в прямом (без кислотного разложения) определении микроэлементов в слюне, а также минерализатов волос и ногтей. Целью данной работы являлось изучение возможности применения данного способа в анализе прочих жидких проб с органической основой.

### *Экспериментальная часть*

Для определения концентраций элементов была использована разработанная нами ранее методика АЭС анализа малых объемов жидких проб с возбуждением спектра сухого остатка пробы с торца угольного электрода в дуге переменного тока [5, 6]. На торце электродов, изготовленных из стержней класса F (Карботек, Россия) и предварительно обожженных, выпаривали 20 мкл раствора (0.3%) полистирола в толуоле ос.ч. (Вектон, Россия) для создания защитной пленки. На подготовленные электроды последовательно наносили и высушивали под ИК-лампой капли (по 10 мкл каждая) исследуемых растворов. Затем аналогично наносили 10 мкл раствора NaCl (15 г/л), приготовленного с использованием NaCl ос.ч. (Merck, Германия) и деионизированной воды. Исследования выполнялись на установке МФС-8 (ЛОМО, Россия) с шириной входной щели спектрографа

50 мкм для увеличения интенсивности регистрируемых линий [7, 8]. В качестве детектора использовался многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС (ВМК-Оптоэлектроника, Россия), регистрирующий цифровое изображение спектра в интервале длин волн 197-343 нм [9, 10]. Электропитание дугового разряда осуществлялось от генератора ИВС-28 (АОМЗ, Россия) при силе тока 20 А в течение 20 секунд. В качестве аналитического сигнала использовалась интегральная по всему контуру спектральной линии и суммарная по времени полной экспозиции интенсивность, с учетом фонового излучения и холостого опыта [11]. Определение концентраций производилось по градуировочным графикам, построенным по стандартным водным растворам солей элементов (Merck, Германия). Анализ каждого образца проводился по 9 параллельным измерениям.

### **Результаты и их обсуждение**

При оптимизации схемы для анализа слюны было показано, что использование большой силы тока дугового разряда (20 А) и значительного количества спектрального буфера на торце электрода (0.15 мг NaCl) позволяют не только увеличить отношение сигнал/шум, но и нивелировать влияние органической матрицы. Поскольку данное влияние в дуге переменного тока проявляется, прежде всего, в изменении параметров плазмы, они были определены экспериментально для нескольких случаев: водный раствор, пробы слюны, сыворотки крови, красного сухого вина. Для расчета температуры плазмы использовался графический метод Орнштейна по линиям Fe, концентрация электронов рассчитывалась из соотношения интенсивностей атомной и ионной линий Mg. Как видно из представленных в табл. 1 данных, для всех проб параметры плазмы отличаются незначительно, что свидетельствует об отсутствии влияния на них макросостава.

Табл. 1. Параметры плазмы (температура  $T$  и концентрация электронов  $N_e$ ) дугового разряда в случае возбуждения спектров проб различной природы

проба	$T$ , К	$N_e$ , см <sup>-1</sup>
водный раствор	4800±400	11±6
слюна	4700±400	10±5
сыворотка крови	4800±400	13±6
красное сухое вино	4900±400	12±5

Также на реальных образцах была проведена проверка правильности с использованием различных подходов. В случае слюны проводился сравнительный анализ методом разбавления и добавки, показавший удовлетворительные результаты [5]. Кроме того, осуществляли анализ образца слюны с различным наносимым на торец электрода объемом пробы (100, 150 и 200 мкл), получение сходящихся результатов, также подтвердило отсутствие влияния макросостава на результаты анализа [12]. Аналогичный опыт, с изменением объема наносимой пробы, был проведен для образца вина. На основании содержаний, определенных по градуировочным графикам для первой точки (10 капель) были рассчитаны содержания на электроде элементов в случае нанесения 15 и 20 капель (теоретически рассчитанные) и сравнены с содержаниями, полученными по градуировочным графикам (практически найденные). Показано, что практически найденные концентрации соответствуют теоретически рассчитанным (на рис. 1 для примера представлена графическая зависимость для некоторых аналитов).

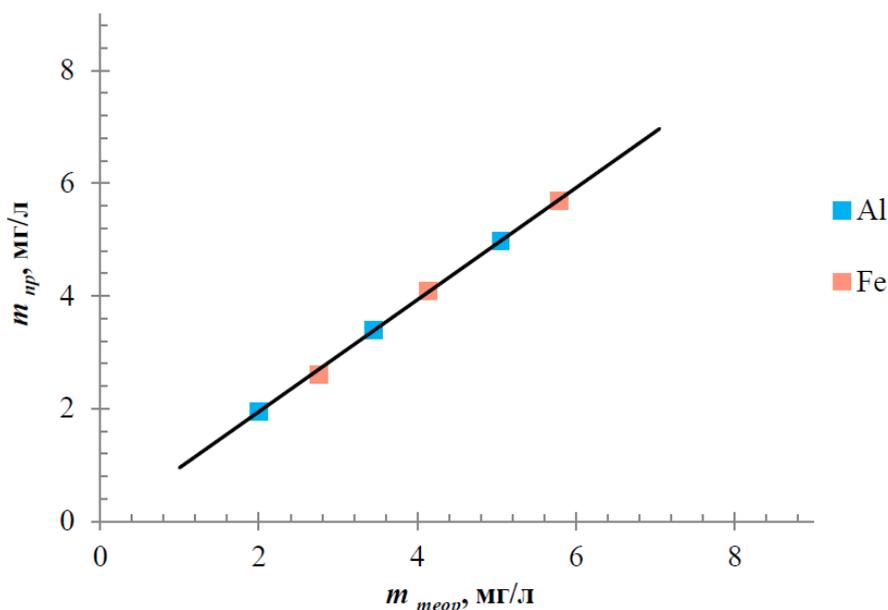


Рис. 1. Зависимость содержания практически найденного количества  $m_{пр}$  Al и Fe на электроде от теоретически рассчитанного количества  $m_{теор}$

Предлагаемый подход был также апробирован на образцах растительных масел. Однако, процесс испарения капли пробы с торца электрода отличался от процесса для водных растворов и биожидкостей, что, по-видимому, связано с недостаточной эффективностью защитной полистирольной пленки и проникновением пробы вглубь электрода. Хотя в этом случае в зарегистрированных спектрах наблюдаются линии микроэлементов (т.е. подход пригоден для качественного анализа), для их количественного определения предпочтительно проводить кислотное разложение. Как показано на рис. 2, различные схемы минерализации дают согласующиеся результаты при определении микроэлементов в растительных маслах.

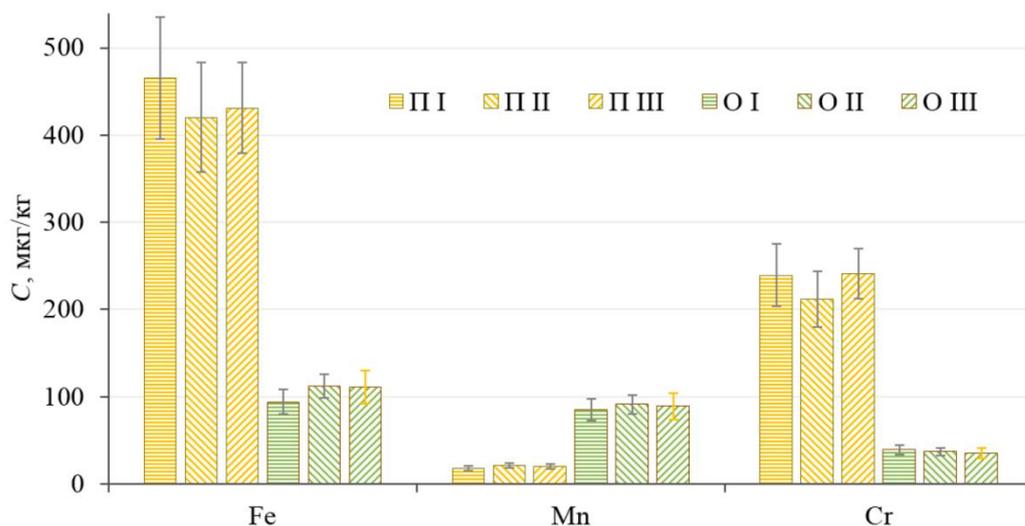


Рис. 2. Содержания элементов  $C$  в маслах, определенное после кислотного разложения проб подсолнечного (П) и оливкового (О) масел с  $\text{HNO}_3$  (I),  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (II),  $\text{HNO}_3 \text{ HClO}_4$  (III)

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ в рамках научного проекта № МК-2476.2021.1.3. Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ “Методы анализа состава вещества” и ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, чье оборудование было использовано при выполнении исследования.*

## Литература

1. МУК 4.1.1484-03. Методика выполнения измерений массовой доли кадмия, свинца, мышьяка, железа и меди в алкогольной продукции методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии.
2. М-02-1702-20. Методика измерений содержания элементов в пищевых продуктах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.
3. ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.
4. МУК 4.1.1482-03. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, поливитаминных препаратах с микроэлементами, в биологически активных добавках к пище и в сырье для их изготовления методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой.
5. *Дробышев А. И., Савинов С. С.* Дуговой атомно-эмиссионный цифровой спектрографический анализ жидких биопроб с использованием МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. № 1 (II). – С. 142-145.
6. *Савинов С. С., Дробышев А. И.* Возможности атомно-эмиссионной цифровой спектрографии с дуговым возбуждением спектра в анализе жидких объектов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: физика, химия. – 2013. № 3. – С. 98-102.
7. *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.
8. *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.
9. *Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О.* Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9, № 2. – С. 110-115.
10. *Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67, № 7. – С. 697-707.
11. *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.
12. *Савинов С. С., Анисимов А. А.* Влияние условий отбора образцов слюны человека на результаты определения макро- и микроэлементов // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 4. – С. 327-332.

## **ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

**М. Д. Лисиенко, Н. А. Климова**

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»  
624097 Свердловская область, г. Верхняя Пышма, проспект Успенский, 131  
E-mail: m.lisienko@ezocm.ru

АО «ЕЗ ОЦМ» с 1965 года выпускает стандартные образцы (СО) состава драгоценных металлов, сплавов на их основе и продуктов, содержащих драгоценные металлы. На заводе внедрён полный цикл производства СО различных рангов. За эти годы произведено более 1250 СО (отдельными СО и комплектами). СО выпускаем для нужд собственной аналитической лаборатории, а также по заявкам сторонних организаций, в том числе зарубежных. Основные способы, применяемые для характеристики СО: расчётно-экспериментальная процедура приготовления, межлабораторный эксперимент, применение аттестованной методики измерений, испытания с применением эталона. Производитель аккредитован на соответствие требованиям Международного стандарта ISO17034 ААЦ «Аналитика» с 2016 года.

На всех этапах производства СО требуется постоянное аналитическое сопровождение. Центральная аналитическая лаборатория (ЦАЛ) оснащена различным оборудованием для выполнения анализа объектов, содержащих драгоценные металлы, всеми традиционными методами анализа: пробирным, атомно-эмиссионным с дуговым, искровым источниками возбуждения спектра, а также с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционным, масс-спектральным, рентгенофлуоресцентным, гравиметрическим и титриметрическим. При этом атомно-эмиссионный метод с дуговым возбуждением спектра, реализуемый на базе комплексов с анализаторами МАЭС, является одним из наиболее универсальных и востребованных инструментов для решения задач производства СО.

Метод применяем в варианте «глобульной» дуги – фракционного испарения примесей из металлической капли расплава, образующейся в кратере графитового электрода в дуговом разряде постоянного или переменного тока. В настоящее время эксплуатируем четыре комплекса – модернизированные квантометры и спектрографы советского и иностранного производства. Метод традиционно используем при выборе исходных материалов для производства СО, для опробования изготовленного материала и принятия решения о соответствии требованиям к химическому составу, установленным в техническом задании на разработку СО, для исследования однородности распределения примесей, введённых в материал СО, для аттестации СО с применением аттестованной методики измерений, для исследования согласованности разных комплектов СО, для оценивания результатов измерений полученных методами, предполагающими растворение проб, в том числе результатов, полученных на эталоне.

Основными достоинствами метода являются минимальное количество операций пробоподготовки в отличии от методов, требующих предварительного разложения проб, и высокая информативность. Эти особенности являются ключевыми и в некоторых ситуациях нивелируют значительную расширенную неопределённость измерений данным методом. Программа обработки измерительной информации «Атом» позволяет выполнять измерения

интенсивности многих спектральных линий, сравнивать спектры разных проб, строить и корректировать градуировочные характеристики по выбранным спектрам, контролировать качество измерений, используя базу «Нормативы», транслировать результаты измерений в электронные таблицы «Excel» для проведения любых расчётов и подготовки отчётов. Все эти и другие опции мы постоянно применяем при проведении экспериментальных работ.

К одной из наиболее сложных измерительных задач можно отнести анализ двойных лигатур на основе драгоценных металлов при содержании второго компонента от 1 до 10 % элемента. Такие лигатуры применяем при производстве комплектов СО, аттестованных по содержанию примесей. При этом важно установить в них содержание примесей, планируемых к аттестации в комплекте СО. Методики измерений таких объектов, как правило, отсутствуют. Для решения этой задачи используем метод разбавления, который реализуем непосредственно в кратере графитового электрода, разбавляя навеску пробы лигатуры материалом чистой основы или СО состава основного компонента лигатуры с наименьшим содержанием примесей. Градуировочные характеристики получаем, измеряя СО состава основного компонента лигатуры. В условиях повторяемости регистрируем спектры лигатуры и разбавленной чистой матрицей пробы. Оцениваем влияние второго компонента лигатуры на процессы возбуждения спектра по изменениям интенсивности линий матрицы. При отсутствии влияний за результат анализа принимаем результаты измерений лигатуры, а в случае высоких содержаний, превышающих диапазон измерений – результаты измерений разбавленной пробы, умноженные на коэффициент разбавления и откорректированные на содержание элемента в разбавителе. При наличии влияний на процессы, протекающие в дуговом разряде со стороны второго элемента лигатуры, при обработке результата отдаём предпочтение результатам, полученным при измерениях разбавленной пробы. При таких исследованиях важно исключить применение в качестве аналитических линий, испытывающих прямое наложение спектральных линий элемента лигатуры. Первичную отбраковку линий удобно выполнить с помощью инструмента «Мешающие линии» программы «Атом». При экспериментальном исследовании измеряем интенсивность 2- 3 спектральных линий аналитов и сравниваем полученные результаты. При выявлении признаков спектральных влияний в качестве результата измерений выбираем наименьший. Нижний предел измерений содержания элементов при таком подходе составляет 0,001 – 0,01 %, что является достаточным для принятия решения о качестве лигатуры.

Как показало время, решение измерительных задач производства СО позволяет выявлять проблемы и несоответствия при выполнении атомно-эмиссионного анализа рутинных проб.

Например, при изготовлении комплекта СО состава аффинированного серебра был установлен факт применения в лаборатории режима возбуждения спектра, при котором проявляются значимые систематические смещения результатов определения некоторых примесей. Проблему выявили при выполнении эксперимента по исследованию согласованности комплектов методами с искровым и дуговым возбуждением спектра. Искровой метод подтвердил предположение о согласованности комплектов по всем определяемым примесям, тогда как при измерениях в дуговом источнике по железу, хрому и др. наблюдали систематическое расхождение воспроизводимых содержаний. В качестве корректирующего мероприятия был подобран другой режим возбуждения спектров и внесены изменения в применяемую методику измерений.

При исследовании однородности материала – кандидата СО аффинированного золота были получены результаты, свидетельствующие о неоднородном распределении никеля в

изготовленном СО, в то время как, однородность остальных 15 примесей, введённых в материал, подтвердилась. Коренной причиной значительного рассеяния результатов измерений никеля явилось применение фигурных электродов с чрезмерно глубоким кратером. Оказалось, что форма графитового электрода при определении примесей в золоте наиболее сильное влияние оказывает на определение никеля и кремния. При этом о проблеме свидетельствовали такие признаки как плохая повторяемость параллельных определений во всём диапазоне измерений. Применение более мелкого электрода позволило полностью устранить проблему.

При аттестации СО аффинированных металлов с применением аттестованной методики измерений требуется проведение измерений в условиях прецизионности, а именно, в разные дни, разными операторами. При выполнении многократных измерений с целью аттестации СО аффинированного серебра в лаборатории был выявлен факт загрязнения материала пробы с течением времени, что проявилось в виде тенденции увеличения воспроизводимого содержания кремния в пробе. Это вынудило внести изменения в процедуру обращения с пробами: предусмотрели разделение материала пробы на подпробы. Кроме этого, изменили правила взятия навесок СО для выполнения рутинного анализа во избежание их порчи.

Таким образом, комплекс с анализатором МАЭС – необходимый инструмент для выполнения различных исследований при производстве СО. Опыт решения уникальных измерительных задач позволяет выявлять проблемы и несоответствия лабораторной деятельности, улучшать систему менеджмента лаборатории.

## МОНИТОРИНГ ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АТОМ 3.3

Н. А. Климова, М. Д. Лисиенко

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

### *Общие сведения*

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» (АО «ЕЗ ОЦМ») является старейшим предприятием российской отрасли драгоценных металлов, сегодня это современное, эффективное частное предприятие с более чем вековой историей развития. Основной деятельностью АО «ЕЗ ОЦМ» является изготовление технической продукции из драгоценных металлов и сплавов, переработка отходов, содержащих драгоценные металлы, аффинаж драгоценных металлов и изготовление химических соединений из драгоценных металлов.

Центральная аналитическая лаборатория АО «ЕЗ ОЦМ» (далее – лаборатория АО «ЕЗ ОЦМ») – ровесница завода. В её состав входят четыре лаборатории: лаборатория физико-химических методов, лаборатория пробирного анализа, лаборатория спектрального анализа и технологическая лаборатория. Основная функциональная деятельность лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ» заключается в выполнении элементного анализа материалов, содержащих драгоценные металлы. Лаборатория аккредитована в Федеральной службе по аккредитации испытательных лабораторий и в международном органе по аккредитации «Аналитика» в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025-2019.

Наличие в лаборатории процедуры для мониторинга достоверности результатов своей деятельности является одним из требований ГОСТ ISO/IEC 17025. Для выполнения этого требования в лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ» разработаны внутренние документы, основанные на положениях ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и РМГ 76-2014. Во внутренних документах установлены собственные процедуры, алгоритмы и правила, которые являются разработкой специалистов лаборатории и предполагают отступление от общепринятых подходов. Элементами внутреннего контроля являются: оперативный контроль процедуры анализа (ОКПА) и внутрилабораторный контроль стабильности результатов испытаний (ВЛКС). ВЛКС выполняют по всем методикам, за исключением методик, предназначенных для экспериментальных и исследовательских работ, предпочтение отдаётся алгоритму с использованием контрольных карт Шухарта. Карты Шухарта являются удобным графическим инструментом для контроля управляемости процесса испытаний, позволяют отслеживать тренды и вычислять значения показателей качества по итогам контролируемого периода.

Для целей внутреннего контроля в лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ» применяют средства контроля по РМГ 76, помимо них используют и собственные средства контроля – контрольные пробы и смеси стандартных образцов с установленным опорным значением. В контрольной пробе опорное значение устанавливается путём многократного анализа по аттестованной методике, в смесях стандартных образцов – расчётным способом. Процедуры установления опорного значения не отягощены процедурой оценивания погрешности/неопределённости опорного значения.

### *Мониторинг достоверности результатов анализа в лаборатории спектрального анализа*

В лаборатории спектрального анализа выполняют определение примесей в аффинированных драгоценных металлах и сплавах на их основе. Измерения выполняют на комплексах атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализаторами МАЭС с использованием программного обеспечения «Атом 3.3» (далее – ПО «Атом»).

ОКПА выполняют с каждой партией рабочих проб. Процедура ОКПА совмещена с процедурой контроля стабильности градуировочных характеристик и состоит из двух этапов: контроля повторяемости и контроля точности. Для автоматизации обработки результатов в ПО «Атом» предварительно заполняют таблицы режима «Нормативы» и «Образцы сравнения». Эти процедуры выполняют инженеры при разработке и внедрении измерительных программ в рутинную деятельность лаборатории. Исполнитель, руководствуясь требованиями внутренних документов, выбирает стандартный образец для контроля и выполняет контрольную процедуру. Средства контроля не шифруют, так как процедуры измерения и расчёта результатов автоматизированы. По результатам ОКПА в ПО «Атом» автоматически формируется отчёт, в котором представлены результаты измерений и результаты расчётов, а также выводы по каждому этапу контроля и всем контролируемым элементам. Форма отчёта и используемые обозначения не соответствуют РМГ 76, поэтому оригинальная форма отчёта из ПО «Атом» с расшифровкой используемых обозначений представлена во внутренних документах лаборатории.

ВЛКС выполняют в соответствии с планами и графиками, составленными на календарный год. Графики выполнения контрольных процедур с указанием средств контроля размещают на рабочих местах. Для контроля стабильности большинства методик используют контрольные карты Шухарта. Обработку данных и построение карт выполняют в ПО «Microsoft Excel». Инженеры вручную вводят результаты контрольных измерений и выполняют анализ графической информации, руководствуясь перечнем критических ситуаций, установленным в РМГ 76. При выявлении критических ситуаций определяют корректирующие действия и фиксируют их. По завершении контрольного периода выполняют обработку данных, расчёт значений показателей качества и делают вывод о стабильности процесса с использованием ПО «Microsoft Excel». Данные по ВЛКС представляют в отчёте установленной формы. Такой подход является трудоёмким, высока вероятность ошибок, связанных с ручным переносом данных и заведением формул, кроме того, для подтверждения правильности выполняемых расчётов необходимо периодически выполнять тестирование разработанных расчетных программ.

#### ***Контрольные карты Шухарта ПО «Атом», как один из инструментов автоматического мониторинга достоверности результатов анализа***

В ПО «Атом» возможно выполнить построение контрольных карт Шухарта в автоматическом режиме, но при применении этого инструмента был выявлен ряд недостатков, которые не позволяют полноценно использовать его для целей контроля. Основными недостатками программы являются: отсутствие выводов о результатах контрольных процедур, отсутствие интерпретации контрольных карт с использованием критических ситуаций по РМГ 76, отсутствие обработки результатов ВЛКС по итогам контролируемого периода, несоответствие отчётных форм и используемых обозначений РМГ 76. В существующем варианте контрольных карт Шухарта полная автоматизация ВЛКС невозможна, требуется привлечение других программных продуктов для достройки недостающих блоков системы контроля. В Руководстве пользователя ПО «Атом 3.3» не представлен чёткий алгоритм построения контрольных карт Шухарта.

ПО «Атом» в настоящее время является отличным программным продуктом для выполнения рутинного анализа, а также для исследовательских и экспериментальных работ, но выявленные недостатки не позволяют автоматизировать мониторинг достоверности результатов анализа с использованием контрольных карт Шухарта. Автоматизация позволит лабораториям значительно сократить трудозатраты на длительные и трудоёмкие процедуры контроля и исключить ошибки, связанные с ручным переносом данных и созданием собственных расчётных программ. Лаборатории смогут отказаться от использования специальных программных продуктов для внутреннего контроля качества, а также разработки дополнительных внутренних документов, устанавливающих формы записей и дающих расшифровки используемых обозначений.

## ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС В АНАЛИТИЧЕСКОМ ЦЕНТРЕ КРАСЦВЕТМЕТА

Д. И. Рабчун, М. А. Шубакова

ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова» (ОАО «Красцветмет»)

История Красцветмета берет свое начало в 1943 году, когда была получена первая продукция - аффинированные платина и палладий из шламов норильского комбината. В настоящее время Красцветмет – один из крупнейших в мире производителей драгоценных металлов, а также изделий из них. Компания аффинирует в промышленных масштабах все 8 драгоценных металлов и перерабатывает все виды минерального и вторичного сырья. Слиткам драгоценных металлов Красцветмета присвоен статус Good Delivery на международных площадках.



Рис. 1. Образцы готовой продукции Красцветмета

В структуру Красцветмета входит Аналитический центр (далее по тексту – АЦ), основной задачей которого является аналитический контроль сырья, промпродуктов, готовой продукции в виде аффинированных металлов, сплавов и соединений драгоценных металлов. АЦ занимается разработкой собственных методик количественного химического анализа, участвует в разработках ГОСТ. Оказывает аналитические услуги для внешних заказчиков, выполняет входной контроль реактивов, контроль технологических процессов аффинажа и исследовательских работ научно-технологического центра, изготавливает аттестованные смеси

Аналитический центр аккредитован в качестве испытательной лаборатории:

- в национальной системе аккредитации - Федеральной службой аккредитации «Росаккредитация»;
- независимым, негосударственным органом по аккредитации испытательных лабораторий ААЦ «Аналитика».

В АЦ применяется более 100 методик анализа и представлены как классические методы – пробирное концентрирование, гравиметрический, термогравиметрический и титрометрический анализы, так и инструментальные методы анализа – рентгеноспектральный, атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой, с искровым, дуговым возбуждением спектра, а также масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Ежемесячно через аналитический центр

проходит более 18 тысяч проб, которые разделяются более, чем 30 тысяч аналитических навесок.

В целях контроля качества всех аффинированных металлов, сплавов на основе платины, продуктов высокой степени готовности, таких как палладиевая губка, катодное и анодное серебро, аффинированное золото, а также для технологического контроля производства металлов спутников (более 20 анализируемых номенклатур и более 900 проб в месяц) АЦ применяет в своей работе аналитические комплексы, оборудованные многоканальными анализаторами эмиссионных спектров (далее по тексту – МАЭС) и генераторами «Шаровая молния». Один из комплексов для анализа металлов платиновой группы и сплавов на основе платины оснащен штативом «Глобула» (рис.2).



Рис. 2. Штатив «Глобула» в составе комплекса

Оборудование ООО «ВМК-Оптоэлектроника» в аналитическом центре Красцветмета применяется для контроля технологии производства аффинированных металлов в кратчайшие сроки, средний срок анализа технологических проб составляет 1 час. Для ряда номенклатур, таких как аноды серебряные и золото аффинированное, средние сроки выполнения анализа составляют менее 15 минут. Данное время включает в себя: получение пробы, пробоподготовку, анализ, расчёт результатов, передачу результатов анализа заказчику.

По требованиям заказчиков по сокращению сроков, повышению качества результатов анализа и снижению нижних пределов обнаружения примесей, и, как следствие, увеличению содержания основного компонента в аффинированном иридии и рутении, перед АЦ встала задача по разработке спектрометрических методов анализа примесей в данных металлах.

#### ***Разработка методик анализа и стандартных образцов состава иридия и рутения с использованием анализатора МАЭС***

В связи с отсутствием на российском и международном рынках стандартных образцов, удовлетворяющих требованиям по качеству и диапазонам, в 2018 году в АЦ был разработан и аттестован СОП состава рутения (комплект СОП 59-18), а в 2019 году СОП состава иридия (комплект СОП 4-19) с диапазоном концентраций от долей до сотен ppm. (рис.3)



Рис. 3. Паспорт СОП состава иридия

Для разработки, изготовления и аттестации данных материалов были получены металлы повышенной чистоты иридия и рутения и проведены исследования по определению оптимального способа введения элементов примесей в эти металлы. Выбор остановился на том, что основная часть примесей была введена в форме тонкодисперсных порошков, а часть примесей в виде стандартных растворов. Двухстадийное введение элементов примесей с постепенным разбавлением до необходимой массы образца позволило добиться требуемой однородности стандартных образцов. Погрешность от неоднородности в обоих случаях оценивалась с использованием методик, разработанных на аналитическом комплексе, состоящем из спектрографа ДФС-458, анализатора МАЭС, генератора ШМ-40 и штатива «Глобула».

Разработанные стандартные образцы позволили провести работы по аттестации методик измерения массовых долей примесей в иридии и рутении спектрометрическим методом с дуговым возбуждением спектра. Была набрана статистика, показатели качества методики были определены в восьми поддиапазонах для всех семнадцати необходимых анализируемых компонентов. Для иридия помимо расчета погрешности был выполнен расчет неопределенности результатов измерений. В результате проделанной работы аттестованы методики С-428-2020 «Методика измерений массовых долей примесей в иридии спектрометрическим методом с дуговым возбуждением спектра», С-169-2018 «Методика измерений массовых долей примесей в рутении спектрометрическим методом с дуговым возбуждением спектра»

Переход на спектрометрический метод анализа позволил существенно сократить себестоимость анализа, снизить расход дорогостоящих образцов для градуировки, сократить время анализа и, конечно, снизить границы определения элементов примесей. Сумма нижних границ диапазонов определения примесей составляет 55 ppm для 17 элементов, анализируемых при определении соответствия иридия, аффинированного в порошке, согласно ГОСТ 12338-2020 (ранее применялся ГОСТ 12223.0-76 «Иридий. Метод спектрального анализа» с суммой минимальных границ определения примесей 165 ppm).

#### ***Разработка методик анализа сплавов на основе платины с использованием анализатора МАЭС***

Помимо разработок методов анализа аффинированных металлов, сотрудники АЦ разработали и внедрили методики измерений примесей в сплавах платина-родий и сплавов

платина-палладий-родий (более 10 номенклатур) с использованием аналитического комплекса с МАЭС. В связи с тем, что перед АЦ стоит задача по оптимизации процессов и сокращения сроков выполнения анализа, было принято решение перевести анализ примесей в сплавах на основе платины с атомно-эмиссионного анализа с ИСП на дуговой метод анализа исключив при этом лимитирующую стадию растворения сплавов.

Совместно с подразделениями компании и заказчиками был проведен ряд мероприятий, связанных с разработкой и аттестацией новой схемы пробоотбора, разработкой нормативной документации, регламентирующей необходимый набор элементов примесей, анализируемых для аттестации сплавов. В результате проделанной работы, пробы на анализ поступают в виде монолитов диаметром 6 мм с уже подготовленной к анализу поверхностью, что существенно упрощает пробоподготовку и сокращает время выполнения анализа. Пример расположения пробы в штативе представлен на рис. 4.

При разработке методики удалось совместить анализ сплавов с различным содержанием родия от 5 до 20% на одной градуировке, возможность совместного анализа сплавов с различным содержанием родия описана в статьях [1][2]. Таким образом, удалось оптимизировать анализ, сократить количество аналитических программ, упростить ведение внутрилабораторного контроля, а также существенно сократить количество градуировочных образцов. В отдельную аналитическую программу был выделен сплав с содержанием родия 30%, так как для ряда компонентов отмечалась существенное отклонение в динамике горения и выхода примесей.



Рис. 4. Расположение пробы сплава на основе платины в штативе «Глобула»

Также были проведены работы по совместному анализу трёхкомпонентных сплавов состава Pt-81%, Pd-16%, Rh-3% и Pt-90%, Pd-5%, Rh-5% на одной градуировке. В результате были подобраны условия, при которых градуировочные образцы сплавов с различным составом располагались на одной прямой по всем анализируемым компонентам. Наибольшую сложность при совместном анализе сплавов с различным содержанием палладия и родия представлял анализ золота, но благодаря возможностям программного обеспечения «АТОМ» удалось выполнить линейную градуировку для диапазона концентраций от 10 до 300 ppm с использованием двух комплектов образцов, изготовленных из сплавов Pt-Pd-Rh 81-16-3 и 90-5-5 (рис.5). В отдельную программу был выделен сплав Pt-Pd-Rh 60-37-3, так как он существенно отличался по своим свойствам от остальных сплавов.

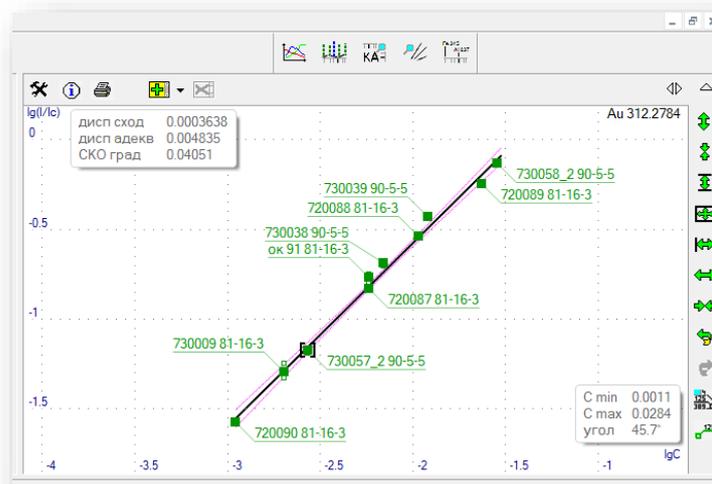


Рис. 5. Градуировочный график для определения золота в сплавах на основе платины

В результате реализованных мероприятий удалось сгруппировать более 10 номенклатур анализируемых сплавов в 4 аналитические программы, сократить итоговое время анализа в шесть раз за счет исключения операции растворения и оптимизации формы анализируемого образца, а также существенно снизить стоимость выполнения анализов.

#### ***ПО «Атом» и интеграция МАЭС в информационную среду Красцветмета***

Программное обеспечение «АТОМ» позволяет проводить точные настройки параметров расчета аналитических линий и определять примеси в широком диапазоне концентраций. Для примера представлена градуировка, используемая при определении железа в платине. На рис. 6 видно, что для построения градуировочной зависимости было использовано около 50 образцов различных категорий. Градуировочные образцы, разработанные и изготовленные в АЦ, и два комплекта ГСО изготовленные в Красцветмете и на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов. Все точки располагаются на линейном графике с углом наклона  $45.0^\circ$ , в диапазоне определяемых концентраций от 1 до 1000 ppm. Это стало возможным благодаря слаженной работе множества структур: производителей стандартных образцов, производителей оборудования, разработчиков программного обеспечения для спектрометров и АЦ.

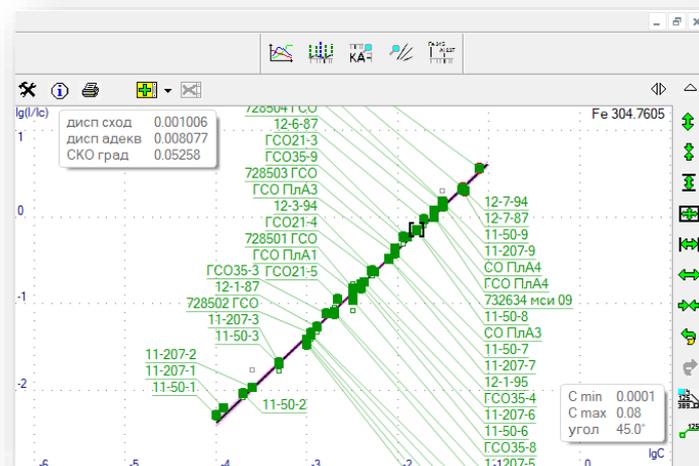


Рис. 6. Градуировочный график для определения железа в платине

В аналитическом центре постоянно ведется работа по оптимизации процессов, так как в процессе выполнения анализа получается большое количество данных, обработка которых может существенно увеличить сроки анализа. Абсолютно все бизнес-процессы АЦ оцифрованы и их управление происходит с применением лабораторной информационной менеджмент системы (далее по тексту ЛИМС). В ЛИМС интегрировано более 40 единиц весового и более 30 единиц аналитического оборудования, передача данных с которых происходит в автоматическом режиме. [3]

В структуре ЛИМС разработан процесс передачи данных с анализатора МАЭС. Так как для расширения диапазона определяемых концентраций в аналитических программах МАЭС используются несколько длин волн одного и того же элемента, потребовалась доработка интерфейсов системы с возможностью выбора длин волн после передачи файла с данными. Выбранные значения поступают в оцифрованную методику анализа ЛИМС, где в автоматическом режиме происходит расчет результатов анализа, метрологических показателей и передача данных заказчиком. На рис. 7 представлен пример окна ввода результатов анализа с МАЭС.

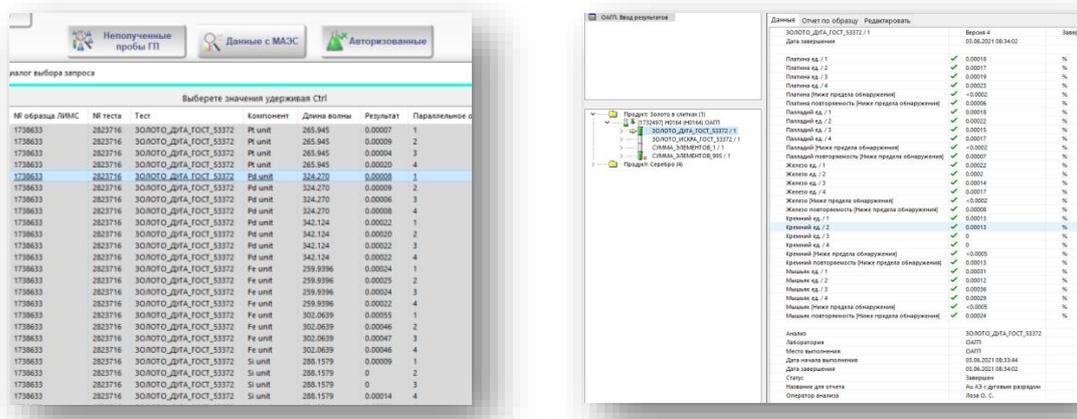


Рис. 7. Окно ввода результатов анализа с МАЭС в ЛИМС

### Анализ аффинированных драгоценных металлов в зарубежных странах

В марте 2021 года аналитический центр Красцветмета принял участие в 9-ой конференции LBMA по анализу и аффинажу с докладом, посвященным особенностям анализа аффинированных драгоценных металлов в России и мире. В рамках подготовки к докладу был проведен опрос 46 представителей аффинажной отрасли из различных регионов мира для выяснения отличий в работе аналитических лабораторий. Особый интерес представляет статистика по методам анализа применяемым в лабораториях: 55% опрошенных используют атомно-эмиссионный метод анализа с ИСП при анализе аффинированных драгоценных металлов, 40% опрошенных используют искровой метод, и только 5% используют дуговой спектрографический метод. Отдельно необходимо отметить, что в опросе не принимали участие российские аффинажные предприятия, включая Красцветмет.

Проведенные исследования показали, что зарубежные страны пошли по пути анализа аффинированных драгоценных металлов с применением атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой. Применение данного метода сопряжено с необходимостью перевода навески анализируемого материала в раствор.

Основным недостатком в этом случае является тот факт, что из всех драгоценных металлов только платину, палладий и золото можно одностадийно перевести в кислотный раствор. Родий, иридий, рутений требуют сложных многостадийных операций щелочного сплавления (иридий, рутений) или спекания (родий) перед растворением, что приводит к

рisku заражения растворов и, соответственно, к высоким (превышение в разы минимально определяемых) содержаниям элементов-примесей в контрольном опыте.[4]

Часть докладов, представленных на конференции LBMA, была посвящена именно этим сложностям. Однако, применение метода анализа с дуговым источником возбуждения спектра, исключающего операцию растворения для труднорастворимых веществ, не рассматривается ввиду отсутствия необходимого оборудования на зарубежных рынках.

### **Заключение**

Применение анализаторов МАЭС в аналитическом центре Красцветмета позволяет в кратчайшие сроки достичь высоких показателей точности анализа, автоматизировать работу лаборатории, интегрировать данные полученные с использованием оборудования в информационную среду компании. Благодаря возможности точной настройки, способов расчета интенсивности аналитических линий, проводить работу по совершенствованию существующих методик анализа, и разработки новых, а также выполнять разработку градуировочных и стандартных образцов.

### **Литература**

1. *Е.Ю. Петреева, Д.Г. Лисиенко, И.Б. Курбатова, М.Д. Лисиенко* Анализ платинородиевых сплавов с использованием анализатора МАЭС // Аналитика и контроль. 2005. т.9, №2 С.176-181.
2. *О.Е. Пухова, Т.Ф. Васекина* Унифицированная методика определения примесей в платинородиевых сплавах с методом атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым возбуждением спектра //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018.т.84, №4 С.22-26.
3. *Д.И. Рабчун, М.П. Лосева, В.С. Чехмарев* Цифровизация лаборатории // Сборник тезисов XXII международной черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 2019. С.100.
4. *М.П. Смелянский, М.П. Лосева, Д.И. Рабчун* Национальные стандарты по методам анализа платиновых металлов, разработанные техническим комитетом ТК-102 за 2016-2018 годы // Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография под редакцией Ю.А. Карпова, В.Б. Барановской, Л.П. Житенко. –М.: Техносфера. 2019г - 400с.

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ЛИТИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЗАВОДСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ПАО «НЗХК»

Е. А. Лукина

ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»,  
г. Новосибирск, ул. Богдана Хмельницкого, 94

Одним из основных направлений деятельности Публичного акционерного общества «Новосибирский завод химконцентратов» (НЗХК) является производство лития и его соединений. Потребителями литиевой продукции НЗХК являются производители аккумуляторов и химических источников тока, химическая промышленность, ядерная энергетика, предприятия оргсинтеза и ряд других отраслей. Полезные свойства металлического лития, его соединений и сплавов наиболее полно реализуются в условиях максимальной чистоты его от сопутствующих природных и техногенных примесей. Именно поэтому глубокая очистка от примесей и получение продукции высокой чистоты стали основой деятельности литиевого комплекса НЗХК.



Рис. 1. Литиевая продукция ПАО «НЗХК»

Аналитический контроль большинства технологических процессов литейного производства осуществляется на участке экспресс-лаборатории, входящей в состав лаборатории химического анализа ЦЗЛ. Экспресс-лаборатория на данный момент оснащена тремя пламенными спектрометрами «Павлин», «Колибри-2», которые успешно решают задачу определения содержания натрия, калия, кальция, лития в технологических растворах.

Метод пламенного и атомно-эмиссионного анализа обеспечивает низкие пределы обнаружения щелочных и щелочноземельных металлов, так как температура пламени достаточна лишь для возбуждения этих элементов.

В 2009 году первым на участке экспресс-лаборатории был модернизирован атомно-эмиссионный спектрометр С-115 путем замены морально устаревшей системы регистрации на многоканальный анализатор МАЭС. Была разработана и аттестована методика измерений содержания лития, калия и натрия в литиевых технологических растворах методом пламенной фотометрии.

А началось сотрудничество ЦЗЛ ПАО «НЗХК» с ООО «ВМК-Оптоэлектроника» еще раньше, в 1996 году, с модернизации МФС-6, МФС-8, ДФС-13.



Рис. 2. Атомно-эмиссионный спектрометр С-115 с анализатором МАЭС

Расширение круга аналитических задач, таких как, снижение пределов обнаружения элементов, анализ новых объектов требовало создания новых и развития существующих спектральных приборов. Также важным моментом являлось повышение экономичности расходования горючего газа, повышение безопасности работы с прибором.

В 2013 году был приобретен атомно-эмиссионный спектрометр «Павлин» для одновременного определения широкого диапазона концентраций натрия, лития, калия, кальция в технологических растворах методом пламенной фотометрии. Прибор состоит из горелки с контролем наличия пламени, пневматического распылителя, распылительной камеры, оптической системы ввода излучения в спектрометр «Колибри-2» и автоматической системы подачи воздуха и ацетилена, с возможностью контроля и регулировки расхода газа.

Изначально горелка в приборе была однощелевая, что приводило к низкой интенсивности регистрируемых линий (в частности, кальция) вследствие того, что воздух, окружающий пламя снижает его температуру. В связи с этим специалисты ООО «ВМК-Оптоэлектроника» с учетом наших замечаний разработали трехщелевую горелку. Так как температура пламени в центральной щели трехщелевой горелки выше, то это способствовало повышению интенсивности спектральных линий.

Распылитель и камера смешения с двумя вводами воздуха в спектрометре «Павлин» позволили сократить расход пробы до 1,5 мл/мин без ухудшения пределов обнаружения (особенно это важно для измерения кальция).



Рис. 3. Атомно-эмиссионный спектрометр «Павлин»

В 2019 году для анализа высокосолевых растворов компанией «ВМК-Оптоэлектроника» разработан комплекс спектрометрический «Колибри». Особенность данного комплекса в том, что он сопряжен с имеющейся системой ввода пробы и горелкой для работы с растворами с высокой концентрацией матричного элемента (без так называемого «зарастания» горелки).

В ходе эксплуатации комплексов возникало много важных нюансов, которые разработчики учитывали и оперативно устраняли.

Во-первых, корпус прибора, конструктивные элементы, в том числе крепежные элементы должны быть выполнены из коррозионно-устойчивых материалов, ввиду эксплуатации оборудования в агрессивной среде.

Во-вторых, постоянная цифровая индикация расходов газов.

В-третьих, возможность дистанционного запуска измерений.

В случае возникновения вопросов в процессе эксплуатации спектрометрических комплексов всегда есть возможность связаться со специалистом компании «ВМК-Оптоэлектроника», переслать рабочие файлы со спектрами, получить помощь в настройке.

Хотелось бы отдельно отметить основные достоинства программного обеспечения «Атом». Программа «Атом» предоставляет аналитику большой набор универсальных и специализированных инструментов:

- измерение спектра и реализация различных методик анализа: количественный, качественный, полуколичественный;
- статистическая обработка результатов: вывод средних значений, контроль сходимости и воспроизводимости по заданным нормативным значениям, размахов и т. д.;
- возможность изменения списка анализируемых линий, расчет скорректированных результатов анализа без необходимости повторного измерения проб;
- учет наложений на аналитические линии, выбор оптимального положения точек для измерения уровня фона в пробах, расчет содержаний каждого элемента по нескольким аналитическим линиям;
- экспорт результатов анализа в другие программы и передача в базы данных.

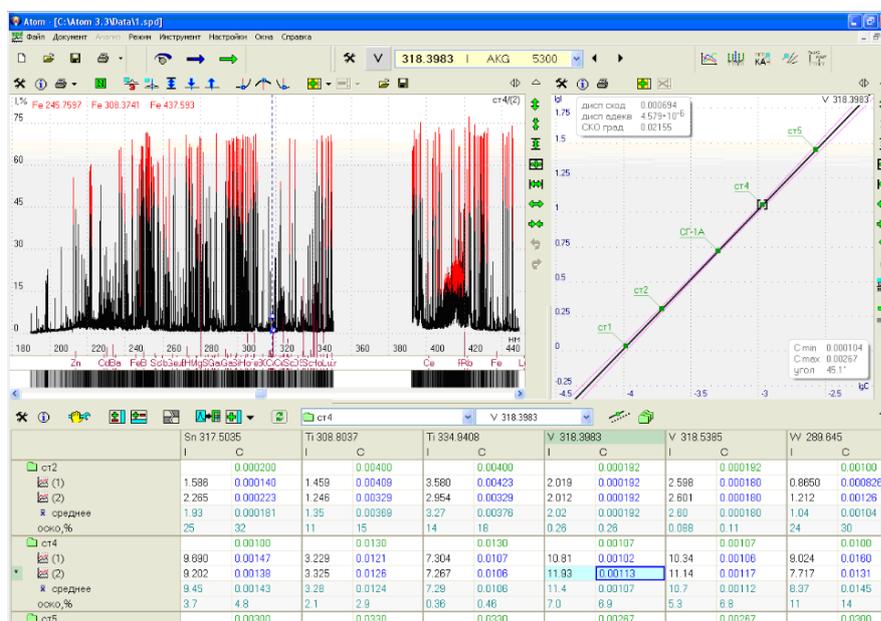


Рис. 4. Программное обеспечение «Атом»

## Заключение

Оборудование, выпускаемое ООО «ВМК-Оптоэлектроника» с программой «Атом», в полном объеме позволяет решать задачи по аналитическому контролю технологических процессов литейного производства.

Соответствие повышенным требованиям безопасности при эксплуатации прибора за счет установки ряда блокировок, исключающих прорыв пламени в горелку и утечку горючего газа.

## ОПЫТ РАБОТЫ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ НА ПРЕДПРИЯТИИ АО «НПО НИИИП-НЗиК»

Н. И. Силкова, А. С. Мокеров, Е. А. Тарасова

АО «НПО НИИИП-НЗиК»  
E-mail: lsa204@komintern.ru

### Введение

Лаборатория спектрального анализа (далее ЛСА) входит в состав Центральной заводской лаборатории АО «НПО НИИИП-НЗиК», являющегося крупнейшим в Новосибирской области предприятием радиоэлектронной промышленности.

Центральная заводская лаборатория (далее – ЦЗЛ) осуществляет анализ широкого спектра материалов: химические реактивы, лакокрасочные материалы, резинотехнические изделия, пластмассы, металлы и сплавы. Основная задача ЦЗЛ – проведение входного контроля материалов, поступающих на территорию предприятия с целью обеспечения качества производимой продукции.

Непосредственно в ЛСА, в рамках входного контроля, проводится анализ металлопродукции на основе олова, железа, меди, алюминия, цинка. Список марок продукции, подлежащих контролю в ЛСА, приведен в табл.1

Спектр сортамента – от фольги и проволоки до толстолистового проката, плит и профилей.

Кроме входного контроля, ЛСА так же участвует в контроле металлических изделий в процессе производства.

Пробы, поступающие в лабораторию, согласно внутренним требованиям, имеют сопроводительную документацию, в которой в обязательном порядке указывается марка материала, которую необходимо подтвердить.

В случаи «брака», марка материала определяется проведением дополнительных анализов для установления действительной марки. При необходимости проводится дополнительный качественный визуальный анализ на стилоскопе.

Контроль проводится в соответствии с ГОСТ на данные марки. В целом же в лаборатории есть возможности определения порядка 6-15 элементов в зависимости от использованного комплекта ГСО и материала основы.

ЛСА не является аккредитованной – все заключения, выдаваемые лабораторией, действительны только на территории предприятия. В случае обнаружения «брака» на входном контроле при необходимости экспертизы привлекается сторонняя аккредитованная организация.

Помимо основной деятельности, лаборатория взаимодействует с Новосибирским химико-технологическим колледжем имени Д.И. Менделеева. Так, в 2018, 2019 и 2020 годах на базе лаборатории проходили практику студенты, учившиеся по специальности «Аналитический контроль качества химических соединений». Часть сотрудников ЦЗЛ являются выпускниками колледжа.

С компанией «ВМК-Оптоэлектроника» лаборатория начала сотрудничать с 2010 года, когда, в рамках программы технического перевооружения, была проведена модернизация спектрографа ИСП-30.

Табл. 1. Марки металлопродукции, контролируемые в ЛСА

Нормативный документ, регламентирующий химический состава	Марки материала
<b>Стали</b>	
ГОСТ 380-2005	Ст3
ГОСТ 1050-2013	08пс, Ст10, Ст20, Ст45
ГОСТ 9045-93	08пс
ГОСТ 14959-2016	65Г, 60С2, 51ХФА
ГОСТ 1414-75	А12
ГОСТ 1435-99	У8, У10
ГОСТ 4543-2016	40Х, 30ХГСА, 12ХН3А
ГОСТ 5632-2014	20Х13, 14Х17Н2, 12Х18Н10Т
ГОСТ 19281-2014	10ХСНД
ГОСТ 11036-75	Сталь электротехническая нелегированная
ГОСТ 19265-73	Р6М5, Р18
<b>Прецизионные сплавы</b>	
ГОСТ 10994-74	29НК
<b>Алюминиевые сплавы</b>	
ГОСТ 4784-2019	АД31, 1915, АМг3, АМг6, АМц, Д16, В95, АД0
ГОСТ 11069-2019	А5, А7
ГОСТ 1583-93	АК7, АК12
<b>Сплавы на основе меди</b>	
ГОСТ 859-2014	М2
ГОСТ 15527-2004	ЛС59-1, Л63
ГОСТ 18175-78	БрБ2, БрКМц3-1, БрАЖ9-4
ГОСТ 5017-2006	БрОФ7-0,2
<b>Припои оловянно-свинцовые</b>	
ГОСТ 21930-76	ПОС61, ПОС40, ПОСК50-18
<b>Цинковые сплавы</b>	
ГОСТ 3640-94	Ц0
ГОСТ 19424-97	ЦАМ4-1

### **Обустройство и оборудование ЛСА**

Лаборатория спектрального анализа разделена на несколько участков:

*1 – участок подготовки проб.*

На участке проводятся ряд операций: обезжиривание образцов, отбор проб для анализа на углерод и серу, механическая обработка образцов для проведения спектрального анализа.

В настоящее время на участке установлены: сверлильный и наждачно-точильный станки, электропечь ПВК-1,4-8 (для прокаливания фарфоровых лодок), два вытяжных шкафа фирмы ЛАБ-ПРО и технические весы.

*2 – участок кулонометрического анализа и инфракрасной спектроскопии.*

На участке проводится определение массовой доли углерода и серы в сталях посредством сжигания стружки в потоке кислорода.

Изначально участок был оснащен двумя экспресс анализаторами на углерод АН-7529М и аналитическими весами СЕ 224С. В 2019 году один из приборов, ввиду необходимости определения серы в некоторых марках стали, был заменен на анализатор «Метавак CS-30».

*3 – участок атомно-эмиссионного спектрального анализа*

На участке проводится съемка и дешифровка спектров образцов металлов в ближней ультрафиолетовой области, а также визуальный анализ на стилоскопах.

На участке изначально было установлено два кварцевых спектрографа ИСП-30, укомплектованных генераторами ИВС-28 и ИВС-23, соответственно настроенных на дуговой и искровой режимы, микрофотометр МФ-2 для фотометрирования фотопластинок и стилоскопы СЛ-13 и «Спектр».

В 2010 была произведена модернизация одного из ИСП-30 посредством установки анализатора МАЭС производства компании «ВМК-Оптоэлектроника».

Второй спектрограф ИСП-30 в последствии был законсервирован, а в 2016 году заменен на спектрометр «Экспресс» укомплектованный генератором «Везувий-3» и штативом «Кристалл». В том же году был списан микрофотометр МФ-2.

В 2017 году так же была проведена замена штатива ШТ-23 и генератора ИВС-28, установленных на ранее модернизированном спектрографе ИСП-30, на второй комплект из штатива «Кристалл» и генератора «Везувий-3». После последней модификации прибор был оформлен как спектрометр «ИСП-30 – МАЭС».

Одновременно со спектрометром «Экспресс» в лаборатории был установлен станок для заточки электродов – «Кратер 2».

В 2019 году была произведена плановая замена стилоскопа СЛ-13 на СЛ-15.

На обоих спектрометрах в настоящее время установлена программа «Атом 3.3». На спектрометре «Экспресс» установлена версия от 15.08.2016 года для операционной системы Windows 8. На спектрометре «ИСП-30 – МАЭС» установлена версия от 18.04.2018 для операционной системы Windows XP.

Так же за период эксплуатации спектрометра «Экспресс» в работе нами было опробовано несколько типов держателей для проб, изображения которых приведены на рис. 1. Из них наиболее удобным для нас оказался держатель под номером 2, так как он позволяет зажимать образцы разного размера и требует минимальных операций при эксплуатации.



Рис. 1. Виды держателей, опробованные в лаборатории

### Используемые методики анализа

В лаборатории используются методики анализа, приведенные в:

ГОСТ 3221-85 Алюминий первичный. Методы спектрального анализа;

ГОСТ 7727-81 Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа;

ГОСТ 9716.1-79. Сплавы медно-цинковые. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотографической регистрацией спектра;

ГОСТ 9716.2-79. Сплавы медно-цинковые. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектра;

ГОСТ 20068.1-79 Бронзы без оловянные. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотографической регистрацией спектров;

ГОСТ 20068.2-79 Бронзы без оловянные. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотоэлектрической регистрацией спектров;

ГОСТ 1429.14-2004 Припой оловянно-свинцовые. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа;

ГОСТ 15483.10-2004 Олово. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа;

ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа;

ГОСТ Р 54153-2010 Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа;

ГОСТ 27809-95 Чугун и сталь. Методы спектрографического анализа;

ГОСТ 17261-2008 Цинк. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа;

ГОСТ 23328-95 Сплавы цинковые. Методы спектрального анализа;

ГОСТ 9717.2-2018 медь. Метод спектрального анализа по металлическим стандартным образцам с фотографической регистрацией спектра.

Ни в одном из этих документов, ни в [1] нет указаний по работе с оборудованием, производимым компанией «ВМК-Оптоэлектроника», кроме того, это оборудование открыло перспективы широкого выбора линий анализируемых элементов и линий сравнения.

Вследствие чего с 2016 по 2020 год в лаборатории проводились работы по подбору аналитических линий элементов и линий элементов сравнения, а также по выбору оптимальных режимов работы генераторов.

При этом приборы сознательно были разделены – на спектрометре «Экспресс» были введены в основном режимы [возбуждения спектров в дуге] с низкой скважностью, а на спектрометре «ИСП-30 – МАЭС» - с большой скважностью. Используемые режимы приведены в табл. 2.

Табл. 2. Режимы работы генераторов «Везувий-3» используемые в ЛСА

Название	Ток, А	Длительность, с	Импульс, мс	Пауза, мс	Скважность	Обжиг, с	Экспозиция, с
Спектрометр «ИСП-30 – МАЭС»							
ЦО, ЦАМ	10	3,0	0,5	5,0	11	10	20
Латуни ЛС	15	30	0,5	5,0	11	10	25
Латунь Л,ЛО, ЛК	20	30	0,5	5,0	11	10	25
Стали ИСП	7	100	1,0	4,0	5	10	20
Прецизионные сплавы	8	100	1,0	4,0	5	10	15
Припой	7,0	100	1,0	5,0	6	2	7
Алюминий ИСП	8	3,0	0,5	5,0	11	10	20
Бронзы ИСП	8	100	0,5	5,0	11	5	20

Спектрометр «Экспресс»							
Бронзы	10	20	2	10	6	10	10
Цинк	7	20	2	10	6	10	10
ПОС	7	20	2	10	6	2	8
Латуни	15	20	2	10	6	10	10
Алюминий и цинк	5	20	2	10	6	10	10
Стали	10	30	2	20	11	10	20

Основной задачей было подобрать режимы так, чтобы максимально унифицировать их для каждого типа основы, а также иметь возможность одновременного анализа по всем элементам с учетом как малых, так и больших концентраций, с минимальными затратами на подготовку проб и проведение анализа, в связи с чем перевод проб в оксиды не рассматривался – анализ ведется исключительно по металлическим образцам.

В качестве отправной точки нами были взяты некоторые рекомендации из статей [2,3,4,5] в которых затрагивались вопросы выбора оптимальных режимов.

В целом выбор режимов проводился перебором параметров генератора в диапазоне от 3 до 25 А. В основе отбора лежало построение кривых выгорания и выбор режимов с наиболее стабильной динамикой поступления материала проб в зону разряда. Так же учитывалось наличие зашкаливания в спектре основы, самообращённость линий основы и элементов, выполнение корректировки спектров по заданным реперным линиям.

Впоследствии, с появлением функции привязки к реперному элементу, реперные линии были убраны во всех основах, кроме алюминиевой и цинковой, так как корректировка спектров по реперному элементу в заданных режимах выполнялась не корректно.

Кроме того, в лаборатории была проведена унификация по форме угольных электродов. Ранее – до 2016 года – в лаборатории, в соответствии с рекомендациями приведенных в паспортах комплектов, применялись электроды различной формы. После сравнения спектров, полученных при использовании электродов разного профиля, выбор был сделан на коническом профиле с площадкой шириной в 2 мм и углом наклона в 60 градусов. Унификация электродов так же позволила оставить без изменений базовую комплектацию по лезвиям на станке «Кратер-2».

Выбор аналитических линий и линий сравнения проводился по снятым в новых режимах спектрам комплектов ГСО. В основном использовались линии, рекомендованные в паспортах к ГСО и приведенные в ГОСТ. При этом учитывалось наличие «мертвых зон» на фотолинейках приборов.

Критериями отбора были: отсутствие зашкаливания и самообращения при заданном режиме, по возможности отсутствие наложений линий других элементов. Кроме того, в большинстве случаев проводилась ручная настройка границ линий для минимизации влияния окружения. При этом в настройках выбор был сделан на «минимальный фон», в некоторых случаях указывался «фон под максимумом пика».

Кроме того, при подборе аналитических пар, учитывались степень ионизации и значение энергии возбуждения линии. Значение энергии возбуждения были взяты из электронного источника [6] и по возможности сверялись с указанными в [7,8].

Часть рекомендованных линий была нами заменена. Например, из-за небольших углов наклона графиков, рекомендуемые линии меди Cu I 324,7532 и Cu I 327,3954 практически во всех комплектах были заменены линиями Cu II 211,2100, Cu II 219,2268 и Cu II 224,2618. В качестве примера на рис. 2 приводятся графики меди из комплекта ИСО ЛГд.

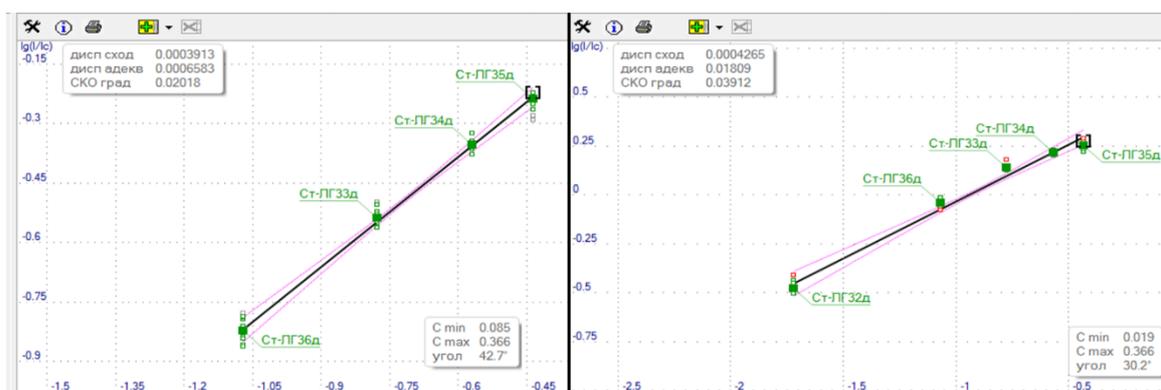


Рис. 2. Сравнение графиков меди в комплекте ИСО ЛГд (слева линия Cu II 211,2100, справа линия Cu I 324,7532)

По той же причине линии молибдена Mo I 313,2594 и Mo I 317,0343 были заменены на линии Mo II 277,540 и Mo II 281,615. Линия Mo I 315,8166 не рассматривалась по причине нахождения в «мертвой зоне».

Для каждого анализируемого элемента были выбраны две аналитические пары – основная и вспомогательная. Для элементов с широким диапазоном определяемых концентраций (хром, никель) были подобраны пары линий для низких и для высоких концентраций. Например, линии хрома Cr II 205,5596 и Cr II 267,716 были использованы для низких концентраций (примерно до 5%), а линии Cr II 298,919 и Cr II 297,1899 – для высоких (от 5 % и больше).

Отдельно стоит отметить прием, применяемый в лаборатории для анализа припоев. В ГОСТах приводятся методики в которых требуется расплавлять припой под слоем канифоли и отливать стержни диаметром 8 мм и длиной не менее 50 мм, а в качестве противоэлектрода использовать аналогичный образец. Так как на анализ поступают образцы припоев в виде проволоки диаметром 1-2 мм данный способ оказывается сильно затратным.

В качестве альтернативы нами был опробован анализа пробы припоя в канале угольного электрода, а в качестве противоэлектрода использовался графитовый электрод, заточенный на конус.

Используемые в настоящее время режимы позволяют получать результаты, удовлетворяющие требованиям точности, указанным в ГОСТ.

Кроме того, в работе часто приходится сталкиваться с тем, что масса образцов значительно отличается от массы ГСО. В основном это касается проволоки и фольги. Для решения этой проблемы в лаборатории используют два приема. Первый – это намотка проволоки на сердечник и проведение анализа спирали вместе с сердечником, второй – многократное складывание с механической обработкой и последующий анализ на подложке из материала основы.

### Сравнительные характеристики приборов

Наличие в лаборатории двух разных спектрометров, характеристики которых приведены в табл. 3, позволяет сравнить их по степени удобства в эксплуатации.

Табл. 3. Сравнение характеристик используемых приборов

Параметр	Комплекс «Экспресс»	Комплекс «ИСП-30 – МАЭС»
Габариты	1150X750X1230 мм	1850X520X430 мм
Рабочий диапазон, нм	189,3 – 402,6	208,8 – 403,6
Питание от сети	220В, 50Гц	220В, 50Гц
Время готовности, мин	20	15
Диспергирующий элемент	Вогнутая дифракционная	Призма кварцевая,

	решетка (1800 штр/мм)	преломляющий угол 60 <sup>0</sup>
Обратная линейная дисперсия, нм/мм	0,53 нм/мм	0,35нм/мм при 200 нм 3,9 нм/мм при 400 нм
Практическая разрешающая способность	471698 – при 250 нм	277500 – при 250 нм

Как видно из таблицы, приборы незначительно отличаются по рабочему диапазону, однако существенно различимы по практической разрешающей способности, расчет которой был проведен по формуле  $R_n = 10^3 \lambda D_1$  взятой из [9], и по габаритам.

В качестве примеров, иллюстрирующих разницу в разрешающей способности приборов можно привести следующие примеры:

1 - неразрешенности линий сурьмы Sb I 259,8073 и железа Fe II 259,8369 в спектрах, полученных на «ИСП-30 – МАЭС» и возможность работы с обеими линиями в спектрах, снятых на спектрометре «Экспресс». В качестве примера на рис. 3 приведены спектры образца латуни из комплекта VSL3 снятые на «Экспрессе» и «ИСП-30 – МАЭС».

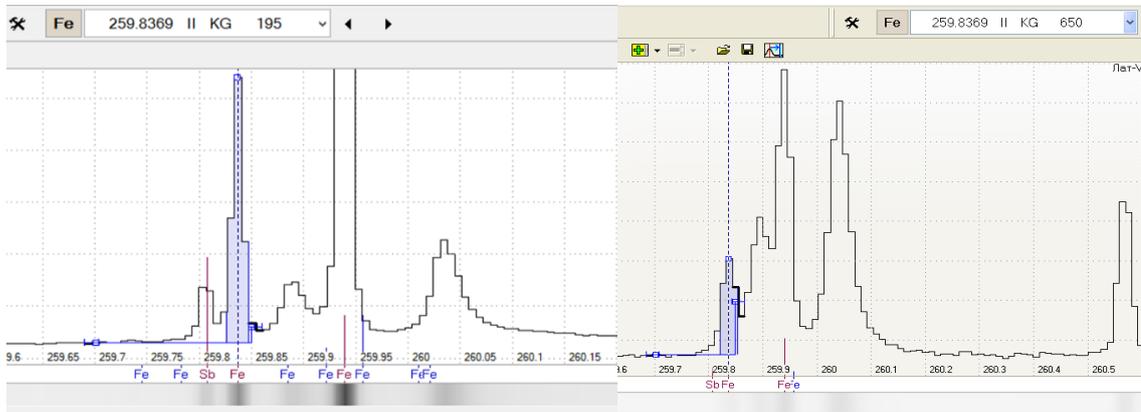


Рис. 3. Сравнение спектров латуни (комплект VSL3) снятых на «Экспрессе» (слева) и «ИСП-30 – МАЭС» (справа)

2 – неразрешённость линий бериллия Be II 313,04219 и Be II 313,10667 в спектрах алюминиевых сплавов, снятых на «ИСП-30 – МАЭС» и возможность одновременной работы с обеими линиями в спектрах, снятых на «Экспрессе». Наглядно это продемонстрировано на рис. 4, где сравниваются спектры образца дюрэли с содержание бериллия в 0,0086%.

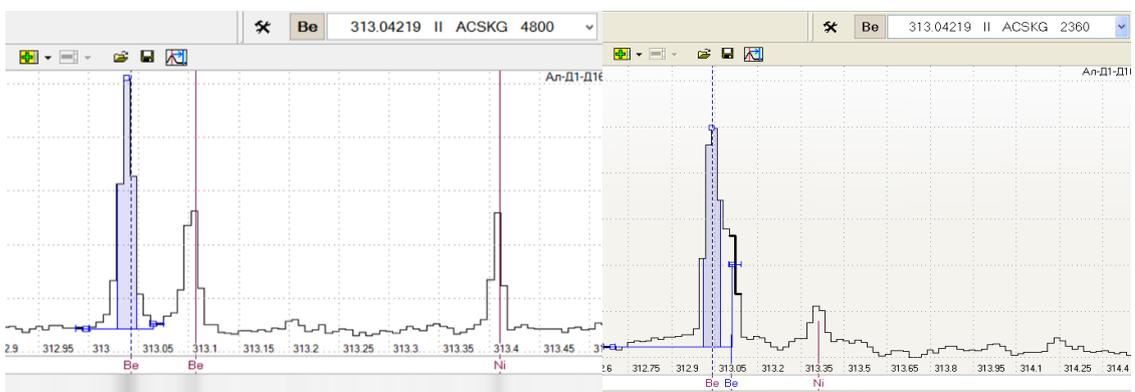


Рис. 4. Сравнение спектров образца дюрэли (комплект Д1-Д16) снятых на «Экспрессе» (слева) и «ИСП-30 – МАЭС» (справа)

3 - замене при работе на «ИСП-30 – МАЭС» линии Al I 309,27099 на линию Al I 396,15200 из-за того, что при малых концентрациях алюминия линия не разрешена.

4 - невозможность использования ряда линий кобальта (Co I 340,5117 и Co I 345,3511), ванадия (V II 310,2289) и вольфрама (W I 330,0822) в спектрах сталей, снятых на «ИСП-30 – МАЭС» в виду их неразрешенности.

Кроме того, в фотодиодных линейках, установленных на приборах, присутствуют «мертвые зоны» не совпадающие между собой, что так же накладывает определенные ограничения. Например, на спектрометре «Экспресс» на границу «мертвой зоны» попадает линия висмута Bi I 306,772, из-за чего пик не всегда считывается. В то же время на спектрометре «ИСП-30 – МАЭС» в «мертвую зону» попадает линия меди Cu II 224,2618.

Стоит так же отметить, что спектрометр «ИСП-30 – МАЭС», из-за массивного металлического корпуса, чувствителен к пониженным температурам в помещении. В результате охлаждения происходит смещение спектров и прибор приходится длительное время прогревать.

Еще одним минусом спектрометра «ИСП-30 – МАЭС» является низкая интенсивность спектра в коротковолновой области. Примером этого является низкая интенсивность линии меди Cu II 211,2100 в спектрах сталей, из-за чего от ее использования пришлось фактически отказаться.

В целом спектрометр «ИСП-30 – МАЭС» уступает по аналитическим возможностям спектрометру «Экспресс», однако в рамках повседневной работы вполне справляется с поставленными задачами.

#### **ГСО используемые в спектральном анализе**

Широкий спектр анализируемых материалов предполагает наличие большой базы стандартных образцов в лаборатории. В настоящее время в лаборатории используются ГСО и СОП производства ЗАО «Институт стандартных образцов», ЗАО «Мценскпрокат», ООО «Виктори-стандарт», ФГУП «ВИАМ» и «ЦНИИОлово».

Список ГСО и СОП используемых в ЛСА

*Стали и прецизионные сплавы:*

1 – комплект ИСО 002 – ИСО 005 (ГСО 10117-2012) – для 08пс / ЗАО «Институт стандартных образцов».

2 – комплект ИСО УГ120 – ИСО УГ124 (ГСО 10231-2013) – для углеродистых сталей / ЗАО «Институт стандартных образцов».

3 – комплект ИСО УГ0л – ИСО УГ9л (ГСО 11018-2018) – для углеродистых сталей, 65Г, У8, У10, 30ХГС, 40Х, 10ХСНД, ХВГ / ЗАО «Институт стандартных образцов».

4 – комплект ЛГ37а – ЛГ43а (ГСО 7546-99) – для 20Х13 и 14Х17Н2 / ЗАО «Институт стандартных образцов».

5 – комплект ЛГ32д – ЛГ36д (ГСО 4506-92П – 4510-92П) – для 12Х18Н10Т / ЗАО «Институт стандартных образцов».

6 – комплект РГ10 – РГ18 (ГСО 8207-2002) – для Р6М5 и Р18 / ЗАО «Институт стандартных образцов».

7 – комплект НГ15б – НГ17б (ГСО 6499-92/6501-92) – для 29НК / ЗАО «Институт стандартных образцов».

8 – комплект СОП 121 (СОП 16073-2016 – 16076-2016) – для 31Х19Н9МВБТ / ЗАО «Институт стандартных образцов».

9 – комплект СОП 116 (СОП 16061-2016 – 16064-2016) – для 15ХФ, 15ХМ / ЗАО «Институт стандартных образцов».

10 – комплект СОП 115 (СОП 16053-2016 – 16056-2016) – для 45Х14Н14В2М / ЗАО «Институт стандартных образцов».

*Бронзы, медь:*

1 – комплект М103 (ГСО 3145-85 – 3149-85) – для БрБ2 / ЗАО «Мценскпрокат».

2 – комплект М72 (ГСО 1751-80 – 1755-80) – для БрКМц3-1 / ЗАО «Мценскпрокат».

3 – комплект VSB3.2 (ГСО 10902-2017) – для БрАЖ9-4 / ООО «Виктори-стандарт».

4 – комплект М14 (ГСО 2131-81 – 2135-81) – для анализа БрОФ4-0,25 / ЗАО «Мценскпрокат»

5 – комплект М152 (ГСО 2659-90П – 2663-90П) – для анализа БрО10Ф1 / ЗАО «Мценскпрокат»

6 – комплект М32 (ГСО 3200-85 – 3205-85) – для М0, М1 / ЗАО «Мценскпрокат»

7 – комплект М94 (ГСО 3514-86 – 3519-86) – для М2, М3 / ЗАО «Мценскпрокат»

8 – комплект А411 (М7) (СОП 4111-93 – 4116-93) – для БрАЖ9-4 / ЗАО «Мценскпрокат»

9 – комплект А381 (М18) (СОП 3811-92 – 3816-92) – для БрБ2 / ЗАО «Мценскпрокат»

10 – комплект А361 (М10) (СОП 3611-92 – 3615-92) – для БрАЖН10-4-4 / ЗАО «Мценскпрокат»

11 – комплект А546 (М53) (СОП 5461-2000 – 5465-2000) – для БрНЦрТ / ЗАО «Мценскпрокат»

#### *Латуни:*

1 – комплект VLSL1 (ГСО 10892-2017) – для ЛС59-1 / ООО «Виктори-стандарт».

2 – комплект VSL3 (ГСО 10742-2016) – для Л63 / ООО «Виктори-стандарт».

3 – комплект М22 (ГСО 1448-78 – 1453-78) – для латуней типа ЛМЦА / ЗАО «Мценскпрокат»

4 – комплект М23 (ГСО 1457-78 – 1462-78) – для латуней типа ЛЖС / ЗАО «Мценскпрокат»

5 – комплект М51 (ГСО 2349-82 – 2353-82) – для латуней типа ЛНКМц / ЗАО «Мценскпрокат»

6 – комплект А377 (М2) (СОП 3771-92 – 3775-92) – для Л63 / ЗАО «Мценскпрокат»

#### *Алюминий:*

1 – комплект Д1-Д16 (ГСО 11024-2018) – для Д16 / ФГУП «ВИАМ».

2 – комплект VSA5 (ГСО 10983-2017, 10984-2017, 10985-2017, 10988-2017, 10989-2017, 10990-2017) – для АД0, А5, А7 / ООО «Виктори-стандарт».

3 – комплект VSAV (ГСО 11370-2019, 11371-2019, 11372-2019, 11373-2019, 11374-2019) – для АД31, АМц / ООО «Виктори-стандарт».

4 – комплект VSAC4 (ГСО 10820-2016) – для АМг3, АМг6 / ООО «Виктори-стандарт».

5 – комплект VSAC12 (ГСО 11301-2019, 11302-2019, 11303-2019, 11304-2019, 11305-2019, 11306-2019, 11307-2019, 11308-2019, 11309-2019) – для АК7, АК12 / ООО «Виктори-стандарт».

6 – комплект А511 (СОП 5111-10 – 5115-10) – для В95 / ЗАО «Мценскпрокат»

7 – комплект А443 (СОП 4431-2000 – 4435-2000) – для АМц / ЗАО «Мценскпрокат»

8 – комплект А509 (СОП 5091-06 – 5095 – 06) – для 1915, 1925 / ЗАО «Мценскпрокат»

#### *Олово и припой:*

1 – комплект СО для спектрального анализа олова (ГСО 669-75 – 672-75) – для припоев / ЦНИИОлово.

#### *Цинк:*

1 – комплект VSZ2 (ГСО 10623-2015) – для Ц0, Ц1 / ООО «Виктори-стандарт».

2 – комплект VSZAM1 (ГСО 11073-2018, 11074-2018, 11075-2018, 11076-2018, 11077-2018, 11078-2018, 11078-2018, 11079-2018, 11080-2018) – для сплавов типа ЦАМ / ООО «Виктори-стандарт».

Примеры комплектов так же представлены на рис. 5.

В планах – замена комплекта марочного олова от «ЦНИИОлово» на комплект олова от ООО «Виктори-стандарт».

Все образцы для спектрального анализа представляют собой металлические цилиндры.

Образцы очень удобны в работе, имеют хорошо оформленную маркировку. В сравнении с ГСО произведенными в СССР, ориентированными на каждый конкретный тип материала и имеющие ограниченное количество нормированных элементов, ГСО российского производства имеют более широкие возможности, что позволило сократить

количество используемых стандартов и расширить спектр определяемых элементов. Например, появилась возможность определения содержания галлия в алюминии марок А5 и А7.



Рис. 5. Примеры комплектов ГСО и СОП

### Заключение

Модернизация и замена старого оборудования на оборудование, производимое компанией «ВМК-Оптоэлектроника», позволило расширить возможности в выборе режимов анализа, аналитических линий элементов и линий сравнения. В разы ускорилось время проведения анализов, а также заметно снизилась роль визуального анализа на стилоскопах.

Оборудование компактно и занимает в разы меньше пространства по сравнению с ранее установленным, из-за чего в лаборатории стало просторнее.

Оборудование удобно в эксплуатации, работает без сбоев. За период эксплуатации не было ни одной серьезной поломки.

Возможности оборудования, производимого компанией «ВМК-Оптоэлектроника» позволяют провести оперативный анализ металлических образцов различной конфигурации при минимальной подготовке проб и без использования специальных сред (вакуум, аргон), что очень важно в условиях производства.

Отдельно стоит отметить тесный контакт компании с пользователями оборудования, оперативное реагирование на возникающие проблемы, постоянное внимание и модернизацию оборудования в процессе эксплуатации.

### Литература

1. Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов, Донецк: ДонНУ, 2000 – 356 с.
2. Кузнецова Т.В., Федоров Ю.А. Разработка новых методик прямого АЭСА на модернизированном квантометре МФС-6 с генератором «Везувий-2» Материалы VIII

- международного симпозиума «Применение анализаторов «МАЭС» в промышленности». Новосибирск. Академгородок 14-17 августа 2007. С. 62-66
3. *Гаранин В.Г., Путьмаков А.Н.* О выборе режимов работы универсальных генераторов «Шаровая молния» и «Везувий» // Материалы IX международного симпозиума «Применение анализаторов «МАЭС» в промышленности». Новосибирск. Академгородок 19-22 августа 2008. С. 74-78
  4. *Ощепкова Е.В., Ситникова Н.В., Горбунова А.В.* Влияние режимов генератора «Везувий-2» на качество результатов спектрального анализа на примере алюминиевых сплавов// Материалы IX международного симпозиума «Применение анализаторов «МАЭС» в промышленности». Новосибирск. Академгородок 19-22 августа 2008. С. 79-85
  5. *Ощепкова Е.В., Ситникова Н.В., Трофимова Е.В.* Разработка методики определения химического состава латуни методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Материалы XII международного симпозиума «Применение анализаторов «МАЭС» в промышленности». Новосибирск. Академгородок 14-17 августа 2012. С. 76-81
  6. Электронный ресурс: NIST: Atomic Spectra Database Lines Form <https://physics.nist.gov>
  7. *Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С.* «Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов: H, He, Li, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, Cl, Ar, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Kr, Xe, Cs. М.: Атомиздат, 1966 – 900 с.
  8. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славин В.А., Шрейдер Е.Я.*, «Таблицы спектральных линий» М.: Гостехиздат, 1952 - 560 с.
  9. *Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И.*, Техника и практика спектроскопии. Серия «Физика и техника спектрального анализа», М.: Наука, 1972 – 375 с.

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ УРАНОВОЙ ПРОДУКЦИИ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЗАВОДСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ПАО «НЗХК»

И. Р. Нуреева

ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»,  
г. Новосибирск, Б. Хмельницкого 94

Атомно-эмиссионную спектрометрию широко используют для контроля технологических процессов и готовой продукции на предприятиях, специализирующихся в различных областях. На сегодняшний день АЭС является одним из информативных и быстрых методов анализа, позволяющих проанализировать многоэлементные материалы. Большим вкладом в развитие атомно-эмиссионной спектрометрии являются приборы компании «ВМК-Оптоэлектроника»

История сотрудничества Новосибирского завода химконцентратов с фирмой «ВМК-Оптоэлектроника» берет свое начало в 90х годах, когда на базе уже имеющихся приборов предприятия «Ломо», работающих на фотопластинках, были установлены анализаторы МАЭС. Таким образом, регистрация спектров в приборе стала осуществляться с помощью линеек фотодетекторов, которые являются собственной разработки компании. В связи с этим, использование фотопластинок осталось далеко в прошлом. Для эффективного возбуждения излучения в комплекте с прибором используется универсальный генератор электрического разряда типа «Везувий» с возможностью изменения параметров напрямую из компьютера.

Но время и технологии не стоят на месте и на смену старым приборам приходят новые, более усовершенствованные. Таким приобретением для Центральной заводской лаборатории ПАО «НЗХК» стал спектрометр «Экспресс» (рис. 1).



Рис.1. Спектрометр «Экспресс»

Спектрометр «Экспресс» создан по оптической схеме Пашена-Рунге с неклассической отражательной вогнутой дифракционной решеткой с переменным шагом и криволинейными штрихами, благодаря чему появляется возможность достичь высокого разрешения с минимальной спектральной интерференцией в широком диапазоне длин волн. Спектры регистрируют анализаторы МАЭС, содержащие 20 линеек фотодетекторов. За счет использования дифракционной решетки с частотой штрихов 1800 штр/мм обеспечивается

одно из лучших спектральных разрешений, что в свою очередь позволяет говорить о более точном выполнении анализа.

Благодаря широкому рабочему спектральному диапазону 195–540 нм, позволяет выполнять анализ и работу с теми спектральными линиями, которые раньше были недоступны, а минимальное время базовой экспозиции 100 мс – позволяет уменьшить шумы и соответственно увеличить динамический диапазон регистрируемых линий спектра.

Рассмотрим же специфические моменты, встречающиеся в нашей повседневной работе, и каким образом нам удастся их решить с помощью спектрометра «Экспресс».

Основной продукцией, измеряемой на спектрометре, является закись-окись урана. К пробе массой 1 г добавляется 50 мг внутреннего стандарта, состоящего из оксидов кобальта и индия, которые при дальнейших измерениях являются линиями сравнения для некоторых элементов и фторида натрия, который помогает «сдерживать» спектр урана во время экспозиции и дать возможность другим элементам раскрыть свою интенсивность.

Для построения графика используются стандартные образцы состава закиси-оксида урана ГСО 7678-99, в комплект которого входит шесть стандартных образцов, изготовленных Уральским федеральным университетом имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Для возбуждения излучения в комплекте со спектрометром «Экспресс» используется генератор электрического разряда «Везувий-3», обладающий широким спектром возможностей программирования из компьютера параметров электрического разряда (длительность и величина импульсов тока, изменение параметров разряда в процессе одной экспозиции).

Возможность программы «Атом» регистрации кривых выгорания позволяет выбрать оптимальный режим для данного метода анализа.

В ходе различных экспериментов и подборов режимов, которые бы соответствовали наилучшим метрологическим характеристикам, был выбран режим, представленный на рис. 2.

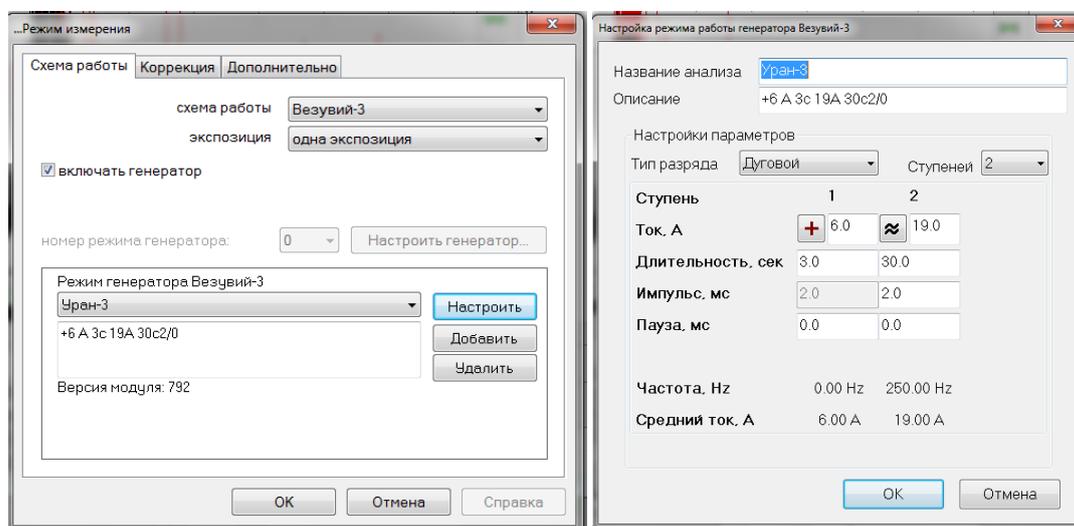


Рис. 2. Выбранный режим генератора

При установке паузы между токовыми паузами 0 в генераторе отсутствует импульс поджига при переключении полярности тока, что способствует уменьшению интенсивности линий основы в регистрируемом спектре.

Одним из камней преткновения на пути к наилучшему графику и получения точных результатов измерения являются спектральные наложение более сильных линий. Одними из таких линий в нашем случае являются линии урана, так как он является основой наших проб, и кобальта, так как содержание реактивов внутреннего стандарта были прописаны в ОСТ 95 959-2003, а потом и в СТК-32-2013 «Уран, его соединения и сплавы. Спектральная

атомно-эмиссионная методика измерения содержания примесей», когда интенсивность приборов была не настолько велика, и данное количество кобальта не было столь критично.

В последних версиях программы «Атом» была реализована функция, позволяющая вычитать спектральные помехи и наложения, близкорасположенных друг к другу линий.

На изображении приведен пример влияния кобальта на линию кадмия.

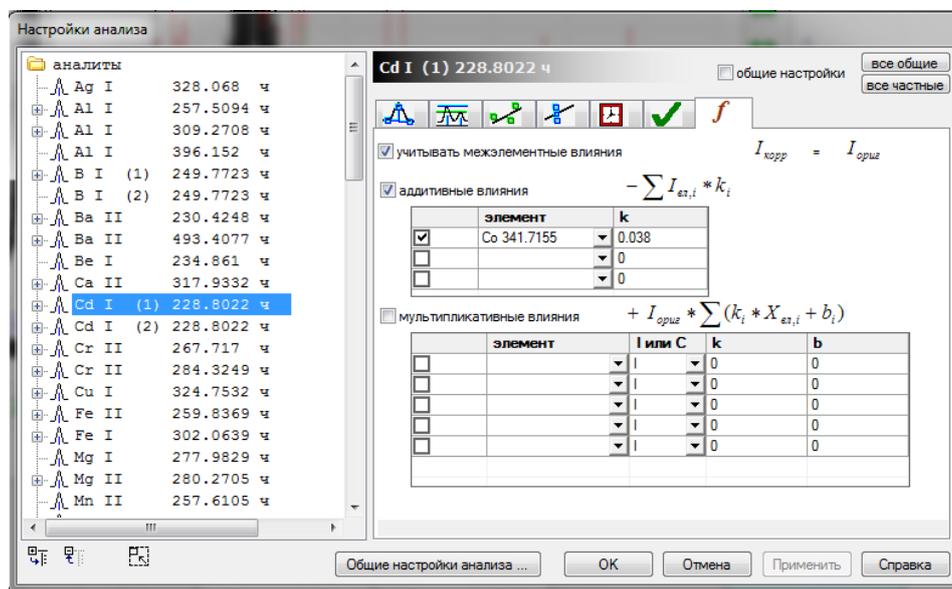


Рис. 3. Функция корректировки влияния спектральных наложений

На следующих изображениях приведены и сравнения с использованием данной функции и без.

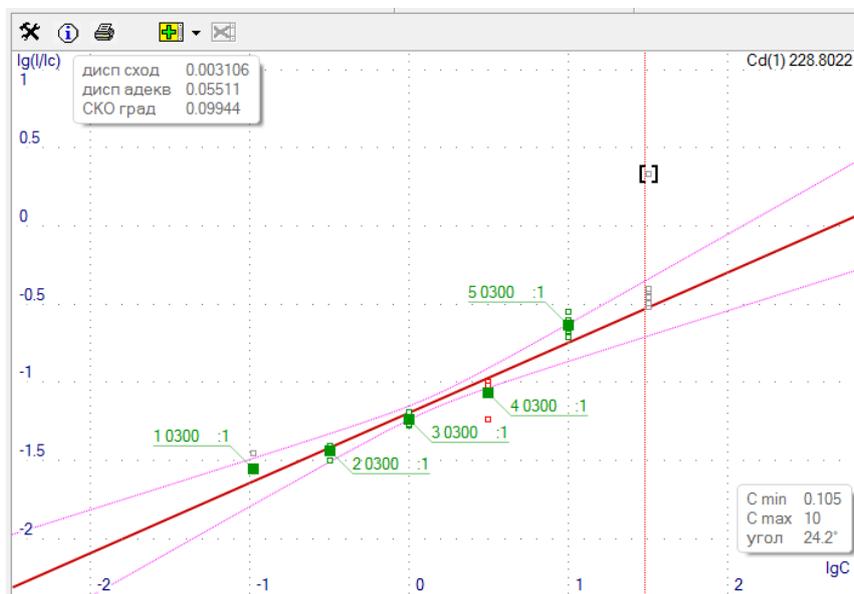


Рис. 4. График линии Cd без учета спектрального наложения

В ходе набора статистических данных с помощью ГСО 7678-99, используемых для построения графика, и ГСО 7679-99 в качестве контроля правильности, для таких элементов как В, Cd, Мо, Рb, Sn было установлено, что оптимальным измерением будет использовать выгорание для вычисления интенсивностей способом старт+накопление.

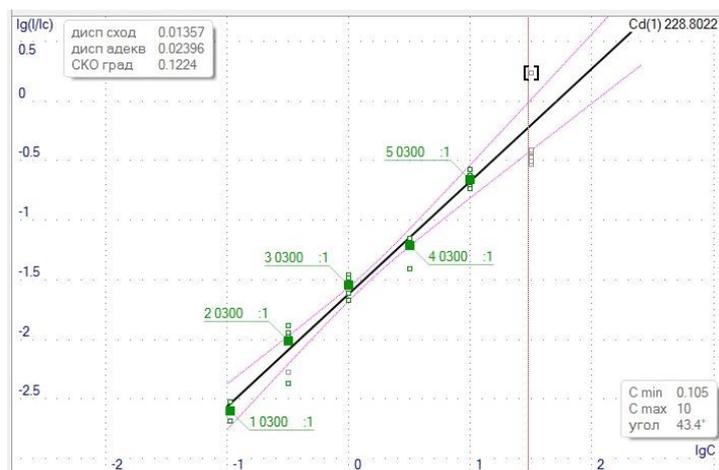


Рис. 5. График линии Cd с учетом спектрального наложения

И вновь благодаря программному обеспечению «Атом» у нас есть возможность справиться и с этой задачей.

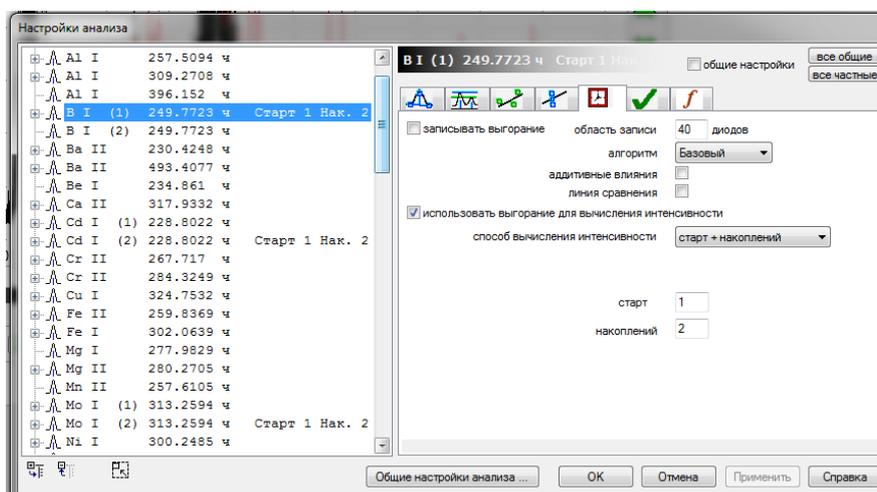


Рис. 6. Функция вычисления интенсивности

Благодаря универсальному штативу «Кристалл», в комплект которого входит три сменных электродержателя для установки проб, появилась возможность анализа не только металлических и графитовых стержней, но и металлических образцов цилиндрической и произвольной формы до 2-х кг. Благодаря программному обеспечению «Атом», в котором уже предустановлена база данных сплавов и образцов сравнения, идентификация образца становится проще и быстрее.

Как видно из доклада, с помощью спектрометра «Экспресс», генератора «Везувий-3» и программного обеспечения «Атом», мы справляемся с задачами, стоящими перед нами в ежедневной работе для обеспечения непрерывной работы лаборатории. Но впереди так же много работы, так, например, в будущем мы поставили для себя задачу набрать статистический материал на пробах с уменьшенным количеством оксида кобальта. Или обработка полученных результатов в базе данных, с присвоением метрологических характеристик, соответствующих методике.

Таким образом, благодаря совокупности всех факторов для работы в заводской лаборатории открывается широкий горизонт работ для определения примесей с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии и спектрометра «Экспресс».

## **ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА «ЭКСПРЕСС» В СПЕКТРАЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ АО «КУЛЗ»**

**И. С. Скаредина, О. Н. Карпова**

АО «Каменск-Уральский литейный завод»

E-mail: otd85spectr@kulz.ru

Спектральная лаборатория АО «КУЛЗ» проводит определение химического состава изготавливаемой на предприятии продукции (алюминиевые, магниевые сплавы, фрикционная металлокерамика), а также осуществляет входной контроль поступающих на предприятие материалов на соответствие по химическому составу.

Уникальным и сложным объектом анализа для спектральной лаборатории является металлокерамика на железной основе. Это шихтовая смесь металлических порошков, в процессе приготовления которой мы проводим экспресс-анализ для контроля химического состава. Затем данная шихта используется для изготовления тормозных колодок для военной техники.

В лаборатории рассматривался вопрос о переводе анализа металлокерамики со спектрографа ИСП-28 на имеющиеся в лаборатории фотоэлектрические установки ДФС-36 и МФС-8. Данные установки имеют ограниченный выбор спектральных линий, т.е. если прибор настроен на определение алюминиевого сплава и аналитические линии выставлены для определения компонентов алюминиевых сплавов, то провести анализ металлокерамики на железной основе, используя выставленные аналитические линии, не представляется возможным для некоторых элементов. На МФС-8 получены градуировочные зависимости для определения бора и кремния в металлокерамике, содержание меди и серы определить не удастся, при данном наборе спектральных линий.

Приобретение лабораторией атомно-эмиссионного спектрального комплекса «Экспресс» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) с генератором «Везувий-3» расширяет возможности спектральной лаборатории в анализе различных материалов. Программа «Атом» осуществляет визуализацию спектров, измерение интенсивности спектральных линий, построение градуировочных графиков и расчет концентрации, статистическую обработку результатов анализа, вывод данных в форме отчета и др. Основными преимуществами анализаторов МАЭС по сравнению с фотоумножителями являются:

- одновременная регистрация рабочего спектрального диапазона,
- отсутствие ограничений на выбор аналитической линии,
- возможность учета фона под аналитической линией,
- возможность автоматической коррекции температурного сдвига спектров по реперным линиям.

Важно отметить, что за счет автоматизации в штативе комплекса «Экспресс» исключено влияние человеческого фактора при установлении межэлектродного аналитического промежутка.

В виду отсутствия ГОСТ, методик на проведение спектрального анализа железной металлокерамики, разработка программы анализа ведется, опираясь на опыт проведения анализа на спектрографе ИСП-28, фотоэлектрических установках МФС-8, ДФС-36.

Основной трудностью при разработке методики анализа металлокерамики на железной основе является неоднородность распределения порошков в образцах, соответственно при построении графиков по комплекту СОП наблюдаем существенное рассеяние результатов измерения относительной интенсивности в параллельных определениях. Спектральная лаборатория не может повлиять на качество перемешивания, так как цех готовит шихту,

согласно требованиям технологии, из смеси порошков крупностью до 125 мкм. Снижение погрешности от неоднородности материала достигается увеличением числа параллельных определений. Также, подбор оптимального режима генератора, подходящего для определения в прессованных образцах как высоких содержаний меди (9 - 11) масс.%, так и определения содержания S (0,5-1) масс.%, требует большой инженерной работы.

На данный момент на спектральном комплексе «Экспресс» разработана программа анализа металлокерамики ФМК-79 при использовании комплекта СОП металлокерамики на железной основе ФМК-79 (№1-4). Режим возбуждения пробы установлен по результатам анализа кривых выгорания элементов и получения удовлетворительных угловых коэффициентов градуировочных зависимостей. Выбранные аналитические линии: Cu (330,78 нм), Si (221,41 нм), Ba (233,52 нм) – по аналитической линии Ba определяем содержание серы в BaSO<sub>4</sub>, В (206,71 нм). Режим разряда: дуга переменного тока 3А, Т<sub>и</sub>/Т<sub>п</sub> = 4/6 мс, обжиг 2 с, экспозиция 30 с, аналитический промежуток 2 мм, где Т<sub>и</sub>/Т<sub>п</sub> – соотношение длительности импульса тока разряда и паузы между разрядами.

Данный режим дает стабильный разряд и для каждого определяемого элемента получили градуировочные зависимости с углом наклона 40-48°, представленные на рис. 1-4. Градуировочные графики построены в координатах lg(I/I<sub>c</sub>) – lgC.

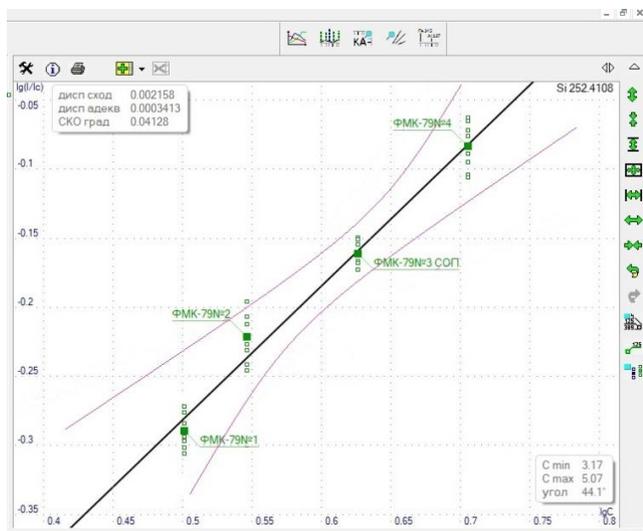


Рис.1. Градуировочный график для Si

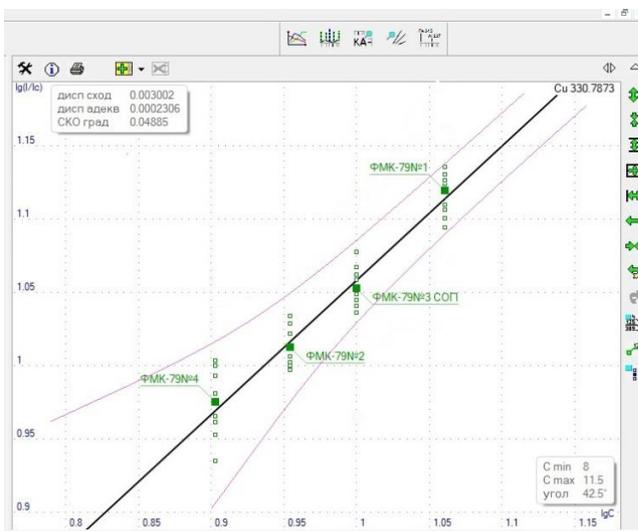


Рис.2. Градуировочный график для Cu

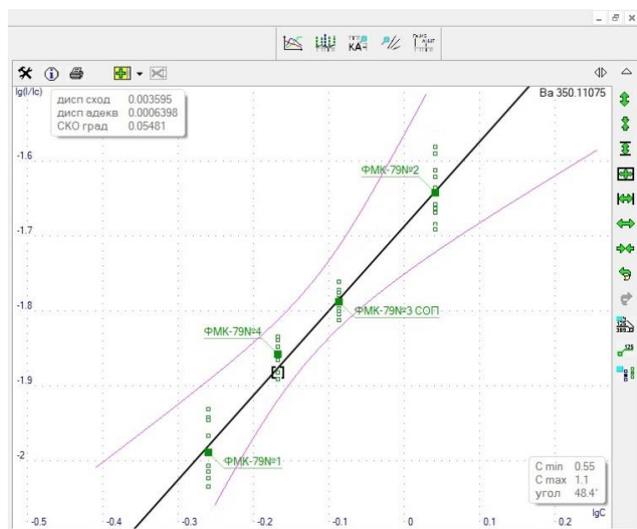


Рис.3. Градуировочный график для S

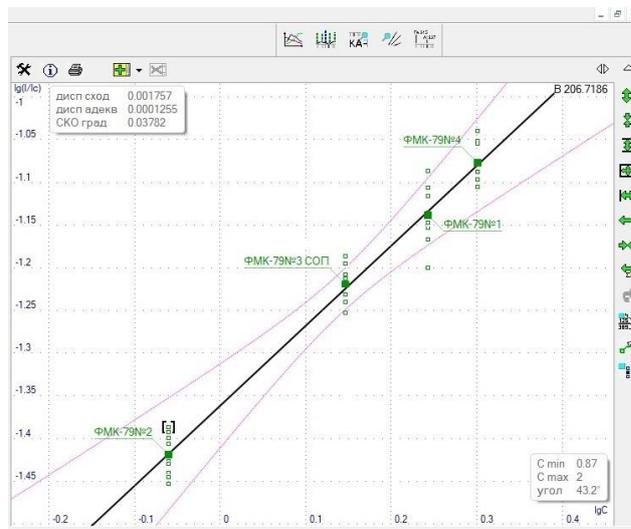


Рис.4. Градуировочный график для В

Для анализа алюминиевых сплавов специалистами «ВМК-Оптоэлектроника» был рекомендован режим генератора: дуга переменного тока 20А,  $T_{и}/T_{п} = 1/10$  мс; обжиг 2с, экспозиция 20 с; аналитический промежуток 2 мм. Данный режим хорошо себя зарекомендовал и позволил нам успешно перевести анализ алюминиевых сплавов (АК7ч, АК5М, Вал10, АМ5, АК6, АК12) со спектрометра МФС-8 на атомно-эмиссионный комплекс «Экспресс», увеличив количество определяемых элементов в сплавах - определяем содержание циркония и стронция в сплаве АК7ч, содержание бора в сплаве АК4,5Кд. Создали программы определения химического состава новых сплавов АМГ6л и АК8л.

Чтобы избежать погрешности от мешающих влияний элементов, для каждого сплава разработаны отдельные программы в программном обеспечении «Атом 3.3», согласно требованиям ГОСТ 7727-81. Лаборанты проводят анализ во вкладке «Лаборант» по методу контрольного эталона; создание программ, контроль градуировочных зависимостей по результатам сличения химической и спектральной лаборатории предприятия проводят в программе «Инженер».

При создании программы анализа титановых сплавов на спектральном комплексе «Экспресс», возникли трудности при подборе режима генератора для построения градуировочной зависимости молибдена в титановых сплавах. Разработка программы анализа усложняется наличием всего трех образцов ГСО титановых сплавов.

При технической поддержке специалистов «ВМК-Оптоэлектроника» были проработаны следующие этапы:

– Подобраны аналитические линии определяемых элементов, а также за счет возможности программного обеспечения «Атом 3.3», учли влияние Zr для линий Mo;

– Коэффициент основной формулы градуировочной зависимости зависит от многих факторов, определяющих условия анализа, таких как параметры генератора, геометрия межэлектродного промежутка, время обжига и т.п. Принципиальная возможность стабилизировать эти параметры открывается только при использовании линии сравнения [1]. Так как использование линии сравнения уменьшает влияние колебаний температуры в разряде на интенсивность линий спектров, а наклон графика зависит от мешающих влияний, подобраны линии сравнения Ti, без наложений.

– Подобрали время обжига так, чтобы кривая выгорания к экспозиции выходила на плато.

– Исследовали вариант 2-ступенчатого режима генератора, добились быстрого разогрева поверхности образца за время обжига, но это не позволило получить градуировочную зависимость с удовлетворительным угловым коэффициентом для определения Mo в титановых сплавах.

– С уменьшением аналитического промежутка напряжение на электродах понижается, а сила тока растет. Это, в свою очередь, влияет на поступление вещества в плазму дуги и на характер возбуждения спектра в связи с повышением температуры плазмы [2].

На данный момент, для всех определяемых элементов титановых сплавов построены градуировочные зависимости с удовлетворительными параметрами при режиме генератора: дуга переменного тока 8А,  $T_{и}/T_{п} = 0,5/3$  мс, обжиг 7 с, экспозиция 30с, аналитический промежуток 1 мм.

### Литература

1. Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. Донецк: ДонНУ, 2000.-437 с.
2. Кузнецов А.А., Мешкова О.Б. Исследование факторов, влияющих на результаты измерения интенсивностей при спектральном анализе материалов // Омский научный вестник. 2011. №3. С. 242-245.

## АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НА АТОМНО-ЭМИССИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ POLYVAC E980 (HILGER ANALYTICAL), МОДЕРНИЗИРОВАННЫМ МНОГОКАНАЛЬНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС

Т. А. Лёзова<sup>1</sup>, Н. А. Сарычева<sup>2</sup>, В. Г. Гаранин<sup>2</sup>, А. В. Борисов<sup>2</sup>

1 – ПАО «Горьковский автомобильный завод»

2 –ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: sarychevana@gaz.ru

### *Аннотация*

В статье представлены результаты модернизации фотоэлектрического вакуумного оптико-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 фирмы Hilger Analytical многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС. Спектрометр, предназначенный для анализа сплавов на основе железа, стало возможно использовать для цветных сплавов. Построены аналитические программы для алюминиевых сплавов типа АК12М2 и АК9ч. Исследована кратковременная и долговременная повторяемость результатов спектрального анализа стандартных образцов алюминиевых сплавов на модернизированном спектрометре.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ, алюминиевые сплавы, стандартные образцы, многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС.

С 1986 года на ОАО «Горьковский автомобильный завод» в химических лабораториях спектральный анализ сплавов на основе железа, меди и алюминия выполняется на английских спектрометрах типа Polyvac (Hilger Analytical) модели E980, E982, E983. Эти приборы были приобретены для выполнения различных задач. Они отличаются источниками возбуждения спектра и набором выбранных аналитических линий. Спектрометры Polyvac E980 и Polyvac E982 были предназначены для анализа среднелегированных сталей, а также сплавов на основе меди и алюминия и оснащены дуговым генератором SY 274. Спектрометры Polyvac E983 были предназначены для анализа чугунов и высоколегированных сталей и оснащены дуговым генератором SY 169.

В 2006 году в химической лаборатории литейных цехов была проведена модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 путем замены фотоэлектронных умножителей на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника» и замены английского программного обеспечения «PC-PLUS» на программный пакет «Атом 3.2». Штатный генератор SY 169 был оставлен в эксплуатации. В 2008 году была проведена модернизация следующего спектрометра Polyvac модели E980. Источник возбуждения спектра SY 274 заменен генератором «Шаровая молния 250». Полученные результаты опубликованы в работах [1,2]. В настоящее время на этих спектрометрах выполняется анализ углеродистых и высоколегированных сталей и литейных чугунов.

В лаборатории производства цветного литья ПАО «ГАЗ» анализ алюминиевых сплавов, латуней и бронз различных марок выполняется на вакуумном оптико-эмиссионном спектрометре Polyvac E982. Источник возбуждения конденсированной дуги в аргоне SY274

имеет стандартные параметры разряда: напряжение 650 В, емкость 20 мкФ; индуктивность 120 мкГн; сопротивление 3 Ом; частота разряда 100 Гц. Спектрометр Polyvac E982 – универсальный прибор, позволяющий анализировать 33 химических элемента в черных и цветных сплавах. В 2020 году возникла необходимость анализа кальция в алюминиевых сплавах типа АК12М2, АК9ч. Кальций оказывает негативное влияние на качество отливок, способствует образованию усадочной пористости. Аналитическая линия кальция отсутствовала в спектрометре Polyvac E982 с фотоэлектронными умножителями. Было принято решение модернизировать имеющийся в лаборатории спектрометр Polyvac E980, предназначенный для анализа сплавов на основе железа, многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС и применить его для анализа цветных сплавов.

Техническую часть работы выполнили специалисты компании «ВМК - Оптоэлектроника».

Были проведены работы по модернизации системы регистрации искровых спектров и системы подачи аргона в искровой штатив.

Для решения аналитической задачи (определение состава алюминиевых сплавов) оптический блок анализатора МАЭС был установлен в плоскости фокусировки и обеспечил непрерывную регистрацию спектров в диапазоне 185 – 331,6 нм без вакуумирования полихроматора.

Полностью была обновлена линия подачи аргона в искровой штатив – вместо поплавкового ротаметра для регулирования подачи установлен прецизионный регулятор массового расхода с блоком микропроцессорного управления. Такая система позволила устанавливать подачу аргона для разных режимов работы и фиксировать текущие значения скорости потока для сохранения их на компьютере вместе с другой служебной информацией для каждого спектра.

Блок микропроцессорного управления, кроме регулирования потока аргона, обеспечивает согласованную работу контрольных линий и блокировку работы искрового генератора в случае открытого штатива или отсутствия аргона.

Исходный полихроматор был настроен на работу с 20 фотоумножителями на фиксированных длинах волн. Поэтому предварительно был проведен демонтаж узла выходных щелей, а также держателей зеркал и всех фотоумножителей. Входная щель шириной 50 мкм была заменена новой 20 мкм. Проведена юстировка дифракционной решетки с учетом всех особенностей применяемого анализатора МАЭС и в итоге был получен спектр с оптимальными яркостью и спектральным разрешением.

В регистрируемом спектральном диапазоне 185 – 331,6 нм есть аналитические линии основных определяемых примесей и легирующих элементов, в том числе кальция и стронция, возможность определения которых до установки анализатора МАЭС отсутствовала.

На модернизированном спектрометре были построены градуировочные графики основных легирующих элементов сплавов АК12М2 и АК9ч: кремния, железа, марганца, меди, магния, никеля. Был также построен градуировочный график кальция, позволяющий контролировать вредную примесь кальция по ходу плавки (рис. 1-7).

Технические условия сплавов:

**АК12М2:** Si 11,0-13,0 %; Fe 0,6-1, 0%; Mn до 0,5 %; Cu 1,8-2,5 %; Mg до 0,15 %; Ca до 0,003%;

**АК9ч:** Si 8,0-10,5 %; Fe до 0,9%; Mn 0,2- 0,5%; Cu до 0,3%; Mg 0,17-0,30 %; Ca до 0,003%.

Сложность анализа состоит в том, что в одном образце необходимо контролировать, как большое содержание кремния, меди, железа, так и примесное содержание кальция.

В условиях непрерывного производства важно, чтобы повторяемость и правильность результатов анализа сохранялись в течение рабочей смены. Для выбора наилучших аналитических пар была проанализирована кратковременная повторяемость результатов спектрального анализа в сплавах АК12М2 и АК9ч в течение 10 минут непрерывной работы спектрометра для нескольких стандартных образцов. Было проведено также исследование долговременной повторяемости результатов спектрального анализа стандартного образца № 121 сплава АК12М2 в течение 8 часов работы прибора. Кроме того, было проведено исследование повторяемости результатов анализа стандартного образца №121 на спектрометре Polyvac E982 с ФЭУ. Полученные экспериментальные данные представлены в таблицах (1-6).

Оценку повторяемости проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 7728-81 [3]. Согласно документам, расхождение между результатами параллельных определений массовой доли химического элемента не должно превышать допускаемое расхождение  $d$ . Знаком (\*) отмечены результаты анализа, в которых размах между максимальным и минимальным значением массовой доли химических элементов превышает норматив повторяемости  $d$ .

Норматив повторяемости  $d$  рассчитывается по формуле:

$$d = Q * S_r * X;$$

где  $Q = 2.77$  или  $3.31$ - критическое значение отношения размаха результатов двух или трех параллельных определений соответственно к среднему квадратичному отклонению при доверительной вероятности 0,95;

$S_r$  - относительное среднее квадратичное отклонение (ОСКО), характеризующее сходимость результатов параллельных измерений. Значения  $S_r$  приведены в таблицах ГОСТ 7728-81 [3];  
 $X$  – среднее арифметическое результатов параллельных определений.

Было проведено сравнение относительных средних квадратичных отклонений массовой доли химических элементов в различных стандартных образцах, полученных на спектрометре Polyvac E980 с анализатором МАЭС с ОСКО, полученными на спектрометре Polyvac E982 с ФЭУ (таблица 7). Из таблицы следует, что ОСКО массовой доли различных химических элементов, полученные на спектрометре Polyvac E980 с анализатором МАЭС, а следовательно, повторяемость результатов спектрального анализа не уступает повторяемости результатов анализа спектрометра Polyvac E982 с ФЭУ.

Таким образом, модернизация фотоэлектрического вакуумного оптико-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 фирмы Hilger Analytical многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС позволила применить спектрометр, предназначенный изначально для анализа сплавов на основе железа к анализу алюминиевых сплавов. Построены градуировочные графики и подобраны лучшие аналитические пары линий кремния (рис.1), железа (рис.2), меди (рис.3), марганца (рис.4), магния (рис.5), никеля (рис.6), кальция (рис.7).

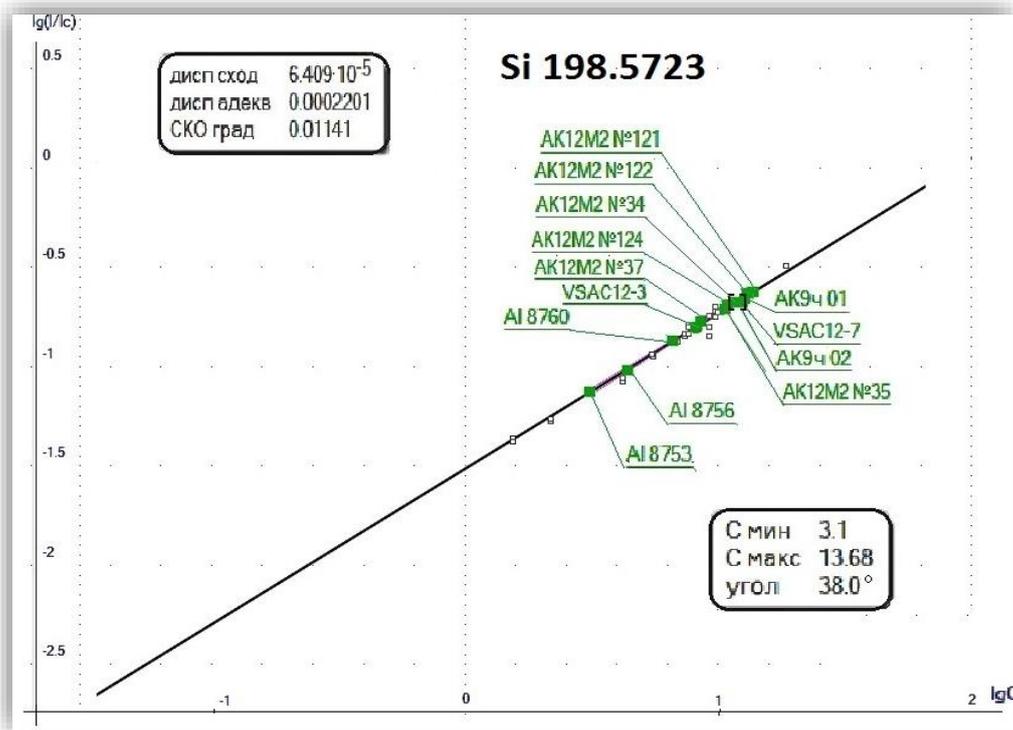


Рис. 1. Градуировочный график для определения кремния по аналитической линии Si 198,5723 нм

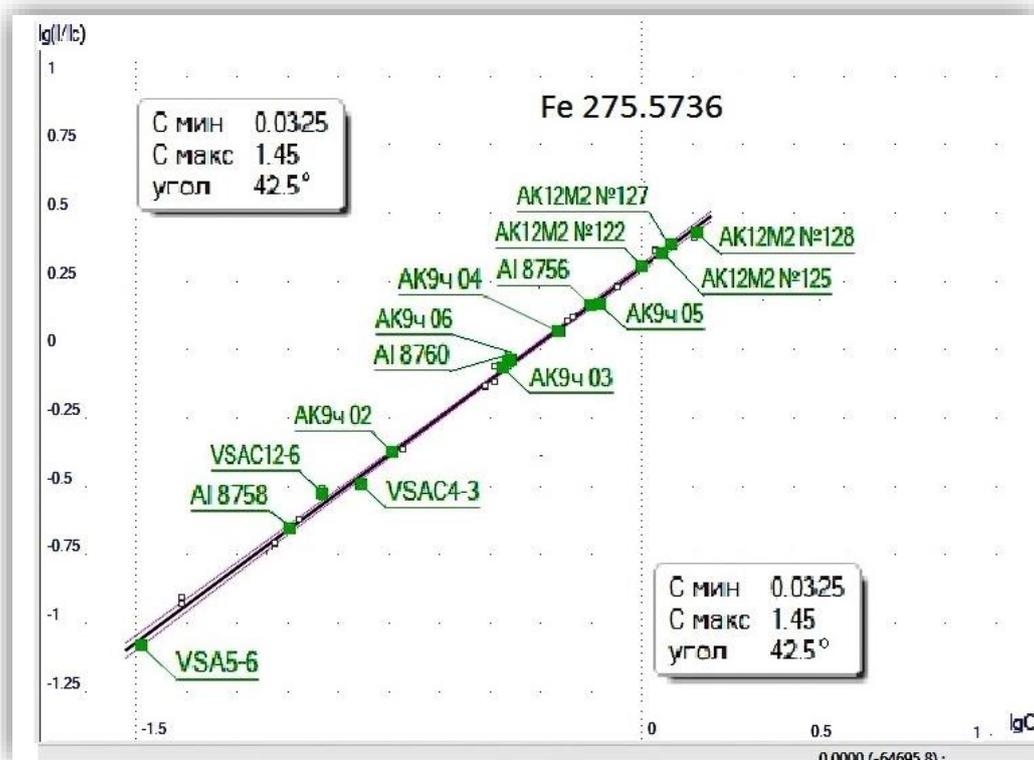


Рис. 2. Градуировочный график для определения железа по аналитической линии Fe 275,5736 нм

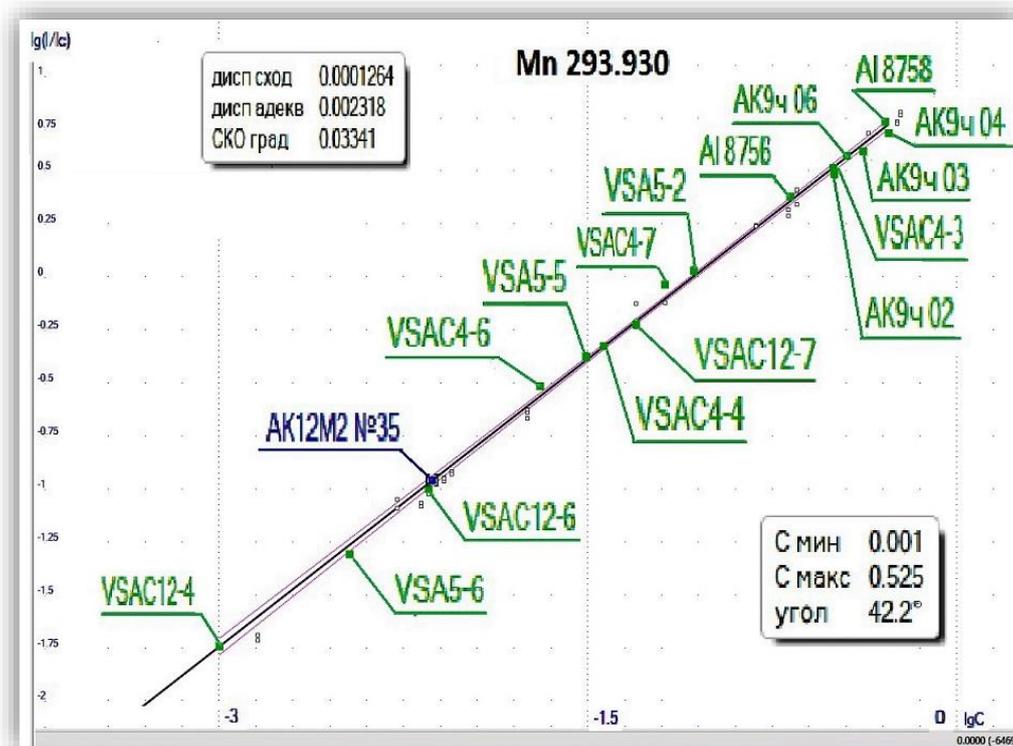


Рис. 3. Градуировочный график для определения марганца по аналитической линии Mn 293,930 нм

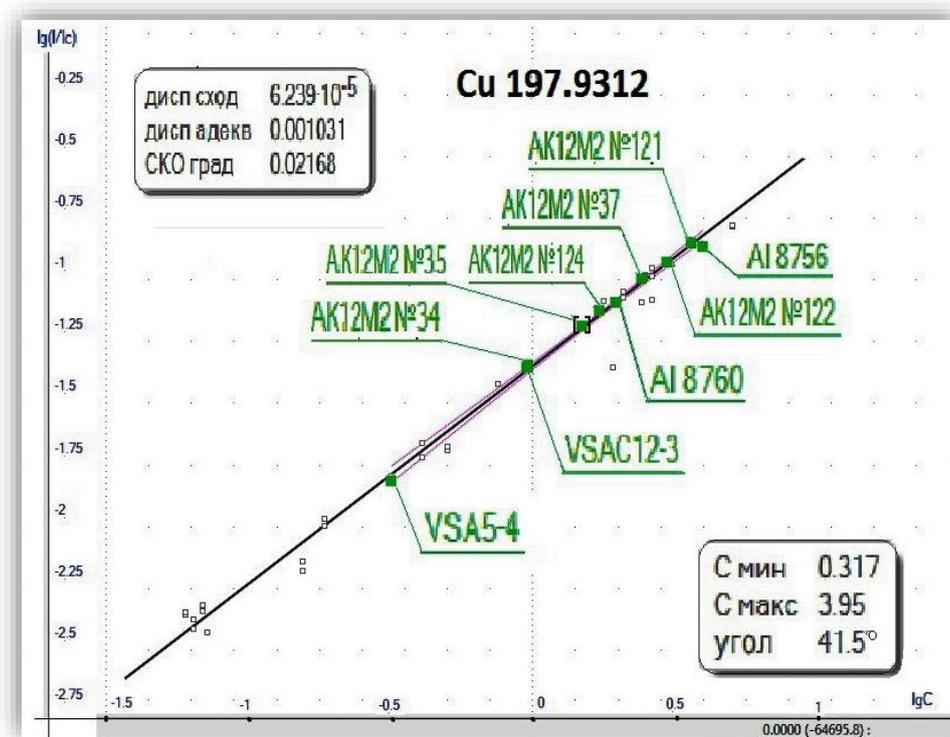


Рис. 4. Градуировочный график для определения меди по аналитической линии Cu 197,9312 нм

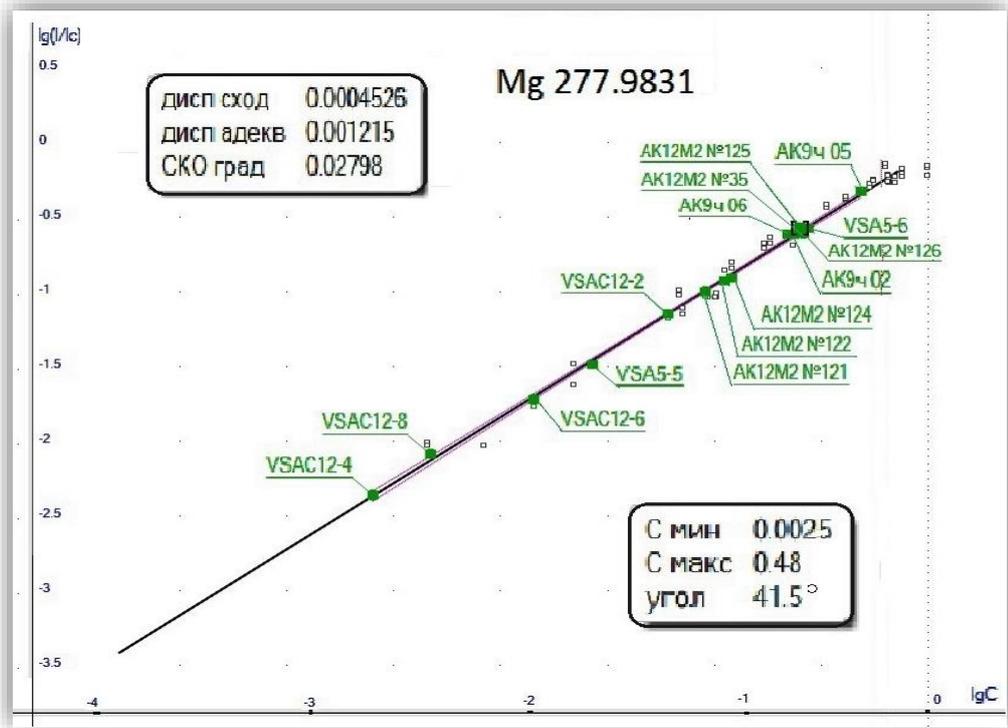


Рис. 5. Градуировочный график для определения магния по аналитической линии Mg 277,9831 нм

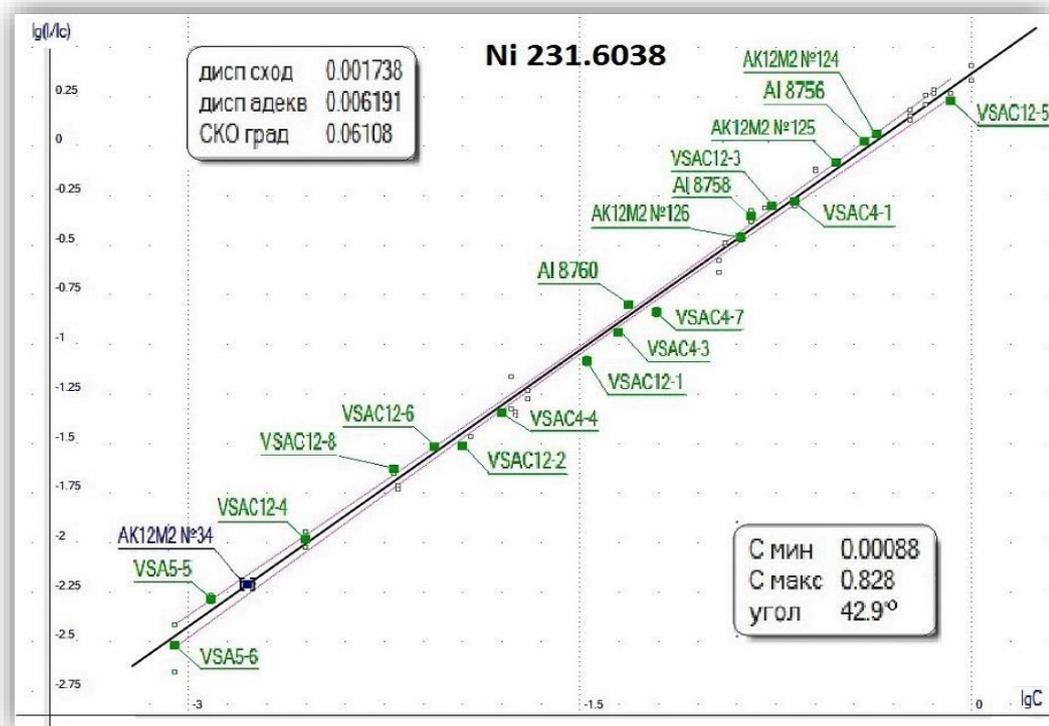


Рис. 6. Градуировочный график для определения никеля по аналитической линии Ni 231,6038 нм

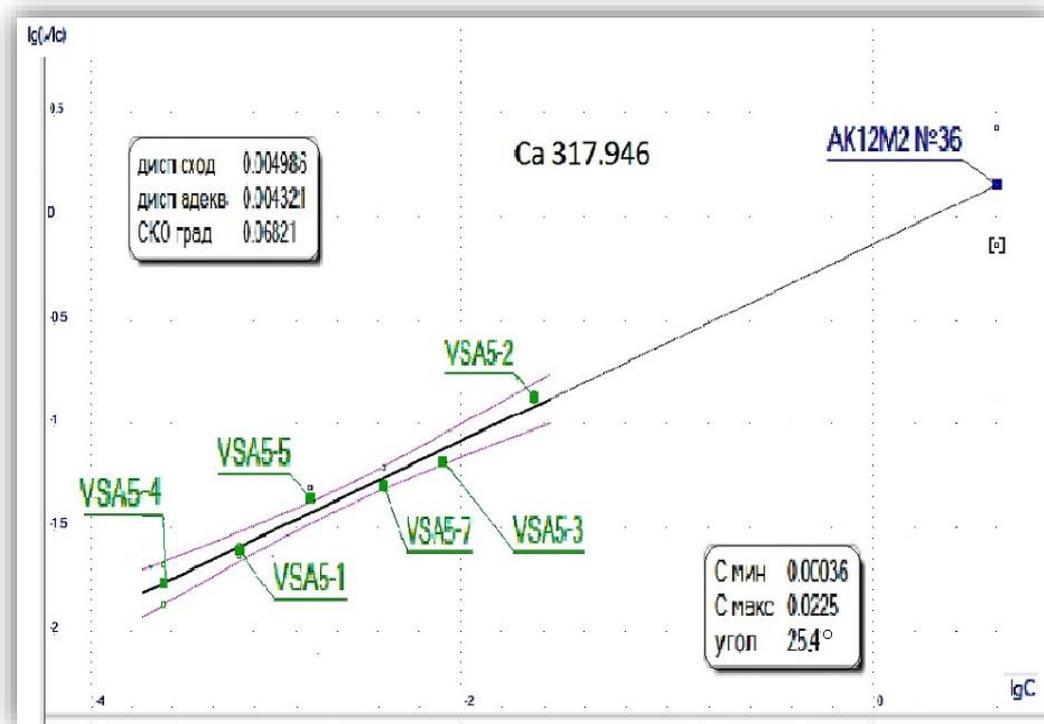


Рис. 7. Градуировочный график для определения кальция по аналитической линии Ca 317,946 нм

Исследована кратковременная и долговременная повторяемость результатов спектрального анализа сплава АК12М2. Показано, что спектрометр Polyvac E980 с анализатором МАЭС можно использовать в условиях непрерывного производства.

Табл. 1. Результаты спектрального анализа СО № 27 сплава АК12М2, полученные в течение 10 минут непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС

Время измерения	Si 198.6 нм	Fe 275.5 нм	Mn 293.3 нм	Cu 197.9 нм	Mg 277.9 нм
8-30	10.4	0.633	0.184	1.97	0.097
8-31	10.5	0.642	0.186	2.01	0.102
8-32	10.9	0.629	0.186	2.11	0.100
8-33	10.9	0.607	0.196	2.12	0.099
8-34	11.0	0.601	0.197	2.09	0.100
8-35	10.4	0.658	0.186	2.06	0.106
8-37	10.7	0.636	0.185	2.02	0.105
8-38	10.5	0.676	0.191	2.07	0.114
8-39	10.8	0.659	0.190	2.07	0.109
8-40	10.5	0.669	0.187	2.05	0.114
<b>Среднее значение, % масс</b>	<b>10.7</b>	<b>0.64</b>	<b>0.189</b>	<b>2.06</b>	<b>0.105</b>
<b>Аттестованное значение, % масс</b>	<b>10.64</b>	<b>0.68</b>	<b>0.161</b>	<b>1.85</b>	<b>0.095</b>
<b>ОСКО, %</b>	<b>2.0</b>	<b>3.9</b>	<b>2.4</b>	<b>2.2</b>	<b>5.8</b>
<b>Размах, % масс</b>	<b>0.58</b>	<b>0.075 *</b>	<b>0.013</b>	<b>0.14</b>	<b>0.017 *</b>
<b>Норматив повторяемости, d</b>	<b>1,06</b>	<b>0,064</b>	<b>0,025</b>	<b>0,20</b>	<b>0,014</b>

Табл. 2. Результаты спектрального анализа СО № 121 сплава АК12М2, полученные в течение 10 минут непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС

Время измерения	Si 198.6 нм	Fe 275.5 нм	Ni 231.6 нм	Cu 197.9 нм	Mg 277.9 нм
9-30	14,7	0,636	1,11	3,59	0,115
9-31	14,6	0,638	1,13	3,57	0,115
9-32	14,6	0,631	1,14	3,50	0,114
9-33	13,7	0,647	1,11	3,65	0,114
9-34	14,4	0,645	1,09	3,64	0,113
9-35	15,4	0,639	1,00	3,65	0,106
9-37	15,0	0,652	1,03	3,63	0,106
9-38	14,7	0,641	1,03	3,70	0,109
9-39	14,6	0,650	1,10	3,62	0,116
9-40	14,7	0,634	1,07	3,53	0,105
<b>Среднее значение, % масс</b>	<b>14,6</b>	<b>0,641</b>	<b>1,08</b>	<b>3,61</b>	<b>0,111</b>
<b>Аттестованное значение, % масс</b>	<b>13,7</b>	<b>0,600</b>	<b>0,99</b>	<b>3,58</b>	<b>0,090</b>
<b>ОСКО, %</b>	<b>3,0</b>	<b>1,1</b>	<b>4,5</b>	<b>1,7</b>	<b>3,8</b>
<b>Размах</b>	<b>1,7 *</b>	<b>0,021</b>	<b>0,14 *</b>	<b>0,20</b>	<b>0,010</b>
<b>Норматив повторяемости, d</b>	<b>1,45</b>	<b>0,064</b>	<b>0,11</b>	<b>0,36</b>	<b>0,015</b>

Табл. 3. Результаты спектрального анализа СО № 02 сплава АК9ч, полученные в течение 10 минут непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС

Время измерения	Si 198.6 нм	Fe 275.3 нм	Mn 293.3 нм	Mg 277.9 нм
8-30	11,7	0,166	0,330	0,292
8-31	11,8	0,157	0,322	0,301
8-32	11,7	0,174	0,329	0,326
8-33	11,3	0,177	0,325	0,325
8-34	11,8	0,173	0,324	0,332
8-35	11,8	0,174	0,323	0,338
8-37	11,8	0,167	0,328	0,301
8-38	11,6	0,167	0,328	0,312
8-39	11,9	0,169	0,330	0,324
8-40	11,7	0,175	0,328	0,343
<b>Среднее значение, % масс</b>	<b>11,7</b>	<b>0,170</b>	<b>0,327</b>	<b>0,319</b>
<b>Аттестованное значение, % масс</b>	<b>11,82</b>	<b>0,181</b>	<b>0,316</b>	<b>0,233</b>
<b>ОСКО, %</b>	<b>1,4</b>	<b>3,7</b>	<b>0,93</b>	<b>5,3</b>
<b>Размах</b>	<b>0,64</b>	<b>0,020</b>	<b>0,009</b>	<b>0,051 *</b>
<b>Норматив повторяемости, d</b>	<b>1,16</b>	<b>0,023</b>	<b>0,043</b>	<b>0,042</b>

Табл. 4. Результаты спектрального анализа СО № 05 сплава АК9ч, полученные в течение 10 минут непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС

Время измерения	Si 198.6 нм	Fe 275.3 нм	Mn 293.3 нм	Mg 277.9 нм
8-30	7,49	0,508	0,623	0,524
8-31	7,53	0,565	0,672	0,554
8-32	7,53	0,603	0,683	0,612
8-33	7,67	0,628	0,689	0,562
8-34	7,35	0,576	0,714	0,542
8-35	7,37	0,581	0,707	0,568
8-37	7,52	0,612	0,719	0,562
8-38	7,38	0,541	0,666	0,562
8-39	7,55	0,573	0,712	0,573
8-40	7,68	0,588	0,715	0,575
<b>Среднее значение, % мас</b>	<b>7,51</b>	<b>0,579</b>	<b>0,698</b>	<b>0,562</b>
<b>Аттестованное значение, % масс</b>	<b>7,31</b>	<b>0,745</b>	<b>0,809</b>	<b>0,480</b>
<b>ОСКО, %</b>	<b>1,5</b>	<b>6,0</b>	<b>4,4</b>	<b>4,3</b>
<b>Размах</b>	<b>0,34</b>	<b>0,12 *</b>	<b>0,096 *</b>	<b>0,088 *</b>
<b>Норматив повторяемости, d</b>	<b>0,745</b>	<b>0,057</b>	<b>0,069</b>	<b>0,056</b>

Табл. 5. Результаты спектрального анализа СО № 121 сплава АК12М2, полученные в течение 8 часов непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС

Время измерения	Si 198.6 нм	Fe 275.3 нм	Ni 231.6 нм	Cu 197.9 нм	Mg 277.9 нм
1 серия 9-00	14,8	0,669	0,959	3,29	0,088
	14,7	0,645	0,911	3,56	0,090
	14,9	0,642	0,901	3,60	0,090
2 серия 10-00	14,6	0,640	0,922	3,58	0,092
	15,2	0,681	0,935	3,51	0,086
	14,4	0,665	0,947	3,51	0,088
3 серия 11-00	15,0	0,641	0,922	3,63	0,097
	14,6	0,655	0,873	3,58	0,083
	14,5	0,654	0,860	3,58	0,081
4 серия 12-00	14,7	0,642	0,880	3,64	0,087
	14,6	0,650	0,915	3,68	0,092
	14,4	0,665	0,857	3,62	0,077
5 серия 13-00	15,0	0,690	0,987	3,33	0,093
	15,2	0,655	0,904	3,60	0,095
	15,2	0,669	0,914	3,57	0,092
6 серия 14-00	15,2	0,672	0,907	3,60	0,093
	15,3	0,691	0,945	3,47	0,093
	14,8	0,665	1,01	3,50	0,099
7 серия 15-00	15,2	0,659	0,987	3,54	0,102
	14,5	0,646	1,05	3,52	0,104
	14,4	0,657	1,02	3,43	0,095
8 серия 16-00	14,5	0,658	0,987	3,59	0,099
	14,5	0,647	1,04	3,57	0,100
	14,5	0,656	1,02	3,63	0,100
<b>Среднее значение, % масс</b>	<b>14,8</b>	<b>0,659</b>	<b>0,929</b>	<b>3,55</b>	<b>0,092</b>
<b>Аттестованное значение, % масс</b>	<b>13,7</b>	<b>0,600</b>	<b>0,990</b>	<b>3,58</b>	<b>0,090</b>

Время измерения	Si 198.6 нм	Fe 275.3 нм	Ni 231.6 нм	Cu 197.9 нм	Mg 277.9 нм
<b>ОСКО, %</b>	<b>2,1</b>	<b>2,2</b>	<b>6,0</b>	<b>2,6</b>	<b>7,4</b>
<b>Размах</b>	<b>0,93</b>	<b>0,051</b>	<b>0,19 *</b>	<b>0,39 *</b>	<b>0,027 *</b>
<b>Норматив повторяемости, d</b>	<b>1,47</b>	<b>0,065</b>	<b>0,09</b>	<b>0,35</b>	<b>0,024</b>

Табл. 6. Результаты спектрального анализа СО № 121 сплава АК12М2, полученные в течение 10 минут непрерывной работы спектрометра Polyvac E980 с ФЭУ

Время измерения	Si 390,5 нм	Fe 239,5 нм	Ni 341,4 нм	Cu 327,4 нм	Mg 279,1 нм
9-30	14,42	0,545	0,831	3,61	0,082
9-31	15,04	0,561	0,867	3,63	0,087
9-32	14,74	0,550	0,849	3,60	0,085
9-33	14,48	0,574	0,834	3,67	0,086
9-34	14,35	0,545	0,841	3,60	0,085
9-35	14,66	0,537	0,854	3,56	0,085
9-37	15,07	0,566	0,846	3,60	0,087
9-38	15,58	0,595	0,868	3,59	0,090
9-39	15,53	0,622	0,878	3,52	0,094
<b>Среднее значение, % масс</b>	<b>14,87</b>	<b>0,566</b>	<b>0,852</b>	<b>3,60</b>	<b>0,087</b>
<b>Аттесованное значение, % масс</b>	<b>13,7</b>	<b>0,600</b>	<b>0,990</b>	<b>3,58</b>	<b>0,090</b>
<b>ОСКО, %</b>	<b>3,09</b>	<b>4,85</b>	<b>1,90</b>	<b>1,16</b>	<b>3,98</b>
<b>Размах</b>	<b>1,23</b>	<b>0,085 *</b>	<b>0,047</b>	<b>0,15</b>	<b>0,012</b>
<b>Норматив повторяемости, d</b>	<b>1,48</b>	<b>0,056</b>	<b>0,084</b>	<b>0,36</b>	<b>0,023</b>

Табл. 7. Относительные средние квадратичные отклонения (ОСКО) массовой доли химических элементов

Химический элемент	ОСКО, % Polyvac E980 с анализатором МАЭС				ОСКО, % Polyvac E982 с ФЭУ
	СО 121	СО 27	СО 02	СО 05	СО 121
Si	3,0	2,0	1,4	1,5	3,09
Fe	1,1	3,9	3,7	6,0	4,85
Mn	-	2,4	0,93	4,4	-
Cu	1,7	2,2	-	-	1,16
Mg	3,8	5,8	5,3	4,3	3,98
Ni	4,5	-	-	-	1,90

### Литература

1. 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.
2. Сарычева Н.А. Метрологическая оценка результатов спектрального анализа углеродистой стали, выполненного на вакуумных атомно-эмиссионных спектрометрах Polyvac E980 и Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250». // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т.81 №1. Ч. II. С. 75-79.
3. ГОСТ 7727-81 Сплавы алюминиевые. Методы спектрального анализа. Переиздание с Изменениями. – Москва, ИПК Издательство стандартов. 1997.

## **СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ «ГРАНД-ЭКСПЕРТ». СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ**

**В. Г. Гаранин**

ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: vs@vmk.ru

### ***Аннотация***

В статье приведены характеристики современного спектрометра для анализа металлов и сплавов «Гранд-Эксперт». Рассмотрены аналитические возможности спектрометра на примере анализа сталей, высокочистых меди и алюминия.

В настоящее время атомно-эмиссионный спектральный анализ – один из наиболее информативных и оперативных многоэлементных методов анализа. Разные варианты атомно-эмиссионного анализа широко применяют 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 народного хозяйства.

Один из самых популярных прямых методов экспресс-анализа металлов – искровой спектральный, когда поверхность металлической пробы обыскривается в атмосфере аргона. Стабильность искрового промежутка и рабочей атмосферы искрового разряда создают условия для получения хорошо воспроизводимых условий возбуждения атомно-эмиссионных спектров.

Спектрометр «Гранд-Эксперт» ранее был представлен [1–4] как прибор для определения состава сплавов на основе железа, алюминия, меди, титана, магния. Его конструкция обеспечивала регистрацию спектров и уверенное определение низких и средних диапазонов концентраций примесных и легирующих элементов в сплавах и чистых металлах.

В 2017 году была представлена [5] новая модификация оптической схемы с улучшенными линзами и обновленными анализаторами МАЭС повышенной чувствительности на базе фотодетекторов БЛПП-2000.

Обновление конструкции дало возможность получить новые аналитические результаты и расширить область применения спектрометра «Гранд-Эксперт». Для сталей, чугунов, медных и алюминиевых сплавов появилась возможность во время обычного анализа на широкий круг элементов получить дополнительную информацию о статистическом распределении микровключений [6], что, с одной стороны, характеризует однородность состава сплава, а с другой стороны, позволяет более полно охарактеризовать наличие и состав дефектов структуры.

Повышенная чувствительность детекторов обеспечила оптимизацию условий возбуждения спектров меди и алюминия с заметным уменьшением доли тепловой энергии, а также снижением переноса материала пробы на поверхность вольфрамового противозлектрода.

Оптимизация условий обеспечила проведение трех измерений одной пробы чугуна в течение одной минуты с учетом перестановки образца и времени сохранения спектра в памяти компьютера и проведения всех вычислений.

Режим обыскривания проб: частота 400 Гц, длительность импульса 100 мкс, ток 100 А.

Режим регистрации спектра: продувка 2 с, обжиг 5 с, экспозиция 3 с.

Кроме вычисления концентраций и обработки статистических данных, в памяти компьютера для выбранных спектральных линий сохраняется спектр от каждого искрового импульса, это возможно именно при базовой экспозиции 2,5 мс, когда в секунду производится 400 искровых импульсов и каждый регистрируется как один спектр.

В качестве примера процедуры контроля стабильности приведем результаты измерений образца стали 1фм8, который обладает достаточно большой поверхностью для однократного измерения большого числа параллельных после одной процедуры шлифовки.

Режим обыскривания проб: частота 200 Гц, длительность импульса 80 мкс, ток 100 А.

Режим регистрации спектра: продувка 4 с, обжиг 8 с, экспозиция 10 с.

Измерения проводились в течение одной недели по одному или два раза в день, в итоге получены 6 групп измерения по 13 параллельных каждая. Градуировочный график единый для всех групп измерения, без переградуировки и коррекции. Искровой штатив чистился от следов нагара штатными средствами. Основная линза оптической схемы оставалась на месте, поскольку заметные перемены в работе спектрометра отсутствовали.

Табл. 1.

	<b>C</b>		<b>Si</b>		<b>Mn</b>		<b>Cr</b>	
	193.0268		212.4123		288.6671		282.2375	
	среднее	оско, %						
1фм8 а	0,552	1	0,360	1,8	0,919	0,97	0,249	0,77
1фм8 б	0,545	1,3	0,365	1,5	0,908	0,6	0,249	0,58
1фм8 в	0,548	1	0,359	0,94	0,908	0,76	0,253	1
1фм8 г	0,547	0,97	0,350	1,3	0,910	0,82	0,251	1,8
1фм8 д	0,552	1,3	0,350	1,2	0,939	0,89	0,250	1,6
1фм8 е	0,544	1,4	0,351	0,93	0,933	1,1	0,254	1,3
	<b>Ni</b>		<b>S</b>		<b>P</b>		<b>Cu</b>	
	230.2479		180.66881		178.2216		212.2980	
	среднее	оско, %						
1фм8 а	0,286	0,70	0,0167	6,7	0,048	3,4	0,215	0,96
1фм8 б	0,291	0,54	0,0169	6,5	0,0478	2,7	0,218	0,89
1фм8 в	0,288	0,80	0,0164	5,1	0,047	4,2	0,217	0,89
1фм8 г	0,283	0,56	0,0168	5,5	0,046	3,7	0,218	1,3
1фм8 д	0,301	0,55	0,0174	5,9	0,0439	3,0	0,217	0,76
1фм8 е	0,293	0,67	0,0162	5	0,0453	3,4	0,218	1,2

В табл.1 видно хорошее совпадение результатов, низкие значения ОСКО, согласующиеся с нормативными требованиями для анализа сталей (ГОСТ 54153-2010 Сталь. Метод АЭС анализа)

Еще один способ проверки стабильности работы спектрометра – измерение абсолютной интенсивности спектральных линий основы – для этого провели измерения комплекта образцов состава для сталей марки 30ХГСНА. Поверхность четырех образцов в виде брусков 16×16 мм несколько раз затачивали и получали спектры для достижения 60 параллельных измерений.

Режим обыскривания проб: частота 400 Гц, длительность импульса 100 мкс, ток 80А.

Режим регистрации спектра: продувка 2 с, обжиг 6 с, экспозиция 8 с.

Базовая экспозиция: 2,5 мс, каждый спектр соответствует одному искровому импульсу.

Далее были выбраны одиночные спектральные линии железа средней интенсивности и свободные от наложений других элементов. В итоговый расчет включены 78 измерений спектральных линий железа для участка спектра 229 – 347 нм, на гистограмме показано распределение величин ОСКО – среднее значение составляет 1.9, а количество заметно отклоняющихся от среднего величин составляет малую величину. Следует учесть, что эти спектральные линии получены в условиях изменения концентраций легирующих и примесных элементов, что дополнительно характеризует высокую стабильность оптической схемы и системы возбуждения спектров спектрометра «Гранд-Эксперт».

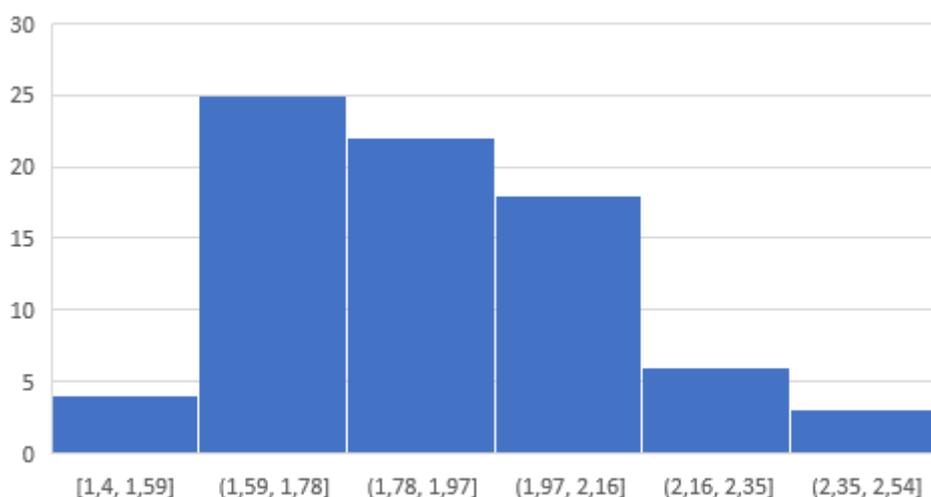


Рис. 1. Распределение ОСКО линий железа

Измерение абсолютных интенсивностей спектральных линий с минимальными погрешностями позволяет применять ГСО для проведения поверки (по ВМКО.157 МП) анализаторов МАЭС в части измерения СКО и ОСКО по пункту «7.5 Проверка значения СКО интенсивности спектральной линии при интенсивности линии менее 1 % и относительного значения СКО интенсивности спектральной линии при интенсивности линии более 1 %». В частности, предельное значение ОСКО должно составлять 3 %, что, очевидно, вполне выполняется в представленных условиях на спектрометре «Гранд-Эксперт».

Еще одна важная аналитическая задача – определение состава чистых и высокочистых металлов – меди и алюминия. В частности, при определении примесного состава меди существует ряд элементов-неметаллов, для которых важно получить минимальные пределы обнаружения – Те, Вi, Sb, Se.

ГОСТ 31382-2009 на методы анализа меди требует при прямом искровом анализе обеспечить пределы обнаружения для этих элементов на уровне  $0,5 - 1 \times 10^{-4}$  % мас.

В качестве примера соответствия требованиям ГОСТ 31382-2009 рассмотрим 8 параллельных измерений на уровне предела обнаружения в ГСО VSMB-5.

Для мышьяка по линии 197,199 нм. При значении среднего менее  $2 \times 10^{-4}$  % мас допустимое расхождение для двух параллельных определений составляет  $4 \times 10^{-5}$  % мас, а фактическая разность между максимальным и минимальным значениями составляет  $2,7 \times 10^{-5}$  % мас.

Табл.2.

	1	2	3	4	5	6	7	8	C, %мас	оско, %
As 197.199	2,15E-05	4,37E-05	2,38E-05	3,14E-05	1,62E-05	2,56E-05	1,88E-05	3,23E-05	<b>2,67E-05</b>	<b>33</b>
Te 185.666	1,72E-05	2,91E-05	1,97E-05	6,43E-05	1,41E-05	3,24E-05	3,19E-05	2,33E-05	<b>2,90E-05</b>	<b>54</b>

Аналогичная картина соответствия при определении теллура по линии 185,666 нм – при значении среднего менее  $3 \times 10^{-4}$  % мас допускаемое расхождение для двух параллельных определений составляет  $5 \times 10^{-5}$  % мас, а фактическая разность между максимальным и минимальным значениями составляет  $5 \times 10^{-5}$  % мас.

По сравнению с ранее получаемыми результатами удалось при улучшении аналитических характеристик получить заметно меньшее запыление искрового штатива продуктами сгорания материала проб, а также снизить нагрев образцов после экспозиции.

Для медных образцов:

Режим обыскривания проб: частота 250 Гц, длительность импульса 75 мкс, ток 50 А.

Режим регистрации спектра: продувка 2 с, обжиг 20 с, экспозиция 10 с.

Базовая экспозиция: 100 мс, каждый спектр соответствует 25 искровых импульсам.

Для алюминиевых образцов:

Режим обыскривания проб: частота 600 Гц, длительность импульса 75 мкс, ток 25 А.

Режим регистрации спектра: продувка 2 с, обжиг 20 с, экспозиция 16 с.

Базовая экспозиция: 200 мс, каждый спектр соответствует 120 искровых импульсам.

Следует обратить внимание на согласование времен базовой экспозиции и частоты следования искровых импульсов – в случае соотношения 1:1 можно получить максимально полную статистическую информацию о распределении определяемых элементов по поверхности образца. А в режиме накопления большого числа искровых импульсов в одной экспозиции получается хорошее усреднение. Интегрирование спектральной информации в одной базовой экспозиции приводит к уменьшению случайного шума, что особенно актуально при регистрации спектральных линий вредных примесных элементов, содержание которых должно быть ниже  $10^{-4}$  % мас.

Комбинируя в одном спектре два времени базовой экспозиции (с отношением до 100 раз) можно расширить диапазон определяемых концентраций, а также одновременно получить информацию о содержании на уровне предела обнаружения и распределении микровключений на поверхности зоны обыскривания.

## Литература

1. *Гаранин В.Г., Зарубин И.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Саушкин М.В.* Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 115-123.
2. *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-II. С. 79-88.
3. *Куропятник И.Н.* Использование вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава сталей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 88-91.
4. *Куропятник И.Н.* Стабильность результатов определения элементного состава сталей во времени при использовании вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 135-138.
5. *Бокк Д.Н., Лабусов В.А., Зарубин И.А., Гаранин В.Г.* Однолинзовая система освещения входной щели вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 122-126.
6. *Бокк Д.Н., Лабусов В.А.* Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 12. С. 5-19.

## СРАВНЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭФФЕКТОВ НА АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМОЙ

Е. В. Полякова<sup>1</sup>, О. В. Пелипасов<sup>2,3</sup>

1 – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

2 – Институт Автоматики и электротехники СО РАН

3 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: e.polyakova.niic@gmail.com

### *Аннотация*

В работе изучено изменение интенсивностей аналитических линий элементов-примесей в присутствии матричных элементов с потенциалами ионизации 5,13–10,48 эВ (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi) в диапазоне концентраций 0-1 % мас. на коммерчески доступных атомно-эмиссионных спектрометрах с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» («ВМК-Оптоэлектроника») и Agilent MP-AES 4100 (Agilent Technologies). Показано, что величина матричного эффекта в этих источниках возбуждения зависит от потенциала ионизации матричного элемента и суммарной энергии линии аналита. Матричный эффект снижается при увеличении мощности и снижении скорости распылительного потока.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия, микроволновая плазма, магнетрон, матричные эффекты, аналитическая химия.

### **Введение**

Плазма широко используется в лабораториях на протяжении уже 60 лет в качестве источников излучения света для оптической атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) и источников ионов в масс-спектрометрии (МС). Аргоновая индуктивно-связанная плазма (ИСП) является наиболее распространённым источником, применяемым в элементном анализе, который в сочетании с МС позволяет достигать пределов обнаружения ниже нг/л. Пределы обнаружения ИСП-АЭС обычно составляют около 1 мкг/л, однако, возможность использования дополнительных линий излучения атомов аналита позволяет определять некоторые элементы (например, галогены), которые не могут быть просто измерены с помощью метода ИСП-МС. Несмотря на популярность ИСП-АЭС и ИСП-МС у аналитических лабораторий существует потребность в спектрометрах с «альтернативными» плазменными источниками, которые бы уменьшили эксплуатационные затраты при условии получения достаточных аналитических характеристик.

Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой атмосферного давления получают все большее распространение в последнее десятилетие. Метод имеет ряд преимуществ, делающих его привлекательными для рутинного анализа: простота, низкая стоимость оборудования и эксплуатации в связи с использованием азота, и т. д. На современном рынке аналитического оборудования АЭС-МП представляют два производителя: ООО «ВМК-Оптоэлектроника» (Россия) и Agilent Technologies (США). Спектрометры этих производителей отличаются конструкцией волновода, горелки и оптического спектрометра. Известно, что, как и другие варианты источников возбуждения, микроволновая плазма чувствительна к матричному составу пробы, поэтому представляет несомненный интерес изучение матричных эффектов (МЭ) в этих источниках и их сравнение.

В работе изучено изменение аналитических линии элементов-примесей с различными энергиями возбуждения в присутствии матричных элементов с потенциалами ионизации 5,13–10,48 эВ (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi, P) с концентрацией 0-1% мас.

### Оборудование

Источники возбуждения спектров на основе МП, используемые в оптических спектрометрах, отличаются конструкцией СВЧ резонаторов и типом используемой горелки [1-4]. Распылительные системы в экспериментах использовали идентичные, что позволяет исключить их влияние на результаты. Основные параметры используемого оборудования приведены в таблице 1.

Табл. 1. Параметры используемого оборудования

Параметры	«Гранд-СВЧ»	«Agilent MP-AES 4100»
Мощность плазмы, Вт	900 – 1400	1000
Поток азота, л/мин		
– охлаждающий	10 – 25	20
– промежуточный	0,2 – 1	1,5
– распылительный	0,3 – 1	0,3 – 1
Обзор плазмы	Аксиальный, радиальный	Аксиальный
Время стабилизации плазмы перед измерением, с	10	15
Регистрация спектра	Одновременно (полихроматор)	Последовательно (монокроматор)
Спектральный диапазон, нм	190 – 780	178 – 780
Спектральное разрешение, нм	0,010 (250 нм)	0,012 (250 нм)
Детектор	ПЗС, 1×57344 пикселей	ПЗС, 538×128 пикселей
Распылитель	Inert One Neb	Inert One Neb
Распылительная камера	Двухпроходная циклонного типа, Agilent Technologies	Двухпроходная циклонного типа, Agilent Technologies
Горелка	ML155020, MEINHARD	G8000-70002 Easy-fit torch - 4100 MP-AES, Agilent Technologies
Источник азота	Сжатый в баллоне с чистотой 99,6 %	Генератор азота 4107 Nitrogen Generator, Agilent Technologies

### Пробы

Для приготовления растворов применяли азотную кислоту квалификации ос.ч, деионизованную воду с удельным сопротивлением  $\geq 18$  МОм/см (Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore). Высокочистые металлы (Na, Cu, Pb, Cd, Zn, In, Ga, Bi, P) растворяли в азотной кислоте или смеси азотной и соляной кислот. Для добавления аналитов использовали многоэлементные растворы МЭС 1 (Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P – 50 мг/л, Li – 10 мг/л) и МЭС 2 (B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti – 50 мг/л) («Скат», Россия)

### Результаты

Для сравнения матричных эффектов источников возбуждения МП использовали стандартные параметры измерений, рекомендованные производителем оборудования. Для спектрометра Agilent 4100: аксиальный обзор – 0 мм, давление распылителя – 80-240 кПа, время измерения одной линии – 3 с, скорость подачи пробы – 1,5 мл/мин. Для спектрометра Гранд-СВЧ: аксиальный обзор – 0 мм, поток газа распылителя – 0,45 л/мин, время измерения спектра – 10 с, скорость подачи пробы – 1,5 мл/мин.

За величину МЭ принимали отношение сигнала аналита в присутствии матричного элемента к сигналу в его отсутствие. Наибольший МЭ наблюдается в присутствии элементов с низкими потенциалами ионизации, например Na, Ga, In и т.п. При этом сигналы линий с низкими энергиями возбуждения усиливаются, а с высокими (или ионные, имеющие суммарную энергию более 7 эВ) – снижаются (см. рис. 1). Для многих элементов возможно выбрать линии со средними энергиями возбуждения, которые практически не изменяются в присутствии матричного элемента [5]. При этом для спектрометра Agilent 4100 MP-AES наблюдается «эффект перегрузки», когда возрастание МЭ сменяется падением с ростом концентрации матричного элемента [6-8]. Для удобства пользователей в ПО «Атом» к спектрометру «Гранд-СВЧ» дополнительно введены энергетические характеристики линий, которые позволяют учитывать аналитику вероятную величину МЭ. Матричные элементы с потенциалами ионизации более 8эВ практически не оказывают МЭ на все аналитические линии.

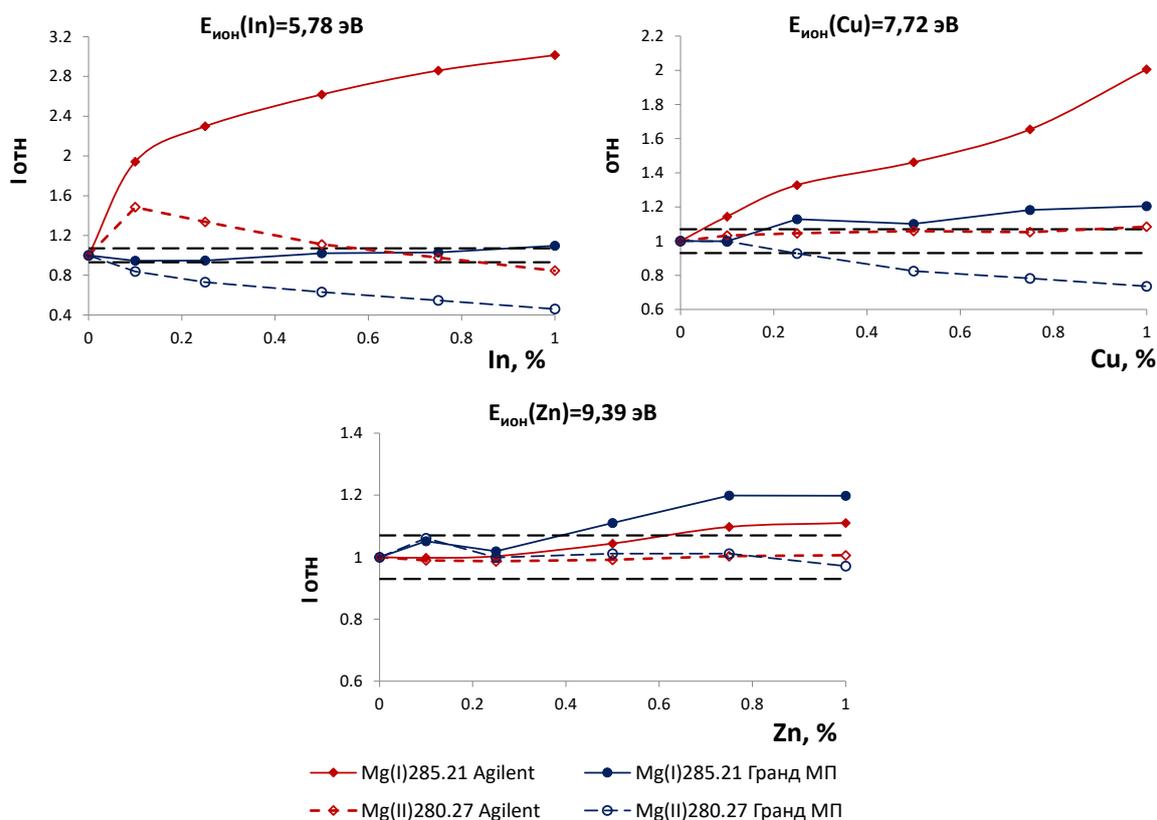


Рис.1. Матричные эффекты для атомных и ионных линий Mg в присутствии In, Cu и Zn, наблюдаемые на спектрометрах «Гранд-СВЧ» и Agilent 4100 MP-AES. Пунктиром показана область незначимого изменения МЭ

Способы уменьшения МЭ на интенсивности аналитических линий направлены, прежде всего, на увеличение времени пребывания аэрозоля пробы в зоне нагрева МП и на увеличение ее температуры, либо на выбор области наблюдения плазмы. К снижению величины матричного эффекта приводит уменьшение объемного расхода/давления распылительного потока азота. Так на рисунке 2 представлены зависимости матричного эффекта для линий с различной суммарной энергией возбуждения и ионизации при увеличении потока газа распылителя с 0,5 до 0,7 л/мин для Гранд-СВЧ и 120 до 240 кПа для Agilent 4100 MP-AES. Видно, что отклонение нормализованной интенсивности аналитов увеличивается с ростом потока газа распылителя.

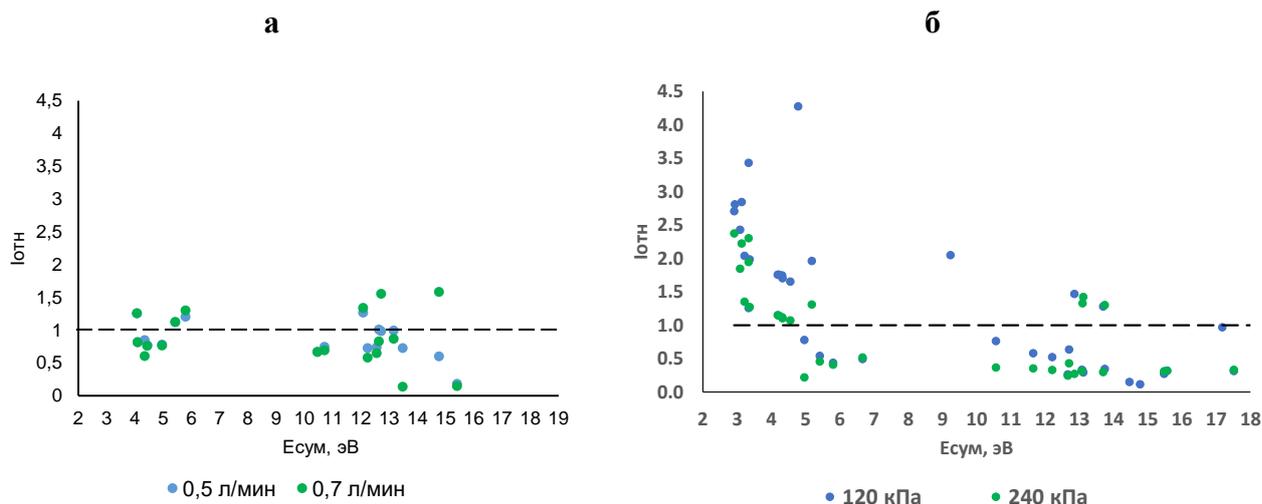


Рис.2. Матричный эффект для линий с различной суммарной энергией при разных значениях величины распылительного потока: (Cu 1% мас.  $E_{\text{ион}} 7,72$  эВ) «Гранд-СВЧ» (а); (Mg 1% мас.  $E_{\text{ион}} 7,64$  эВ) Agilent 4100 MP-AES (б)

В спектрометре Гранд-СВЧ дополнительно предусмотрена возможность изменения подводимой к плазме мощности, что существенно расширяет его возможности: повышение мощности приводит к уменьшению выраженности матричного эффекта до величины, практически сопоставимой с ИСП (рис. 3).

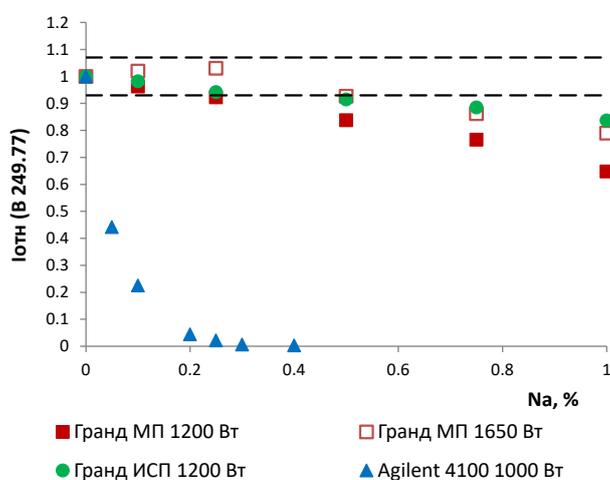


Рис.3. Матричный эффект для линии В(І)249.77 в присутствии натрия на спектрометрах Гранд с МП (различной мощности) и ИСП, Agilent 4100 MP-AES. Пунктиром показана область незначимого изменения МЭ

Авторами в работах [5-7], было проведено исследование влияния МЭ на условия возбуждения аналитов – температуру и концентрацию электронов в МП. Основным проявлением МЭ в МП является сдвиг ионизационного равновесия и снижение температуры МП. Следовательно, увеличение подводимой к МП мощности и уменьшение расхода потока газа распылителя приведет к уменьшению МЭ.

## Выводы

Подводя итог, важно отметить, что благодаря использованию тороидальной МП сравнимого с ИСП объема, в МП созданы благоприятные условия прохождения аналита через зону разряда, обеспечивающие полноту испарения и атомизации анализируемого материала. В совокупности с возможностью изменения рабочих параметров МП в широком диапазоне, спектрометр «Гранд-СВЧ» демонстрирует сравнимую с ИСП устойчивость к матричным влияниям для элементов со средней и высокой энергией ионизации и лучшую устойчивость к влиянию ЛИЭ по сравнению с Agilent 4100 MP-AES.

Установлено существенное влияние матричных элементов с концентрацией до 1 % мас. на интенсивность спектральных линий атомов и ионов пробы. Элементы со средней и высокой энергией ионизации практически не влияют на интенсивность атомарных спектральных линий элементов-примесей и приводят к снижению интенсивности ионных линий. Влияние ЛИЭ более выражено – наблюдаются как депрессирующее, так и усиливающее действие, вызванные, вероятно, как изменением концентрации электронов, приводящим к линейному изменению равновесия между атомами и ионами, так и к снижению температуры МП. Увеличение подводимой к МП мощности приводит к снижению влияния ЛИЭ на интенсивность спектральных линий элементов.

## Литература

1. *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 At. Spectrosc.* 2008. Vol. 63, № 4. P. 456–464.
2. *Пелипасов О.В.* Исследование и разработка источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов. ИАиЭ СО РАН: Канд. дис. по спец. 05.11.07 - Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы (тех. науки), Новосибирск:, 2020. 203 с.
3. *Пелипасов О.В.* Спектрометр с микроволновой плазмой «ГРАНД-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа / *Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н.* и др.// *Аналитика и контроль.* 2019. Vol. 23, № 1. P. 24–34.
4. *Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н.* Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» // *Аналитика.* 2020. Vol. 10, № 2. P. 140–146.
5. *Pelipasov O. V., Polyakova E. V.* Matrix effects in atmospheric pressure nitrogen microwave induced plasma optical emission spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom. Royal Society of Chemistry,* 2020. Vol. 35, № 7. P. 1389–1394.
6. *Polyakova E.V., Pelipasov O.V.* Plasma molecular species and matrix effects in the Hummer cavity microwave induced plasma optical emission spectrometry // *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 2020. Vol. 173.
7. *Serrano R. et al.* Evaluation of calcium-, carbon- and sulfur-based non-spectral interferences in high-power MIP-OES: comparison with ICP-OES // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. Vol. 34, № 8. P. 1611–1617.
8. *Полякова Е. В., Номероцкая Ю. Н., Сапрыкин А.И.* Влияние матричного элемента и кислоты на аналитические сигналы в атомно-эмиссионной спектрометрии с азотной микроволновой плазмой// *Журнал аналитической химии,* 2020, том 75, № 4, с. 1–6
9. *Полякова Е. В., Номероцкая Ю. Н., Сапрыкин А.И.* Определение примесного состава цинка методом атомноэмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой // *Журнал аналитической химии,* 2019, том 74, № 7, с. 534–541

## РАСШИРЕНИЕ ДИАПАЗОНА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «ГРАНД-ААС» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСКОЛЬКИХ ИХ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ

С. С. Болдова<sup>1,2</sup>, Н. А. Колосов<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>

1 – Институт Автоматики и Электрметрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский Государственный Технический Университет

E-mail: kurilko\_svetlana@mail.ru

### **Аннотация**

Работа посвящена развитию метода одновременной многоэлементной электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Предложено использовать менее чувствительные линии поглощения элементов для расширения диапазона определения этих элементов в область высоких концентраций. Проведено сравнение предложенного метода с методами линеаризации путем добавки поправочных коэффициентов по методу Кацкова, а также с вычислением сигнала поглощения на крыле линии. На примере Со и Ni, имеющих достаточно богатый спектр поглощения, показана возможность расширения диапазона определения до четырех порядков величины в область высоких концентраций с использованием нескольких линий поглощения. При этом снижена погрешность градуировки в сравнении с другими методами линеаризации до значений 2,5 %.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектрометрия, электротермический атомизатор, источник непрерывного спектра, одновременное определение элементов, спектрометр, многоканальный анализатор спектров линейки фотодетекторов.

### **Введение**

В настоящее время метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) с электротермической атомизацией (ЭТА) стал методом для одновременного многоэлементного анализа подобно методу атомно-эмиссионной спектрометрии. Это произошло благодаря созданию атомно-абсорбционного спектрометра высокого спектрального и временного разрешения «Гранд-ААС» с аналитическими характеристиками близкими современным одноэлементным спектрометрам [1]. Спектрометр оснащен ярким источником излучения непрерывного спектра на основе лазерной плазмы в ксеноне, многоканальными анализаторами спектра МАЭС и электротермическим атомизатором с программируемым нагревом, что дает возможность одновременной регистрации всех аналитических линий поглощения элементов в спектральном диапазоне 190 – 855 нм. Высокая яркость, временная и пространственная стабильность лазерной плазмы позволяют получать низкие пределы обнаружения близкие современным одноэлементным спектрометрам, а используемые при обработке данных математические методы [2,3] проводить анализ в широком диапазоне концентраций при однократном дозировании пробы.

В атомно-абсорбционном анализе обычно работают в линейном участке градуировочного графика, который составляет 1-2 порядка концентраций. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к переходу к корневой зависимости сигнала поглощения от концентрации. Для расширения диапазона определяемых концентраций было предложено несколько методов. Хейтман, Велц и др. предложили [4] вычисление сигнала поглощения по крыльям линии за счет регистрации ее профиля и построение набора градуировочных

графиков для пикселей слева и справа от пика. Однако этот метод не позволяет полностью линеаризовать график и для больших концентраций все же присутствует загиб графика [5].

Другой метод предложен Кацковым [3] и предполагает коррекцию поглощения как функцию:

$$S^*(t) = S(t) - 0.5 \cdot \{S(t) - [S(t) + C_1]^2/4C_1\} \cdot \{1 + \text{Sign} [S(t) - C_1]\}, \quad (1)$$

где  $C_1$  – параметр, характеризующий для заданной линии максимальное соответствие градуировочного графика линейной регрессии, и  $\text{Sign} [S(t) - C_1]$  функция, равная 1 или -1, в зависимости от знака аргумента. Такой метод позволяет аппроксимировать графики в логарифмических координатах уравнениями первого порядка  $y = ax + b$ , где коэффициент  $a$  приближается к теоретическому значению  $a = 1$  с высокой точностью (коэффициент корреляции  $R^2 > 0.99$ ). Этот метод реализован в программном обеспечении «Атом» спектрометра «Гранд-ААС».

Спектры поглощения, получаемые на спектрометре «Гранд-ААС», содержат десятки тысяч отчётов по длине волны и визуально очень похожи на атомно-эмиссионные спектры, например, на получаемые с помощью анализаторов МАЭС [6]. В этих спектрах наряду с аналитическими (самыми чувствительными) линиями поглощения часто присутствуют менее чувствительные линии элемента, которые также, как в атомно-эмиссионном анализе, можно использовать для расширения диапазона определения этого элемента в область высоких концентраций.

Целью работы являлась проверка возможности использования менее чувствительных линий элемента для расширения диапазона определения этого элемента в область высоких концентраций. Определить круг элементов, имеющих достаточное количество спектральных линий для этого. На примере двух из них продемонстрировать возможность расширения диапазона их определения указанным способом. Оценить погрешности определения для выбранных элементов и сравнить с погрешностями других методов.

## Эксперимент

### *Экспериментальная установка*

Экспериментальная установка представляет собой спектрометр Гранд-ААС [1] с расширенным спектральным диапазоном 190-855 нм и отдельными линейками на аналитические линии элементов в длинноволновом диапазоне (190-593, 656-690, 754-789, 829-855 нм). Разрешение в диапазоне 190-360 нм составляет 10 пм, а в диапазоне 350-855 нм – 30 пм. Атомизация пробы осуществляется электротермическим атомизатором с программируемым нагревом.

### *Реактивы*

В качестве градуировочных растворов использовалась смесь многоэлементных стандартов:

- МЭС-1 (СОП 15608-2014): Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn, K, P – 50 мг/л, Li – 10 мг/л в 0,5 моль/л HNO<sub>3</sub>;
- МЭС-2 (СОП 15615-2014): B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Si, Ti – 50,0 мг/л в 0,5 моль/л HNO<sub>3</sub>;
- МЭС-3 (СОП 15616-2014): As, Sn, Rb, Pb, Sb, Te, Se – 50 мг/л, Ba, Sr – 20 мг/л, Be, Ag, Au – 10 мг/л, Hg – 5 мг/л в 0,5 моль/л HNO<sub>3</sub>;
- МЭС-4 (СОП 15617-2014): W, Hf, Mo, Nb, Re, Ta, Zr – 50 мг/л в 3 моль/л HCl;
- МЭС-РЗМ: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu – 50 мг/л в 3 моль/л HCl.

В качестве разбавителя использовалась разбавленная до концентрации депонированной водой 1,5 % перегнанная ОСЧ азотная кислота. Градуировочные растворы готовили путем двукратного разбавления смеси стандартов в диапазоне 0,61 – 10000 мкг/л.

### **Процедура**

Подробно процесс регистрации спектров и вычисления аналитического сигнала описан в [1]. Дозирование образца проводилось автоматически с помощью встроенного автодозатора в объеме 20 мкл. Используемая температурная программа представлена в табл. 1.

Табл. 1. Температурная программа

Шаг	Время, с	Температура, °С	Газ, л/мин
Сушка	60	90	1-2
Пиролиз	30	500	1-2
Атомизация	2	2400	0
Очистка	3*1	2500	1-2

Регистрация сигналов поглощения осуществлялась на этапе атомизации и за 2 с записывалось 200 спектров. Вычисление аналитического сигнала поглощения осуществлялось интегрированием линии по длине волны и времени [2].

### **Результаты**

В базах данных обычно указано 1-2, максимум три спектральные линии для каждого элемента. Однако для ряда элементов их существенно больше. По книге Welz [5] была составлена база спектральных линий «Поглощение» [7] по каждому элементу с соответствующими им чувствительностями. В табл. 2 приведены элементы, количество линий в базе для каждого из них и диапазон чувствительностей.

Табл. 2. Количество спектральных линий и диапазон чувствительностей

Элемент	Количество линий	Диапазон чувствительностей, отн.ед.	Элемент	Количество линий	Диапазон чувствительностей, отн.ед.
Ag	3	67, 667, 10000	Nb		
Al	29	18-10000	Nd	1	
As	2	3000-10000	Ni	70	0,56-10000
Au	1		Os	1	
B	1		P	1	
Ba	6	0,6-10000	Pb	10	0,25-10000
Be	1		Pd	16	12-10000
Bi	6	556-10000	Pr	1	
Ca	4		Pt	1	
Cd	2		Rb	1	
Co	92	0,5-10000	Re	1	
Cr	27	0,42-10000	Rh	1	
Cs	1		Ru	1	
Cu	11	10-10000	Sb	1	
Dy	1		Sc	1	
Er	1		Se	2	2500-10000
Eu	1		Si	12	400-10000
Fe	72	0,12-10000	Sm	1	
Ga	15	12-10000	Sn	19	59-10000
Gd	1		Sr	6	36-10000
Ge	19	38-10000	Ta	1	

Элемент	Количество линий	Диапазон чувствительностей, отн.ед.	Элемент	Количество линий	Диапазон чувствительностей, отн.ед.
Hf	1		Tb	1	
Hg	1		Te	2	2500-10000
Ho	1		Ti	98	15-10000
In	14	10-10000	Tl	6	33-10000
Ir	1		Tm	1	
K	4	24-10000	U	1	
Li	3	17-10000	V	121	6-10000
Lu	1		W	1	
Mg	2	435-10000	Y	1	
Mn	18	0,03-10000	Yb	1	
Mo	15	11-10000	Zn	1	
Na	5	0,01-10000	Zr	1	

Как минимум по 18 элементам можно проводить градуировку с использованием нескольких линий элемента. Однако для этого нужно чтобы у элемента имелся большой набор линий с разной чувствительностью, что бывает не у всех элементов. Например, у лития есть очень чувствительная линия 670.776 нм, а ближайшая к ней по чувствительности линия 323.26 нм в 40 раз слабее. В этом случае невозможно построить графики, перекрывающие широкий диапазон концентраций. Надо заметить, что в действительности линий у многих элементов гораздо больше. На рис. 1 приведен фрагмент атомно-абсорбционного спектра поглощения кобальта с линиями из базы «Поглощение» (рис. 1,а) и эмиссионной базы «Дуга» (рис. 1,б) программы «Атом» [6]. Видно, что в указанном диапазоне гораздо больше линий, принадлежащих кобальту, чем указано в базе «Поглощение». К сожалению, для уточнения базы на данный момент не имеется достаточно чистых одноэлементных стандартов. Стандарт кобальта, для которого сняты эти спектры грязный по железу, кремнию, магнию и ряду других элементов. У группы редкоземельных элементов вообще не указаны альтернативные линии, хотя спектр у них достаточно богатый.

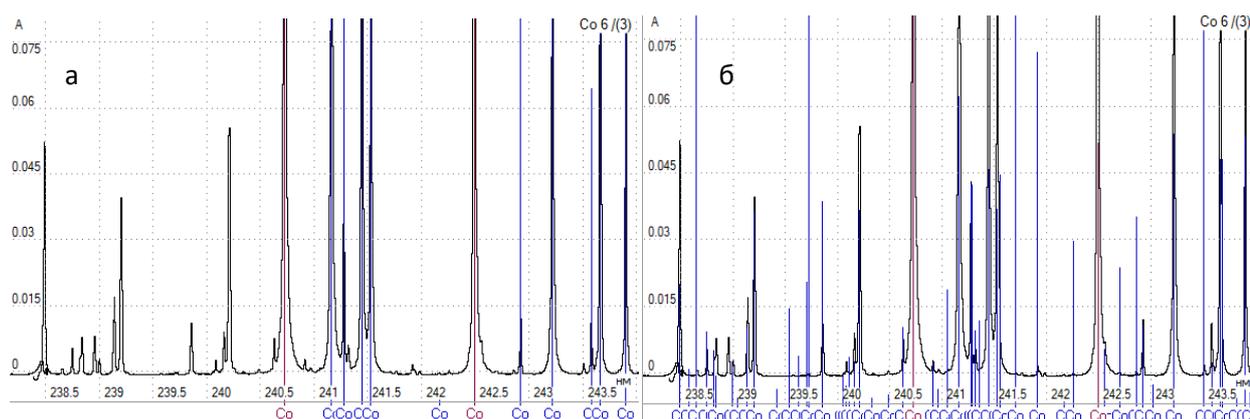


Рис. 1 Фрагмент атомно-абсорбционного спектра поглощения кобальта с линиями из базы «Поглощение» (а) и эмиссионной базы «Дуга» (б) программы «Атом»

Возможность расширения диапазона определения элементов в область высоких концентраций с использованием их менее чувствительных линий продемонстрируем на примере кобальта и никеля.

## Кобальт

Ввиду большого числа линий кобальта в широком диапазоне чувствительностей для них построен ряд градуировочных графиков (рис. 2). График 3 построен по крылу линии поглощения 240.72 нм (рис. 3).

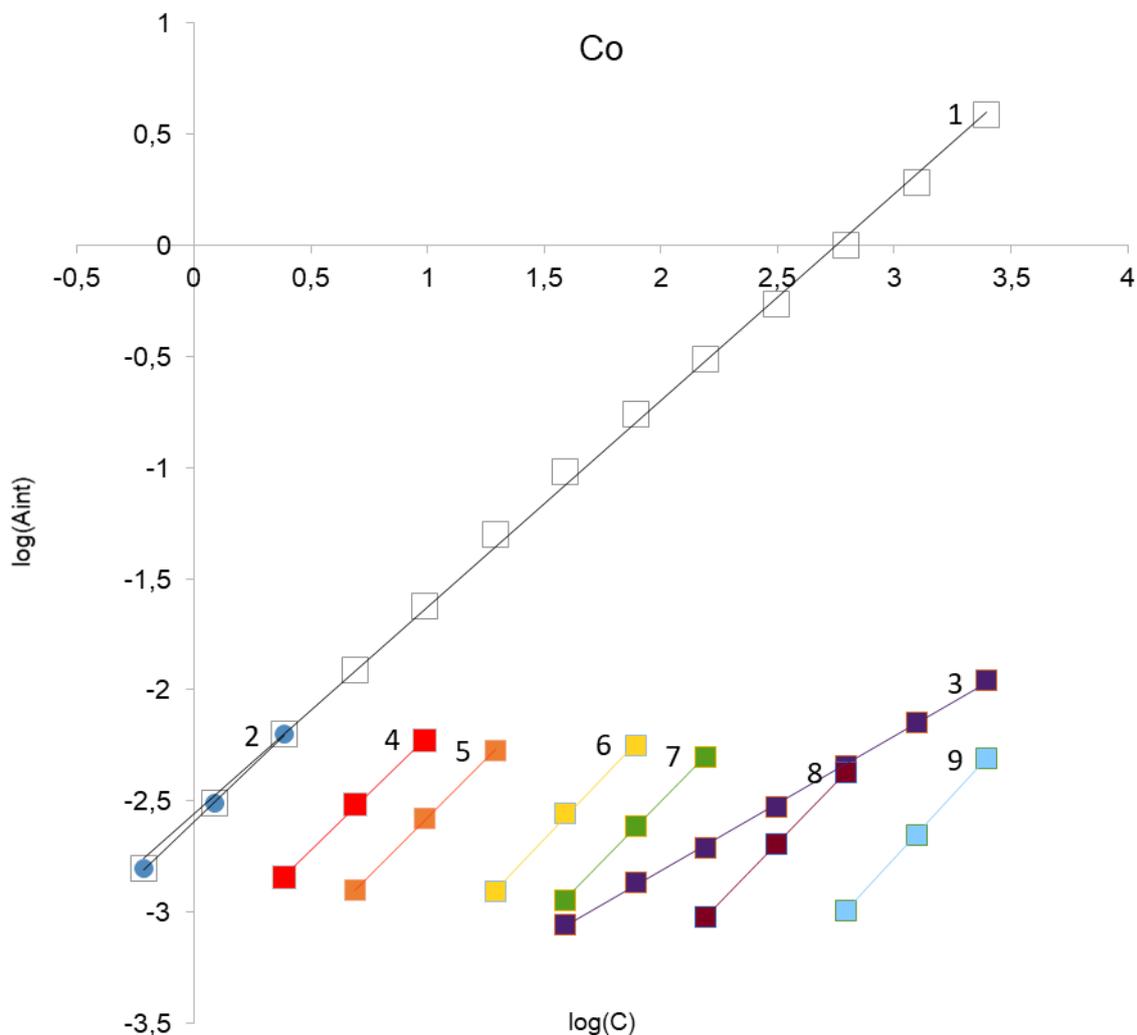


Рис. 2. Градуировочные графики, построенные по линиям кобальта: 1 – 240.72 нм линейаризованный по формуле (1) с коэффициентом  $C_1 = 0.06$ , 2 – 240.72 нм в линейном участке, 3 – 240.72 нм крыло линии (6-ой диод слева от пика), 4 — 243.22 нм, 5 – 243.66 нм, 6 – 238.7 нм, 7 – 239.2 нм, 8 – 238.99 нм, 9 – 351.83 нм

Из рис. 2 видно, что менее чувствительные линии кобальта перекрывают весь диапазон градуировочного графика, а некоторые пересекаются друг с другом. Таким образом одну и ту же концентрацию можно вычислять по двум линиям.

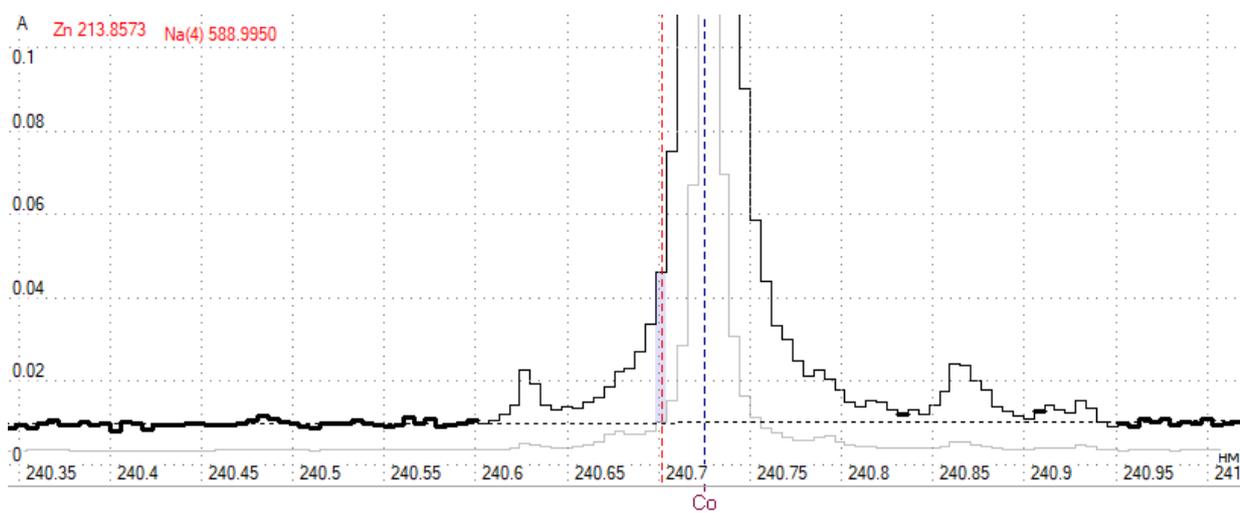


Рис. 3 Вычисление сигнала на крыле линии Co 240.7 нм

В табл. 3 приведены коэффициенты для уравнения линейной регрессии  $\log(A_{int}) = a \cdot \log(C) + b$  и коэффициент корреляции для линий кобальта. График 1, построенный по формуле (1), имеет коэффициент  $a$  немного ниже единицы, но близкий к ней. График же, построенный без линейризации по линейному участку графика дает угол 45 градусов. Графики, построенные по менее чувствительным линиям, имеют угол больше 45 градусов, но в небольших пределах. График, построенный по крылу основной линии имеет небольшой наклон, что может быть связано с недостаточным разрешением профиля линии.

Табл. 3. Данные уравнений линейной регрессии для градуировочных графиков Co из рис. 2

Номер графика	Линия, нм	a	b	R <sup>2</sup>
1	240.72 линеаризация C=0,06	0.92	-2.55	0.9988
2	240.72 Без линеаризации	1.00	-2.59	0.9998
3	240.72 крыло линии бй диод слева от пика	0.607	-4.03	0.9992
4	243.22	1.02	-3.23	0.9992
5	243.66	1.046	-3.62	0.9998
6	238.7	1.09	-4.3	0.9988
7	239.2	1.073	-4.65	0.9995
8	238.99	1.077	-5.38	0.9999
9	351.83	1.136	-6.17	0.9999

В табл. 4 приведены отклонения, вычисленных по этим графиками концентраций  $C_f$ , от введенных  $C_{in}$ , а так же ОСКО сигналов поглощения по пяти параллельным измерениям для каждой концентрации. Видно, что для графиков, построенных в узком линейном диапазоне точность градуировки существенно выше. Если по линеаризованному графику отклонение достигает 16 %, то по менее чувствительным линиям составляет не более 2,5 %. График, построенный по крылу основной линии имеет наклон 0,6 (коэффициент  $a$  в уравнении регрессии) хотя отклонение по нему не более 5 %.

Табл. 4. Относительные отклонения введенной и вычисленной концентрации для линий кобальта ( $(C_{in} - C_f) / C_{in} * 100 \%$ ), %

Линия, нм	ОСКО $A_{int}, \%$	240.7 лин $C1=0,06$	240.7 без лин.	243.2	243.6	238.4	239.2	238.9	351.8	240,7 Крыло линии
0,61	3,82	11,80	-0,33							
1,22	2,31	7,38	0,82							
2,44	3,725	0,82	-0,41	1,23						
4,88	3,115	-1,02		-2,46	0,40					
9,76	2,906	-4,51		1,23	-0,82					
19,5	1,365	-15,90			0	1,03				
39,1	0,9644	-16,37				-2,56	1,02			-3,0
78,1	1,731	-10,50				1,28	-1,79			-4,35
156	1,427	-1,92					0,64	0,00		4,48
313	2,614	5,75						0,32	0,16	4,15
625	1,529	8,80						0,00	0	3,2
1250	1,026	8,00							0	0
2500	1,0	2,00							0,16	-5,2
78,125*	1,1	-25,35				-15,24	-16,26			-15,62

После проведения градуировки проводился отжиг кюветы, после чего в кювету снова дозировался градуировочный раствор с концентрацией 78.125 мкг/л, что соответствует середине градуировочного графика. Отклонение концентрации, определенной по градуированному графику от введенного значения представлена в табл. 4. Можно заметить, что для всех линий имеет место завышение результата. На рис. 4. приведены сигналы поглощения от времени для концентрации 78.125 мкг/л в рамках градуировки (а) и после построения градуировочного графика (б). Видно, что сигнал поглощения для пробы продозированной после градуировочных растворов смещен вправо и имеет большую амплитуду. Кроме того, имеется завышение хвоста сигнала, что может быть связано с эффектом памяти кюветы.

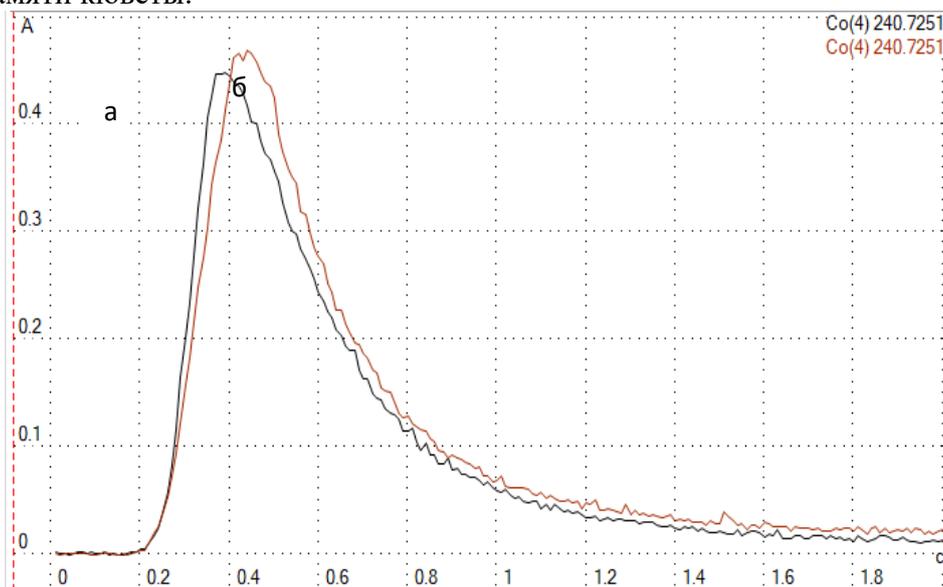


Рис. 4. Сигнал поглощения Co 240.72 нм для концентрации 78.125 мкг/л из градуировки (а) и после проведения градуировки (б)

Видно, что график сместился вправо и немного увеличился сигнал. Это может быть связано как с изменением скорости нагрева кюветы, так и с модификацией поверхности кюветы большой концентрацией некоторых элементов.

## Никель

Градуировочные графики для линий Ni, данные уравнений линейной регрессии для них и погрешности определения приведены на рис. 5, в табл. 5 и 6. Из табл. 6 видно, что также, как и для кобальта, для менее чувствительных линий никеля градуировочные графики построены с меньшей погрешностью и она составляет не более 3 % в сравнении с линеаризованным по формуле (1), где максимальное отклонение составило 12 %. Для градуировочного раствора, введенного в печь как проба, отклонение составило около 12 %, однако это вряд ли связано с эффектом памяти. Скорее с изменившимися параметрами нагрева атомизатора (рис. 6).

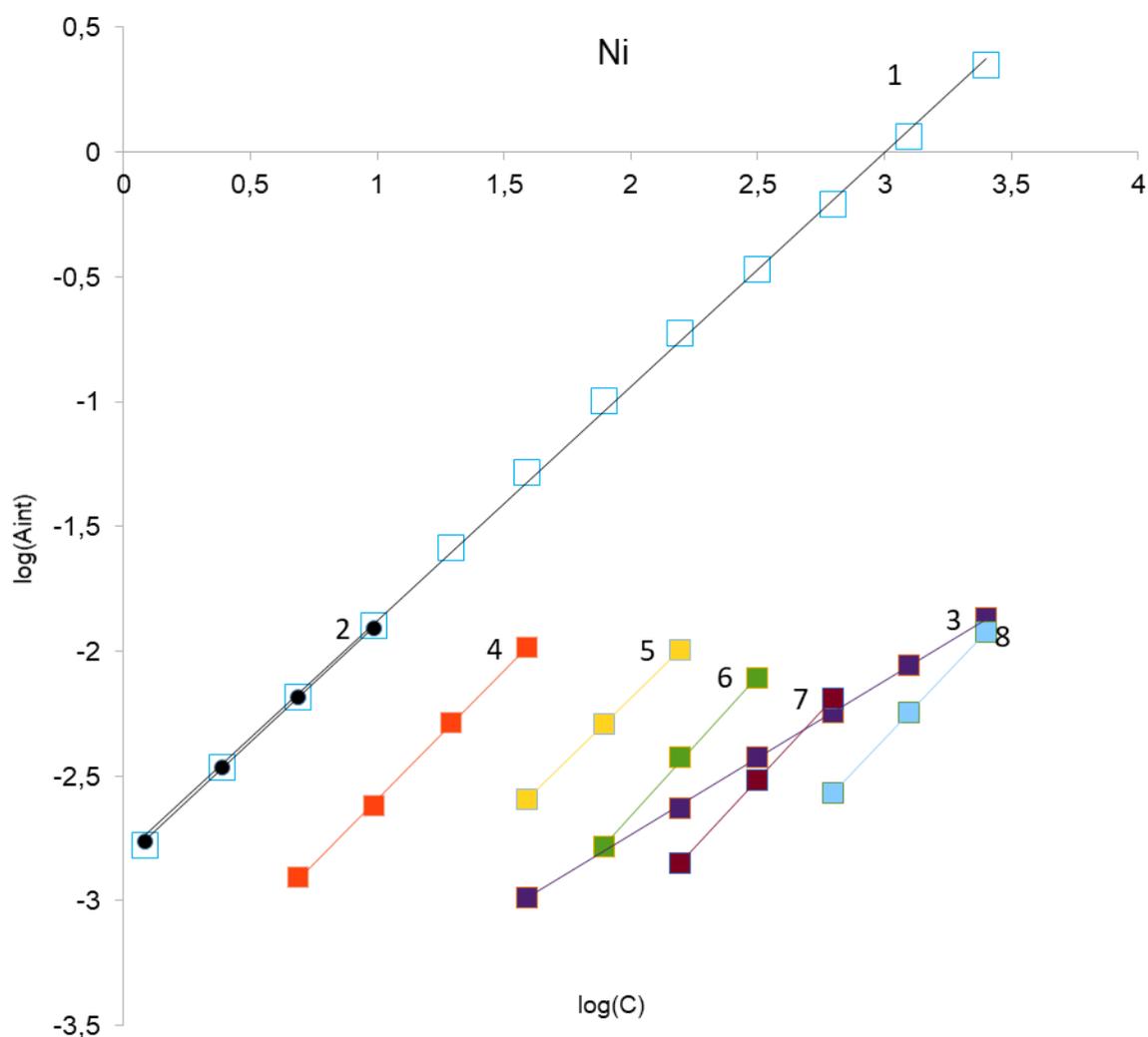


Рис. 5. Градуировочные графики, построенные по линиям никеля: 1 – 232.0 нм линеаризованный по формуле (1) с коэффициентом  $C_1=0.04$ , 2 – 232.0 нм в линейном участке, 3 – 232.0 нм крыло линии, 4 – 232.57 нм, 5 – 232.99 нм, 6 – 232.19 нм, 7 – 236.2 нм, 8 – 236.0 нм

Табл. 5. Данные уравнений линейной регрессии для градуировочных графиков Ni из рис. 5

Номер графика	Линия, нм	a	b	R <sup>2</sup>
1	232.00 линеаризация C=0,04	0.94	-2.82	0.9992
2	232.00 Без линеаризации	0.94	-2.83	0.9996
3	232.00 крыло линии 4й диод слева от пика	0.617	-3.96	0.9994
4	232.57	1.026	-3.62	0.9991
5	232.99	1.00	-4.18	0.9998
6	232.19	1.122	-4.9	0.9987
7	236.2	1.09	-5.24	0.9999
8	236.0	1.072	-5.57	0.9999

Табл. 6. Относительные отклонения введенной и вычисленной концентрации для линий никеля ((C<sub>in</sub>-C<sub>f</sub>)/C<sub>in</sub>\*100%), %

Линия, нм C, мкг/л	ОСКО A <sub>int</sub> , %	232.0 Лин C1=0,04	232.0 Без лин	232.57	232.99	232.19	236.2	236.0	232.0 Крыло лини
1,22	5,25	9,02	1,64						
2,44	4,53	2,05	-1,64						
4,88	2,36	2,87	-0,61	-1,84					
9,76	3,33	2,46	0,92	3,38					
19,5	3,88	-5,13		-1,54					
39,1	1,10	-10,49		0,00	0,51				-0,51
78,1	1,38	-12,16			-0,90	1,41			5,90
156	0,85	-7,69			0,64	-3,21	0,00		-6,85
313	1,29	-0,64				1,60	0,32		0,63
625	0,63	3,52					-0,16	0	-0,81
1250	0,4	7,20						0	-0,81
2500	0,54	6,80						0	1,96
78,125*	1,57	-25,61			-12,93	-12,80			8,44

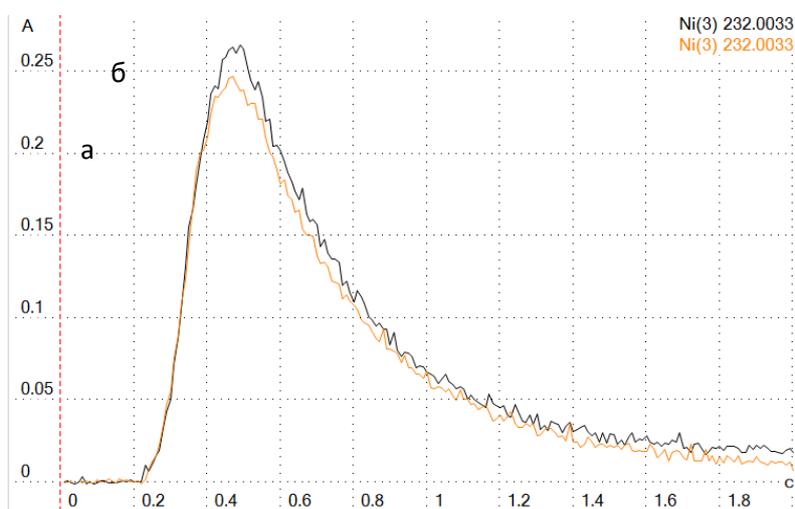


Рис. 6. Сигнал поглощения Ni 232.00 нм для концентрации 78.125 мкг/л из градуировки (а) и после проведения градуировки (б)

## Заключение

Проведено исследование возможности использования менее чувствительных линий элемента для расширения линейного диапазона градуировочных графиков в область высоких концентраций. По базе данных спектральных линий определено, что достаточное количество линий и диапазон чувствительностей имеют по крайней мере 18 элементов. На примере Co и Ni показано, что градуировочные графики, построенные по менее чувствительным линиям поглощения, имеют меньшую погрешность чем графики с использованием коэффициентов линеаризации, которая составляет не более 2,5 %. По сравнению с графиками, построенными по крылу основной линии, они имеют наклон близкий к 1 и меньшую погрешность.

Градуировочный раствор в концентрации 78,125 мкг/л, введенный в графитовую кювету как проба после построения градуировочного графика, показал отклонение от введённой концентрации около 15 % при чем в бóльшую сторону. Это может быть связано с изменением параметров нагрева кюветы, эффектом памяти, а также модификацией поверхности кюветы и требует дополнительных исследований.

## Литература

1. Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семенов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В. Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 451-457. DOI: 10.15826/analitika.2018.22.4.003
2. Семёнов З.В., Ващенко П.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Болдова С.С. Алгоритм расчёта формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 129-132.
3. Katskov D., Hlongwane M., Heitmann U., Florek S. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry: Linearization of the calibration curves within a broad concentration range // Spectrochimica Acta, Part B. 2012. vol. 71–72. pp. 14–23. doi:10.1016/sab.2012.03.00
4. Heitmann U., Welz B., Borges D.L.G., Lepri F.G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in highresolution continuum source atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta. Part B. 2007. V. 62, № 11. P. 1222–1230 doi:10.1016/j.sab.2007.10.011
5. Welz B., Becker-Ross H., Florek S. and Heitmann U. High-resolution Continuum Source AAS: The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005, 295 p
6. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 103-111
7. Колосов Н.А., Болдова С.С. База данных спектральных линий для атомно-абсорбционного спектрального анализа с непрерывным источником спектра // Интерэкспо ГЕО-Сибирь, «СибОптика-2018», Новосибирск, 23-24 апреля 2018 г., т. 5, №2. С. 202-210.

## **МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИКИ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Na, K, Li, Rb И Cs МЕТОДОМ ПАЭС С МНОГОКАНАЛЬНОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ СПЕКТРОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ**

**А. А. Зак, Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева**

Институт геохимии им. А.П. Виноградова  
Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск  
E-mail: zak@igc.irk.ru

Пламенная атомно-эмиссионная спектрометрия (ПАЭС) с низкотемпературным пропан-бутановым пламенем является распространённым и селективным методом определения Na, K, Li, Rb и Cs в силу особенностей строения атомов этих элементов. Спектрометры с многоканальными фотоэлектрическими детекторами излучения обеспечивают надёжное измерение интенсивностей аналитических линий, фона в их окрестности и одновременную запись широкого спектрального диапазона, в который входят все резонансные линии щелочных элементов (ЩЭ). ПАЭС методика одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геологических образцах при использовании многоканального анализатора эмиссионных спектров «Колибри-2» и обработке спектров в ПО «Атом» [1] обеспечивает учёт и минимизацию матричных и спектральных помех и определение аналитов в широких диапазонах их содержаний. Настоящая работа посвящена оценке метрологических характеристик этой методики при анализе геологических образцов, таких как: пределы обнаружения ЩЭ на резонансных аналитических линиях, правильность результатов определения аналитов; точность, воспроизводимость и повторяемость.

Пределы обнаружения для каждой аналитической линии при многоканальной регистрации спектров определяли как трёхсигмовый критерий с учётом соотношения сигнал/шум. Вычисленные пределы обнаружения Na и K в десять раз меньше нижних границ определяемых содержаний – 0,0025 и 0,0008 % мас., соответственно. Поскольку пределы обнаружения Li, Rb и Cs сопоставимы с нижними границами определяемых диапазонов ( $0,9 \cdot 10^{-4}$  –  $4,6 \cdot 10^{-4}$  % мас.), правильность определения малых содержаний редких щелочей была проверена и подтверждена методом стандартных добавок.

Контроль правильности определения содержаний Na, K, Li, Rb и Cs в стандартных образцах (СДУ-1, СП-1, ССЛ-1, ССн-1, СИ-3, ГБПг-1, ДВГ, СНС-2, СГХМ-4, БИЛ-1, ЗУА-1, ЗУК-1) и геологических пробах неизвестного состава контрольными методиками (АЭС-ИСП, МС-ИСП и РФС) и методом разбавления в соответствии с [2] показал удовлетворительную согласованность результатов между собой.

Метрологические показатели разработанной методики одновременного определения ЩЭ в геологических образцах методом ПАЭС (точность, воспроизводимость и повторяемость) рассчитаны в соответствии с [3] и соответствуют в основном I-III категориям точности результатов лабораторных методов количественного анализа.

#### **Литература**

1. *Зак А.А., Шабанова Е.В., Васильева И.Е.* Новые возможности многоканального спектрометра «Колибри-2» при анализе геологических образцов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1 Ч. II. С. 38–45.
2. *ОСТ 41-08-214-04.* Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М.: ФГУП «ВИМС», 2004. 92 с.
3. *ОСТ 41-08-205-04.* Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. М.: ФГУП «ВИМС», 2004. 105 с.

## РАСШИРЕНИЕ РАБОЧЕГО ДИАПАЗОНА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ СО СПЕКТРОМЕТРОМ «ПАВЛИН»

И. А. Зарубин<sup>1,2,3</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>1,3</sup>, Е. А. Лукина<sup>4</sup>, Д. О. Селюнин<sup>1,3</sup>,  
И. Д. Бурумов<sup>1,3</sup>

1– Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2– Новосибирский государственный технический университет

3– ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

4– ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»

E-mail: zarubin@vmk.ru

### *Аннотация*

В статье приводится расчет относительных интенсивностей спектральных линий калия, натрия, лития, возбуждаемых в воздушно-ацетиленовом пламени. Расширение диапазона определяемых концентраций от 0,1 мг/л до 100 мг/л получено путем использования оптимальной дифракционной решетки, имеющей угол блеска для 300 нм и применения комбинации цветных фильтров.

Одним из основных направлений деятельности Новосибирского завода химконцентратов (НЗХК) является производство лития и его соединений. Контроль этого вида выпускаемой продукции включает в себя спектральный анализ лития, калия, натрия и кальция в технологических растворах для контроля техпроцессов производства разнообразных литиевых солей, а также для контроля лития в сточных водах методом пламенной фотометрии [1]. Для определения концентрации используются для каждого элемента несколько линий разной чувствительности: натрий – 589,6 нм и 819,48 нм, калий – 404,41 нм и 769,9 нм, литий – 610,36 нм, 670,77 нм и 812,62 нм. Так как разница в чувствительности линий превосходит 3 порядка, градуировочные зависимости имеют небольшое перекрытие диапазонов концентраций.

Целью данной работы является увеличение диапазона перекрытия градуировочных графиков разных линий каждого из определяемых элементов путем сбалансирования интенсивности регистрируемых линий.

На НЗХК определяемые концентрации лежат в диапазоне 0,25- 100 мг/л для натрия, кальция и калия и 0,1-100 мг/л для лития. Возбуждение и регистрация спектров выполняются на пламенном спектрометре «Павлин» [2], включающем трехщелевую горелку, распылительную камеру, пневматический распылитель, систему сбора излучения и спектральный прибор «Колибри-2», регистрирующий одновременно диапазон 400-830 нм с разрешением 0,4 нм. Внешний вид спектрометра показан на рис. 1.

Опыт эксплуатации показал, что сложность при проведении анализа заключается в том, что с одной стороны необходимо обеспечить определение низких значений кальция в воздушно-ацетиленовом пламени и для этого необходимо устанавливать большие значения экспозиции в спектральном приборе, а с другой стороны, требуется обеспечить широкий диапазон определяемых концентрация для натрия и калия, имеющих чувствительные спектральные линии, которые при повышенной экспозиции не обеспечивают широкий динамический диапазон градуировочного графика и это приводит к необходимости использовать другие линии для этих элементов, имеющие значительно меньшую чувствительность. Разрывы в регистрируемом сигнале можно видеть в табл. 1, в которой показаны интенсивности линий при разной концентрации элементов.



Рис. 1. Внешний вид спектрометра «Павлин»

Табл. 1. Интенсивности спектральных линий

	Ca	Na 589	Na 819	K 404	K 769
0,25 мг/л	0,24	80	-	-	43
0,5 мг/л	0,43	140	-	-	69
1 мг/л	0,78	-	-	-	121
2 мг/л	1,4	-	0,22	-	-
5 мг/л	3,5	-	0,43	-	-
10 мг/л	6,7	-	0,76	0,18	-
100 мг/л	44	-	7,3	2	-

Уравнивание регистрируемой интенсивности линий разной чувствительности позволит добиться перекрытия градуировочных графиков.

Чтобы определить отношение интенсивностей линий, принадлежащих одному элементу, используем известную формулу [3,4]:

$$\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{A_{\lambda_1} g_m^{\lambda_1} \lambda_2}{A_{\lambda_2} g_m^{\lambda_2} \lambda_1} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}, \text{ при этом } A g_m = \frac{8\pi^2 e^2}{mc\lambda^2} g_n f.$$

$$\text{Таким образом: } \frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{f_{\lambda_1} g_n^{\lambda_1}}{f_{\lambda_2} g_n^{\lambda_2}} * \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^3 e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}},$$

где  $A$  – эйнштейновская вероятность перехода,  $g_m$  – статистический вес возбужденного уровня,  $g_n$  – статистический вес основного уровня,  $E_i$  – энергия возбуждения для  $\lambda_i$ ,  $K = 1.38 * 10^{-23}$  – постоянная Больцмана,  $T = 2500$  К – температура пламени,  $f$  – сила осциллятора при поглощении.

Статистические веса  $g_n$  и силы осциллятора при поглощении  $f$ , приведены в табл. 2, данные в которой сформированы из информационной системы «Электронная структура атомов» (НГУ) [5], также приведены энергии возбуждения в Дж\* $10^{-19}$

Табл. 2. Статистический вес основного уровня( $g_n$ ) /сила осциллятора( $f$ )/ энергия возбуждения ( $E_i$ , Дж\* $10^{-19}$ ) для разных спектральных линий

	404,72	589,59	610,35	670,77	769,9	819,48	812,62	Соотношение линий
K	2/0,008/ 4,95				2/0,29/ 2,58			5000
Na		2/0,96/ 3,4				6/0,83/ 5,83		1100
Li			6/0,63/ 6,26	2/0,74/ 2,98			6/0,11/ 5,44	3900/5000*

\*для лития приведено отношение линий 610,35 нм и 819,48 нм к линии 670,77 нм, соответственно.

Для регистрации излучения используется спектральный прибор «Колибри-2», в котором устанавливается дифракционная решетка-эшелетт, имеющая максимум в зависимости дифракционной эффективности (ДЭ) от длины волны, положение которого определяется профилем штриха решетки. Отношение зарегистрированного спектра галогенной лампы при использовании дифракционной решетки с углом блеска для 300 нм к тому же спектру, но полученному при использовании решетки с углом блеска для 500 нм, представлено на рисунке. Для нашей цели более подходящей является решетка с углом блеска для 300 нм, её использование позволит повысить отношение линий калия (404/769 нм) в 3 раза, как видно из графика теоретической зависимости дифракционной эффективности, показанного пунктирной линией на рис.2.

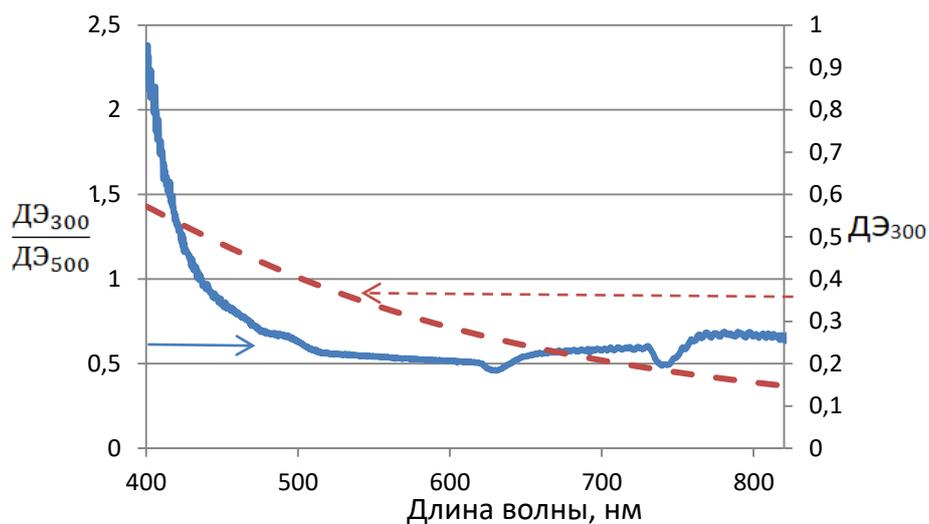


Рис. 2. Отношение ДЭ решетки с углом блеска для 300 нм к ДЭ решетки с углом блеска для 500 нм, полученное экспериментально (сплошная линия), и теоретическая ДЭ решетки с углом блеска для 300 нм (пунктирная линия)

Так как спектральная чувствительность используемого фотоприемника в рабочем диапазоне длин волн спектрометра слабо зависит от длины волны, то её влиянием на соотношение линий можно пренебречь.

Также для сбалансирования излучения необходимо использовать цветные фильтры. Для линий натрия и калия – комбинация фильтра GCE, производства Omegafilters и фильтр СЗС17 из набора цветных стекол, для лития – фильтр «650NM REFLECTOR», производства Omegafilters. Их спектры пропускания, модулированные на ДЭ, приведены на рис.3.

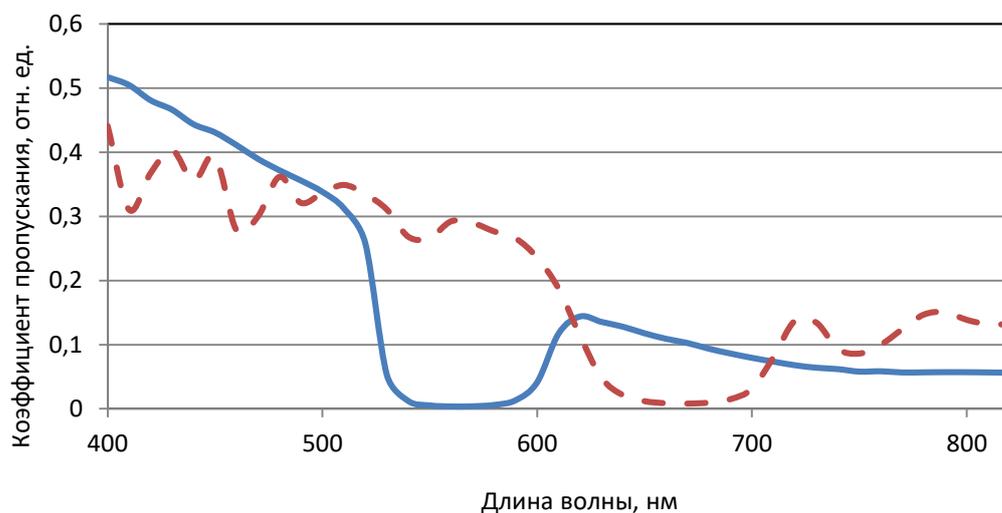


Рис. 3. Коэффициенты пропускания комбинации фильтров GCE и C3C17 (сплошная линия) и фильтра 650NM REFLECTOR (пунктирная линия), модулированные на ДЭ, в зависимости от длин волн.

Полученные соотношения линий, при использовании указанных выше дифракционной решетки и фильтров, приведены в табл. 3.

Табл. 3. Соотношение спектральных линий разной чувствительности

	589.59 /819.48	670.77 /610.35	670.77/812.62	769.9/404.72
K				500
Na	220			
Li		225	300	

Как видно из таблицы регистрируемая интенсивность сбалансирована, однако, следует заметить, для линий натрия 589 нм и лития 670 нм сигнал уменьшен на 2 порядка. Такое снижение допустимо, так без использования фильтров регистрируемый сигнал при содержании этих элементов в пробе с минимальной концентрацией, имеет значение сигнал/шум при одиночном накоплении 7000 и 1000, соответственно. Спектральные линии натрия и лития, а также калия приведены на рис. 4.

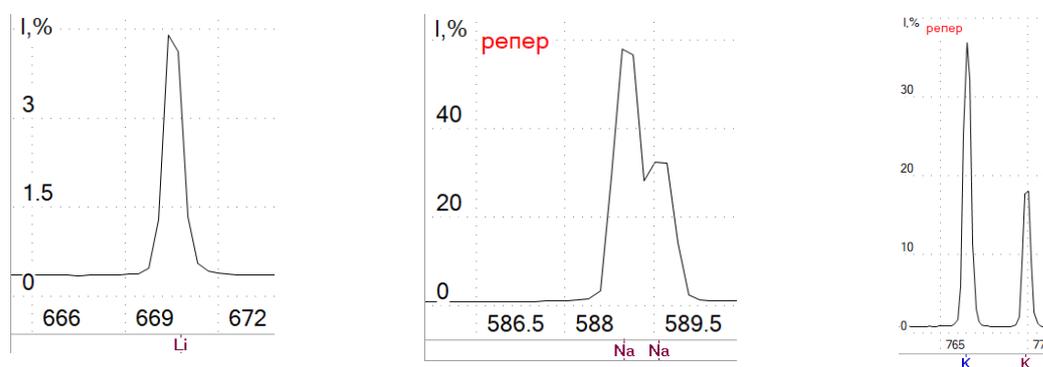


Рис. 4. Спектральные линии натрия, лития и калия при их минимально определяемой концентрации

Натрий и калий регистрируются при экспозиции 250 мс, линии соответствует концентрации 0,25 мг/л, литий регистрируется при экспозиции 100 мс, линия соответствует концентрации 0,1 мг/л.

Используемые в настоящее время для анализа градуировочные графики для натрия и калия практически не перекрываются. У натрия для линий 589 нм и 819 нм общий участок вблизи 0,5 мг/л, при такой концентрации линия натрия 588 нм из дублета 588/589 нм уже в насыщении при регистрации и это может вносить ошибку в результат определения по линии 589 нм. Уравнивание интенсивности линий позволит по линии 589 увеличить верхнюю границу определения до 25 мг/л, а по линии 819 нм проводить определение от 5 мг/л. Для линии калия 769 нм снижение регистрируемой интенсивности за счет фильтров и подходящей дифракционной решетки в 17 раз увеличит верхнюю границу определения до 50 мг/л, а по линии 404 нм, сохранится диапазон определения, начинающийся с 10 мг/л. При определении лития кальций не определяется, поэтому можно варьировать значение регистрируемого сигнала, меняя экспозицию. Линия лития 670 нм позволяет проводить его определение от наименьшей концентрации (0,1 мг/л) вплоть до 75 мг/л, для определения более высоких значений необходимо использовать менее чувствительные линии (610 нм и 812 нм).

Таким образом, расчет показал, соотношение чувствительности аналитических линий для калия достигает 5000, для лития -3900, для натрия -1100. Регистрируемые значения интенсивностей также будут иметь примерно те же отношения. Однако эти значения могут быть уменьшены на порядок путем использования оптимальной дифракционной решетки и комбинации цветных фильтров. При соотношениях, не превосходящих 500, градуировочные графики, построенные по разным спектральным линиям, будут иметь не менее двух общих значений концентрации.

#### **Литература**

1. Применение многоканального спектрометра "Колибри-2" для анализа литиевых соединений методом пламенной фотометрии / *А. Г. Матвеева, С. И. Ганеева* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2012. - Т. 78, № 1, ч. 2. - С. 90-94.
2. *Путьмаков А.Н., Зарубин И.А., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О.* Спектрометр «Павлин» для пламенного атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2015. – Т. 81, № 1-II. – С. 105-108.
3. Методы исследования плазмы: Спектроскопия, лазеры, зонды / Под ред. *В. Лохте-Хольтгревена*; Пер. с англ. под ред. *С. Ю. Лукьянова*. - Москва: Мир, 1971. - 552 с
4. *Chuang H.* Uncertainties in the Measurement of Helium Plasma Temperature by the Relative Intensity Method," *Appl. Opt.* 1965, Vol. 4, Issue 12, pp. 1589-1592
5. *Kazakov, V. V., Kazakov, V. G., Kovalev, V. S., Meshkov, O. I., Yatsenko, A. S.* Electronic structure of atoms: atomic spectroscopy information system. *Physica Scripta*, 2017, Volume: 92, Issue:10.

# МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД, ПОЧВ И ЗОЛЫ РАСТЕНИЙ С ДУГОВЫМ АРГОНОВЫМ ДВУХСТРУЙНЫМ ПЛАЗМОТРОНОМ И МНОГОКАНАЛЬНЫМ АНАЛИЗАТОРОМ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

А. С. Черевко, А. А. Морозова

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН  
630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 8/2, Россия  
E-mail: ascherevko@ya.ru

## Введение

Наряду с другими многоэлементными методами анализа объектов окружающей среды перспективен метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном (ДДП). Этот метод относительно прост, позволяет проводить анализ непосредственно в твёрдой фазе проб, отличается низкими пределами обнаружения, слабыми матричными помехами, высокой стабильностью плазменной струи и широким диапазоном линейности градуировочных графиков [1 - 4]

Ранее нами подробно описаны отдельные частные методики многоэлементного атомно-эмиссионного **спектрографического** определения микропримесей в горных породах [1], почвах [3], и золе растений [5] с применением ДДП в качестве источника возбуждения спектров. В связи с модернизацией спектроаналитического оборудования валидирована и в 2018 году аттестована **методика количественного атомно-эмиссионного одновременного определения массовых долей 23 элементов (*Ba, Be, Cu, Co, Cr, Ga, La, Mo, B, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr, Fe, Mn, P, Ti*) в почвах и почвообразующих (осадочных) породах** [6]. Аттестация осуществлена по результатам экспертизы теоретических и экспериментальных исследований, выполненных при разработке методики.

Отличительной особенностью данной методики (по сравнению с описанными в цитируемых работах) является:

1. **Фотоэлектрическая** регистрация спектров.
2. Применение градуировочных зависимостей, построенных по природным стандартным образцам разнообразного состава почв и почвообразующих пород.
3. Работа по постоянному аналитическому графику.
3. Автоматическая подача анализируемого материала в плазменную струю.

Цель настоящей работы заключалась в следующем:

1. Ориентируясь на аттестованную методику (назовём её **базовой**) и, не изменяя условий регистрации и возбуждения спектров, дополнить круг одновременно определяемых микроэлементов макрокомпонентами (**Mg, Al, Si, Na, K, Ca**).
2. Расширить вид анализируемых природных объектов базовой методики, включив **горные породы и материалы растительного происхождения**.

## Оборудование и методика исследований

### *Плазмотрон (ДДП)*

Плазмотрон состоит из катодной и анодной плазменных горелок, расположенных друг относительно друга под углом 120°. Рабочий газ аргон. Плазменные струи, истекающие из сопел горелок, сливаются в единый плазменный поток. Угол слияния струй 60°. Мелкодисперсный анализируемый порошок «взмучивается» высокочастотным разрядом с помощью специального приспособления и автоматически подаётся в виде твёрдой аэрозвеси под давлением газа (аргона) в струю плазмы, генерируемой ДДП. Источник

питания плазмотрона – стандартный выпрямитель с напряжением холостого хода 300В. Более подробно конструкция плазмотрона и распылителя порошка рассмотрены в работах [1,7].

### *Спектрометр и многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС)*

Для регистрации спектров использовали спектрометр PGS-2, оснащённый МАЭС в комплекте с программным обеспечением (ПО) «Атом» [8]. Изображение спектра, получаемое на выходе спектрометра, формируется на фоточувствительной поверхности многокристальной сборки линеек твёрдотельных детекторов излучения. Полученные сигналы с помощью 16-разрядного АЦП преобразуются в цифровые значения, которые передаются в компьютер и подвергаются дальнейшей обработке ПО «Атом». Многофункциональный пакет «Атом» обеспечивает управление всеми стадиями количественного спектрального анализа: выполнение измерений, построение градуировочной зависимости, статистическую обработку аналитического сигнала, вычисление концентрации.

Возможность мгновенного получения аналитической информации для любой выбранной спектральной линии определяемого элемента существенно облегчало как разработку методики, так и весь аналитический процесс. Широкий динамический диапазон анализатора МАЭС (65000) позволяет работать со спектральными линиями разной интенсивности и проводить анализ одновременно по нескольким линиям одного элемента. Открывается возможность определения микропримесей и макросоставляющей части анализируемого материала одновременно, используя единые оперативные условия возбуждения и регистрации спектров. Используемый аналитический комплекс, по аналогии с базовой методикой, назовём ДЦП-PGS-МАЭС.

### *Методика исследований*

Для исследований использовали коллекцию государственных стандартных образцов (ГСО) горных пород, почв и растений (табл. 1). Комплекс подобранных ГСО включает различные по составу и генезису экземпляры, охватывающие широкий диапазон концентраций микро - и макроэлементов в пределах их природной изменчивости. В дальнейшем предполагалось данные ГСО использовать для построения «твёрдых» градуировочных зависимостей определяемых компонентов. К сожалению, в нашем распоряжении было только пять стандартных образцов (СО) биоты: СБМТ – 02, СБМП – 02, ЛБ – 1, ЭК – 1, Тр – 1. Этого явно недостаточно для калибровочных целей и достоверного определения элементного состава разнотипного материала растительного происхождения. Поэтому важно было определить степень согласованности градуировочных зависимостей золы СО биоты со СО горных пород и почв.

Как было сказано выше в наших исследованиях условия регистрации и возбуждения спектров, означенные в базовой методике, сохраняются. Они приведены в табл. 2 [6]. В данной таблице по понятной причине указан более широкий набор СО, используемый в качестве образцов сравнения (ОС). Сохраняется также набор аналитических линий микроэлементов и «настройки анализа» для их использования, проведенные согласно рекомендациям, заложенным в ПО «Атом». Это относится к выбору спектральной линии элемента сравнения, параметров поиска и вычисления пиков аналитических линий и линии сравнения, способа построения градуировочных графиков, способа учёта фона, способа вычисления интенсивности линии (концентрации) элемента, статистическая обработка полученных результатов и др. Проведенные **настройки анализа** зафиксированы в компьютере в ПО «Атом». Допустимы небольшие изменения в установленных настройках, не приводящие к ухудшению метрологических характеристик базовой методики.

«Настройку анализа» для микро- и макроэлементов проводили, изучая градуировочные графики, построенные ПО «Атом» для различных предполагаемых спектральных линий. Критерием выбора аналитических линий, определяемых микро- (**базовая методика**) и макроэлементов, было:

- 1) отсутствие спектральных помех;

- 2) высокая чувствительность определения микроэлементов;
- 3) интенсивности спектральных линий макроэлементов не должны зашкаливать, но охватывать максимальный верхний уровень концентраций, присутствующих в анализируемых объектах.

При «настройке анализа» ориентировались на качество построения градуировочных зависимостей (ГЗ): отсутствие значимого разброса точек калибровочных кривых.

Метрологические характеристики устанавливали, анализируя ГСО горных пород, почв и золы растений, не участвовавших в построении ГЗ. Значимость погрешности анализа оценивали с помощью критерия Стьюдента (t-критерия).

Табл. 1. Характеристика используемых ГСО состава пород, континентальных рыхлых отложений, почв и растительных материалов [9,10].

№ п/п	№ по реестру	Индекс	Тип СО
<b>Почвы</b>			
1	2498-83	СДПС – 1	Дерново-подзолистая супесчаная почва
2	2499-83	СДПС – 2	Дерново-подзолистая супесчаная почва
3	2500-83	СДПС – 3	Дерново-подзолистая супесчаная почва
4	2507-83	СЧТ – 1	Почва чернозема типичного
5	2508-83	СЧТ – 2	Почва чернозема типичного
6	2509-83	СЧТ – 3	Почва чернозема типичного
7	2504-83	ССК – 1	Почва серозема карбонатного
8	2505-83	ССК – 2	Почва серозема карбонатного
9	2506-83	ССК – 3	Почва серозема карбонатного
10	2501-83	СКР – 1	Красноземная почва
11	2502-83	СКР – 2	Красноземная почва
12	2503-83	СКР - 3	Красноземная почва
13	901-76	СП – 1	Курский чернозем
14	902-76	СП – 2	Московская дерново-подзолистая почва
15	903-76	СП – 3	Прикаспийская светло-каштановая почва
<b>Осадочные породы</b>			
16	3483-86	СГХМ – 1	Карбонатно-силикатные отложения
17	3484-86	СГХМ – 2	Алюмосиликатные рыхлые отложения
18	3485-86	СГХМ – 3	Карбонатно-силикатные отложения
19	3486-86	СГХМ – 4	Алюмосиликатные рыхлые отложения
<b>Горные породы</b>			
20	520 – 84П	СГ – 1А	Гранит альбитизированный
21	521 – 84П	СГД – 1А	Габбро эссекситовое
22	3333 – 85	СГ - 3	Гранит щелочной
23	8671 -2005	СТ - 2	Трапп
24	8670 - 2005	СГД - 2	Габбро эссекситовое
25	6104 – 91	ССВ - 1	Святоносит
26	2272 - 82	СБР - 1	Руда бора
27	2299 – 80	ГМ	Гранит
28	2300 – 80	ВМ	Базальт
29	2301 - 80	ТВ	Сланец глинистый
<b>Растения</b>			
30	3170 - 85	СБМТ - 02	Злаковая травосмесь
31	3171 -85	СБМП - 02	Зерно пшеницы
32	8923 -2007	ЛБ – 1	Лист берёзы
33	8921 - 2007	ЭК - 1	Элодея канадская
34	8922 - 2007	Тр - 1	Травосмесь

Табл. 2. Аппаратура и условия возбуждения и регистрации спектров

Спектрометр PGS-2	Решетка 900 штр/мм; обратная линейная дисперсия 0,74 нм/мм, спектральное разрешение 0,02 нм; рабочий спектральный диапазон (200-350) нм
Ширина щели спектрометра, мм	0,015
Освещение щели спектрометра	Однолинзовое, конденсор F=150 мм, высота отверстия промежуточной диафрагмы 3,2 мм
Сила тока, А	80
Расход плазмообразующего газа (аргона), л/мин	3,0
Расход газа (аргона), транспортирующего пробу в плазму, л/мин	1,5
Область плазмы	Зона основного потока плазмы, расположенная на расстоянии 10-15 мм от «точки» слияния струй*
Состав рабочей буферной смеси	Графитовый порошок, содержащий 0,015% Pd в виде PdCl <sub>2</sub>
Аналитическая навеска	20 мг пробы + 40 мг буферной смеси
Регистрация спектра	Фотоэлектрическая, анализатор МАЭС
Координаты аналитического графика	lg Jл /Jэл.сп.- lgC
Элемент сравнения, длина волны, нм	Pd I 342.124
Дисперсность (размер частиц) анализируемого материала, мм	≤ 0,03
Угол между плазменными струями / горелками; градусы	60 / 120
Расстояния между плазменными горелками, см.	1
Время экспонирования, сек.	30
Образцы сравнения (ОС)	СО почв, горных пород, золы растений

\*За «точку» слияния струй принят участок области слияния струй с максимальным фоном.

### Результаты и их обсуждение

#### Матричные помехи

Характерной особенностью плазменной струи ДДП является слабые матричные помехи. Их можно ещё более минимизировать выбором оперативных условий возбуждения и регистрации спектров (расходов рабочего газа, аналитически используемой зоны плазменной струи, спектральных линий определяемых компонентов, величины тока, величины анализируемой навески проб и др.), а также корректной математической обработкой спектрограмм. ПО «Атом» предлагает различные варианты исключения спектральных помех и фона от сопутствующих матричных компонентов. Грамотное использование указанных приемов способно, практически, исключить погрешности, связанные с изменением эффективности распыления и переноса в плазму анализируемого порошкового материала, имеющего различную структуру и физические свойства.

Существует другой тип матричных помех, который возникает в самом плазменном источнике, когда изменение концентрации матричных элементов в широком диапазоне влияет на процессы возбуждения и, следовательно, на выходной сигнал. Это так называемые «плазмо-связанные» матричные помехи. При рутинном анализе природных объектов различного химического состава такие помехи невозможно контролировать. Для их ослабления немаловажную роль играет «буферирование» пробы (например, разбавление её спектрально чистым графитовым порошком) и так называемая «внутренняя стандартизация» (использование элемента сравнения и переход к измерению относительной интенсивности

двух спектральных линий). Для минимизации «плазмо-связанных» матричных помех весьма важно также, чтобы матричный состав образцов сравнения и анализируемых проб был близок.

В нашем исследовании благоприятные аналитические возможности плазменного источника света в совокупности с оперативным управлением всем аналитическим процессом с помощью МАЭС позволили подобрать режим работы плазменного генератора, условия возбуждения, регистрации спектров и способ обработки аналитического сигнала, при которых стало возможным использовать природные СО в качестве ОС. При этом открылась перспектива одновременного определения микро- и макроэлементов в природных объектах различного химического состава и происхождения на количественном уровне.

### ***Градуировочные зависимости***

Перечень определяемых элементов, диапазон измерений и аналитически используемые спектральные линии приведены в табл. 3, где жирным шрифтом выделены длины волн основных спектральных линий. Остальные из приведенных спектральных линий служат как дополнение, если содержание компонента велико и точка его определения «выходит» за пределы графика, или для уточнения содержания компонента в сомнительных случаях. Диапазон определяемых содержаний элементов установлен, исходя из заданных (аттестованных) содержаний их в используемых ГСО (они же ОС) и природной изменчивости определяемых компонентов.

Табл. 3. Элементы, аналитические линии, диапазон определяемых содержаний

№ п/п	Элемент	Длина волны, нм.	Диапазон определяемых содержаний (массовая доля), мг/кг
1	<b>Ba</b>	<b>233,526</b> ; 234,861	20 – 1500
2	Be	<b>313,107</b> ; 313,042	0,5 – 30
3	Cu	<b>327,395</b> ; 223,008; 282,437	10 – 300
4	Co	<b>345,351</b>	1 – 200
5	Cr	<b>284,324</b> ; 284,984; 286,511	10 – 250
6	Ga	<b>294,363</b>	5 – 50
7	La	324,513; <b>333,749</b>	5 – 300
8	Mo	<b>287,151</b>	1,5 – 40
9	B	<b>249,677</b>	10 – 90000
10	Ni	305,081; <b>349,295</b>	6 – 400
11	Pb	<b>283,305</b>	8 – 1500
12	Sc	<b>335,372</b>	0,5 – 50
13	Sn	<b>317,504</b>	10 – 400
14	<b>Sr</b>	<b>346,446</b>	8 – 5500
15	V	<b>310,229</b> ; <b>311,837</b>	5 – 3000
16	Y	<b>321,669</b> ; 332,788	5 – 60
17	Yb	<b>228,937</b>	0,3 – 7
18	Zn	<b>334,502</b> ; 330,258	10 – 2000
19	Zr	<b>313,868</b> ; <b>327,305</b> ; 343,053	15 – 700
20	Fe	<b>282,328</b>	2500 – 100000
21	Mn	258,430; <b>293,305</b>	20 – 15000
22	P	<b>255,492</b> ; 214,91	60 – 200000
23	Ti	<b>284,194</b> ; <b>295,615</b>	50 – 9500
24	Mg	277,66; <b>278,29</b>	300 – 80000
25	<b>Al</b>	<b>237,21</b> ; 265,25	1000 – 110000
26	Si	<b>243,88</b> ; 244,34	15000 – 5000000
27	Na	330,24	300 – 40000
28	K	344,64	15000 – 30000
29	Ca	<b>300,68</b> ; 292,37	1500 – 250000

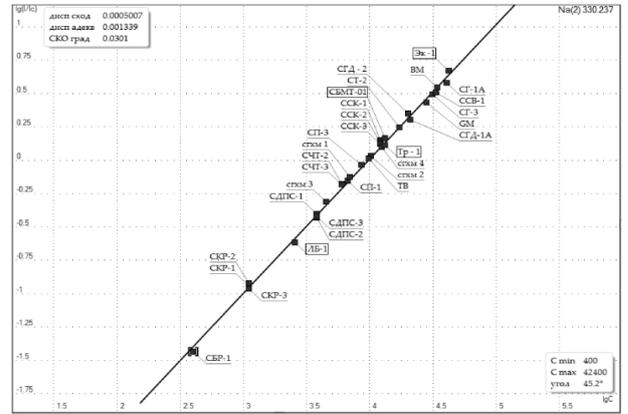
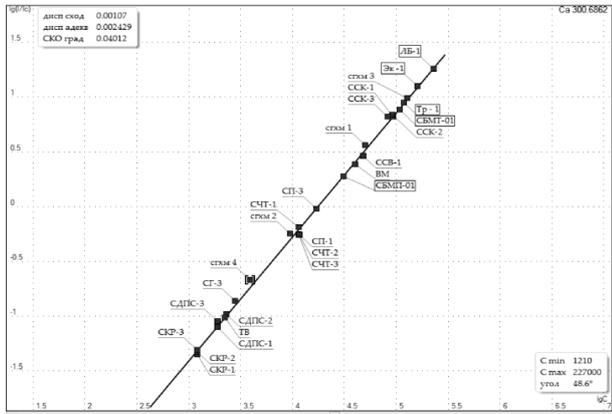
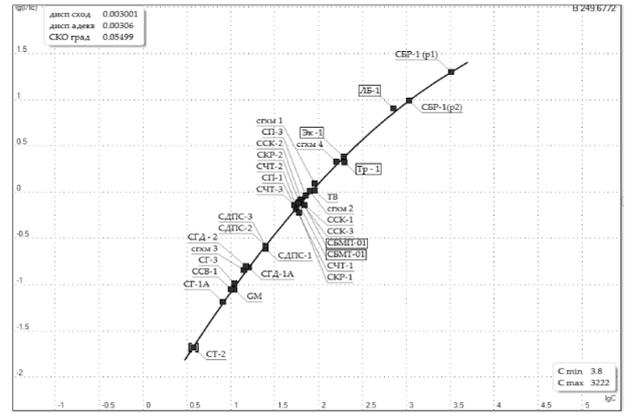
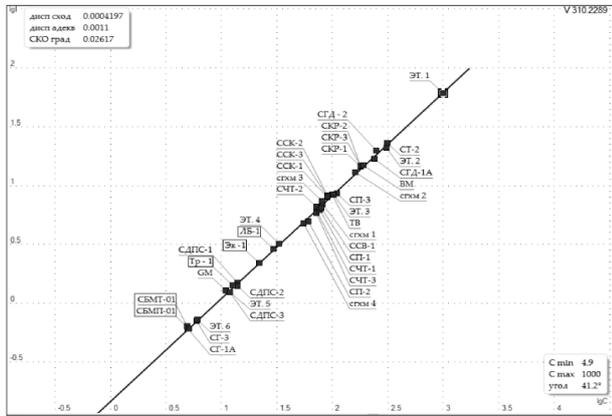
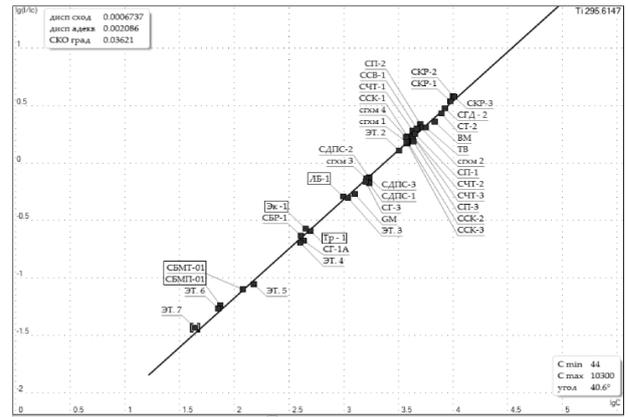
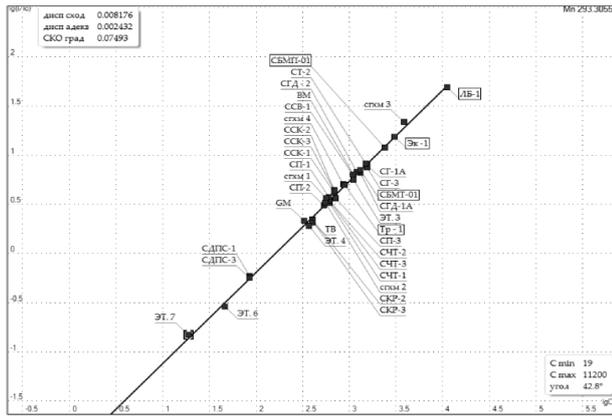
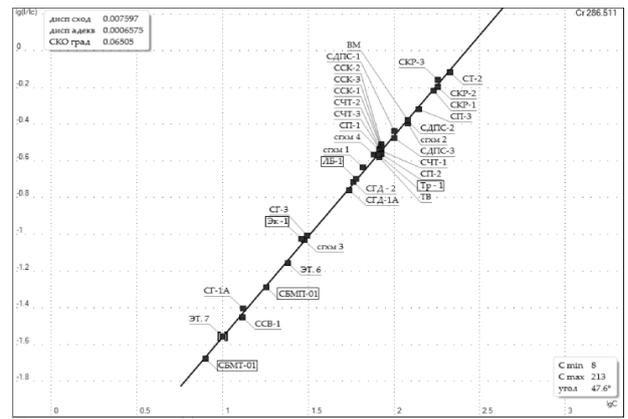
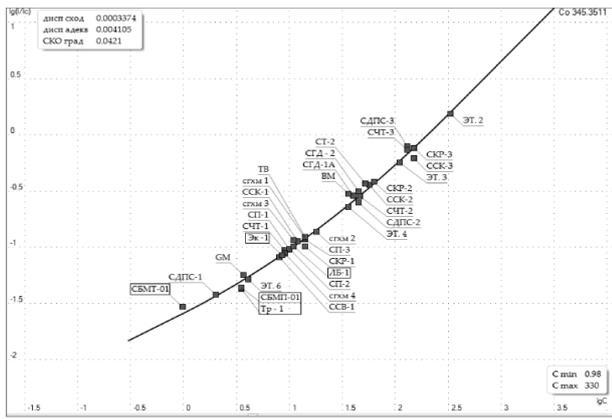


Рис. 1. Градуировочные зависимости различных элементов, построенные с использованием СО почв, горных пород, золы растений

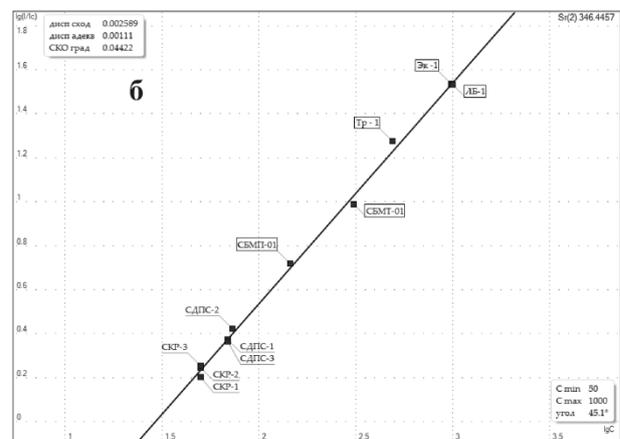
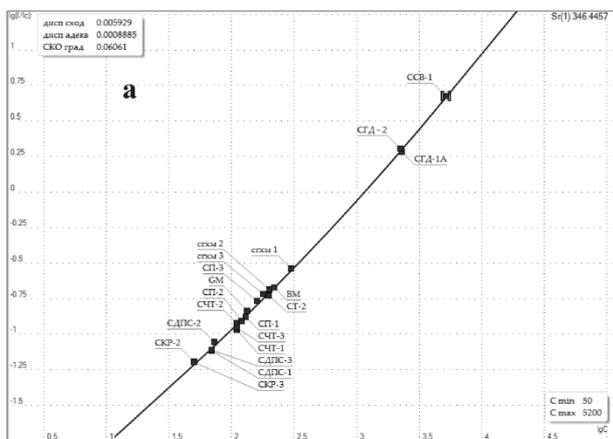
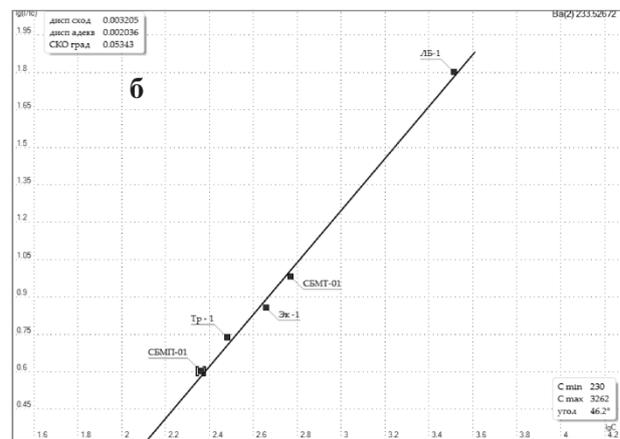
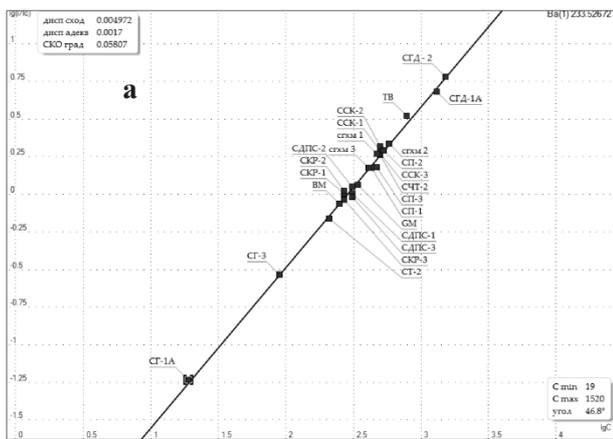
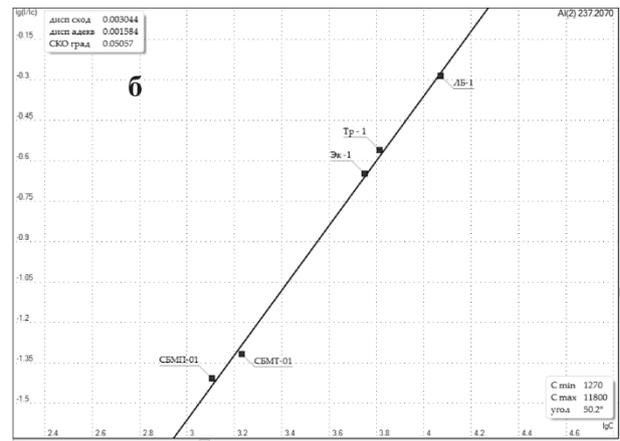
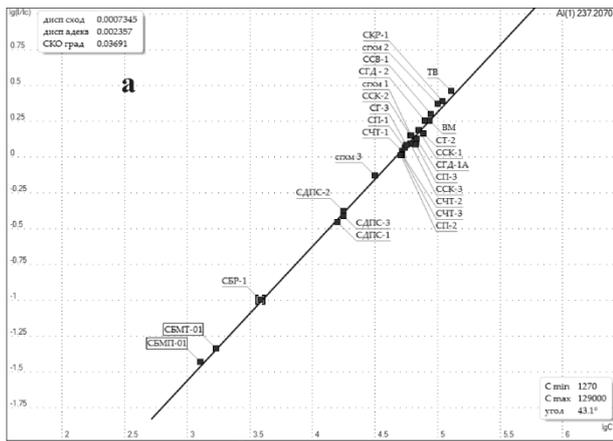


Рис. 2. Градуировочные зависимости Al, Ba и Sr, построенные с использованием СО почв, горных пород (а) и СО золы растений (б).

На рисунках 1 и 2 показаны примеры согласованности аттестованных значений В, Со, Cr, Mn, V, Ti, Ca, Na, **Ba**, **Sr**, **Al** в различных по основному составу и генезису ГСО. Индекс ГСО растений на градуировочных зависимостях выделен в рамку. Каждая точка на графиках соответствует усреднённому значению относительной интенсивности из трёх определений (спектрограмм). Некоторый имеющийся «разброс» точек не превышает значение абсолютной погрешности аттестации используемых ГСО. Точки калибровки для всех определяемых элементов (в том числе и не приведенных), принадлежащие образцам почв и горных пород, хорошо укладываются на единый график. Для 26 определяемых компонентов (из 29 рассматриваемых) также имеет место хорошая согласованность аттестованных содержаний

образцов биоты (СБМТ – 02, СБМП – 02, ЛБ – 1, ЭК – 1, Тр – 1), почв и пород. Исключением являются элементы: **Ba, Sr, Al**. Градуировочные зависимости для них приведены на рисунке 2 в двух вариантах: а) почвы, породы; б) растения. Аномальное поведения этих элементов (на фоне общей благоприятной картины многоэлементного анализа природных объектов) требует уточнения. Для полной ясности и понимания этого пяти экземпляров биоты недостаточно. Важно также наличие других видов СО материала растительного происхождения. Однако для анализа приведенных видов золы растений достаточно использовать соответствующую градуировочную зависимость.

#### **Метрологические характеристики**

Данным методом были проанализированы СО различного типа, не принимавшие участия в построении градуировочных зависимостей. Результаты анализа и оценка значимости погрешности определений показаны в таблице 4. Мы не стали здесь приводить метрологические характеристики аттестованной (**базовой**) методики. Погрешность анализа предлагаемой здесь методики оценивали в едином стиле для всех одновременно определяемых микро- и макрокомпонентов в разнообразных объектах.

Табл. 4. Результаты определения микро- и макроэлементов в стандартных образцах [9,10] методом ДДП-PGS-МАЭС, мг/кг \* (P = 0.95, n=10, t<sub>табл.</sub> = 2,26)

Элемент	СДПС-1	СЧГ-3	ССК-2	СГХМ-1	СГ-1А	ТВ	ВМ	СБМП-01	СБМТ-01	ЛБ-1	Sr.% (t <sub>p</sub> )
<b>Ba</b>	310 360	500 577	500 441	470 415	19 16,5	780 811	250 238	225 242	586 615	3194 3172	8,0 (2,24)
<b>Be</b>	1,1 0,8	24 33	8,0 6,2	2,0 2,5	10 12	4,1 4,8	1,3 1,5	0,46 0,54	0,55 0,62	(0,69)0 ,74	10 (1,91)
<b>Cu</b>	9,0 5,7	270 255	120 129	48 42	31 32,3	49 43	43 41,7	277 267	28 31	101 111	8,0 (1,18)
<b>Co</b>	2,0 2,4	130 141	57 51	14 11	1,4 1,7	14 14,5	36 33,2	3,47 4,40	0,73 0,55	11 12	10 (2,21)
<b>Cr</b>	100 112	83 78	84 77	66 58	12 13	82 75	121 128	18 15,7	9,8 11	60 59	9,4 (0,97)
<b>Ga</b>	5,0 6,3	11 8,8	13 15	12 9,3	40 43,3	25 27,7	16 14,8	н/д	н/д	6,7 6,0	9,8 (1,25)
<b>La</b>	10 11,3	36 30	29 33	32 29	32 37,7	61 55	9,0 10,3	н/д	22 17,5	11,4 12,7	11 (1,59)
<b>Mo</b>	1,5 2,0	11 9	6,0 9,3	(15) 11	1,0 0,85	(2) 3	н/д	16 17	35 33,5	(2,27) 3,3	7,6 (2,17)
<b>B</b>	30 25	56 61	63 57	(90) 100	10 8,8	90 102	н/д	69 77	58,6 54,8	(694) 715	7 (0,87)
<b>Ni</b>	10 11	300 312	130 135	33 38	11 7,8	40 43	57 52	41 37	8,5 10	81 77	8,6 (1,93)
<b>Pb</b>	8,0 7,4	260 301	100 93	16 20	230 241	8,0 10	13 10,4	11 10	16 14,8	51 47	9,8 (1,09)
<b>Sc</b>	2,6 3,3	11 9,3	14 15	9,0 8,1	5 6,2	16 18	34 36,5	н/д	н/д	4,2 4,5	11 (1,83)
<b>Sn</b>	1,9 2,2	60 55	20 26	3,7 4,3	11 13	6,0 7,5	2,0 2,5	1,85 2,20	1,8 1,7	(2,64) 3,33	12 (2,26)
<b>Sr</b>	69 74	110 137	310 347	300 344	20 16,8	160 163	220 231	127 115	305 332	1000 935	11 (0,85)
<b>V</b>	14 16,3	72 79	90 98	90 107	5 5,7	107 101	190 211	6,36 5,21	4,9 4,4	29 35	7,7 (1,12)
<b>Y</b>	13 10	31 27	26 34	23 17	62 56	39 42	27 31	н/д	н/д	9,58 9,33	10 (2,23)
<b>Yb</b>	1,5 1,1	4,1 5,0	3,3 3,8	2,5 3,0	12 15	3,3 4,0	3,0 2,4	н/д	н/д	1,03 1,11	10 (2,05)
<b>Zn</b>	10 12,3	460 501	170 164	50 41	270 301	94 101	120 114	1792 1880	415 433	1306 1278	10 (1,22)
<b>Zr</b>	350	470	190	140	690	180	100	17	18	76	8,8

Элемент	СДПС-1	СЧТ-3	ССК-2	СГХМ-1	СГ-1А	ТВ	ВМ	СБМП-01	СБМТ-01	ЛБ-1	Sr. % (t <sub>p</sub> )
	290	495	184	153	655	173	95	22	23	87	(2,27)
<b>Mn</b>	85 91	<b>612</b> 587	<b>689</b> 715	<b>565</b> 601	<b>1549</b> 1633	<b>403</b> 372	<b>1084</b> 1143	<b>2370</b> 2305	<b>1318</b> 1287	<b>12917</b> 13901	10 (0,77)
<b>Ti</b>	<b>1739</b> 1785	4436 4256	3837 4017	<b>3777</b> 3500	<b>432</b> 377	<b>5575</b> 5471	<b>6834</b> 7011	<b>75</b> 68	<b>122</b> 150	<b>819</b> 759	4,4 (1,18)
<b>Fe</b>	<b>0,69</b> 0,73	<b>2,43</b> 2,49	<b>3,20</b> 3,15	<b>3,22</b> 3,14	<b>1,09</b> 1,00	<b>4,82</b> 4,77	<b>6,77</b> 7,00	<b>0,51</b> 0,52	<b>0,24</b> 0,23	<b>1,01</b> 0,91	4,0 (0,93)
<b>P</b>	0,16 0,17	<b>0,079</b> 0,086	<b>0,074</b> 0,079	<b>0,070</b> 0,066	<b>0,057</b> 0,071	<b>0,042</b> 0,035	<b>0,046</b> 0,043	<b>20,8</b> 21,1	<b>4,20</b> 4,15	<b>2,14</b> 2,05	6,7 (2,22)
<b>Mg</b>	<b>0,078</b> 0,082	<b>0,57</b> 0,59	<b>1,80</b> 1,75	<b>3,51</b> 3,44	<b>0,030</b> 0,022	<b>1,16</b> 1,11	<b>4,50</b> 4,58	<b>8,09</b> 7,44	<b>4,03</b> 3,88	<b>6,11</b> 6,57	12 (1,49)
<b>Al</b>	<b>0,18</b> 0,17	<b>5,19</b> 5,12	6,07 6,17	<b>6,14</b> 6,02	<b>7,32</b> 7,21	<b>10,92</b> 10,77	<b>8,59</b> 8,41	<b>0,13</b> 0,11	<b>0,18</b> 0,20	<b>1,15</b> 1,00	15 (2,15)
<b>Si</b>	<b>42,6</b> 43	<b>33,4</b> 33,8	<b>24,6</b> 24,3	<b>21,3</b> 21,5	<b>34,29</b> 34,20	<b>28,15</b> 28,00	<b>23,10</b> 23,31	<b>1,21</b> 1,13	<b>1,95</b> 1,81	<b>(6,40)</b> 7,55	14 (2,25)
<b>Na</b>	<b>0,38</b> 0,40	<b>0,6</b> 0,57	<b>1,22</b> 1,14	<b>0,65</b> 0,69	<b>4,05</b> 3,89	<b>0,98</b> 0,93	<b>3,45</b> 3,33	<b>0,38</b> 0,42	<b>1,32</b> 1,27	<b>0,25</b> 0,21	11 (2,22)
<b>K</b>	<b>1,02</b> 0,98	<b>2,00</b> 1,95	<b>1,74</b> 1,80	<b>2,46</b> 2,55	<b>3,44</b> 3,23	<b>3,21</b> 3,28	<b>≤ 2,0</b>	<b>24,28</b> 23,79	<b>29,2</b> 28,5	<b>9,86</b> 9,22	15 (1,88)
<b>Ca</b>	<b>0,19</b> 0,17	<b>1,14</b> 1,18	<b>8,20</b> 8,01	<b>5,04</b> 4,90	<b>0,10</b> 0,085	<b>0,23</b> 0,17	<b>4,62</b> 4,55	<b>3,06</b> 2,88	<b>10,71</b> <b>0,2</b>	<b>22,2</b> 23,5	11 (2,21)

Примечания:

1 – Для каждого элемента: верхнее значение (жирный шрифт) – аттестованное содержание и  $S_r$  (относительная погрешность – средняя величина для данного элемента по всем стандартным образцам), нижнее значение – содержание, полученное данным методом, и расчётная величина t-критерия.

2 – Содержание Fe, P, Mg, Al, Si, Na, K, Ca приведены в %; содержание элементов в растительных образцах приведено в мг/кг в пересчёте на золу.

Табл. 4 демонстрирует хорошую воспроизводимость определений и отсутствие значимой систематической погрешности:  $S_r$  колеблется в интервале 0,07 - 0,15, а расчётная величина t- критерия для всех элементов меньше табличной. **Базовая** методика аттестована как «количественная» третьей категории. Для неё показатель внутрилабораторной прецизионности (учитывающий временную погрешность определений) находится в интервале (11-20) %. Таким образом, в предлагаемой методике имеющийся «запас» для величины  $S_r$  позволяет проводить массовый анализ тоже на количественном уровне.

### Заключение

Предложена экспрессная универсальная методика многоэлементного атомно-эмиссионного анализа различных типов почв, почвообразующих пород, горных пород и золы растений с использованием единых образцов сравнения - естественных стандартных образцов разнообразного состава. Методика разработана на базе дугового аргонового двухструйного плазмотрона и многоканального анализатора эмиссионных спектров. Она позволяет с высокой точностью (подтверждённой анализом государственных стандартных образцов) одновременно определять в объектах окружающей среды валовое содержание 23 микро - и макроэлементы (Mg, Al, Si, Na, K, Ca). Для построения «твёрдого» градуировочного графика используются все ГСО, представленные в табл. 1. Коррекция градуировочной зависимости проводится с каждой партией анализируемых проб с использованием 2-3 СО.

Новое построение «твёрдого» градуировочного графика проводят каждый раз при любых изменениях в условиях регистрации спектров, или при проведении

профилактической обработки плазменной установки (чистка горелок плазмотрона, замена резиновых прокладок, ремонт распылителя порошков и др.), но не реже одного раза в год. А также – после ремонта помещения, перемещения прибора и отрицательных данных контроля стабильности градуировочной характеристики.

### Литература

1. *Yudelevich I.G., Cherevko A.S., Engesh V.S et.al.* A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples // *Spectrochimica Acta*. 1984. V. 39B. № 6. P.777 – 785.
2. *Черевко А.С., Морозова А.А.* Исследование матричных помех в атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II.
3. *Черевко А.С., Полякова Г.Е.* Многоэлементный атомно-эмиссионный анализ почв с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном // *Агрохимия*. 2000. №6. С. 73 - 77.
4. *Заксас Н.П., Шелпакова И.Р., Герасимов В.А.* Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в порошковых пробах разной природы с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т.59. №3. С.254 – 260.
5. *Черевко А.С., Полякова Г.Е.* Одновременное атомно-эмиссионное спектрографическое определение с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном макро- и микроэлементов в золе растительных материалов // *Агрохимия*. 2000. № 10. С.75 - 82.
6. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений. № **301/1018-01.00115-2013** Методика количественного спектрального анализа для определения массовых долей 23 микроэлементов в твёрдых порошкообразных пробах почв и почвообразующих (осадочных) пород методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Дата выдачи 31 июля 2018 г. Аттестована в соответствии с ГОСТ 3 8.563-2009 и ОСТ 41-08-205-04.
7. *Тагильцев А.П.* Спектральные и химико-спектральные методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного дугового плазмотрона. Дис...канд.техн. наук. Новосибирск. 1985.165 с.
8. *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.
9. *Лончих в.п., Петров Л.Л.* Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука, 1988.
10. Каталог стандартных образцов. Сайт ИГХ СО РАН. Электронный ресурс: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html>

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕЛЛУРА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ НА ДВУХСТРУЙНОМ ДУГОВОМ ПЛАЗМОТРОНЕ

А. В. Купцов<sup>1,2</sup>, Н. С. Медведев<sup>2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1</sup>, А. И. Сапрыкин<sup>2</sup>

1 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматизации и электротермии Сибирского отделения Российской академии наук

2 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

E-mail: kuptsov@niic.nsc.ru

Двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП) является перспективным источником возбуждения спектров для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Плазмотрон позволяет использовать более высокую мощность, чем индуктивно-связанная плазма (до 15 кВт). Метод ДДП-АЭС отличается такими характеристиками, как многоэлементность, высокая чувствительность, способность анализировать твердые порошковые объекты без химического разложения образцов и низкое влияние матрицы. Это делает этот метод особенно подходящим для анализа веществ и функциональных материалов высокой чистоты, биологических объектов и горных пород. Плазмотрон разработан в основном для анализа порошковых проб, однако уникальные характеристики прибора позволяют использовать его для анализа объектов различной природы используя альтернативные способы введения проб в плазму.

Электротермическое испарение (ЭТИ) – альтернативный метод введения проб в источники возбуждения и ионизации. ЭТИ в настоящее время используется в сочетании с методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Использование ЭТИ основано на испарении анализируемого образца с резистивно нагретой подложки. ЭТИ обладает высокой транспортной эффективностью и дает возможность анализа малых количеств проб (концентраты) и прямого анализа твердых образцов.

Измерения проводились с помощью спектрального комплекса, состоящего из двухструйного дугового плазмотрона «Факел» и спектрометра «Гранд» (ВМК-Оптоэлектроника, Россия). Для ввода пробы использовали установку для электротермического испарения (ВМК-Оптоэлектроника, Россия). Использовали стандартную трубку с пиро-покрытием из графита длиной 28 мм и внутренним диаметром 5 мм. Устройство ЭТИ обеспечивает нагрев графитовой трубки от комнатной температуры до 2400 °С путем изменения силы тока, проходящей через трубу графитовой печи от 1 А до 19 А. Пары аналитов направляли в ДДП с помощью потока аргона.

Разработана методика следового анализа проб теллура методом ДДП-АЭС в сочетании с электротермическим испарением. Изучено поведение аналитов и теллура при электротермическом испарении. Теллур упаривали на стадии пиролиза при температуре 910 °С. Было показано, что Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Eu, Fe, Mg, Mn, Ni, Re, Sn, Sr не имеют потерь на стадии пиролиза и поступают в ДДП на стадии испарения. Для Ag, As, Bi, Ga, Hg, P, Pb, Sb, Se, Zn наблюдались частичные или полные потери на стадии пиролиза, но количественное испарение Pb и Zn позволяет определить их на стадии пиролиза. Раздельное испарение матрицы пробы и аналитов позволяет уменьшить спектральные помехи и улучшить пределы обнаружения (ПО) аналитов. Метод ЭТИ-ДДП – АЭС позволяет одновременно определять до 17 элементов в образце теллура с ПО от 0,05 до 50 нг·г<sup>-1</sup>. ПО для ЭТИ-ДДП-АЭС ниже в 2 – 50 раз по сравнению с методом ИСП-АЭС. Метод ИСП-АЭС использовался для оценки точности метода ЭТИ-ДДП-АЭС. Была показана хорошая сходимость между результатами ЭТИ-ДДП-АЭС и ИСП-АЭС анализа теллура, а также эксперимента введено-найденно.

## **ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУДНЫХ СОДЕРЖАНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДУГОВЫМ ДВУХСТРУЙНЫМ АРГОНОВЫМ ПЛАЗМОТРОНОМ**

**А. С. Шавекин, С. Б. Заякина, С. М. Жмодик**

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3

### ***Аннотация***

Оценены возможности метода ДДП-АЭС для анализа рудных содержаний РЗЭ в геологических образцах. На примере образца редкоземельной руды (ТМ-96) из Томторского ниобий-редкоземельного месторождения показано, что метод позволяет достоверно определять содержания следующих РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho и Er. Применение данного метода для анализа руд редкоземельных элементов с содержаниями РЗЭ на уровне от 0,1 до 10 масс. % позволит избежать трудностей, связанных с химической пробоподготовкой ультрабогатых руд, «заражения» прибора при использовании других высокочувствительных методов (например, ИСП-МС) и снизит погрешность при значительных разбавлениях.

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) традиционно является одним из самых распространенных и надежных инструментов для многоэлементного определения состава образцов различной природы [1]. Несмотря на то, что массовое распространение получила АЭС с индуктивно-связанной плазмой, представляют интерес также установки с ИВС, позволяющие проводить элементный анализ непосредственно из твердофазных образцов без предварительной химической пробоподготовки [2], что сокращает время анализа и уменьшает систематическую погрешность, вносимую в процессе химической пробоподготовки [3].

Инструментальное определение содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических образцах является актуальной задачей [4,5,6]. Сложность и длительность химической пробоподготовки геологических образцов для определения РЗЭ, вызванная, прежде всего, упорностью минералов-носителей РЗЭ [7], подтолкнуло исследователей к разработке новых подходов и методик, позволяющих повысить точность и надежность элементного анализа [8–10].

Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым двухструйным плазматроном (АЭС-ДДП) позволяет проводить анализ твердофазных образцов в виде мелкодисперсных порошков [2,11,12]. Возможности АЭС-ДДП для определения элементного состава различных геологических образцов показаны во многих работах [13–17], однако практически не исследованы возможности метода для определения всего спектра РЗЭ. Типичные пределы обнаружения для РЗЭ находятся на уровне  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  масс. % в зависимости от выбранной аналитической линии элемента и химического состава образца [10, 11]. Для исследования использовали образец руды (ТМ-96), отобранный на участке Буранный Томторского ниобий-редкоземельного месторождения и представляющий собой богатые ниобий-редкоземельные руды [18]. Минеральный состав руд включает более 80 минералов: оксиды (пирохлор, гетит, гематит, рутил, ильменорутит), фосфаты (монацит, минералы группы крандаллита, фторапатит, ксенотим), карбонаты (сидерит), сульфиды (пирит, галенит, сфалерит, халькопирит), силикаты (каолинит, гидрослюды) [19,20]. При этом основу руд составляют гетит, монацит и минералы группы крандаллита, пирохлор, оксиды Ti.

Исследование для данной работы проводилось на установке с дуговым двухструйным плазматроном и спектрометром ДФС-458С [21, 22], на котором установлен многоканальный

анализатор атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) [23], разработанный и изготовленный фирмой «ВМК-Оптоэлектроника» (г. Новосибирск). В установке применялся аргоновый плазматрон, состоящий из двух идентичных электродных горелок [24, 25]. Исследуемая проба представляет собой мелкодисперсный порошок с крупностью частиц не более 0,074-0,076 мм, который вводится в плазменный поток между струями плазмы. Масса навески составляла 30 мг, время полной экспозиции 6,5 с, время базовой экспозиции 100 мс. Для определения РЗЭ использовали дифракционную решетку 1200 шт/мм, что позволило регистрировать спектры в диапазоне от 280 до 545 нм.

Для управления прибором, обработки спектров и статистической обработки результатов анализа использовалось программное обеспечение «Атом» («ВМК-Оптоэлектроника») [26].

Для построения градуировочных графиков использовали отраслевой стандартный образец СО 250-91 (НФС-23, руда редкоземельная, ВИМС, Россия). Стандартный образец (СО) обладает очень высокими концентрациями РЗЭ (табл. 1), поэтому во избежание эффекта самопоглощения аналитического сигнала, характерного при высоких концентрациях элемента, данный образец был разбавлен спектрально чистым графитовым порошком (ГП) (ос.ч., ГОСТ 23463-79) в 5 раз. Была приготовлена серия градуировочных образцов, полученная последовательным разбавлением стандартного образца ГП в 3 раза тремя стадиями (табл. 1). Образец руды Томторского месторождения разбавлялся графитовым порошком в 3 раза.

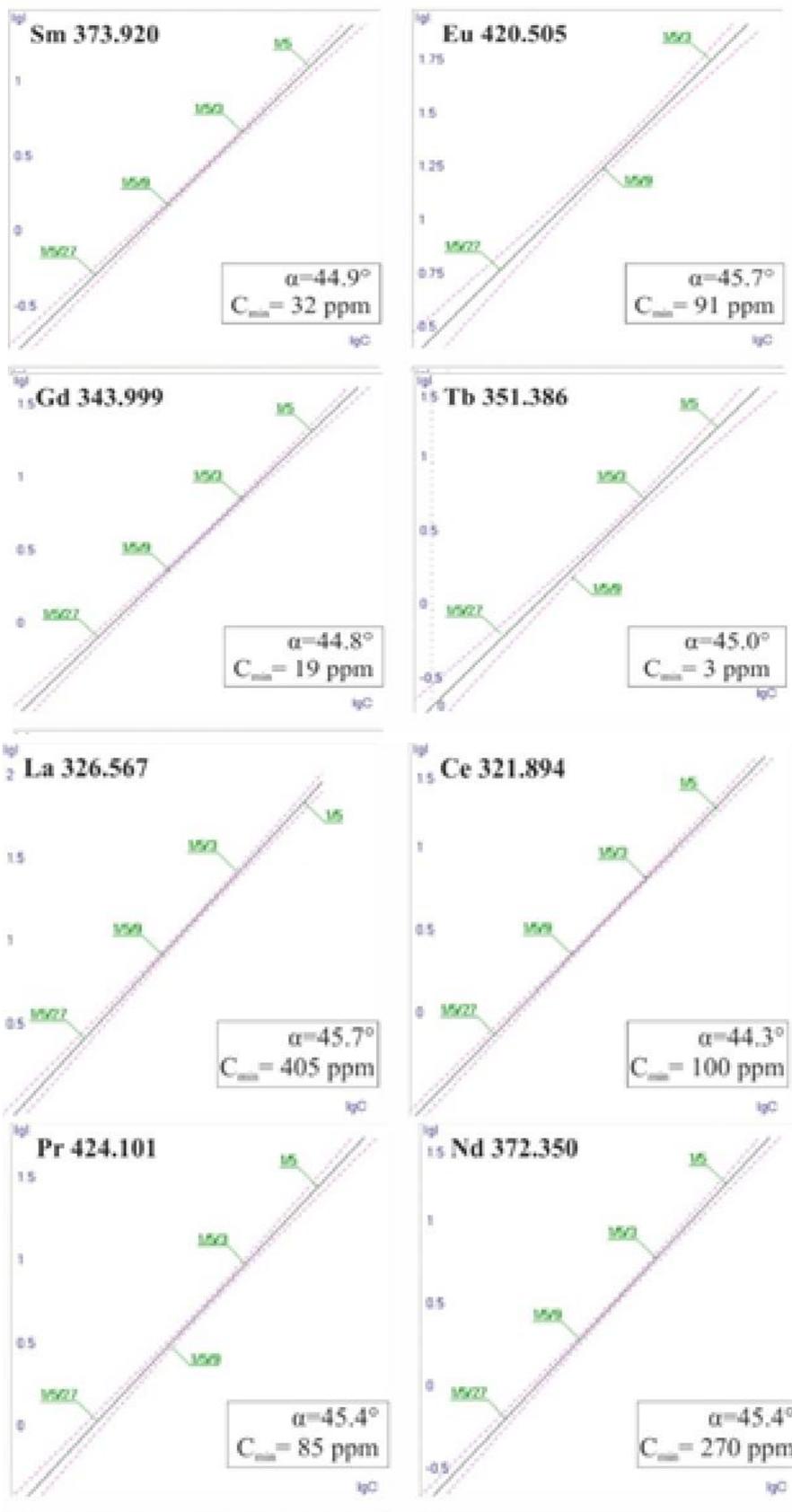
Табл. 1. Основные аналитические линии и содержания РЗЭ (ppm) в исходном стандартном образце и градуировочных образцах.

Элемент	$\lambda$ , нм	I, отн.ед.	Стандартный образец(ppm)	Градуировочные образцы(ppm)			
				1 / 5	1 / 5 / 3	1 / 5 / 9	1 / 5 / 27
La	326,567	550	54 700	10 940	3647	1216	405
Ce	321,894	710	108 100	21 620	7207	2402	801
Pr	424,101	960	11 500	2300	767	256	85
Nd	372,350	780	36 700	7340	2447	816	272
Sm	373,920	2900	4400	880	293	98	33
Eu	420,505	60000	1230	246	82	27	9
Gd	343,999	2700	2600	520	173	58	19
Tb	351,386	290	390	78	26	9	3
Dy	357,624	4400	1700	340	113	38	13
Ho	406,509	1700	300	60	20	7	2
Er	400,797	14000	660	132	44	15	5
Yb	369,419	32000	450	90	30,0	10,0	3,3
Lu	337,650	6200	80	15	5,3	1,8	0,6

Примечание:  $\lambda$  – аналитическая линия; I – интенсивность аналитической линии. 1 / 5 / 3 – этапы разбавления исходного стандартного образца спектральным буфером в два шага. Первое разбавление исходного стандарта в 5 раз, и последующее разбавление полученной смеси в 3, 9, 27 раз, соответственно.

Для определения содержаний РЗЭ были выбраны основные аналитические линии (табл. 1) с учетом их интенсивности излучения и возможных спектральных влияний со стороны других элементов. Известно, что основной проблемой при выборе аналитических линий РЗЭ является именно наложение линий других элементов [8-11]. Большой регистрируемый спектральный диапазон (280-540 нм), реализованный в приборе, позволяет выбирать линии с минимальными наложениями линий других элементов.

Градуировочные графики для основных аналитических линий РЗЭ (рис. 1), построенные на основе стандартного образца СОС 250-91 (НФС-23, табл. 1), обеспечивают хорошую концентрационную зависимость: углы наклона графиков ( $\alpha$ ) близки к 45 градусам (рис. 1).



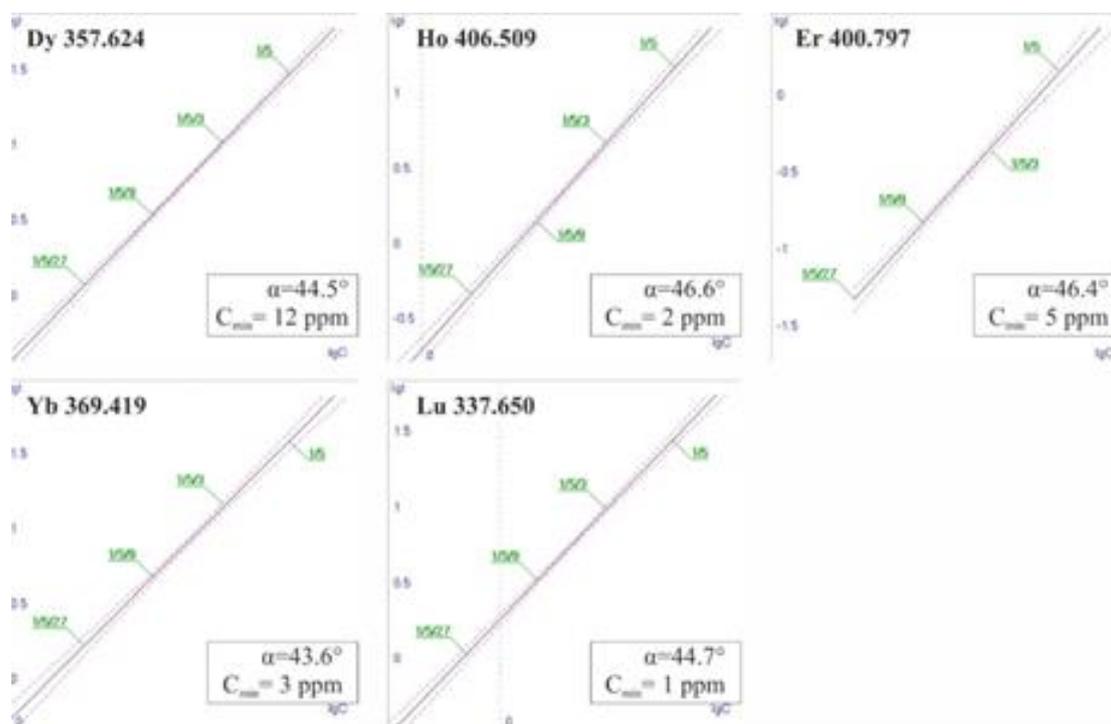


Рис. 1. Градуировочные графики для основных аналитических линий РЗЭ. В рамках указаны характеристики графиков:  $\alpha$  – угол наклона градуировочного графика,  $C_{min}$  – минимальное достоверно определяемое содержание элемента

Для повышения точности результатов анализа был использован подход, реализованный в работе [16]. В качестве примера в табл. 2 представлены результаты по церию, для расчёта среднего содержания которого было использовано 12 линий.

Табл. 2. Содержания Се в образце ТМ-96, полученные по разным аналитическим линиям.

$\lambda$ , нм	I, отн.ед.	Содержание, ppm (n=3)	$\lambda$ , нм	I, отн.ед.	Содержание, ppm (n=3)
Ce 320,171	990	22900	Ce 404,076	2100	22000
Ce 321,894	710	22000	Ce 408,122	670	23600
Ce 356,080	1200	22800	Ce 414,500	670	22900
Ce 365,585	1800	22800	Ce 424,868	1100	23000
Ce 394,215	2000	22100	Ce 456,236	2100	22100
Ce 394,275	2700	22900	Ce 462,816	1700	22200
среднее	22600 ± 510				

Примечание:  $\lambda$  – аналитическая линия элемента; I – интенсивность аналитической линии

Для каждого элемента использовалась выборка аналитических линий с хорошими градуировочными графиками ( $\alpha$ , близкое к 45°). Содержания РЗЭ были рассчитаны как среднее по нескольким аналитическим линиям ( $C_2$ , табл. 3). В табл. 3 при использовании данных подходов для каждого элемента приведены абсолютная и относительная погрешность анализа ( $\Delta_2$ ,  $\delta_2$ ), а также количество линий, использованных для расчета среднего содержания РЗЭ. Как видно из табл. 3, применение группы линий значительно повышает точность анализа. Так для La применение для расчета 10 аналитических линий уменьшает как абсолютную, так и относительную погрешность в 4 раза. Для Се

использование 11 аналитических линий снижает абсолютную погрешность с 16000 до 510 ppm, а относительная погрешность становится равной 2 % вместо 73 %. Для Cd применение группы из 8 линий снижает как абсолютную, так и относительную погрешность на порядок.

Табл. 3. Сравнение результатов определения содержания РЗЭ (ppm) в образце ТМ-96 по основным аналитическим линиям и по группе аналитическим линиям РЗЭ

Элемент	ДДП-АЭС			
	$C_1 \pm \Delta_1$	$\delta_1, \%$	$C_2 \pm \Delta_2$	$\delta_2, \%$
La	10800±2200	20	10800±500 (10)	5
Ce	22000±16000	73	22600±510 (12)	2
Pr	2200±1400	64	2200±100 (9)	5
Nd	8100±5000	62	8300±600 (11)	8
Sm	2400±1400	58	2500±300 (5)	12
Eu	1250±750	60	1100±300 (4)	27
Gd	3700±3300	89	3800±300 (8)	8
Tb	390±260	67	430±80 (5)	19
Dy	2600±1400	54	2600±400 (4)	16
Ho	390±140	36	400±100 (3)	25
Er	1200±900	75	990±330 (3)	34
Yb	500±300	60	460±90 (3)	20
Lu	14±11	79	12±5 (3)	42

Примечание:  $C_1$ ,  $\Delta_1$ ,  $\delta_1$  – среднее содержание, погрешность и относительная погрешность, полученные методом ДДП-АЭС по основным аналитическим линиям РЗЭ ( $n=3$ );  $C_2$ ,  $\Delta_2$ ,  $\delta_2$  – среднее содержание, погрешность и относительная погрешность, полученные методом ДДП-АЭС по нескольким аналитическим линиям РЗЭ, в скобках указано количество аналитических линий, использованных для расчета  $C_2$ ,  $\Delta_2$ ,  $\delta_2$ .

### Заключение

Разработка экспрессного инструментального метода определения РЗЭ с широким диапазоном содержаний элементов (от  $10^{-5}$  до 10 масс. %) в образцах и низкими пределами обнаружения может быть очень полезной и востребованной в связи с необходимостью массового определения РЗЭ при поисках и разведке месторождений РЗЭ. Оценены возможности метода АЭС-ДДП для анализа рудных содержаний РЗЭ в геологических образцах. На примере образца редкоземельной руды (ТМ-96) из Томторского ниобий-редкоземельного месторождения показано, что метод позволяет достоверно определять содержания следующих РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho и Er. Применение данного метода для анализа руд редкоземельных элементов с содержаниями РЗЭ на уровне от 0.1 до 10 масс. % позволит избежать трудностей, связанных с химической пробоподготовкой ультрабогатых руд, «заражения» прибора при использовании других высокочувствительных методов (например, ИСП-МС) и снизит погрешность при значительных разбавлениях.

Необходимы дальнейшие исследования по совершенствованию не только методики анализа, но инструментального обеспечения метода. Возможности метода и отсутствие необходимости проводить предварительную химическую пробоподготовку делает этот метод быстрым и эффективным. Полученные данные позволяют использовать метод для рутинного многоэлементного исследования большого количества проб, необходимого для статистического анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФ№ 18-17-00120. Аналитические работы проведены в «ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН».

## Литература

1. Аношин Г.Н., Заякина С.Б., Путьмаков А.Н. Атомно-эмиссионный спектральный анализ науки о Земле // в кн. «Химический анализ в геологии и геохимии». Под ред. Аношина Г. Н. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2016. С.235-244.
2. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Дуговой двухструйный плазматрон в аналитической спектроскопии / Lambert Academic Publishing, Saarbrücken (Германия) 2013. 261с. ISBN 978-3-659-48938-9
3. Аношин Г.Н., Заякина С.Б. Современный атомно-эмиссионный спектральный анализ в геологии и геохимии: учебное пособие/ Новосиб. гос. ун-т, ИГМ СО РАН: Новосибирск, 2011. 200 с
4. Nikolaeva I.V., Palesskiy S.V., Karpov A.V. Analysis of geological samples: comparison of solution ICP-MS and fused glasses LA-ICP-MS techniques. *Bulletin of the Tomsk polytechnic university-geo assets engineering* 2019. Vol. 330(5), P. 26-34.
5. Zawisza B., Pytlakowska K., Feist B., Polowniak M., Kita A., Sitko R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. *JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2011. Vol. 26(12), P. 2373-2390.
6. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* 2019. Vol. 10(4), P. 1285-1303.
7. Горбатенко А.А., Ревина Е.И. Инструментальные методы определения редкоземельных элементов (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т.80, №4. С.7-19.
8. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76. № 11. С. 20-26.
9. Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. Анализ высокочистых материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. №1. С. 17-30.
10. Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Туранов А.Н., Карпов Ю.А. Определение примесей тугоплавких металлов в редкоземельных металлах и их соединениях. *Журнал аналитической химии*. 2012. Т. 67. № 4. С. 383-392.
11. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Митькин В.Н., Миронов А.Г. Возможности новой универсальной установки для атомно-эмиссионного анализа дисперсных природных и технологических проб// Заводская лаборатория. 2007. Спец. выпуск с.73-79
12. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Учет влияния условий возбуждения в аргоновом дуговом двухструйном плазматроне при определении микропримесей // ЖАХ, 2006. Т.61 № 8 С. 350-365
13. Заксас Н.П., Веряскин А.Ф., Лабусов В.А. Возможности двухструйной дуговой плазмы для прямого анализа проб разной природы. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83(1), С. 86-88.
14. Yudelevich I.G., Cherevko A.S., Engelsht V.S., Pikalov V.V., Tagiltsev A.P., Zheenbajev Z.Z. A two-jet plasmatron for the spectrochemical analysis of geological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 1984. Vol. 39(6), P. 777-785.
15. Zaksas N.P., Shelpakova I.R., Gerasimov V.G. Determination of trace elements in different powdered samples by atomic emission spectrometry with spectral excitation in a two-jet arc plasmatron. *Journal of Analytical Chemistry* 2004. Vol. 59(3), P. 222-228.
16. Заякина С.Б., Аношин Г.Н. Определение бора в геологических пробах атомно-эмиссионным спектральным методом с применением дугового двухструйного плазматрона. *Аналитика и контроль* 2010. Т. 14(2), С. 87-94.

17. Черевко А.С., Сысо А.И. Использование многоэлементного атомно-эмиссионного спектрографического анализа природных объектов в эколого-агрохимических исследованиях. *Агрохимия 2010*. № 11, С. 70-79. [Cherevko A. S., Syso A. I. Multielement atomic emission spectrographic analysis of natural objects in environmental and agrochemical research. *Agrokhimiya 2010*. № 11, P. 70-79. (In Russ.)]
18. Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Dobretsov N.L., Tolstov A.V., Shcherbov B.L., Karmanov N.S., Gerasimov E.Yu., Bryanskaya A.V. Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia). *Russian geology and geophysics 2015*. Vol 56(6), P. 844-873.
19. Коноплев А.Д., Толстов А.В., Васильев А.Т., Нечелюстов Г.Н., Кузьмин В.И., Складнева В.М., Дубинчук В.Т., Коноплева Е.В., Сидоренко Г.А. Особенности локализации редкометального оруденения на месторождении Томтор. / Редкометально-урановое рудо образование в осадочных породах. М., Наука, 1995, С. 223—241.
20. Минерагения кор выветривания карбонатитов. Методическое руководство / Под ред. Межеловского Н.В. М.: ГЕОКАРТ, ГЕОС, 2011. 308 с.
21. Павлычева Н.К. Спектральные приборы с неклассическими дифракционными решетками. Казань: Изд. КГТУ, 2003. 197 с.
22. Павлычева Н.К. Применение анализаторов МАЭС в промышленности. Материалы V Международного симпозиума по прикладной геохимии стран СНГ. Новосибирск, 2004. С. 24-34.
23. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н. Модернизация дифракционного спектрографа ДФС-458: расширение возможностей атомно-эмиссионного спектрального анализа. *Аналитика и контроль 2005*. Т. 9(2), С. 212-219
24. Патент 55525 РФ. Герасимов В.А., Лабусов В.А., Саушкин М.С. (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск). Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Оpubл. 10.08.2006.
25. Патент 2298889 РФ. Герасимов В.А., Лабусов В.А., Саушкин М.С. (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск). Двухструйный дуговой плазматрон для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Оpubл. 10.05.2007.
26. Гаранин А.А., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З. В., Шаталов И. Г., Панкратов С. В. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа «Атом»). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2012*. Т. 78(1-2). С. 69-74.

## НОВЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР «ГРАНД-2000»

А. А. Дзюба<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, И. А. Зарубин<sup>1,2,3</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

### *Аннотация*

Проведено экспериментальное сравнение светосилы и спектрального разрешения спектрометров «Гранд-2000» и «Гранд» с анализаторами МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Показано, что с использованием линеек БЛПП-4000 новый спектрометр «Гранд-2000» по сравнению со спектрометром «Гранд» имеет вдвое лучшее разрешение, которое составляет 4 пм. Светосила при этом у спектрометра «Гранд-2000» ниже в 3–8 раз в зависимости от длины волны. Также показано, что спектрометр «Гранд-2000» с линейками БЛПП-2000 обладает лучшей светосилой в коротковолновой области по сравнению с спектрометром «Гранд» с линейками БЛПП-4000, при этом их спектральные разрешения равны.

**Ключевые слова:** спектральный комплекс «Гранд-Поток», быстродействующий анализатор МАЭС, спектральное разрешение, светосила, геологические порошковые пробы, сцинтилляционная атомно-эмиссионная спектрометрия.

### *Введение*

В настоящее время для проведения геологических поисков полезных ископаемых широко применяется метод дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с введением пробы способом просыпки-вдувания в дуговой разряд переменного тока, который зарекомендовал себя как чувствительный экспрессный метод с низкой стоимостью анализа, позволяющий проводить одновременный многоэлементный анализ вещества. Метод не требует перевода проб в раствор и отделения аналитов от матрицы, что, несомненно, является его достоинством. Одной из разновидностей метода АЭС является способ сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) [1,2]. Суть данного способа заключается в регистрации вспышек аналитической спектральной линии определяемого элемента от отдельных частиц вещества, непрерывно поступающих в плазму, что позволяет значительно снизить пределы обнаружения валового содержания элементов. Способ эффективен для определения элементов, которые находятся в пробе в виде отдельных частиц, например, благородных металлов, при попадании которых в плазму разряда в регистрируемом спектре возникают вспышки спектральных линий этих элементов. В настоящее время ПО для САЭС составляют: Au – 0.004; Ag – 0.05; Pd – 0.0013; Pt – 0.03 г/т [3]. Способ получил широкое распространение ввиду своих достоинств при поиске благородных металлов [4,5] и наличию современных спектрометров, производимых предприятием «ВМК-Оптоэлектроника», таких как спектрометр «Гранд». Современные версии которого основаны на высокочувствительных линейках фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 [6]. Линейки БЛПП-4000 имеют в два раза выше пространственную разрешающую способность, чем БЛПП-2000. Поэтому они кажутся более пригодными для регистрации атомно-эмиссионных спектров геологических образцов, которые насыщены спектральными линиями и часты случаи наложения на аналитические линии определяемых элементов линий других элементов. С целью дальнейшего развития способа САЭС на основе линеек БЛПП-4000 был разработан экспериментальный высокоразрешающий спектрометр с

диаметром круга Роуланда 2 м – «Гранд-2000». Этот спектрометр обладает с одной стороны повышенной разрешающей способностью в сравнении с большинством выпускаемых в настоящее время спектральных приборов, но с другой стороны имеет меньшую светосилу, что негативно сказывается на ПО для САЭС.

Целью настоящей работы является экспериментальное определение светосилы и спектрального разрешения спектрометров «Гранд» и «Гранд-2000» с анализаторами МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000, а также сравнение этих характеристик.

### Экспериментальная установка

Конструктивно спектрометр «Гранд-2000» состоит из двух параллельно работающих полихроматоров по схеме Пашена-Рунге. Первый полихроматор выполнен на основе вогнутой дифракционной решётки 2400 штр/мм с радиусом кривизны поверхности подложки два метра. Спектр на выходе первого полихроматора в диапазоне 190–350 нм регистрируется двумя сборками линеек фотодетекторов БЛПП-4000 по 14 линеек каждая с разрешением 4 пм. Второй полихроматор выполнен на основе вогнутой дифракционной решётки 900 штр/мм и радиусом кривизны поверхности подложки один метр. Спектр на выходе второго полихроматора в диапазоне 350–790 нм регистрируется одной сборкой из 14 линеек фотодетекторов БЛПП-4000 с разрешением 30 пм. В данной работе проводились исследования первого полихроматора работающего в диапазоне 190-350 нм.

Как упоминалось ранее, отличие нового спектрометра «Гранд-2000» от «Гранд» заключается в увеличенном до двух метров диаметре круга Роуланда, при этом в обоих спектрометрах используются дифракционные решетки с частотой штрихов 2400 на миллиметр, что приводит к двухкратному увеличению линейной дисперсии нового спектрометра относительно спектрометра «Гранд», таким образом при применении одинаковых фотодетекторов ожидается двухкратное увеличение спектрального разрешения. Различие конструкций изображено на рис.1.

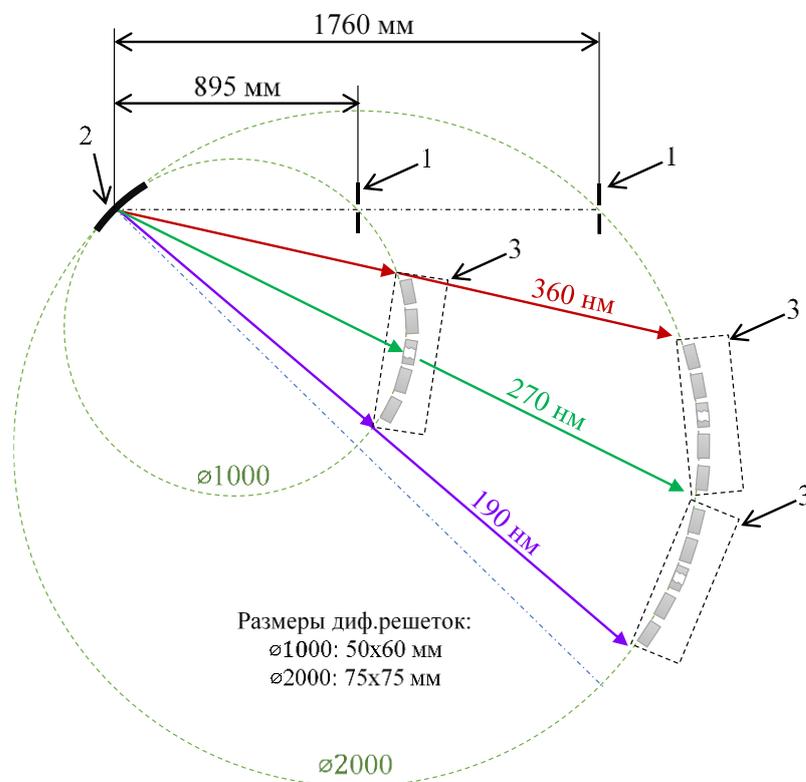


Рис. 1. Схематическое изображение полихроматоров коротковолнового диапазона «Гранд» и «Гранд-2000»: 1 – входная щель, 2 – дифракционная решетка, 3 – сборка 14 линеек фотодетекторов БЛПП-4000

Как известно, светосила спектрометров, построенных по схеме Пашена-Рунге, обратно пропорциональна квадрату радиуса круга и описывается формулой [7]:

$$E = \frac{\rho V a_0 H}{r^2} \quad (1)$$

где,  $\rho$  – коэффициент отражения решетки,  $V$  – яркость источника излучения,  $a_0$  и  $H$  – ширина и высота заштрихованной области решетки,  $r$  – радиус круга Роуланда.

Следовательно, увеличение диаметра круга Роуланда при прочих равных несомненно приведет к уменьшению светосилы прибора, поэтому для компенсации данного изменения были увеличены размеры дифракционной решетки. Решетка спектрометра «Гранд» имеет размеры 50x60 мм, «Гранд-2000» – 75x75 мм. Таким образом согласно (1) расчетное отличие в светосиле приборов (без учета коэффициента отражения), ожидается  $E_{\text{Гранд}}/E_{\text{Гранд-2000}} \approx 2.1$ .

Однако существует ряд факторов способных повлиять на значение светосилы и спектрального разрешения прибора, поэтому была создана экспериментальная установка для сравнения спектрометров «Гранд» и «Гранд-2000» по данным показателям, которая состояла из электродуговой установки для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток» и исследуемого спектрометра. В качестве детекторов применялись сборки линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Установка «Поток» работала в условиях, оптимизированных для САЭС [8]. Режим работы установки: дуга переменного непрерывного тока  $\pm 22$  А с частотой 100 Гц; обжиг электродов – 30 А в течение 2 с. Регистрация сигнала производилась в течение 16,5 с при времени базовой экспозиции 3 мс. Ширина и высота щели спектрометра «Гранд» равнялись 15 мкм и 5 мм соответственно, «Гранд-2000» – 15 мкм и 10 мм. Были проанализированы геологические и технологические пробы различного состава. Навеска 150 мг исследуемого образца равномерно рассыпалась на ленте транспортера и подавалась в дуговой разряд со средней скоростью 0,7 мг/с.

Сравнение светосилы спектрометров производилось с применением в спектрометрах анализаторов МАЭС с одинаковыми типами линеек фотодетекторов и при идентичных условиях съемки, что даёт возможность корректного сравнения данной характеристики. Спектральное разрешение спектрометров оценивалось с применением линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 также при идентичных условиях съемки.

### ***Сравнение светосилы***

Интенсивность спектральных линий ( $I$ ) определялась по 2-м фотоячейкам в окрестности максимума линий в зарегистрированных интегральных спектрах. Измерения производились с применением анализаторов МАЭС с линейками БЛПП-2000 и БЛПП-4000. В работе [9] проводилось исследование зависимости отношения сигнал-шум (ОСШ) данных типов фотодетекторов. На рис. 2 представлена полученная в ходе эксперимента зависимость отношения интенсивности спектральных линий спектрометра «Гранд» к «Гранд-2000» от длины волны с применением детекторов БЛПП-2000, а на рис. 3 с детекторами БЛПП-4000. Интенсивности спектров, полученные на спектрометре «Гранд-2000» фотодетекторами БЛПП-2000, были умножены на 2, т.к. их экспозиция была 1.5 мс, в то время как в остальных случаях она равнялась 3мс. Экспериментальные данные были аппроксимированы полиномом второго порядка. Видно, что интенсивности спектральных линий в спектрометре «Гранд», с применением линеек БЛПП-2000, в 1-5 раз больше, чем в спектрометре «Гранд-2000», а при использовании линеек БЛПП-4000 в 3-8 раз. Такое различие связано с двумя причинами: во-первых, в сборке линеек БЛПП-2000 анализатора МАЭС для спектрометра «Гранд» в конструкции на нечетных линейках используются зеркала, коэффициент отражения которых значительно падает в области длин волн меньше 230 нм; во-вторых, количество фотоячеек, на которые падает спектральная линия на спектрометре «Гранд» практически не меняется при смене линеек фотодетекторов, в то время как на спектрометре «Гранд-2000» возрастает при смене линеек с БЛПП-2000 на БЛПП-4000 и, при использовании детектора БЛПП-4000, увеличивается с увеличением длины волны, что приводит к распределению интенсивности спектральной линии на большее количество фотоячеек и падению измеряемой

интенсивности, которая, как упоминалось выше, вычислялась по интегралу сигналов с 2-х соседних фотоячеек.

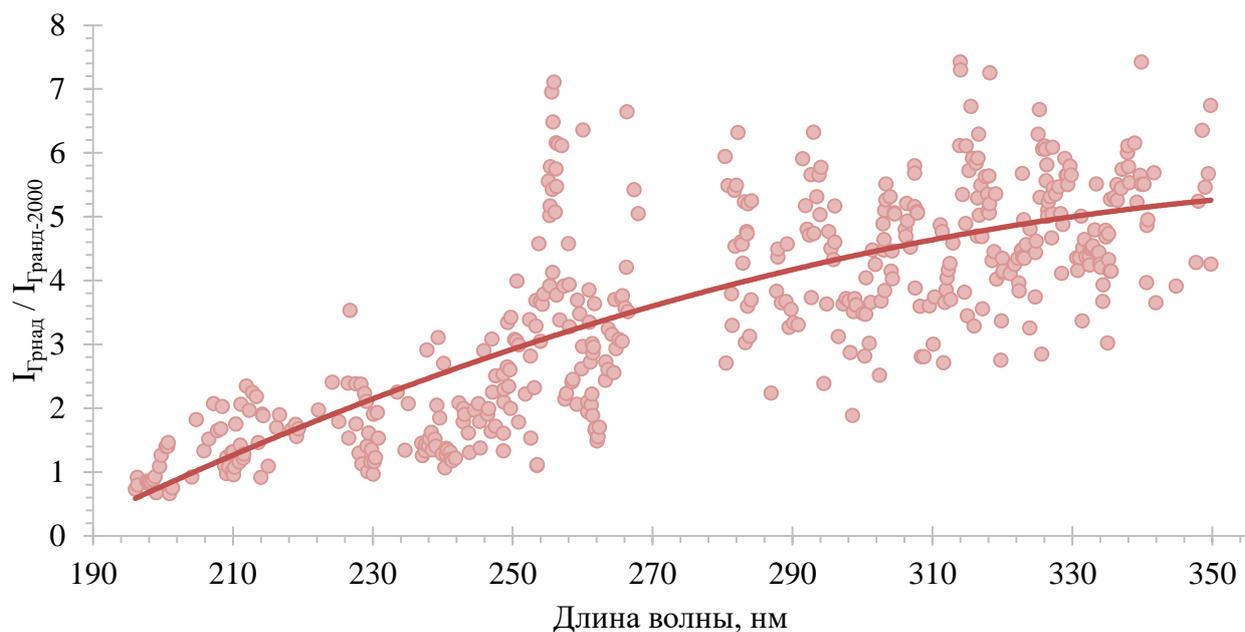


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивности спектральных линий спектрометра "Гранд" к "Гранд-2000" от длины волны с применением линейки фотодетекторов БЛПП-2000

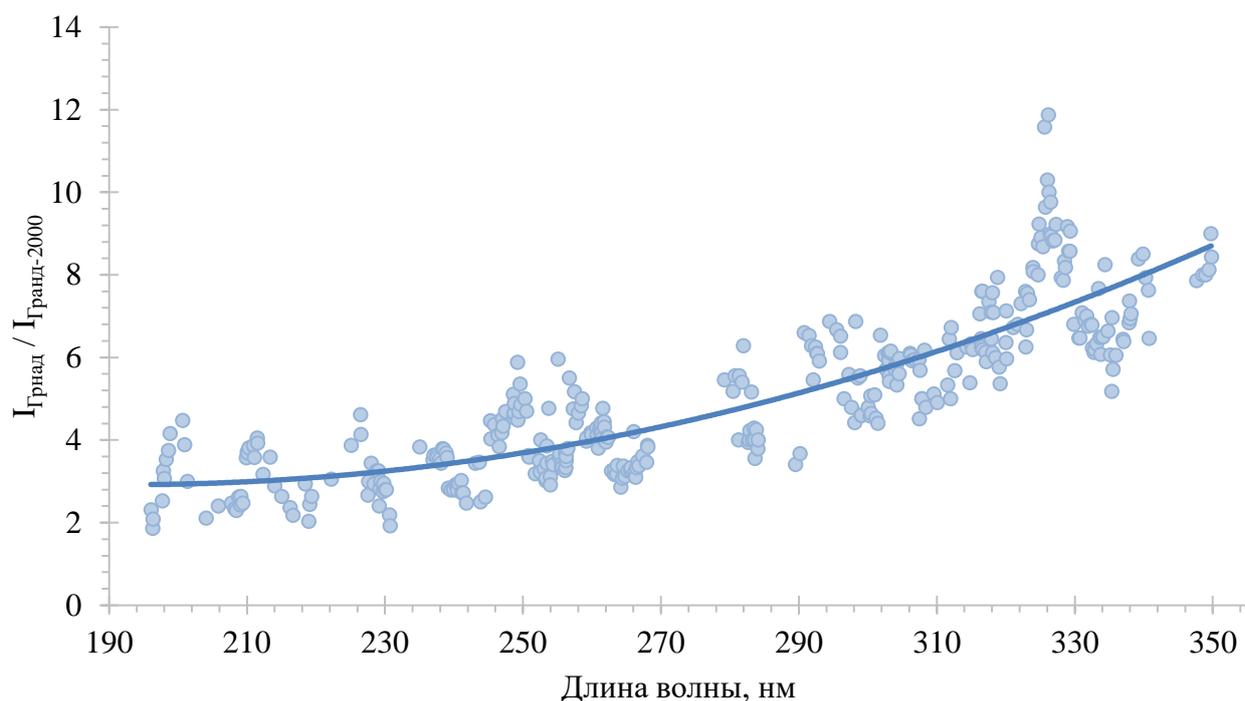


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей спектральных линий спектрометра "Гранд" к "Гранд-2000" от длины волны с применением линейки фотодетекторов БЛПП-4000

### ***Сравнение разрешения***

Разрешение спектрометров оценивалось шириной спектральных линий на полувысоте. Подробно способ вычисления описан в работе [10]. На рис. 4 приведены зависимости ширины спектральной линии от длины волны спектрометров «Гранд» и «Гранд-2000». Из зависимостей видно, что разрешение спектрометра «Гранд» улучшается примерно в 2 раза с

применением линеек фотодетекторов БЛПП-4000 вместо БЛПП-2000 (подробно характеристики спектрометра «Гранд» с применением данных типов детекторов изучались в работе [9]). При этом разрешение спектрометров «Гранд» с БЛПП-4000 и «Гранд-2000» с БЛПП-2000 становятся практически одинаковыми. Наилучшим разрешением обладает конфигурация спектрометра «Гранд-2000» с применением детекторов БЛПП-4000, его значение уменьшается примерно в 2 раза по сравнению с 2 и 3 конфигурацией рис. 4.

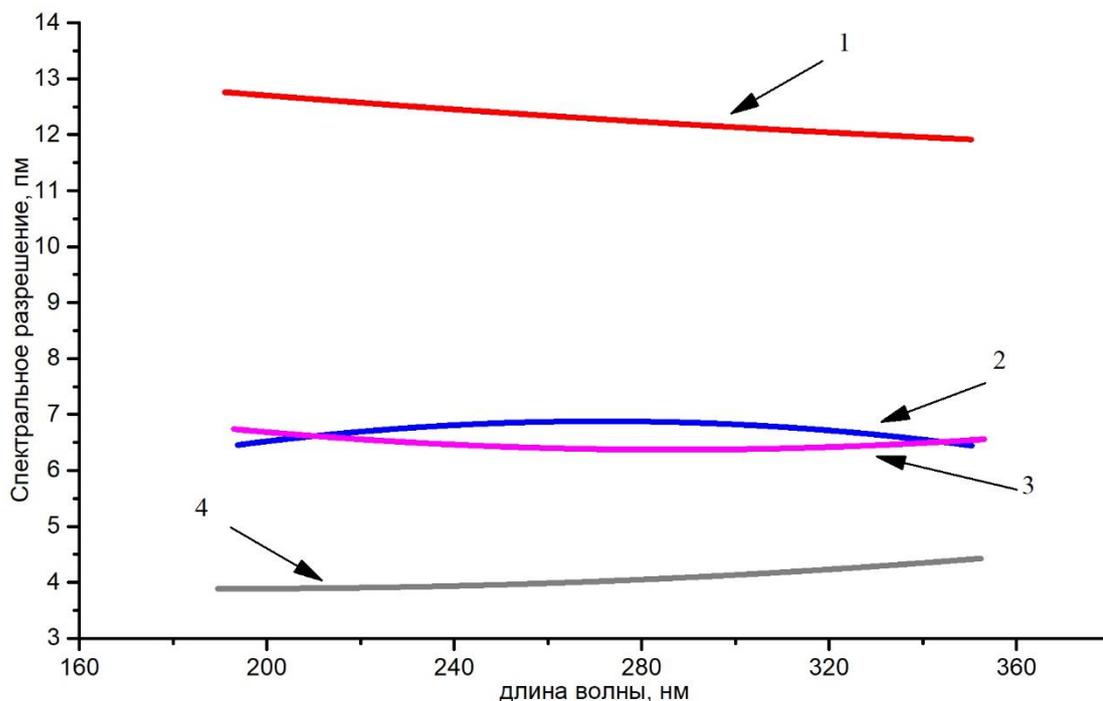


Рис. 4. Зависимость спектрального разрешения спектрометров от длины волны: 1) «Гранд» с линейками фотодетекторов БЛПП-2000; 2) «Гранд» – БЛПП-4000; 3) «Гранд-2000» – БЛПП-2000; 4) «Гранд-2000» – БЛПП-4000

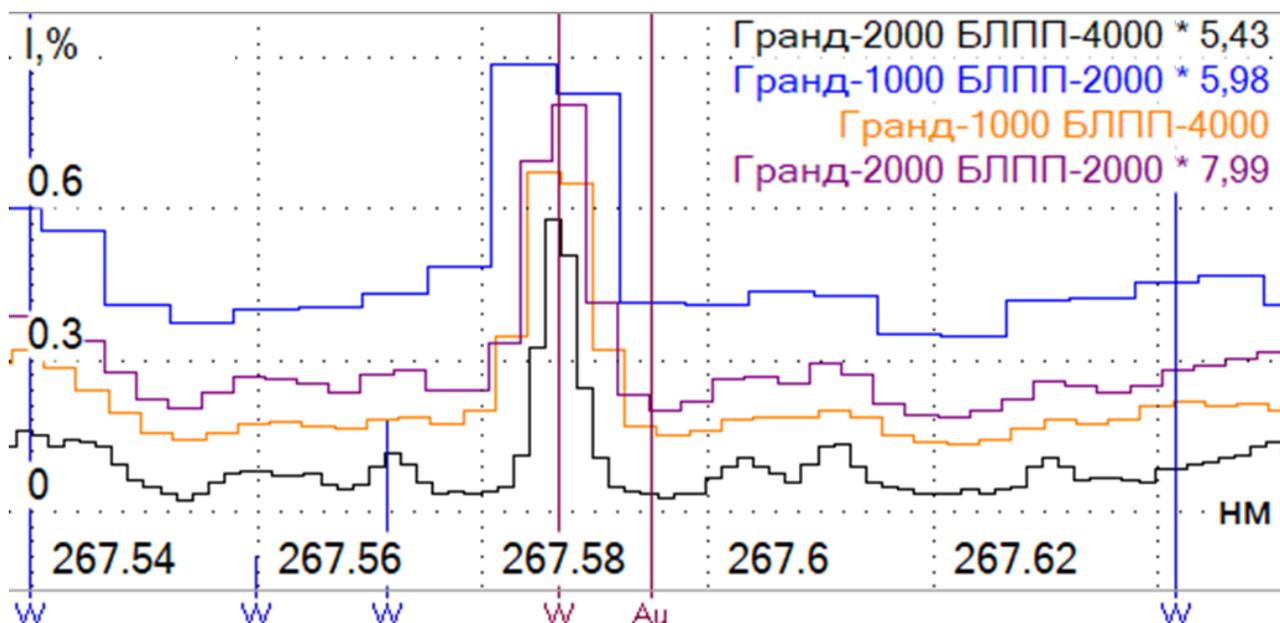


Рис. 5. Фрагмент спектра образца состава алюмосиликатных рыхлых отложений СГХМ-4 с спектральной линией W I 267.5867 нм, расположенной рядом с линией Au I 267.595 нм, зарегистрированной линейками БЛПП-2000 и БЛПП-4000 на спектрометрах «Гранд» и «Гранд-2000». При построении графиков исходные значения были умножены на коэффициент для согласования масштаба.

Для наглядного представления изменения в спектральном разрешении на рис. 5 показан фрагмент спектра государственного СО состава алюмосиликатных рыхлых отложений СГХМ-4 с спектральной линией вольфрама 267.5867 нм, расположенной рядом с линией золота 267.595 нм. Интенсивности спектров были умножены на коэффициент для согласования масштаба.

На рисунке видно спектральное наложение линии W I 267.5867 нм на линию Au I 267.595 нм из-за недостаточного разрешения спектрометра «Гранд» с линейками БЛПП-2000. В спектре, полученном с использованием линеек БЛПП-4000 в спектрометре «Гранд» и БЛПП-2000 в «Гранд-2000», спектральное наложение линии W на линию Au становится значительно меньше, а в спектрометре «Гранд-2000» с БЛПП-4000 такого наложения не наблюдается, в чем можно убедиться по фрагментам спектров, представленным на рис. 6.

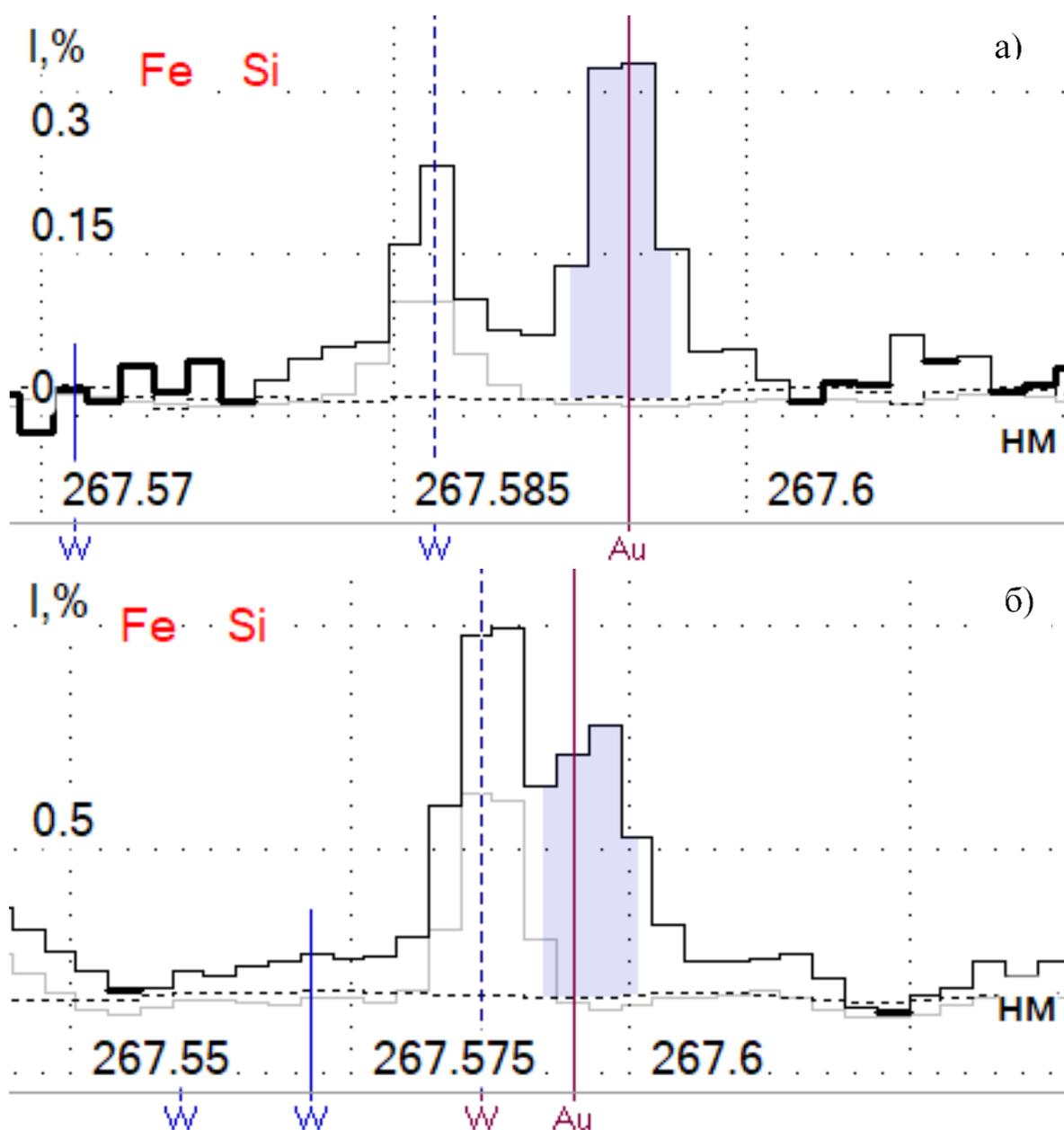


Рис. 6. Фрагменты спектров образца состава алюмосиликатных рыхлых отложений СГХМ-4 содержащий вспышку спектральной линии Au I 267.595 нм и расположенную рядом с линией W I 267.5867 нм, зарегистрированной линейками БЛПП-4000 на спектрометре «Гранд-2000» (а) и «Гранд» (б)

### Сравнение результатов анализа вещества

Оценка комплексного влияния разных конфигураций приборов исследовалась на определении золота в геологических образцах методом САЭС. Для этого производилась регистрация СО, паспортные данные которых представлены в табл. 1, в режиме «Сцинтилляция». Способ вычисления аналитического сигнала, используемого для определения валового содержания золота и количества вспышек его частиц-носителей, подробно описан в работе [3]. Полученные градуировочные зависимости представлены на рис. 7 и 8. Угол наклона всех полученных графиков близок к 45°, что свидетельствует об оптимальности выбранных условий получения, регистрации и обработки аналитических сигналов. Среднеквадратическое отклонение (СКО) градуировки графиков практически не отличалось для всех случаев кроме конфигурации «Гранд-2000» с детекторами «БЛПП-4000», следовательно, влияние на повторяемость результата измерений этих конфигураций оборудования не значительно, а повышение СКО в конфигурации «Гранд-2000» с детекторами «БЛПП-4000» возможно связано с меньшей чувствительностью детектора и, как следствие, обнаружением меньшего количества вспышек частиц золота, что приводит к повышению СКО.

Табл. 1. Стандартные образцы

Индекс СО	Номер по реестру страны-производителя	Тип СО	Аттестованное содержание Au, г/т
ОСО 64-86	KZ.03/01.00208-2010, Казахстан	Почва	$0.0076 \pm 0.0008$
РСП-1	ОСО 202-90, РФ	Руда сульфидно-полиметаллическая	$1.44 \pm 0.05$
РЗ-6	ОСО 283-96, РФ	Руда золотосульфидная	$4.1 \pm 0.1$
СЗК-3	ГСО 2739-83, РФ	Флотоконцентрат золотосодержащей руды	$34 \pm 1$
ХО-1	ГСО 1703-86, РФ	Хвосты обогащения	$0.07 \pm 0.01$
РКЗ-7	ОСО 494-11, РФ	Руда кварцевая золотосодержащая	$0.076 \pm 0.006$

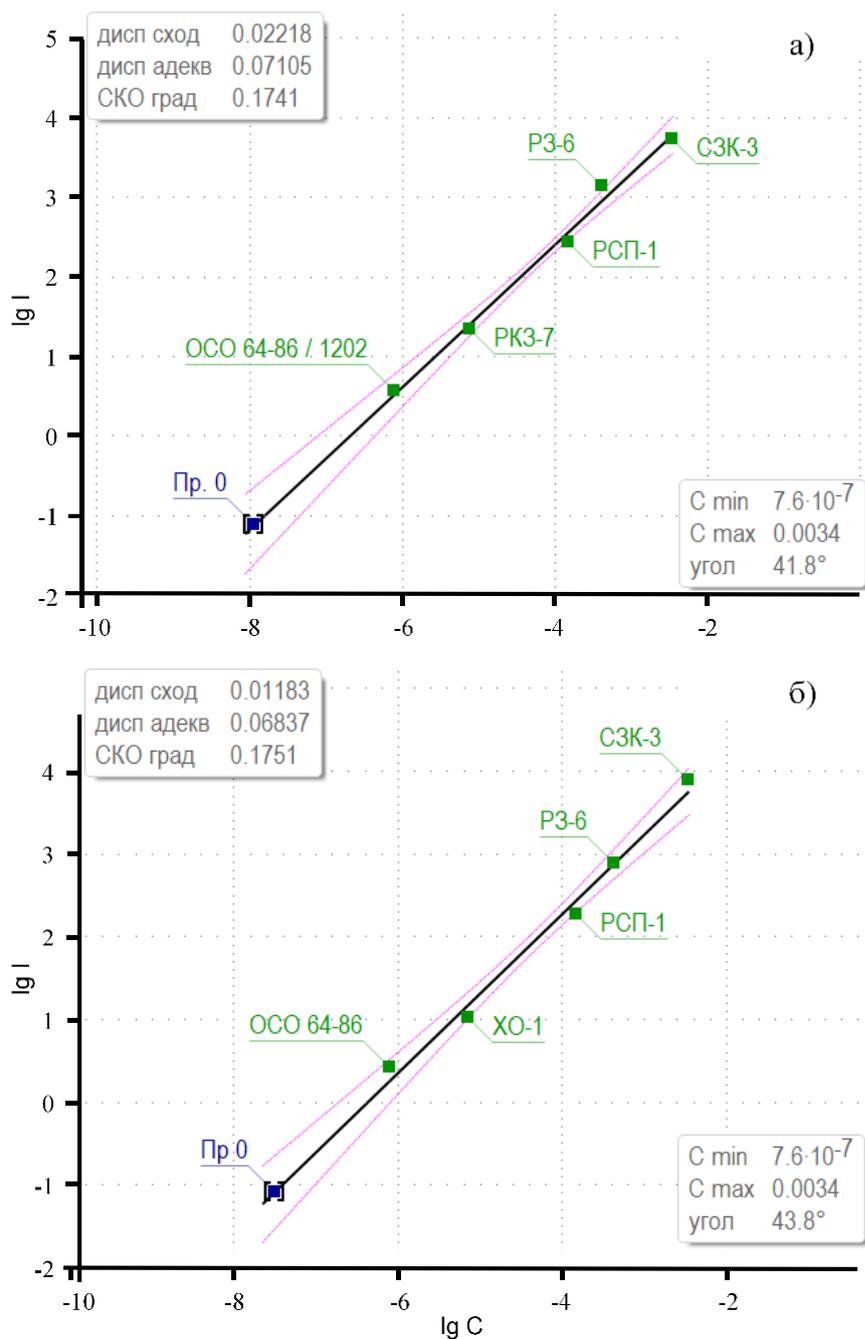


Рис. 7. Градуировочные зависимости интенсивности  $I$  (%) спектральных линий золота Au I 267.595 нм от их содержания  $C$  (г/т) в СО, полученные с использованием линеек БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б) на спектрометре «Гранд» (время базовой экспозиции 3 мс)

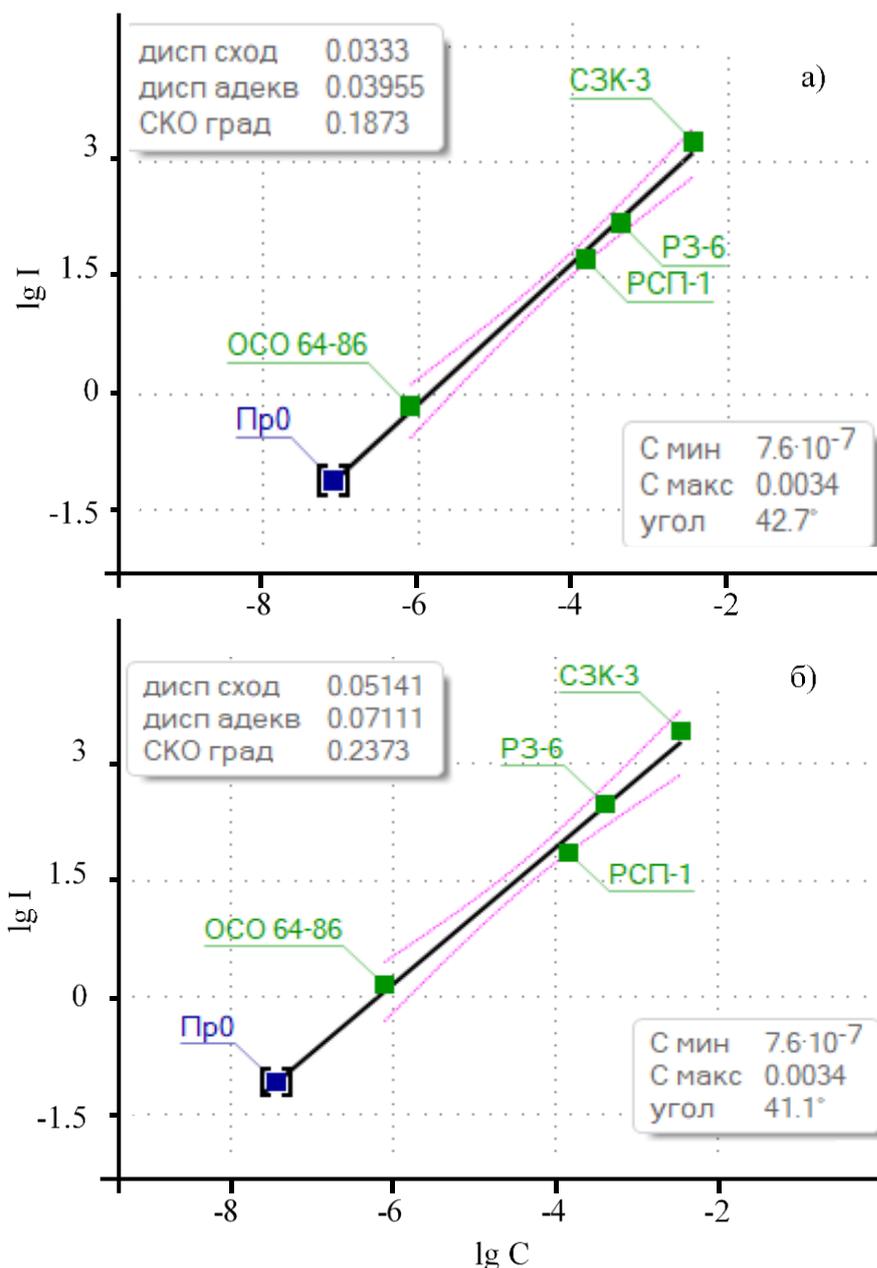


Рис. 8. Градуировочные зависимости интенсивности  $I$  (%) спектральных линий золота Au I 267.595 нм от их содержания  $C$  (г/т) в СО, полученные с использованием линеек БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б) на спектрометре «Гранд-2000». При времени базовой экспозиции 1.5 мс (а) и 3 мс (б)

Важным показателем прибора является предел обнаружения, оценить его можно по значению нулевого порога ( $Pr_0$ ). Его величина есть не что иное, как минимальная интенсивность одиночной вспышки, которую способен зарегистрировать спектральный прибор, следовательно, увеличение значения  $Pr_0$  приводит к тому, что для вычисления аналитического сигнала будут использоваться только интенсивности от более крупных частиц аналита. Подробное описание способа расчёта нулевого порога представлено в работе [11]. Сопоставив по графикам градуировочных зависимостей (рис. 7 и 8) какому содержанию соответствует интенсивность  $Pr_0$ , были получены значения чувствительности прибора, соответствующие минимальному содержанию аналита в одной единственной частице-носителе золота, от которой зарегистрирована вспышка. Полученные данные представлены в табл. 2. Стоит понимать, что содержание золота, вычисленное по значению  $Pr_0$  не

соответствует реальным пределам обнаружения спектрометров, а показывает какие самые слабые вспышки аналита могут быть зарегистрированы прибором. На практике величина предела обнаружения может оказаться выше из-за влияния внешних факторов, которые не учитывались в ходе эксперимента. Например, такими ограничениями могут являться выгорание более мелких частиц до входа в зону регистрации прибора, либо спектральные влияния при использовании проб с матрицей отличной от исследованных.

Табл. 2. Пределы обнаружения золота

Спектрометр	Детектор (время базовой экспозиции)	Предел обнаружения, мг/т
Гранд	БЛПП-2000 (3мс)	$0.103 \pm 0.020$
	БЛПП-4000 (3мс)	$0.7 \pm 0.6$
Гранд-2000	БЛПП-2000 (1.5мс)	0.8*
	БЛПП-4000 (3мс)	$3.6 \pm 0.3$

\* - измерение производилось однократно

### **Заклучение**

Исследование характеристик спектрометров «Гранд» и «Гранд-2000» с анализаторами МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 показало, что разрешение нового спектрометра «Гранд-2000» примерно в два раза лучше, чем у спектрометра «Гранд» и замена линеек БЛПП-2000 на БЛПП-4000 в любом из спектрометров приводит к улучшению спектрального разрешения примерно в два раза, что подтверждалось ранее [9]. При этом с линейками БЛПП-2000 светосила спектрометра «Гранд» равна светосиле «Гранд-2000» в области длины волны 190 нм и становится больше в 5 раз в области 350 нм, а при замене линеек на БЛПП-4000 его преимущество возрастает до 3-8 раз. Так же ранее в работе [9] было показано, что ОСШ детектора БЛПП-2000 выше чем у БЛПП-4000 примерно в 5 раз.

Таким образом, можно сделать вывод, что спектрометр «Гранд-2000» с анализаторами МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 обладает лучшей светосилой в коротковолновой области, по сравнению со спектрометром «Гранд» с линейками БЛПП-4000, при этом их спектральные разрешения равны. А использование в спектрометре «Гранд-2000» линеек БЛПП-4000 позволяет добиться разрешения в 4 нм, что при анализе геологических проб, спектры которых часто содержат множество спектральных линий, может существенно улучшить результаты определения массовых долей веществ за счёт снижения спектральных наложений на линию аналита.

### **Литература**

1. Райхбаум Я.Д., Малых В.Д., Лужкова М.А. Сцинтилляционный метод спектрального анализа тантала и ниобия в рудах // Заводская лаборатория. 1963. Т. 6. С. 677–680.
2. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Институт г. Иркутск, 1994. 64 с.
3. Дзюба А.А. 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. С. 6–15.
4. Васильева И.Е. и др. Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных сред // Эталоны. Стандартные образцы. 2015. № 1.
5. Васильева И.Е. и др. Благородные металлы в образцах черных сланцев золоторудного месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) по данным метода сцинтилляционной дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Геология и геофизика. 2018. Т. 59, № 8. С. 1238–1253.

6. Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1 (II). С. 96–102.
7. Пейсахсон И.В. Оптика спектральных приборов. Машиностроение, 1975.
8. 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, № 1–2. С. 24–33.
9. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии // Аналитика и контроль. 2019. Т. 1, № 23. С. 35–42.
10. Лабусов В.А. и др. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1–2. С. 7–13.
11. Шабанова Е.В. и др. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением // Аналитика и контроль. 2010. № 4. Уральский федеральный университет, 2010. С. 186–200.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-2000»

А. А. Дзюба<sup>1,2</sup>, С. В. Додонов<sup>3</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

### *Аннотация*

Проведена оценка аналитических характеристик нового спектрометра высокого разрешения «Гранд-2000» с линейками фотодетекторов БЛПП-4000 путём экспериментального сравнения с широко используемым спектрометром «Гранд» с линейками БЛПП-2000 в составе комплекса «Гранд-Поток» с электродуговой установкой для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания. Показано, что использование спектрометра «Гранд-2000» при решении задачи определения массовых долей элементов в геологических и техногенных порошковых пробах не приводит к очевидному улучшению результата. Его трехкратное преимущество по спектральному разрешению уменьшает спектральные влияния со стороны мешающих элементов, но это приводит как к уменьшению, так и к увеличению значения относительной систематической погрешности по модулю, что может говорить о дополнительных неучтенных влияющих факторах, например, неоптимальных для данного прибора алгоритмов обработки спектров. Полученные результаты показывают хорошие перспективы при использовании спектрометра «Гранд-2000» для определения массовых долей элементов в пробах со сложным спектром, но также указывают на необходимость проведения дополнительных исследований для определения оптимальных параметров обработки спектров. Кроме того, выявлена возможность применения спектрометра «Гранд-2000» для уточнения и корректировки существующей базы данных длин волн спектральных линий.

**Ключевые слова:** спектральный комплекс «Гранд-Поток», «Гранд-2000», быстродействующий анализатор МАЭС, спектральное разрешение, геологические порошковые пробы, атомно-эмиссионная спектрометрия.

### **Введение**

Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) с введением пробы способом просыпки-вдувания в дуговой разряд переменного тока получила широкое распространение в странах СНГ как чувствительный и экспрессный метод анализа геологических проб [1–7]. Тем не менее зачастую результаты определения содержания элементов данным методом являются полуколичественными ввиду ряда мешающих факторов. Одним из них является спектральные наложения мешающих элементов на линии аналитов [8], т.к. спектры геологических проб отличаются наличием большого количества спектральных линий. Для уменьшения подобных влияний компания «ВМК-Оптоэлектроника» ведет разработку новых линеек фотодетекторов и спектрометров, обладающих повышенным спектральным разрешением. Так ранее была разработана линейка БЛПП-4000 [9] обладающая вдвое большей пространственной разрешающей способностью по сравнению с используемыми ранее детекторами. С целью дальнейшего увеличения спектральной разрешающей способности на основе линеек БЛПП-4000 был разработан высокоразрешающий спектрометр, построенный по схеме Пашена-Рунге с диаметром круга Роуланда 2м, –

«Гранд-2000». Этот спектрометр обладает с одной стороны повышенной разрешающей способностью в сравнении с большинством выпускаемых в настоящее время спектральных приборов, но с другой стороны имеет меньшую светосилу, что негативно может сказаться на пределах обнаружения [10].

Целью данной работы является оценка аналитических характеристик экспериментального образца спектрометра «Гранд-2000» путём сравнения с характеристиками широко используемых спектрометров «Гранд», а также определение возможных областей применения спектрометра «Гранд-2000».

### Экспериментальная часть

В работе использовались две спектральные установки, которые состояли из спектрометра и источника возбуждения спектра (ИВС). Первая спектральная установка (далее «Гранд») включала: спектрометр «Гранд», который регистрировал диапазон длин волн 190–350 нм с использованием анализатора МАЭС на базе фотодетекторов БЛПП-2000, спектральное разрешение при этом равнялось 13 пм; и спектрометр «Колибри-2» с детекторами БЛПП-2000, регистрирующего диапазон длин волн 400–800 нм с разрешением 400 пм. Вторая установка – спектрометр «Гранд-2000», который состоит из двух параллельно работающих полихроматоров по схеме Пашена-Рунге. Первый полихроматор выполнен на основе вогнутой дифракционной решётки 2400 штр/мм с радиусом кривизны поверхности подложки два метра. Спектр на выходе первого полихроматора в диапазоне 190–350 нм регистрируется двумя сборками линеек фотодетекторов БЛПП-4000 по 14 линеек каждая с разрешением 4 пм. Второй полихроматор выполнен на основе вогнутой дифракционной решётки 900 штр/мм и радиусом кривизны поверхности подложки один метр. Спектр на выходе второго полихроматора в диапазоне 350–790 нм регистрируется одной сборкой из 14 линеек БЛПП-4000 с разрешением 30 пм. Схематично регистрируемые спектральными установками диапазоны с указанием спектрального разрешения изображены на рис. 1. Анализаторы МАЭС работали при времени базовой экспозиции 3 мс. В качестве ИВС в обеих установках использовалась электродуговая установка для анализа порошковых проб по способу просыпки-вдувания «Поток» в оптимальном режиме для анализа геологических проб согласно работе [11]: дуга переменного тока  $\pm 22$  А с частотой 100 Гц; обжиг электродов – 30 А в течение 2 с; скорость подачи вещества в плазму дугового разряда – 13 мм/с. Навеску 150 мг исследуемого образца равномерно рассыпали на транспортере и подавали в дуговой разряд. Обработку спектров проводили в программном обеспечении «Атом 3.3».

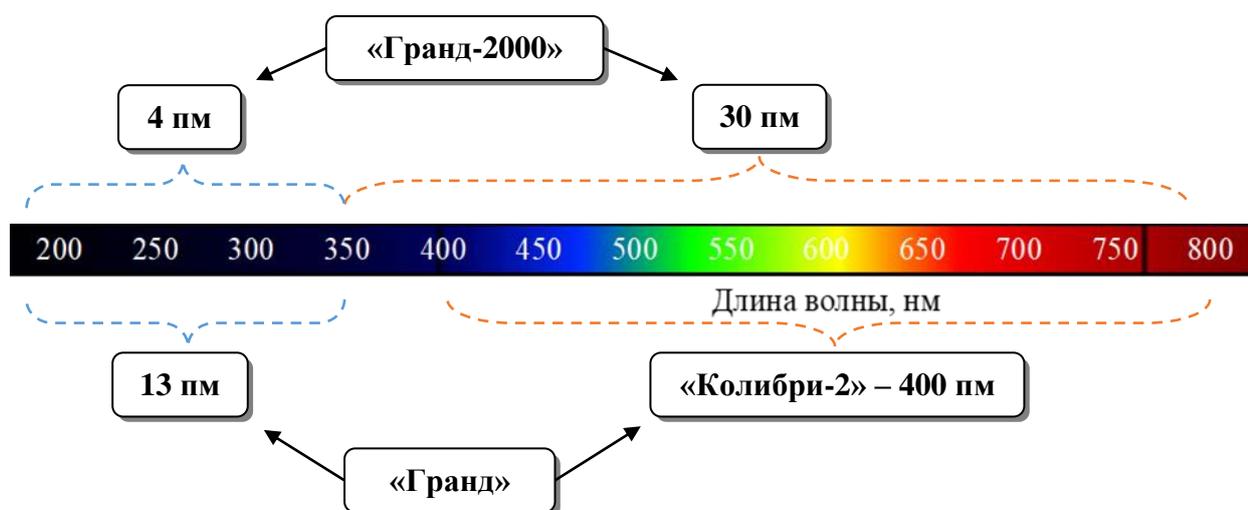


Рис. 1. Разрешение спектрометров по длинам волн

В ходе работы были произведены по 3 съемки 20 стандартных образцов различного состава (табл. 1) на двух спектрометрах. Полученные и обработанные в описанных условиях

спектры стандартных образцов (СО) горных пород, руд, почв и осадков первой серии измерений использованы для построения градуировочных графиков (обучающая выборка), по которым определялись содержания элементов в образцах остальных серий измерений (тестовая выборка). В обучении и тесте использовались одни и те же СО. На рис. 2 показаны, в качестве примера, градуировочные зависимости  $\text{Cu}$  282.437 нм, построенные для двух спектрометров по обучающим выборкам СО.

Табл. 1. Аттестованные значения содержания элементов в стандартных образцах

Образец	Аттестованные содержания элементов, масс%											
	Ag	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	As	Sn	Sb	Mo	Cr	Cd
ГСО 8079-94	0.00037	0.73	0.62	0.41	–	–	–	–	–	–	–	0.016
ГСО 8078-94	0.00016	0.38	0.21	0.15	–	–	–	–	–	–	–	0.0036
AMIS 516	–	0.007	–	–	0.112	0.0203	–	–	–	–	16.6	–
ХО-1	0.000058	0.07	–	–	0.11	–	–	–	–	–	–	–
СЧС-1	–	0.0034	0.00082	0.0096	0.0039	0.0013	0.004	0.00022	–	0.00017	0.0128	–
ГСО 7025-93	0.00008	0.077	–	–	–	–	–	–	–	0.067	–	–
СГХМ-4	–	0.025	0.011	0.039	0.0025	0.0009	–	0.04	0.017	–	0.0076	0.0009
КН-1	0.00234	3	–	–	5.4	–	–	–	–	–	–	–
СГХМ-3	0.00026	0.026	–	0.0144	0.0019	0.0011	–	0.0004	–	0.0029	0.0028	–
РСП-1	0.0029	10.3	–	0.015	1.1	0.017	–	–	–	–	–	–
СЗР-4	0.000036	–	–	–	–	–	0.5	–	0.00135	–	–	–
СО-33	0.0232	0.88	–	6.24	0.0015	0.0011	0.043	–	–	0.014	–	0.06
СЛг-1	0.000047	0.0039	0.00149	0.0097	0.005	0.002	0.0046	–	–	–	0.0116	–
РЗ-6	0.000073	–	–	–	–	–	0.09	–	–	–	–	–
СЗК-3	0.00057	–	–	–	–	–	8	–	0.02	–	–	–
Эт.1 *	0.000003	0.0006	0.0004	0.0003	0.0012	0.00013	0.003	0.0001	0.0003	0.00008	0.0007	0.00003
Эт.2 *	0.00001	0.0013	0.0011	0.001	0.0019	0.0002	0.01	0.0002	0.001	0.00015	0.0014	0.0001
Эт.4 *	0.0001	0.01	0.01	0.01	0.011	0.001	0.1	0.0011	0.01	0.001	0.01	0.001
Эт.6 *	0.001	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	1	0.01	0.1	0.01	0.1	0.01
Эт.8 *	0.01	1	1	1	1	0.1	–	0.1	–	–	1	0.1

Примечание: \* - Спектральные эталоны БГЭ, серия «Гранит-10» ОСО № 493–11

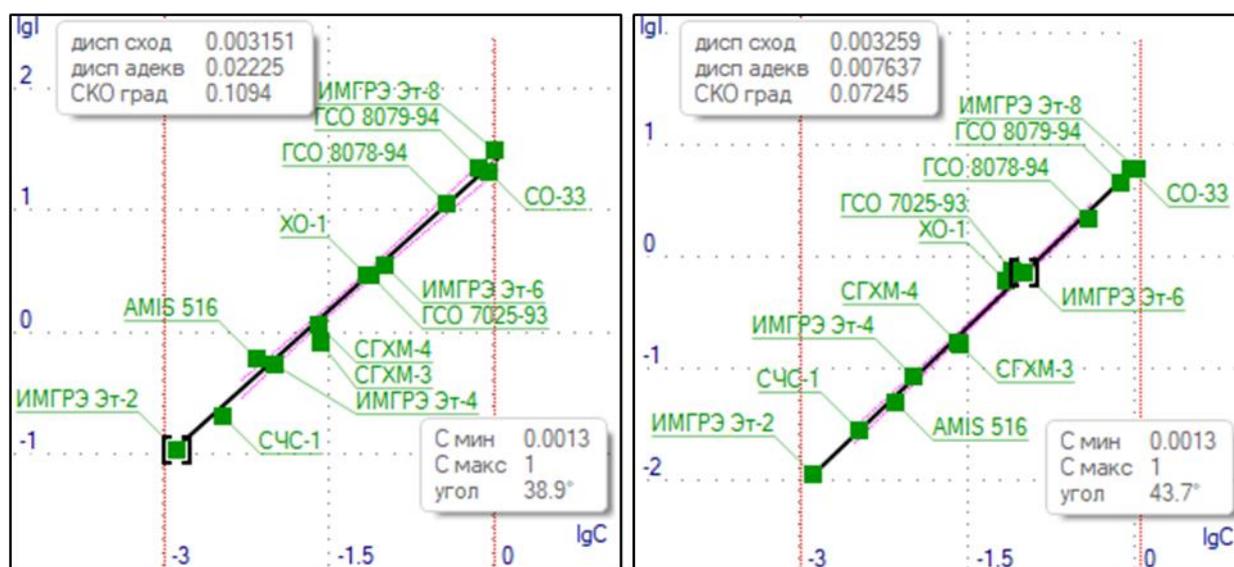


Рис. 2. Примеры градуировочных зависимостей содержания  $\text{Cu}$  282.437 нм на двух спектрометрах: «Гранд» – слева, «Гранд-2000» – справа

Оптимальность выбранных условий получения, регистрации и обработки аналитических сигналов подтверждается линейными градуировочными графиками с углами наклона близким к  $45^\circ$ .

### **Метрологические характеристики результатов определения валовых содержаний элементов**

Как упоминалось ранее, в АЭС является актуальным увеличение разрешающей способности. Разрешение спектрального прибора напрямую влияет на аналитические характеристики спектрального анализа, так как в геологических пробах присутствует большое количество спектральных линий, взаимные наложения которых приводит либо к завышению определяемых концентраций элемента, либо занижению в случае, когда близко расположенные линии завышают значения определяемого спектрального фона в окрестности исследуемой спектральной линии [8]. По полученным в ходе эксперимента спектрам можно наблюдать такие влияния. Так, на рис. 3 показаны фрагменты спектров в окрестности линии Cd 228.802 нм, полученные при возбуждении СО ИМГРЭ-эт.4 в установке «Поток», видно, что на спектрометре «Гранд-2000» происходит пространственное разделение линий кадмия и мышьяка, которые на спектрометре «Гранд» неразрешимы. Помимо разделения линий, регистрация спектра с высоким разрешением предоставляет дополнительные возможности по уточнению длин волн спектральных линий в существующих базах, что можно наблюдать на рис. 4. Здесь приведен пример участков спектра в районе спектральной линии Sn 283.999 нм. Видно, что её положение в спектре, зарегистрированном «Гранд-2000», смещено левее относительно положения из базы данных и соответствует длине волны 283.9978 нм, при этом положение длин волн относительно ячеек фотодетектора контролируется в каждом спектре корреляционным методом по спектральным линиям железа [12], что исключает сдвиг спектра по прошествии длительного времени от момента первоначального профилирования шкалы длин волн. При этом в спектре со спектрометра «Гранд» смещение данной линии не наблюдается в виду меньшего спектрального разрешения.

Дополнительную информацию можно получить и о форме спектральных линий, что не доступно на приборах с более низким разрешением. Так, на рис. 5 показан фрагмент спектра с чувствительной спектральной линией Cu 324.7532 нм. Видно, что даже при низкой интенсивности спектральная линия существенно уширена и ассиметрична, что может указывать на эффект самопоглощения данной спектральной линии даже на низких значениях содержания меди в пробе, в данном случае – 70 г/т. В спектрах с более низким разрешением подобный эффект можно перепутать со спектральным наложением, что изображено на данном рисунке. Видно, что в базе данных спектральных линий ПО «Атом» рядом с линией меди есть линия молибдена, которая в спектре с низким разрешением лежит в границах исследуемой спектральной линии, а в спектре с высоким разрешением находится достаточно далеко и может быть идентифицирована как отдельная спектральная линия.

На рис. 6 показан фрагмент спектра со спектральной линией Bi 306.772 нм, которая при низком разрешении (рис. 6,а) выглядит как немного уширенная, а при высоком (рис. 6,б), начиная с малых содержаний, когда спектральная линия только появляется из спектрального фона, выглядит как две отдельные линии. Тем не менее в базах данных спектральных линий, в том числе NIST [13], отмечена только одна длина волны линии висмута в данном диапазоне длин волн, которая расположена между двух этих линий.

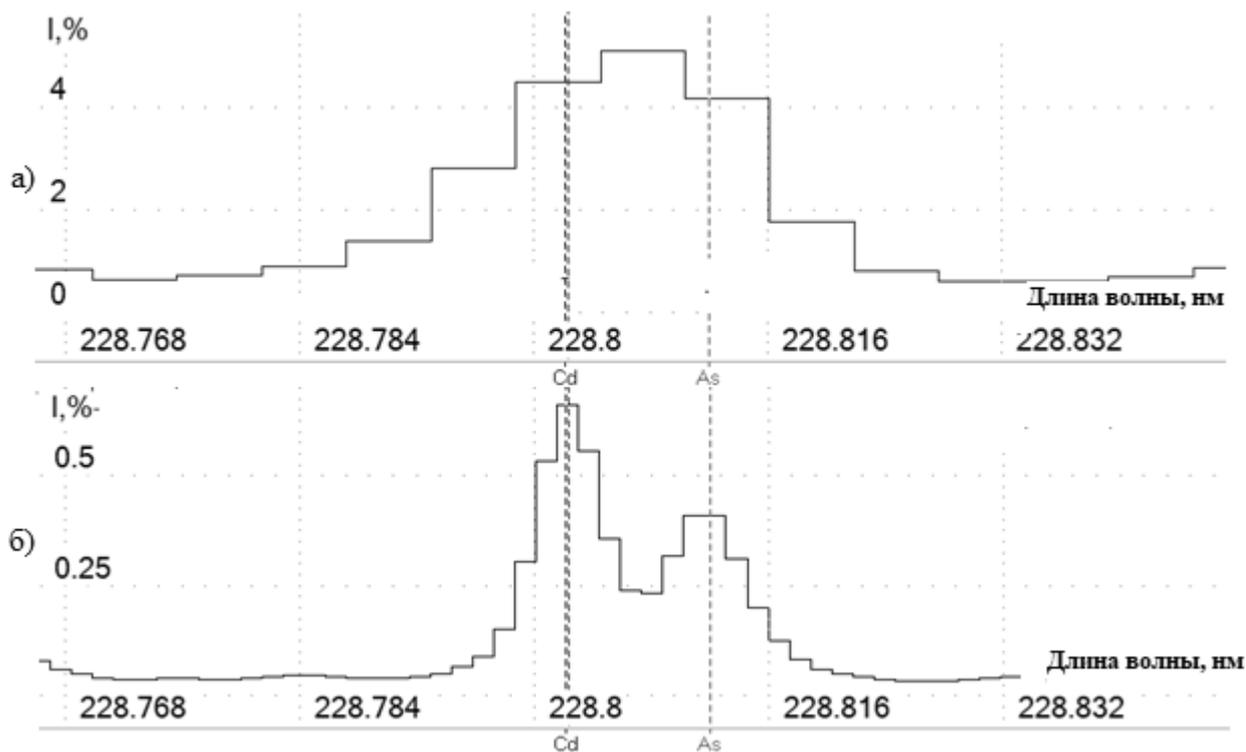


Рис. 3. Фрагменты спектров в окрестности линии Cd 228.802, зарегистрированные спектрометром «Гранд» (а) и «Гранд-2000» (б), полученные при возбуждении СО ИМГРЭ-эт.4 в установке «Поток»

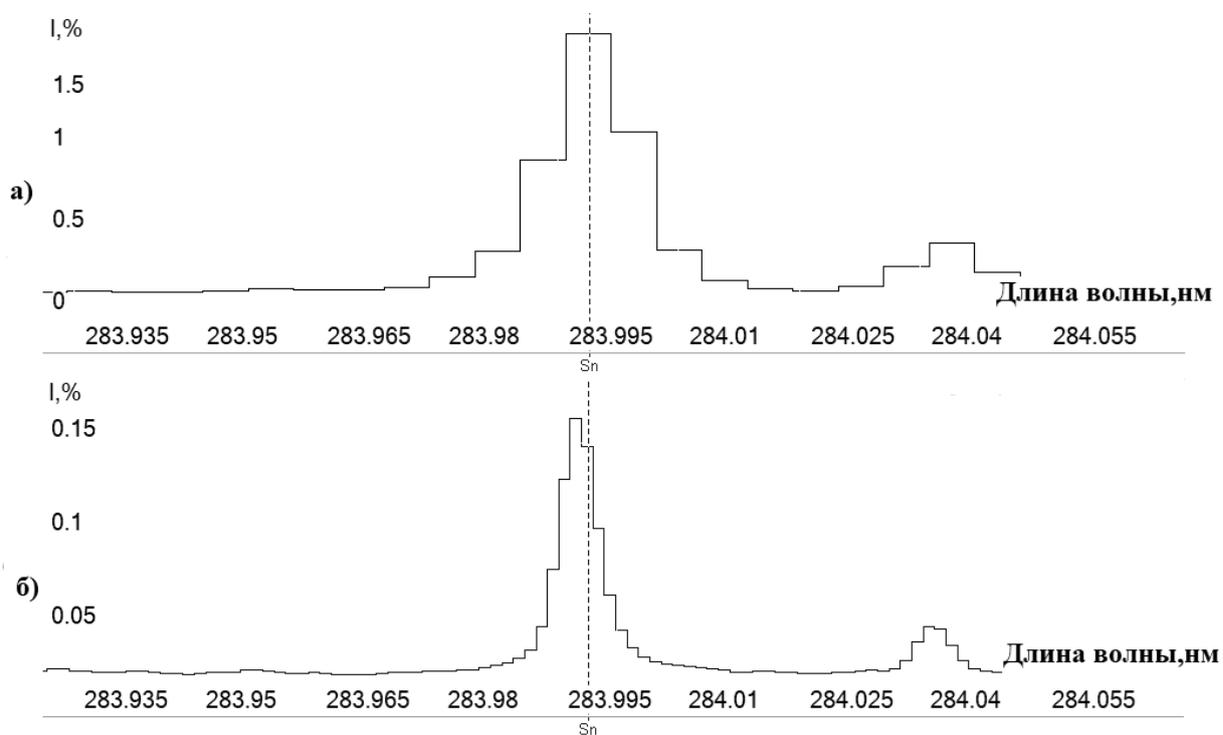


Рис. 4. Фрагменты спектров в окрестности спектральной линии Sn 283.999нм зарегистрированный спектрометром «Гранд» (а) и спектрометром «Гранд-2000» (б), полученный при возбуждении СО ДВГ в установке «Поток»

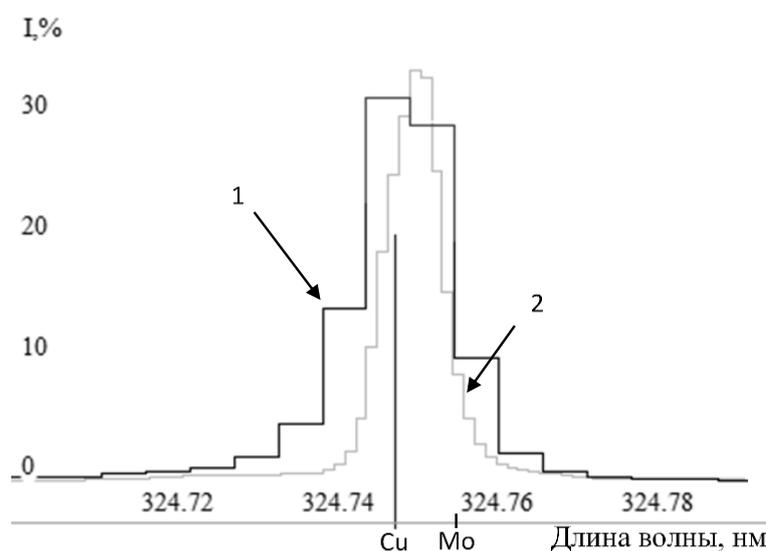


Рис. 5. Фрагмент спектра в окрестности спектральной линии Cu 324.7532 нм, зарегистрированный спектрометрами «Гранд» (1) и «Гранд-2000» (2), полученный при возбуждении СО ДВГ в установке «Поток». Содержание меди 70 г/т. Спектр №2 умножен на коэффициент для согласования масштаба

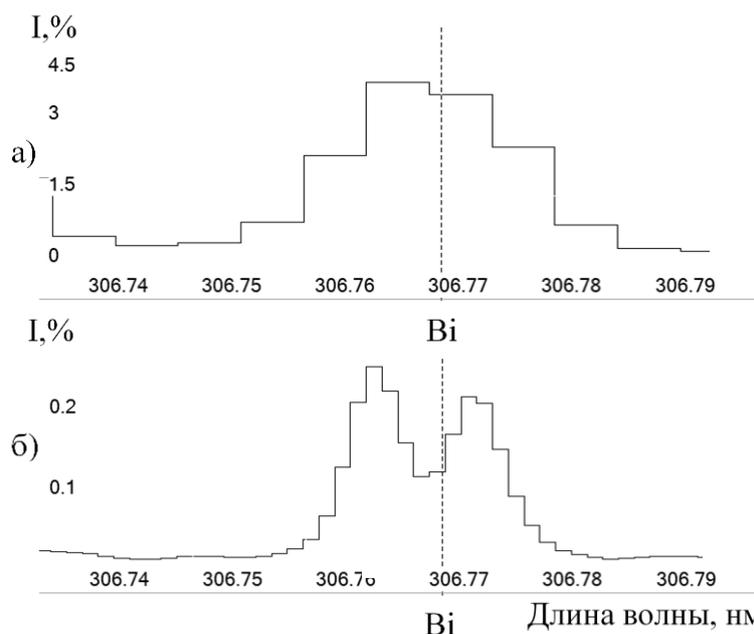


Рис. 6. Фрагмент спектра в окрестности спектральной линии Bi 306.772 нм, зарегистрированный спектрометром «Гранд» (а) и спектрометром «Гранд-2000» (б), полученный при возбуждении СО ДВГ в установке «Поток»

Для определения метрологических характеристик по полученным спектрам первой серии измерений были построены градуировочные зависимости для 30 спектральных линий 11 элементов. Две последующие серии измерений, для тех же СО, использовались в качестве тестовых. Для определения массовой доли каждого элемента в пробе использовался усредненный результат по всем исследуемым линиям элемента. При расчетах использовали все полученные данные за исключением случаев, когда было «заражение» пробы, т.е. проба СО смешивалась с остатками предыдущей пробы, которая обладала высокой концентрацией исследуемого элемента, в тракте подачи. Такие случаи выявлялись по значительно завышенным значениям содержания определяемого элемента при первой регистрации исследуемого СО, величина которого уменьшалась в последующих повторных измерениях.

По полученным данным производился расчет метрологических характеристик результатов определения концентраций 11 элементов для каждого СО:

- относительная систематическая погрешность (**ОСП**, %) являющаяся интервальной оценкой и характеризующая правильность полученных результатов. Тенденция к росту величины ОСП по модулю указывает на возрастающие влияния различных факторов: отличия по матричному составу (под матричным элементом, согласно IUPAC [14], понимают элемент образца отличный от аналита), заражение пробы, а также наличие спектральных помех, влияние которых должно уменьшиться с увеличением разрешения спектрометра.

- относительное среднеквадратичное отклонение (**ОСКО**) результатов параллельных измерений от среднего характеризует в основном равномерность подачи пробы и однородность распределения аналита в проанализированной массе СО.

- диапазоны вариации этих характеристик.

ОСП вычислялась как отношение разницы между аттестованным и измеренным значением содержания к аттестованному значению. Минимальные и максимальные значения ОСП вычислялись по всем СО в обоих тестовых выборках. В табл. 2 представлены интервальные оценки ОСП и ОСКО для разных элементов.

Табл. 2. Метрологические характеристики определения элементов

Элемент	Спектрометр «Гранд»		Спектрометр «Гранд-2000»	
	ОСП, %	ОСКО, %	ОСП, %	ОСКО, %
Ag	-55 ÷ 35	0 ÷ 14	-47 ÷ 28	0 ÷ 32
Cu	-31 ÷ 410	0 ÷ 23	-38 ÷ 80	1 ÷ 27
Pb	-31 ÷ 150	0 ÷ 32	-27 ÷ 55	0 ÷ 29
Zn	-85 ÷ 88	0 ÷ 31	-67 ÷ 46	0 ÷ 26
Ni	-25 ÷ 67	0 ÷ 15	-21 ÷ 93	0 ÷ 21
Co	-56 ÷ 130	0 ÷ 22	-41 ÷ 170	0 ÷ 27
As	-24 ÷ 38	0 ÷ 37	-39 ÷ 42	1 ÷ 22
Sn	-35 ÷ 50	0 ÷ 27	-55 ÷ 70	1 ÷ 27
Sb	-59 ÷ 70	0 ÷ 27	-45 ÷ 60	0 ÷ 31
Mo	-12 ÷ 13	0 ÷ 35	-44 ÷ 29	0 ÷ 34
Cr	-55 ÷ 71	0 ÷ 24	-77 ÷ 190	0 ÷ 20
Cd	-44 ÷ 100	0 ÷ 24	-19 ÷ 35	1 ÷ 27

Примечания: цветом отмечено изменение размаха ОСП спектрометра «Гранд-2000» относительно «Гранд»: зеленый – уменьшение; красный – увеличение.

### Результаты и их обсуждение

Анализ данных, представленных в табл.2, показал, что при использовании высокоразрешающего спектрометра «Град-2000» для анализа разнотипных геологических проб наблюдается как уменьшение ОСП результатов определения массовой доли элементов, так и увеличение. Уменьшение ОСП наблюдается для проб со спектральными наложениями линий мешающих элементов, например, вследствие снижения влияния мешающих линий хрома в СО AMIS-516 произошло снижение ОСП определения содержания меди с 410 % до 14 %. Пример подобного влияния на линию Cu 282.437 нм приведен на рис.7,б, аналогичные влияния наблюдались на спектральных линиях Cu 261.8365 и Cu 296.1165 нм. По той же причине произошло уменьшение по модулю значения ОСП результатов определения кадмия в СО СГХМ-4, оно изменилось с 100 до 3 % (рис. 7,а).

На рис. 8 изображен другой вид спектрального влияния. Здесь в результате высокого содержания в СО СГХМ-3 кальция (12.7 масс.%) происходит повышение фона в окрестности исследуемой линии Zn 334.5015 нм, что приводит к занижению результата определения массовой доли цинка на спектрометре «Гранд» (ОСП по модулю составила 85 %), в то время как на спектрометре «Гранд-2000» это влияние снижено (ОСП – 64 %).

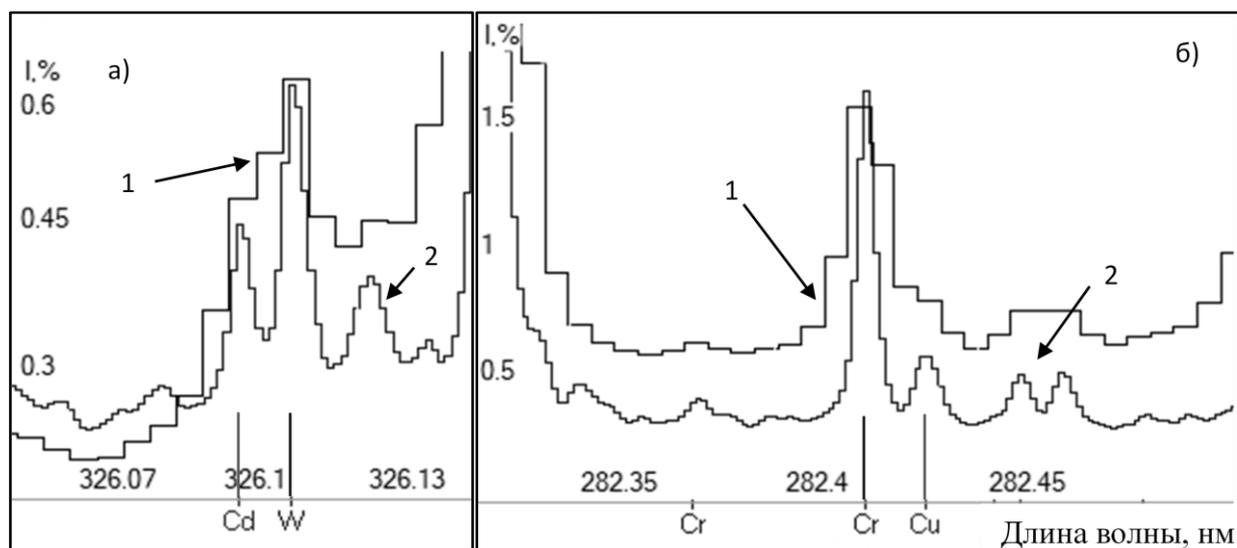


Рис. 7. Фрагменты спектров в окрестности линий Cd 326.1055 (а) и Cu 282.437 нм (б), зарегистрированный спектрометром «Гранд» (1) и спектрометром «Гранд-2000» (2), полученные при возбуждении СО СГХМ-4 (а) и AMIS-516 (б) в установке «Поток». Спектры №2 умножены на коэффициент для согласования масштаба

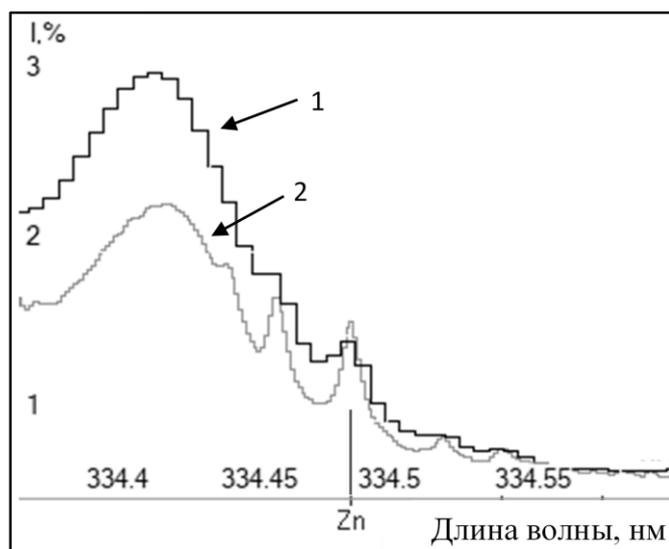


Рис. 8. Фрагмент спектра в окрестности линии Zn 334.5015 нм, зарегистрированный спектрометром «Гранд» (1) и спектрометром «Гранд-2000» (1), полученный при возбуждении СО СГХМ-3 в установке «Поток». Спектр №2 умножен на коэффициент для согласования масштаба

Помимо снижения ОСП, для ряда элементов (Ni, Co, As, Sn, Mo, Cr) обнаруживалось и ее увеличение по модулю. Например, в случае снижения спектральных влияний на линии олова (рис. 9) в СО СЧС-1 произошло занижение результатов определения значений массовой доли олова при использовании спектрометра «Гранд-2000». ОСП изменилась с 9% до -50%. Такое же занижение результатов наблюдалось и для Cr, но здесь не удалось установить никаких спектральных наложений, влияющих на результаты анализа. Тем не менее размах ОСП при использовании спектрометра «Гранд» составлял 126%, а при замене на «Гранд-2000» увеличился до 267%. Данные изменения могут свидетельствовать о дополнительных неучтенных влияющих факторах.

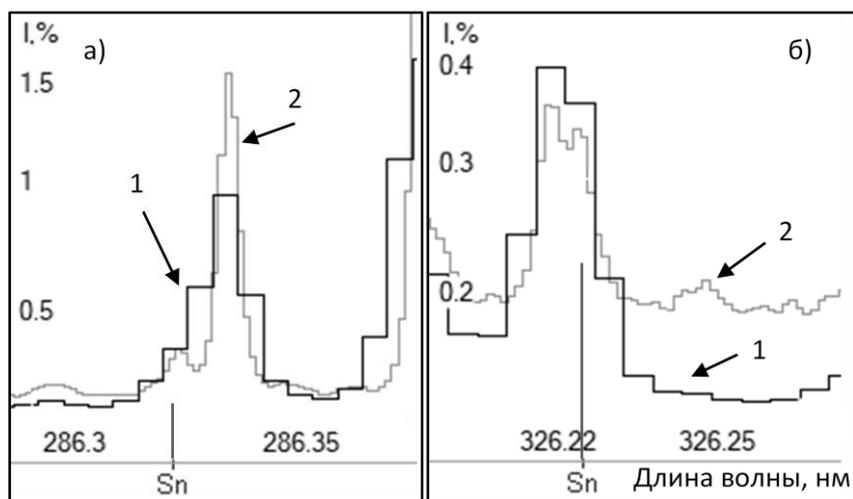


Рис. 9. Фрагменты спектров в окрестности линий Sn 286.332 (а) и 326.234 нм (б), зарегистрированный спектрометром «Гранд» (1) и спектрометром «Гранд-2000» (2), полученные при возбуждении СО СЧС-1 в установке «Поток». Спектры №2 умножены на коэффициент для согласования масштаба

Так же наблюдалось увеличение размаха ОСП с использованием спектрометра «Гранд-2000» в результате влияния явления самопоглощения. Так ОСП определения массовой доли молибдена спектрометра «Гранд» в СО ГСО 7025-93 составляла 10 %, а спектрометра «Гранд-2000» – 25 %. На рис. 10 видно, что алгоритм измерения интенсивности по интегралу трёх фотоячеек в случае уширенной линии, испытывающей самопоглощение, некорректен и требует доработки.

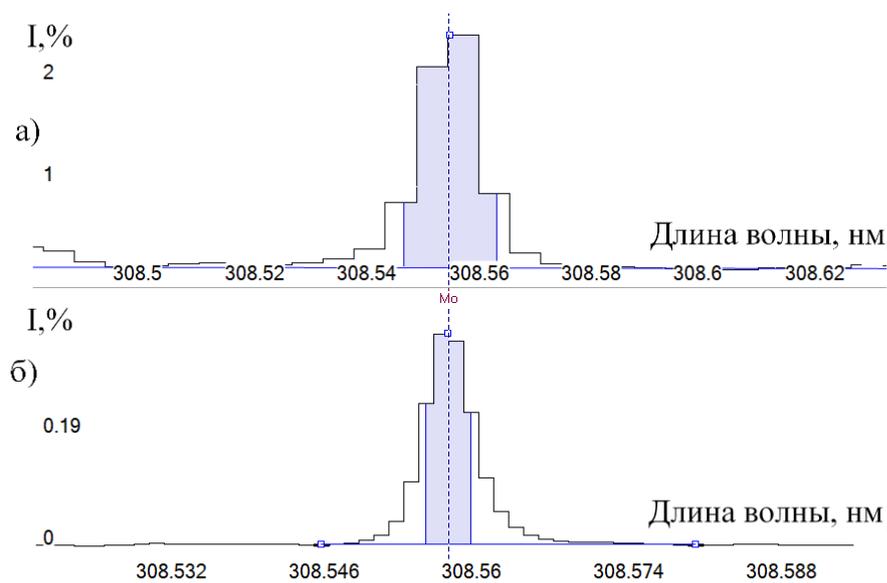


Рис. 10. Фрагмент спектра в окрестности линии Mo 308.561, зарегистрированный спектрометром «Гранд» (а) и спектрометром «Гранд-2000» (б), полученный при возбуждении ГСО 7025-93 в установке «Поток». Масштабы графиков по горизонтали изменены для наглядности

## Заключение

Таким образом, использование спектрометра «Гранд-2000» с линейками фотодетекторов БЛПП-4000, обладающего втрое лучшим спектральным разрешением, чем спектрометр «Гранд» с линейками БЛПП-2000 при решении задачи определения массовых долей элементов в геологических и техногенных порошковых пробах не приводит к очевидному улучшению результата. Несомненно, увеличение разрешения уменьшает спектральные влияния со стороны мешающих элементов, но это приводит как к уменьшению, так и к увеличению значения ОСП по модулю, что может говорить о дополнительных неучтенных влияющих факторах, например, неоптимальных для данного прибора алгоритмов обработки спектров. Полученные результаты показывают хорошие перспективы при использовании спектрометра «Гранд-2000» для определения массовых долей вещества в пробах со сложным спектром, но также указывают на необходимость проведения дополнительных исследований для определения оптимальных параметров обработки спектров. Кроме того, во время проведения данной работы выявлена возможность применения спектрометра «Гранд-2000» для уточнения и корректировки существующей базы данных длин волн спектральных линий.

## Литература

1. Баландина Н.П., Захарова М.Л. Новые возможности применения трехфазной дуги и анализатора МАЭС для спектрального анализа горных пород // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1(II). С. 31–34.
2. Мирошникова Л.К. и др. Распределение иттрия и иттербия в породах Норильского региона // Научный вестник Арктики. 2020. № 9. С. 44–49.
3. Аполицкий В.Н. Прямой интегрально-сцинтилляционный атомный эмиссионный спектральный метод анализа порошковых проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Издательство "Тест-эл", 2010. Т. 76, № 2. С. 3–9.
4. Shevelev G.A. и др. Emission determination of fluorine using «Grand-Potok» complex with sample injection into dc arc by spill-injection method // Ind. Lab. Diagnostics Mater. 2019. Т. 85, № 1(II).
5. Заякина С.Б. и др. 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, № 1–2. С. 38–41.
6. Шавекин А.С. и др. Сравнение результатов сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа, полученных с использованием установки «Поток» и дугового двухструйного плазмотрона «Факел» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1(II). С. 97–100.
7. Шевелев Г.А. и др. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1(II). С. 38–44.
8. Пупышев А.А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1 (II). С. 15–32.
9. Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1 (II). С. 96–102.
10. Дзюба А.А., Лабусов В.А., Зарубин И.А. Новый атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-2000» // Материалы XVII Международного симпозиума. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». 2021. С. 187-197.
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, № 1–2. С. 24–33.

12. Панкратов С.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А. Автоматическое подпрофилирование спектра по заданным элементам с помощью кросс-корреляции // *Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности»*. Новосибирск, 2013. С. 124–128.
13. Kramida A. и др. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1) [Электронный ресурс] // NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8). 2021. URL: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
14. Guilbault G.G., Hjelm M. Nomenclature for automated and mechanised analysis (Recommendations 1989) // *Pure Appl. Chem.* 1989. Т. 61, № 9. С. 1657–1664.

## РАСШИРЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА АНАЛИЗАТОРОВ МАЭС НА ОСНОВЕ ЛИНЕЕК ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛПП-2000 И БЛПП-4000

С. А. Бабин<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, Д. О. Селюнин<sup>1,2</sup>, О. В. Пелипасов<sup>1,2</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: labusov@vmk.ru

### *Аннотация*

Получены формулы зависимости отношения сигнал-шум и динамического диапазона регистрации спектральных линий в интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии в зависимости от параметров линеек фотодетекторов и спектрального фона.

Предложено увеличение динамического диапазона в сторону регистрации больших интенсивностей линий за счёт непрерывной регистрации спектров в течение времени измерения с попеременным чередованием накоплений двух различных продолжительностей. Режим внедрён в анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Теоретически показано, увеличение динамического диапазона регистрации на два порядка в интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии со стабильными источниками возбуждения спектра, таких как ИСП и МП плазма.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия, индуктивно-связанная плазма, микроволновая плазма, анализатор спектров, МАЭС, линейки фотодетекторов, расширенный динамический диапазон, чередование времён экспозиций.

### **Введение**

В настоящее время в составе атомно-эмиссионных спектрометров все чаще используются высокоскоростные анализаторы МАЭС, созданные на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 или БЛПП-4000 [1,2]. Малое значение шума чтения – среднеквадратического отклонения (СКО) выходного сигнала линеек в отсутствие излучения – позволяет достигать высокой чувствительности анализатора при регистрации спектральных линий с низким уровнем спектрального фона. Это, в частности, позволило достичь низких пределов обнаружения в сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрии (САЭС) порошковых проб, в спектрах которых уровень спектрального фона настолько мал, что его дробовой шум существенно ниже в сравнении с СКО шума чтения, поскольку регистрация ведется с малым временем базовой экспозиции (продолжительность отдельного накопления) равной единицам миллисекунд [3,4].

Другой областью, где интенсивность спектрального фона низка, является интегральная атомно-эмиссионная спектрометрия (ИАЭС), где в качестве источника возбуждения спектра выступает индуктивно-связанная (ИСП) [5] или микроволновая плазма (МП) [6-8], динамический диапазон изменения интенсивности спектральных линий в которых может достигать 7 порядков. Динамический диапазон линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 при однократной регистрации спектра составляет около 8000 и 5000 соответственно. Его можно увеличивать за счёт многократной регистрации и накопления спектров в корень из количества накоплений раз, но даже при 100 накоплениях увеличение составит всего в 10 раз, что недостаточно для перекрытия всего динамического диапазона интенсивностей линий ИСП и МП.

В случаях недостатка динамического диапазона в ИАЭС обычно строят дополнительный градуировочный график для спектральной линии анализируемого элемента другой чувствительности или же производят анализ с поэтапным разбавлением пробы. Однако данные способы имеют недостатки: не всегда можно подобрать в регистрируемом диапазоне подходящую спектральную линию, разбавление же увеличивает время проведения анализа.

В случае наличия в регистрируемом спектральном диапазоне всего одной аналитической линии элемента с низкой концентрацией его спектральную линию можно обнаружить, увеличив время базовой экспозиции линейки до тех пор, пока дробовой шум фона не станет существенно больше шума чтения. Однако при высокой концентрации этого элемента для исключения «зашкала» линии (заполнения зарядовой ёмкости соответствующих фотоячеек линейки фотогенерированными электронами) необходимо уменьшить время базовой экспозиции. Представляется возможным расширение динамического диапазона регистрации спектральных линий эмиссии в сторону высоких интенсивностей путём попеременного использования двух различных времен базовой экспозиции анализаторов МАЭС с линейками БЛПП-2000 или БЛПП-4000.

Цель статьи – расширение динамического диапазона анализаторов МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 за счёт двух попеременно меняющихся базовых экспозиций. Теоретическая оценка оптимальных режимов работы линеек фотодетекторов при реализации способа интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии в зависимости от их характеристик и уровня спектрального фона. Экспериментальное подтверждение полученных зависимостей. Создание анализаторов МАЭС, реализующих работу с двумя попеременно меняющимися базовыми экспозициями.

### **Отношение сигнал/шум и динамический диапазон измерения интенсивности**

Рассмотрим, как влияют параметры линеек фотодетекторов на пределы обнаружения и регистрируемый динамический диапазон (ДД) в ИАЭС. Определим спектральную линию, как распределение освещенности на поверхности линейки вдоль шага следования фотоячеек, при этом центру каждой фотоячейки будет соответствовать своя длина волны. Обычно это распределение имеет форму функции Гаусса или комбинации функций Гаусса и Лоренца [9]. Чтобы зарегистрировать величину интенсивности излучения в каждой фотоячейке линейки фотодетектора производят накопление фотогенерированного заряда, вызванного фототоком в ячейке, который в свою очередь пропорционален интенсивности излучения, попадающего на фотоячейку. Продолжительность такого накопления называют временем базовой экспозиции –  $\tau$ . Таким образом, зарегистрированная величина интенсивности (далее – **зарегистрированная интенсивность**) излучения в абсолютных числах может быть выражена в электронах. В ПО «Атом» [10] она, по умолчанию, выражается в относительных единицах – в процентах от «зашкала», который приблизительно соответствует полной зарядовой емкости отдельной фотоячейки  $n_{fw}$ , выраженной в электронах. Для упрощения будем считать, что спектральная линия целиком регистрируется одной фотоячейкой, при этом максимум интенсивности по длине волны приходится на геометрический центр фотоячейки. Зарегистрированная интенсивность спектральной линии находится на подставке, которая складывается из зарегистрированной интенсивности спектрального фона и темнового тока фотоячейки. В качестве аналитического сигнала будем считать амплитуду спектральной линии ( $n$ ) – разность зарегистрированных интенсивностей от фотоячейки, регистрирующей спектральную линию ( $\bar{n}_0$ ), и соседней фотоячейки, регистрирующей подставку спектральной линии ( $\bar{n}_0$ ), обе величины получены в результате усреднения по выборке из  $N$  последовательно зарегистрированных интенсивностей

$$n = \bar{n}_1 - \bar{n}_0, \quad (1)$$

для простоты предположим высокую стабильность источника возбуждения спектров эмиссии анализируемой пробы и, соответственно, интенсивность регистрируемых спектральных линий элементов постоянной в течение всего времени измерения  $T$

$$T = N \tau . \quad (2)$$

Значения  $n_1$  и  $n_0$  можно выразить как

$$n_1 = (j + i)\tau , \quad n_0 = j\tau , \quad (3, 4)$$

где  $i$  – фототок, генерированный потоком фотонов спектральной линии (далее под **интенсивностью** будем считать порожденный интенсивностью спектральной линии фототок в ячейке и выраженный в электронах или процентах за секунду),  $j$  суммарный ток, состоящий из фототока, генерируемого потоком фотонов спектрального фона  $j_{bk}$ , и темнового тока  $j_d$ , зависящего от температуры линейки фотодетекторов

$$j = j_{bk} + j_d . \quad (5)$$

Шум зарегистрированной интенсивности для фотоячейки, на которую приходится подставка спектральной линии, определяется как корень из суммы квадратов СКО её дробового шума и шума чтения линейки [3], а поскольку в расчете берется разность двух измерений, каждое из которых было усреднено по  $N$  накоплениям, то СКО определяется следующим выражением

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{2}{N}} \sqrt{j\tau + \sigma_{rd}^2} . \quad (6)$$

Пределы обнаружения будут определяться отношением сигнал-шум (**ОСШ**) – во сколько раз регистрируемый сигнал превышает СКО случайного шума (SNR)

$$SNR = i \sqrt{\frac{\tau T}{2(j\tau + \sigma_{rd}^2)}} . \quad (7)$$

Продолжительность полного времени измерения  $T$  определяется конкретной методикой анализа, например, при анализе жидкостей с использованием МП оно лежит в пределах от 3 до 15 с [8]. Варьируя  $\tau$  при фиксированном  $T$ , можно достигать разных значений ОСШ.

На рис. 1 точками приведена экспериментально полученная зависимость  $SNR(\tau)$  для БЛПП-2000. Данная зависимость получена только на основании измеренных значений СКО спектра в отсутствии спектральных линий, тогда как в качестве сигнала использовалась амплитуда гипотетической спектральной линии с интенсивностью  $i = 1 \% \cdot c^{-1}$  при разных  $\tau$ . Такое упрощение справедливо, поскольку эта линейка фотодетекторов имеет нелинейность зависимости выходного сигнала от интенсивности менее 1 %. На точки наложена теоретическая функция (7), для которой значение  $i$  было подобрано методом наименьших квадратов. Видно, что выражение (7) достаточно точно аппроксимирует экспериментальные данные.

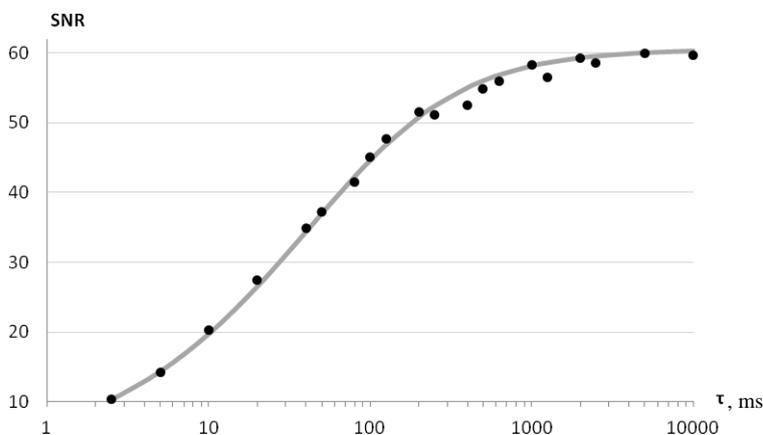


Рис. 1. Зависимость ОСШ от времени базовой экспозиции при  $T=10$  с. На экспериментально измеренные значения (точками) наложена теоретическая функция (сплошным) для БЛПП-2000 (7)

Из (7) и графика видно, что при малых временах базовой экспозиции, когда в общем шуме превалирует шум чтения линейки фотодетекторов, ОСШ зависит от  $\tau$  корневым образом. При более высоких временах базовой экспозиции, когда в общем шуме начинает преобладать дробовой шум, ОСШ выходит на асимптоту

$$SNR_{\max} = SNR_{\tau \rightarrow \infty} = i \sqrt{\frac{T}{2j}}. \quad (8)$$

Также из (7) и (8) следует, что в случае если дробовой шум равняется шуму чтения, то ОСШ составляет 70 % от асимптоты

$$SNR(\tau^*) = \frac{1}{\sqrt{2}} SNR_{\max}, \quad (9)$$

где  $\tau^*$  время базовой экспозиции, при котором дробовой шум равен шуму чтения

$$j\tau^* = \sigma_{rd}^2. \quad (10)$$

Значение  $\tau^*$  можно рассматривать в качестве нижней границы при выборе базового времени экспозиции в ИАЭС для конкретной линейки фотодетекторов и уровня спектрального фона. При анализе жидкостей на спектрометре «Гранд-СВЧ» уровень спектрального фона таков, что значения  $j_{bk}$  для БЛПП-2000 лежали от 3 до 30  $e^- \cdot mc^{-1}$ , медианное значение 5  $e^- \cdot mc^{-1}$ . В таблице 1 приведены рассчитанные  $\tau^*$  для минимальной из указанных интенсивностей спектрального фона, исходя из параметров линеек БЛПП-2000, БЛПП-4000 и БЛПП-369М1, при этом квантовая эффективность всех линеек была одинаковой. Темновой ток ( $j_d$ ) в таблице приводится как максимальный среди всех фоточеек данного типа линейки фотодетекторов при температуре 20 °С.

Табл.1. Параметры линеек фотодетекторов при температуре 20 °С и рассчитанное время  $\tau^*$  для минимального уровня фона в установке «Гранд-СВЧ»

Параметр	БЛПП-2000	БЛПП-4000	БЛПП-369М1
$S, \text{мкм}^2 \cdot 10^3$	14	1,4	12,5
$n_{fw}, e^- \cdot 10^3$	200	80	2000
$\sigma_{rd}, e^-$	25	16	120
$j_d, e^- \cdot mc^{-1}$	3,2	0,29	200
$j_{bk}, e^- \cdot mc^{-1}$	3	0,3	2,7
$\tau^*, \text{мс}$	100	430	70

Высокие значения ОСШ позволяют не только регистрировать менее яркие линии спектра, но и снизить ошибку определения значения интенсивности спектральных линий.

На рис. 2 приведен зарегистрированный участок спектра на разных временах базовой экспозиции при полном времени измерения 10 с. Из рис. 2 видно, что при базовом времени экспозиции 10 мс спектральная линия Mo 293,520 плохо различима на фоне дробового шума, создаваемого спектральным фоном, при 100 мс становится отчетливо различима, а при 500 мс различима также соседняя спектральная линия W 293,5629. Более высокое ОСШ при 500 мс позволяет более достоверно определять фон под спектральной линией и, тем самым, дает меньшую погрешность определения концентрации.

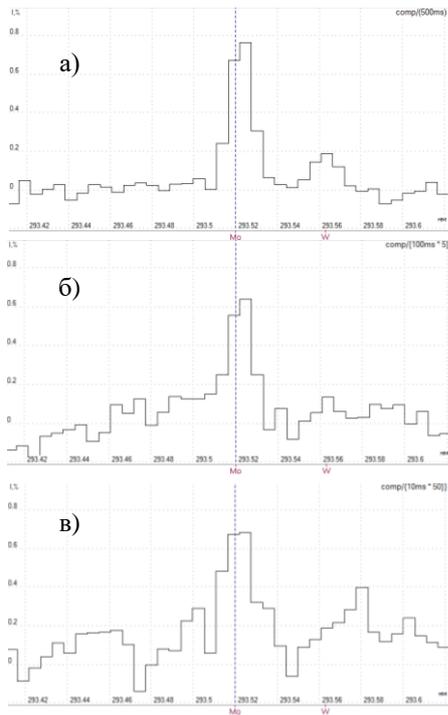


Рис. 2. Участок спектра азотной микроволновой плазмы в окрестности линии Mo 293,520, зарегистрированный с помощью БЛПП-2000 на спектрометре «Гранд-СВЧ» при времени измерения 10 с и разных временах базовой экспозиции: а) 500 мс б) 100 мс в) 10 мс. Зарегистрированная интенсивность нормирована на время базовой экспозиции

Другим важным параметром является регистрируемый динамический диапазон (ДД), который определяется как отношение максимально возможной регистрируемой интенсивности спектральной линии к минимальной. Будем считать, что интенсивность минимальной спектральной линии такова, что её амплитуда в 3 раза превышает СКО шума сигнала фотоячейки, регистрирующей подставку спектральной линии

$$i_{\min} = \frac{3\sigma_n}{\tau} \quad (11)$$

Интенсивность максимальной линии определяется величиной полной зарядовой емкости фотодетектора  $n_{fw}$ , при переполнении которой регистрируемый сигнал перестает увеличиваться

$$i_{\max} = \frac{n_{fw}}{\tau} - j \quad (12)$$

Тогда ДД регистрируемых спектральных линий можно выразить как

$$DR = \frac{1}{3} (n_{fw} - j\tau) \sqrt{\frac{T}{2(j\tau + \sigma_{rd}^2)}} \quad (13)$$

Рассмотрим зависимость DR( $\tau$ ) и SNR( $\tau$ ) в одном масштабе. Для этого введем SNR нормированный на SNR<sub>max</sub> (8)

$$SNR[\%] = \sqrt{\frac{j\tau}{j\tau + \sigma_{rd}^2}} \cdot 100\% \quad (14)$$

Также введем DR нормированный на максимальный динамический диапазон, который достигается при регистрации на минимально возможном времени базовой экспозиции  $\tau_{\min}$

$$DR[\%] \approx \frac{(n_{fw} - j\tau)\tau_{\min}\sigma_{rd}}{n_{fw}\sqrt{\tau(j\tau + \sigma_{rd}^2)}} \cdot 100\% \quad (15)$$

График зависимостей (14) и (15) от  $\tau$  приведен на рис. 3. Он построен исходя из параметров детектора БЛПП-2000, стабилизированном на температуре 20 °С, и уровня спектрального фона  $j_{bk} = 3 e^- \cdot \text{мс}^{-1}$ . При  $\tau = 1$  с SNR составляет 95 % от предельного, а DR 1 % от максимального. Для БЛПП-4000 графики будут иметь аналогичную форму, но будут смещены в сторону больших  $\tau$ . В случае с БЛПП-4000 при  $\tau = 1$  с SNR составляет 83 %, а DR 2 % от максимального.

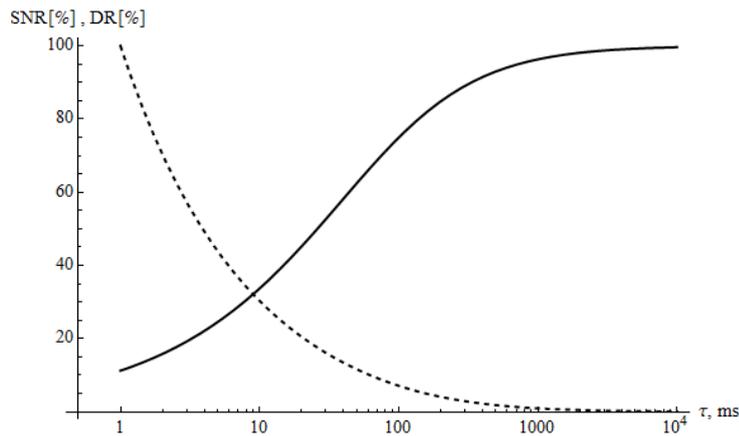


Рис. 3. Зависимость доли SNR от  $SNR_{max}$  (сплошным) и доли DR от  $DR(\tau_{min})$  (пунктиром) от базового времени экспозиции для детектора БЛПП-2000. Параметры соответствуют типовой регистрации спектра микроволновой плазмы «Гранд-СВЧ»

При необходимости определения элементов, концентрация которых в анализируемой пробе велика, устанавливают наиболее низкое время базовой экспозиции, при котором перестают возникать переполнения зарядовой емкости фотоячеек; а для определения элементов с низкой концентрацией в пробе (получения низких пределов обнаружения), необходимо вести регистрацию на больших временах базовой экспозиции, при которых вклад дробового шума будет больше или равен шуму чтения линейки фотодетекторов.

Ввиду невозможности одновременного достижения высокого ОСШ и ДД при регистрации анализатором МАЭС на фиксированном времени базовой экспозиции актуальной является задача обеспечения регистрации этим анализатором непрерывной последовательности спектров попеременно на двух разных временах базовой экспозиции.

#### Расширение динамического диапазона

В стандартном режиме измерения спектров анализатором МАЭС происходит регистрация  $N$  накоплений продолжительностью  $\tau$  (рис. 4а). Расширение динамического диапазона для анализаторов МАЭС на основе линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 было получено за счет внедрения механизма регистрации на двух базовых экспозициях  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , где  $\tau_1 < \tau_2$  (рис. 4б). Между накоплениями с разной базовой экспозицией отсутствуют пропуски во времени, а равномерное распределение накоплений большой и малой продолжительности по времени измерения позволяет минимизировать различия в усредненном результате для двух типов накоплений в случае наличия неравномерности подачи пробы во времени. Изменения в режимах работы анализатора МАЭС связаны с работой программы таймера МАЭС, генерирующего синхросигнал старта экспозиции. Переключение между двумя режимами осуществляется в ПО «Атом».

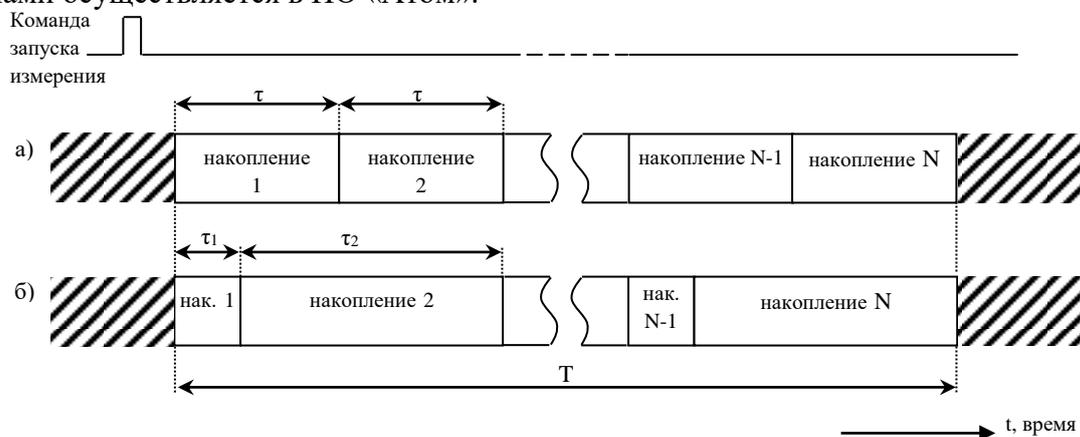


Рис. 4. Временная диаграмма, иллюстрирующая разбиения на накопления при регистрации спектров анализатором МАЭС: а) в обычном режиме работы б) в режиме попеременного чередования двух экспозиций

Для работы в режиме попеременного чередования двух экспозиций нужно, чтобы взаимовлияние между сигналами в следующих друг за другом накоплениях было минимальным. То есть сигнал, превышающий порог насыщения в одном накоплении, не должен вносить существенный вклад в следующее накопление. Измерения показали, что для рассматриваемых линеек величина остаточного заряда не превышает 0,1 % от исходного, поэтому связанная с этим добавка в накоплении продолжительностью  $\tau_1$  является незначительной по отношению к случайной погрешности регистрации из-за наличия дробового шума.

### Оптимизация базовых времён экспозиций анализатора

В режиме работы с чередованием двух экспозиций меньшее время экспозиции ( $\tau_1$ ) следует устанавливать таким образом, чтобы спектральные линии самой высокой интенсивности не приводили к переполнению зарядовой емкости отдельных фотоячеек. Большее время экспозиции ( $\tau_2$ ) обычно стремятся увеличить для обеспечения наиболее низких пределов обнаружения. Ограничением на выбор  $\tau_2$  является необходимость наличия перекрытия двух диапазонов регистрации. Интенсивности одних и тех же спектральных линий, которые на  $\tau_2$  вызывают переполнение зарядовой емкости фотоячеек линейки, при регистрации на  $\tau_1$  должны иметь достаточную амплитуду, чтобы не оказывать существенного влияния на случайную погрешность определения концентрации элемента. В качестве критерия степени перекрытия двух диапазонов регистрации с  $\tau_1$  и  $\tau_2$  выберем ОСКО зарегистрированной спектральной линии на  $\tau_1$  ( $RSD_1$ ).

ОСКО ( $RSD$ ) можно выразить следующим выражением, где в качестве значения берется амплитуда зарегистрированного сигнала от спектральной линии

$$RSD = \frac{\sqrt{i\tau + 2j\tau + 2\sigma_{rd}^2}}{i\tau\sqrt{N}}. \quad (16)$$

Подставив в выражение максимальную интенсивность, которую можно зарегистрировать на  $\tau_2$  (12), при времени базовой экспозиции  $\tau_1$  получим, что ОСКО (далее **переходное ОСКО**) определяется следующим уравнением

$$RSD_1^2(i_{\max}[\tau_2]) = \frac{\tau_2(\tau_1 + \tau_2)(n_{fv}\tau_1 + j\tau_1\tau_2 + 2\tau_2\sigma_{rd}^2)}{T\tau_1^2(n_{fv} - j\tau_2)^2}. \quad (17)$$

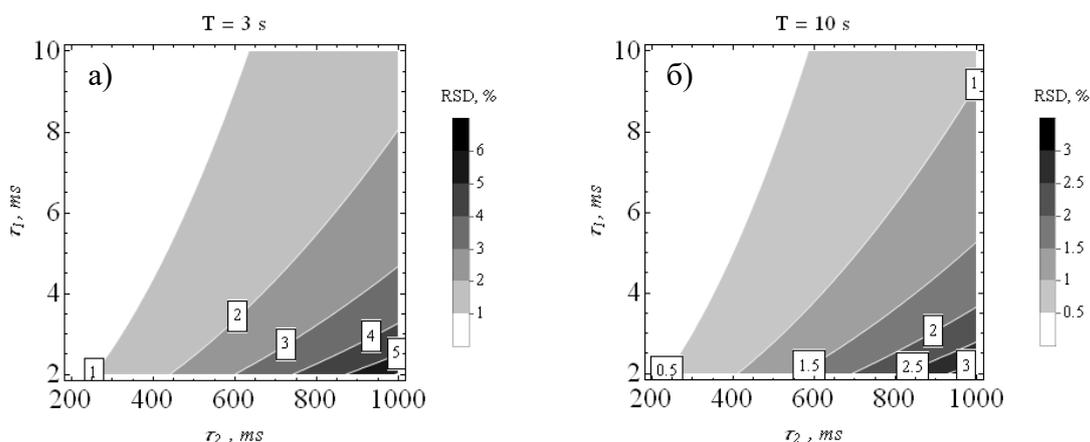


Рис. 5. Переходное ОСКО в зависимости от  $\tau_1$  и  $\tau_2$  для линейки фотодетекторов БЛПП-2000 при минимальном уровне спектрального фона  $j_{bk} = 3 \text{ e}^- \cdot \text{мс}^{-1}$  и времени измерения 3 с (а) и 10 с (б)

На рис. 5 показано полученное по формуле (17) расчетное значение переходного ОСКО зарегистрированной амплитуды спектральной линии в процентах в зависимости от  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Чем

большее значение переходного ОСКО получается, тем меньше степень перекрытия диапазонов. В качестве допустимого уровня перекрытия выберем  $RSD_1$  не превышающее 1 %

$$RSD_1(i_{\max}[\tau_2]) \leq 0.01 . \quad (18)$$

Численное решение этого уравнения в зависимости от  $\tau_1$  и  $\tau_2$  приведены на рис. 6 в виде изолиний для разной продолжительности измерения  $T$ . Руководствуясь данными графиками можно определить пары  $\tau_1$  и  $\tau_2$  при работе с БЛПП-2000 и БЛПП-4000 в режиме РДД.

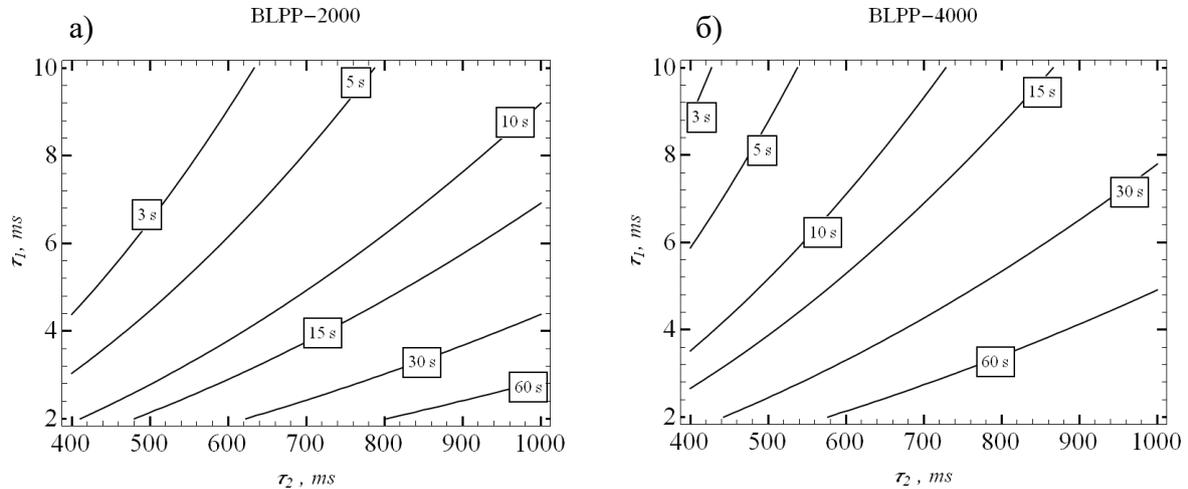


Рис. 6. Значения  $\tau_2$ , в зависимости от  $\tau_1$  при котором выполняется условие переходное ОСКО = 1 % при разных временах полного измерения –  $T$  для БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б), уровень спектрального фона минимальный

Из графиков на рис. 5 и 6 видно, что чем больше полное время измерения  $T$ , тем большее число накоплений и тем большую разность между  $\tau_1$  и  $\tau_2$  можно использовать для обеспечения заданного значения  $RSD_1$ . Помимо этого регистрация с помощью БЛПП-2000 обеспечивает большую допустимую разность между  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , относительно регистрации на БЛПП-4000.

Оценим, как изменятся пределы обнаружения и ДД при переходе от стандартного режима регистрации на  $\tau_2$  к регистрации в режиме РДД на  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , т.е. за счет регистрации спектральных линий более высоких интенсивностей. Из (11) следует, что минимальная регистрируемая интенсивность линий в режиме чередования двух экспозиций  $\tau_1$  и  $\tau_2$  при  $\tau_1 < \tau_2$  определяется как

$$i_{\min}[\tau_1, \tau_2] = \frac{3}{\tau_2} \sqrt{\frac{2(\tau_1 + \tau_2)(j\tau_2 + \sigma_{rd}^2)}{T}} . \quad (19)$$

Минимальная регистрируемая интенсивность линий, в случае если то же полное время регистрации  $T$  будут производиться накопления с базовым временем экспозиции  $\tau_2$

$$i_{\min}[\tau_2] = 3 \cdot \sqrt{\frac{2(j\tau_2 + \sigma_{rd}^2)}{\tau_2 T}} . \quad (20)$$

Отношение минимальных интенсивностей (19) и (20) показывает, что переход в режим РДД практически не изменяет пределы обнаружения. Например, для 2 и 200 мс увеличение нижних пределов составляет менее 0,5%

$$\frac{i_{\min}[\tau_2]}{i_{\min}[\tau_1, \tau_2]} = \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2}} . \quad (21)$$

Увеличение же регистрируемых максимальных интенсивностей (12) практически полностью определяется отношением  $\tau_1$  к  $\tau_2$ .

$$\frac{i_{\max}[\tau_1, \tau_2]}{i_{\max}[\tau_2]} = \frac{(n_{fw} - j\tau_1)\tau_2}{(n_{fw} - j\tau_2)\tau_1} \approx \frac{\tau_2}{\tau_1} . \quad (22)$$

И, как следствие, на это же отношение увеличится динамический диапазон.

$$\frac{DR[\tau_1, \tau_2]}{DR[\tau_2]} \approx \frac{\tau_2}{\tau_1}. \quad (23)$$

На рис. 7 показано как меняется отношение  $\tau_2$  к  $\tau_1$  в зависимости от  $\tau_1$ . Из зависимости следует, что при регистрации на больших  $\tau_1$  (и, соответственно,  $\tau_2$ ) переход в режим РДД даст меньшее относительное увеличение ДД, чем при регистрации на малых  $\tau_2$ . Перспективным способом выполаживания данной зависимости в области больших значениях  $\tau_2$  (более 1 с) является регистрация для одного накопления продолжительностью  $\tau_2$  (длинного) нескольких накоплений продолжительностью  $\tau_1$  (коротких). Из рисунка также видно, как скажется величина уровня фона на увеличение ДД при переходе в режим РДД. Изменения спектрального фона в диапазоне характерном для спектрометра «Гранд-СВЧ» при анализе жидкостей, (уровень приблизительно лежит в диапазоне от 1 до 10 уровней темнового тока соответствующего фотодетектора) не сильно сказывается на изменении в ДД, особенно это касается БЛПП-4000.

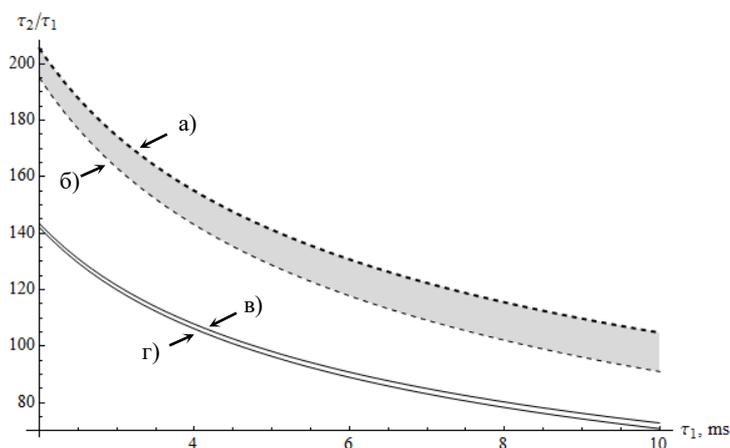


Рис. 7. Отношение  $\tau_2$  к  $\tau_1$  в зависимости от  $\tau_1$ , при котором выполняется условие (18) для БЛПП-2000, пунктиром (а, б) и БЛПП-4000, сплошным (в, г) для минимального уровня спектрального фона (а, в), и максимального (б, г),  $T = 10$  с

Наибольший прирост при переходе в режим РДД будет при минимальном значении  $\tau_1$  (рис 7). При этом, чем больше полное время измерения  $T$ , тем больше число накоплений и тем больший прирост должен обеспечивать переход в режим РДД. Из рис. 8 видно, что отношение ДД в обычном режиме к ДД в расширенном режиме зависит от  $T$  корневым образом.

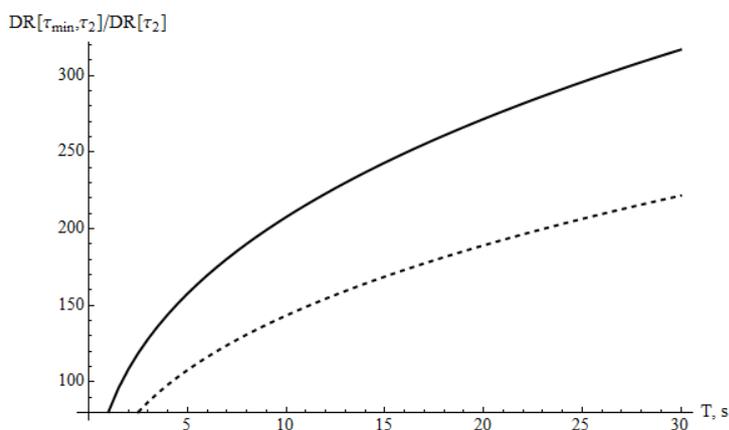


Рис. 8. Кратность увеличения ДД в режиме РДД относительно стандартного в зависимости от полного времени измерения  $T$ , для БЛПП-2000 (сплошным) и БЛПП-4000 (пунктиром)

Фактический предельно достижимый выигрыш по увеличению ДД, достижимый путем увеличения  $T$  зависит от того на сколько стабильны интенсивности спектральных линий во времени. При наличии определенной нестабильности, например дрейфа интенсивности во времени, начиная с определенного количества накоплений, дальнейшее увеличение их количества не будет приводить к снижению ОСКО регистрируемых амплитуд спектральных линий. Степень нестабильности сигнала не входит в рассматриваемую модель, поэтому прирост ДД при переходе в режим РДД можно оценить в 2 порядка.

Абсолютные значения ДД, теоретически достижимые в режиме РДД, приведены на рис. 9 для БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Из графиков видно, что увеличение ДД за счет увеличения  $\tau_2$ , то есть снижения регистрируемой минимальной интенсивности спектральных линий в рассматриваемом диапазоне значений  $\tau_1$  и  $\tau_2$  незначительно (особенно для БЛПП-2000). Тогда как увеличение ДД за счет снижения  $\tau_1$ , то есть увеличения регистрируемой максимальной интенсивности, имеет резко выраженный характер. Сравнение графиков рис. 5б и рис. 9а позволяет сделать вывод, что увеличение  $\tau_2$  при фиксированном  $\tau_1$  приводит к увеличению переходного ОСКО, при этом существенного увеличения динамического диапазона не происходит.

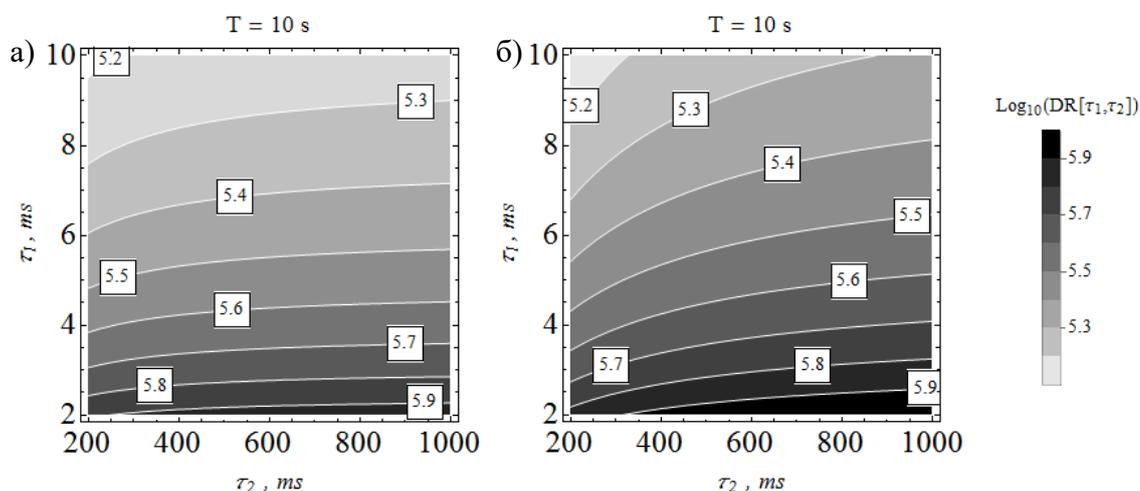


Рис. 9. Значение логарифма динамического диапазона при регистрации в режиме РДД в зависимости от  $\tau_1$  и  $\tau_2$  для линейки фотодетекторов БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б), время измерения 10 с, интенсивность фона минимальная

В работе [8] регистрация производилась на спектрометре «Гранд-СВЧ» детектором БЛПП-2000 на временах экспозиций 2 и 200 мс при полном времени измерения 10 с. Переходное ОСКО при таких базовых временах экспозиции составляет 0,5 % (рис. 5б). Для обеспечения значения переходного ОСКО в 1 % (то есть при более слабом перекрытии диапазонов) необходимо было производить регистрацию на временах экспозиции 2 и 400 мс, однако из рис 3 видно, что для БЛПП-2000 ОСШ при базовом времени экспозиции 200 мс не сильно отличается от 400 мс (менее 10 %), то есть ДД увеличится также на величину около 10 %.

В практических измерениях значение переходного ОСКО не должно превышать СКО случайной ошибки измерения, связанной с неравномерностью подачи пробы и долговременной стабильностью темнового тока детектора. В качестве примера была проведена регистрация спектра лампы полого катода (Cu-Zn) на спектральном приборе «Гранд-2» [11] в режиме РДД с временами экспозиции 2,5 и 500 мс. На рис. 10 приведена зависимость ОСКО амплитуд зарегистрированных спектральных линий от самих амплитуд для выборки из 20 измерений продолжительностью 10,05 с. Для отображения в одном масштабе значения зарегистрированных интенсивностей при базовой экспозиции  $\tau_2$  были нормированы на отношение  $\tau_2$  к  $\tau_1$ . Положение перехода с одного диапазона регистрации на

другой, показано на графике вертикальной пунктирной линией и соответствует 0,5 %. Переходное ОСКО в этой точке составляет около 1 %, что совпадает с теоретически предсказанной (рис. 6а). Теоретические зависимости  $RSD[n]$ , полученные из (16), отличаются от измеренных при  $RSD < 0,5$  %, что может быть связано с наличием дрейфа интенсивности спектральных линий лампы полого катода, который не был учтён в модели. Видно, что ДД увеличен на два порядка и составляет не менее 5 порядков величины.

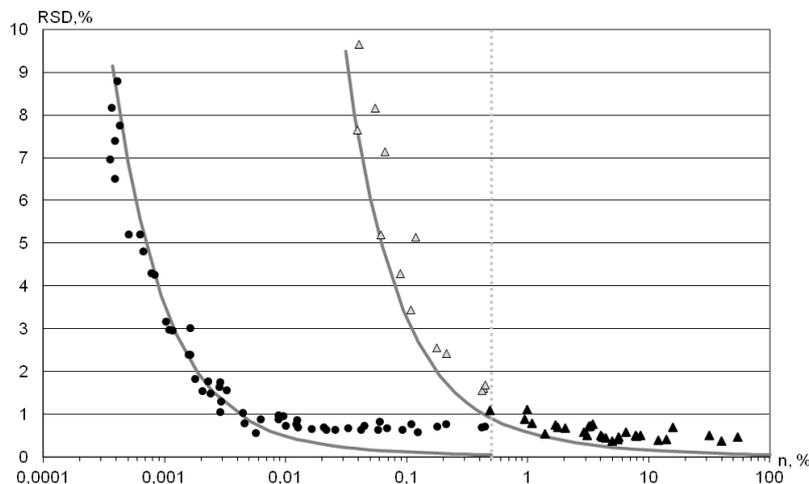


Рис. 10. Зависимость ОСКО от амплитуды зарегистрированных спектральных линий лампы полого катода Cu-Zn, полученных на спектральном приборе «Гранд-2» фотодетектором БЛПП-2000 в режиме РДД при  $\tau_1=2,5$ мс (▲),  $\tau_2=500$ мс (●), время измерения 10,05 с. На график наложены теоретические зависимости  $RSD[n]$  соответствующие двум временам экспозиции

### Заключение

Получены формулы зависимости отношения сигнал-шум и динамического диапазона регистрации спектральных линий в интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии в зависимости от базовой экспозиции анализатора МАЭС, полного времени измерения, уровня спектрального фона и параметров линеек фотодетекторов.

Предложено увеличение динамического диапазона в сторону регистрации бóльших интенсивностей линий за счёт непрерывной регистрации спектров в течение времени измерения с попеременным чередованием двух попеременно меняющихся различных базовых экспозиций. Теоретически показано, что применение этого режима работы должно увеличить динамический диапазон измерения на два порядка.

Этот режим работы внедрен в анализаторы МАЭС с линейками фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000. Экспериментально показано увеличение динамического диапазона измерения интенсивности спектральных линий лампы полого катода на два порядка до 5 порядков величины. Данный режим работы будет наиболее эффективен в интегральной атомно-эмиссионной спектрометрии со стабильными источниками возбуждения спектра, таких как ИСП и МП плазма.

### Литература

1. 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. № 1-2. С. 108-113.
2. Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А. Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 И БЛПП-4000 // Заводская лаборатория.

- Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 96-102.
3. *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.
  4. *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.
  5. *Пелипасов О.В., Лохтин Р.А., Лабусов В.А., Пелевина Н.Г.* Аналитические возможности спектрометра «Гранд» при анализе растворов с использованием индуктивно-связанной плазмы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 82-85.
  6. *Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н., Чернов К.Н., Боровиков В.М., Бурумов И.Д., Селюнин Д.О., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.* Спектрометр с микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» для Атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 24-34.
  7. *Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н.* Атомно-эмиссионный спектрометр с азотной микроволновой плазмой «Гранд-СВЧ» // Аналитика. 2020. Т. 10. № 2. С. 140-147.
  8. *Пелипасов О.В.* Атомно-эмиссионные спектрометры с азотной микроволновой плазмой : монография / Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Путьмаков А.Н. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2021. – 211 с.
  9. *Ващенко П.В., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Борисов А.В.* Расширение диапазона определяемых содержаний элементов за счет использования линий с самопоглощением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 112-116.
  10. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В.* Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 103-111.
  11. *Лабусов В.А., Бехтерев А.В., Гаранин В.Г.* Спектрометры с анализаторами МАЭС на основе новых линеек фотодетекторов // Материалы XVII Межд. симп. «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2021. С. 16-27.

## ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПО ДИСКРЕТНЫМ ОТСЧЁТАМ ЛИНЕЙЧАТОГО СПЕКТРА

П. В. Ващенко<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, А. Д. Безруков<sup>1,2,3</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: vaschenko@vmk.ru

### *Аннотация*

Рассмотрено влияние дрейфа спектральных линий относительно фотоячеек линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 на результаты измерения их интенсивности. Показано, что влияние дрейфа можно минимизировать путём вычисления интенсивности с использованием линейного способа интерполяции и выбора оптимальной области интегрирования.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионная спектрометрия, анализатор спектров, МАЭС, линейка фотодетекторов, фотоячейка, спектральная линия, интенсивность, интерполяция.

### **Введение**

В настоящее время в атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) широко применяются многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) на основе сборок линеек фотодетекторов [1-3]. Спектр, полученный с помощью анализаторов МАЭС, представляет собой дискретную последовательность цифровых значений выходных сигналов фотоячеек линеек фотодетекторов. Количественное определение концентрации элемента в исследуемой пробе методом АЭС проводится путем измерения интенсивности его аналитической линии [4]. Одним из методов расчета интенсивности линии является интегрирование участка спектра по нескольким отсчетам в окрестности этой линии. При изменении температуры корпуса спектрального прибора возможен дрейф спектральной линии вдоль фоточувствительной поверхности линеек фотодетекторов на несколько фотоячеек. Обычно атомно-эмиссионные спектры настолько насыщены спектральными линиями, что для измерения интенсивности выбранной линии приходится ограничивать количество отчётов интегрирования до 2-3 для снижения влияния на неё близлежащих спектральных линий других элементов. Такое ограничение и дрейф спектральной линии относительно фотоячеек линейки приводит к погрешности измерения её интенсивности, величина которой тем больше, чем меньшее количество отчётов используется при интегрировании.

Снижение погрешности измерения интенсивности спектральной линии возможно путём выбора оптимального способа интерполяции дискретных значений спектра в окрестности этой линии, а также оптимального размера области интегрирования.

Целью работы является поиск оптимального способа интерполяции дискретных значений спектра в окрестности спектральной линии для снижения погрешности измерения её интенсивности, а также оптимального размера области интегрирования.

### **Экспериментальная установка**

Для имитации дрейфа спектральных линий относительно фотоячеек в работе использован спектральный прибор «Гранд» [3], в котором в качестве системы регистрации спектров по очереди устанавливались анализатор МАЭС со сборкой из 14 линеек фотодетекторов БЛПП-2000 (количество фотоячеек 2048 высотой 1 мм и шагом структуры 14 мкм) и анализатор МАЭС со сборкой из 14 линеек БЛПП-4000 (количество фотоячеек

4096 высотой 0,2 мм и шагом структуры 7 мкм). Входная щель спектрометра шириной 15 мкм была установлена на подвижный столик с микровинтом, позволяющим смещать изображение спектра в плоскости регистрации относительно фотоячеек линеек. Величина шага смещения спектра составила 2 мкм и 1 мкм для линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соответственно. В качестве стабильного во времени источника линейчатого спектра использована лампа с полым катодом (Cu, Zn), дрейф интенсивности линий которой составляет не более 1 %/час. С помощью данной установки был получен набор спектров лампы полого катода с разными положениями спектральных линий относительно фотоячеек. На рис. 1 для примера приведён участок спектра для БЛПП-2000 при нескольких последовательных его смещениях.

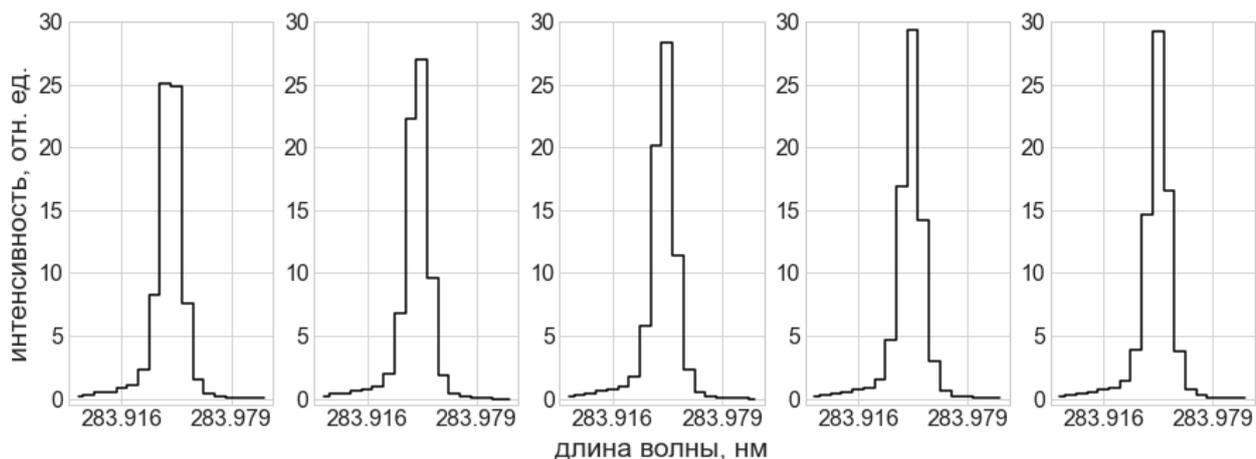


Рис. 1. Один и тот же участок спектра с зарегистрированной линейкой БЛПП-2000 спектральной линией при её смещении вдоль линейки с шагом 2 мкм.

### Способ интерполяции

Зарегистрированный спектр можно представить в виде множества отсчетов  $\{x_i, y_i\}$ , где  $x_i$  – номер  $i$ -го отсчета,  $y_i$  – значение амплитуды  $i$ -го отсчета. Тогда интенсивность спектральной линии с центром в точке  $x_0$  можно представить в виде определенного интеграла:

$$I = \int_{x_0 - \Delta/2}^{x_0 + \Delta/2} f(x) \cdot dx, \quad (1)$$

где  $f(x_i) = y_i$ ,  $\Delta$  – область интегрирования.

### Ступенчатая интерполяция

До недавнего времени в ПО Атом [4] в качестве базового способа интерполяции применялась ступенчатая интерполяция. В данном способе значение функции  $f(x)$  в промежуточных значениях определяется значением функции в ближайшей узловой точке  $k$ :

$$f(x) = y_a, \quad (2)$$

где  $x_a$  – ближайшая к  $x$  узловая точка.

### Линейная интерполяция

При линейной интерполяции значение функции  $f(x)$  в промежуточных значениях определяется по формуле:

$$f(x) = f(x_a) + \frac{f(x_b) - f(x_a)}{x_b - x_a} (x - x_a) \text{ при } x_a \leq x \leq x_b, \quad (3)$$

где  $x_a, x_b$  – ближайшие к  $x$  узловые точки.

На рис. 2 представлен пример расчета интенсивности спектральной линии с областью интегрирования  $\Delta = 3$  отсчета при ступенчатом (а) или линейном (б) способе интерполяции.

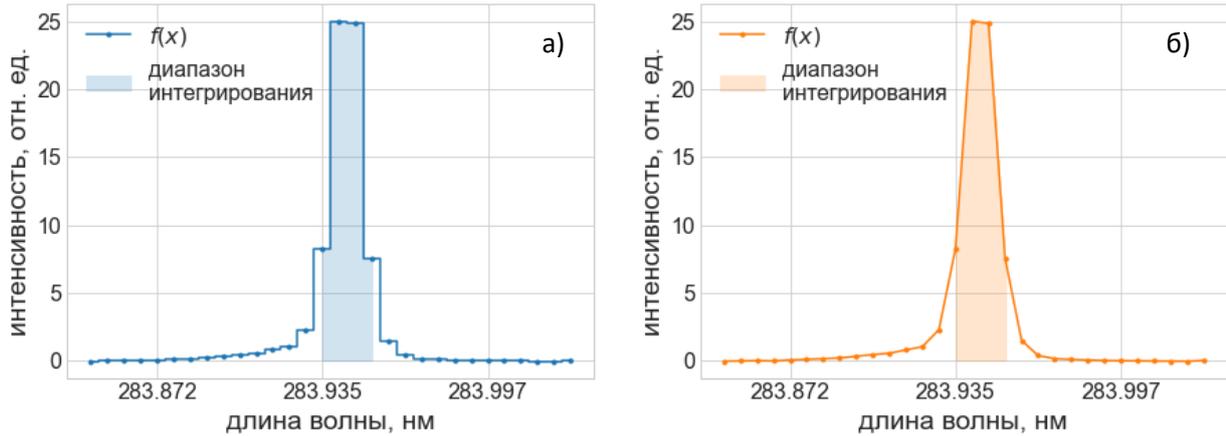


Рис. 2. Расчет интенсивности спектральной линии при области интегрирования  $\Delta = 3$  отсчета и ступенчатом (а), или линейном (б) способе интерполяции.

### Результаты

На рис. 3 представлена зависимость интенсивности линии от величины смещения спектральной линии при области интегрирования  $\Delta = 3$  отсчета со ступенчатым (синий график) и линейным (оранжевый график) способом интерполяции соответственно. Из графиков видно, что линейный способ интерполяции приводит к существенному снижению разброса результатов измерения интенсивности для обоих типов линеек.

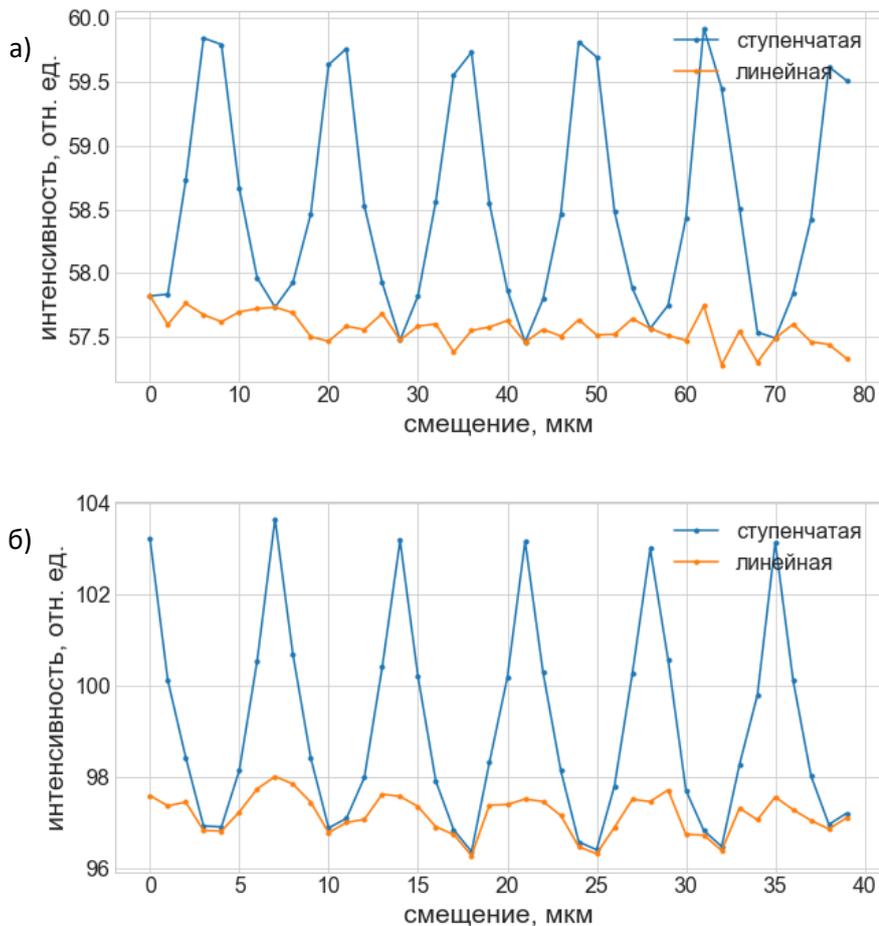


Рис. 3. Зависимость интенсивности от смещения спектральной линии для линеек БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б). Область интегрирования  $\Delta = 3$  отсчета, способ интерполяции: ступенчатый (синие графики) и линейный (оранжевые графики) соответственно.

Стоит заметить, что величина относительного разброса результатов измерения интенсивности зависит не только от способа интерполяции, но и от области интегрирования  $\Delta$  (рис. 4). Из графиков видно, что выбор оптимальной области интегрирования (даже в случае использования ступенчатой интерполяции) снижает систематическую погрешность до уровня значений приемлемых в большинстве задач, решаемых методом АЭС.

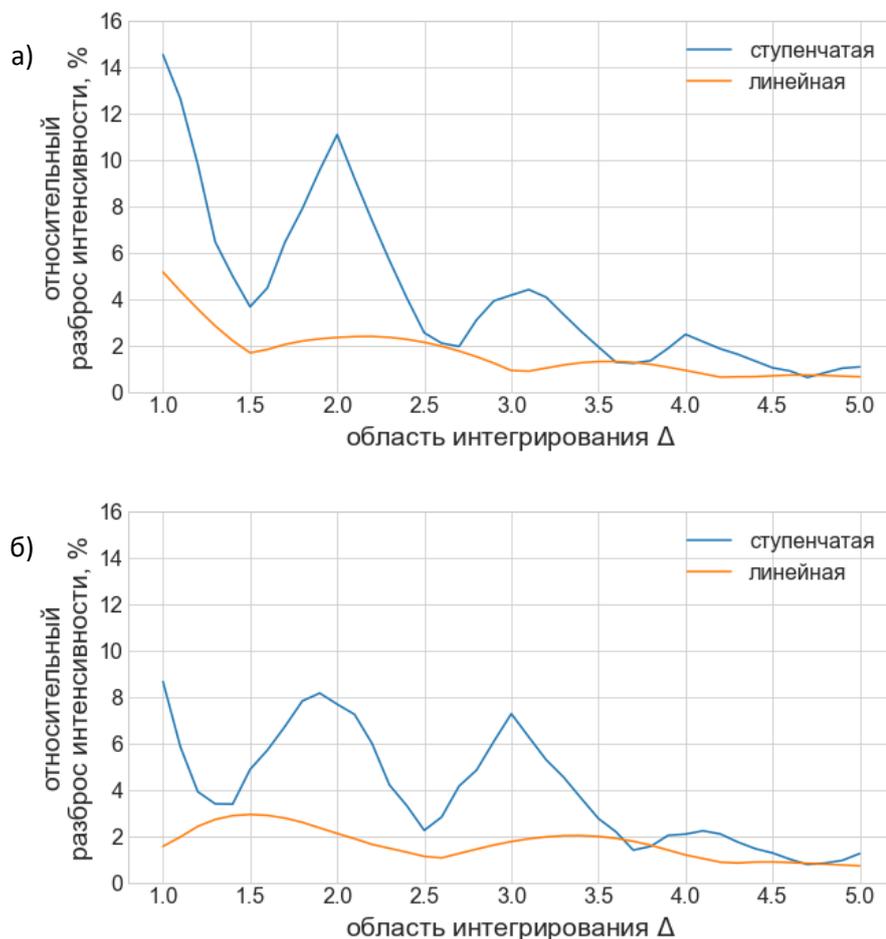


Рис. 4. Зависимость относительного разброса интенсивности спектральной линии от области интегрирования  $\Delta$  для линеек БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б). Способ интерполяции: ступенчатый (синие графики) и линейный (оранжевые графики) соответственно.

### Заключение

Для имитации дрейфа спектральных линий относительно фотоячеек экспериментально зарегистрирован набор спектров лампы полого катода (Cu, Zn) с разными положениями спектральных линий относительно фотоячеек линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000. В каждом следующем спектре набора относительно предыдущего смещение линий составило 2 и 1 мкм для линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соответственно.

Показано, что линейный способ интерполяции приводит к существенному снижению влияния дрейфа спектральных линий на разброс результатов измерения интенсивности для обоих типов линеек в сравнении со ступенчатым. Также показано, что дальнейшее снижение этого разброса возможно путём выбора оптимальной области интегрирования.

Погрешность измерения, вызванная дрейфом спектра относительно фотоячеек линеек фотодетекторов, при линейном способе интерполяции для БЛПП-2000 составляет 1,9 и 1 % при размере области интегрирования 1,5 и 3 фотоячейки соответственно. Для БЛПП-4000 – 1,8 и 1 % при размере области 1 и 2,6 фотоячейки соответственно. Стоит отметить, что эти значения получены с использованием спектров, зарегистрированных на спектральном приборе

«Гранд-2» с шириной щели 15 мкм. На других приборах, аппаратная функция которых существенно отличается от «Гранд-2», могут быть получены другие значения.

### Литература

1. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.
2. *Путьмаков А.Н., Попов В.И., Лабусов В.А., Борисов А.В.* Новые возможности модернизированных спектральных приборов //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 5. С. 26-28.
3. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.* Новые спектральные комплексы на основе анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 15-20.
4. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В.* Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 103-111.

## АПЕРТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИНЕЕК ФОТОДЕТЕКТОРОВ БЛПП-2000 И БЛПП-4000

П. В. Ващенко<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, С. А. Бабин<sup>1,2</sup>, Р. В. Шиманский<sup>1</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: vaschenko@vmk.ru

### *Аннотация*

Экспериментально получены апертурные характеристики линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000, применяемых в составе высокоскоростных анализаторов МАЭС, на длине волны  $\lambda = 0,405$  мкм. Показано, что при попадании светового пятна между фотоячейками линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 потери информации не происходит. Коэффициент взаимного влияния фотоячеек линейки БЛПП-2000 составляет 30 %, а БЛПП-4000 – 5 %.

**Ключевые слова:** апертурная характеристика, линейный фотодетектор, ПЗС, КМОП.

### **Введение**

В настоящее время в атомно-эмиссионной спектроскопии расширяется применение высокоскоростных многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) на основе сборок ПЗС линеек с обратной засветкой БЛПП-2000 и КМОП линеек БЛПП-4000 [1]. Шаг структуры линеек составляет 14 и 7 мкм соответственно. Сигнал, полученный со спектрометра с таким анализатором МАЭС, можно представить в виде:

$$I_i = \int_R F(x)A(x - x_i)dx, \quad (1)$$

где  $i$  – номер фотоячейки,  $F(x)$  – профиль интенсивности излучения на поверхности линейки фотодетекторов,  $A(x - x_i)$  – апертурная характеристика  $i$ -ой фотоячейки,  $x_i$  – положение центра  $i$ -ой фотоячейки. Как правило, апертурная характеристика (зависимость фотоотклика фотоячейки от положения светового пятна малого размера на её поверхности) считается прямоугольной и её ширина определяется размером фотоячейки. Однако, такое приближение, например, в случае задачи восстановления функции профиля излучения на поверхности детектора [2], приводит к высоким погрешностям. Апертурную характеристику можно получить путём прецизионного перемещения с шагом  $\sim 1$  мкм светового пятна такого же размера [3].

Целью работы является получение апертурных характеристик линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000.

### **Экспериментальная установка**

В работе использован лазерный нанолитограф (ЛНЛ) с X-Y системой позиционирования [4, 5]. Бескорпусные кристаллы линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 по очереди устанавливались на двухкоординатный моторизованный стол. Погрешность перемещения линеек составляла не более 0,1 мкм. Линейки помещались вдоль линии размещения фотоячеек с шагом 0,5 мкм и 0,25 мкм для линеек БЛПП-2000 и БЛПП-4000 соответственно. На поверхность фотоячеек фокусировалось излучение непрерывного ультрафиолетового лазера с длиной волны 405 нм. Диаметр светового пятна в фокусе составлял 0,7 мкм.

### **Результаты**

При каждом положении светового пятна был получен выходной сигнал  $U(x)$  и рассчитан интегральный сигнал (сумма значений со всех отсчетов). На рис. 1 показаны зависимости выходного сигнала  $U(x)$  несколько рядом стоящих фотоячеек (черные кривые) и интегрального сигнала (суммы выходных сигналов соседних фотоячеек, красная кривая) от положения светового пятна. Из графиков видно, что ширина апертурной характеристики превышает линейные размеры фотоячейки. При этом при попадании светового пятна между фотоячейками потери информации не происходит, а сигнал делится примерно поровну.

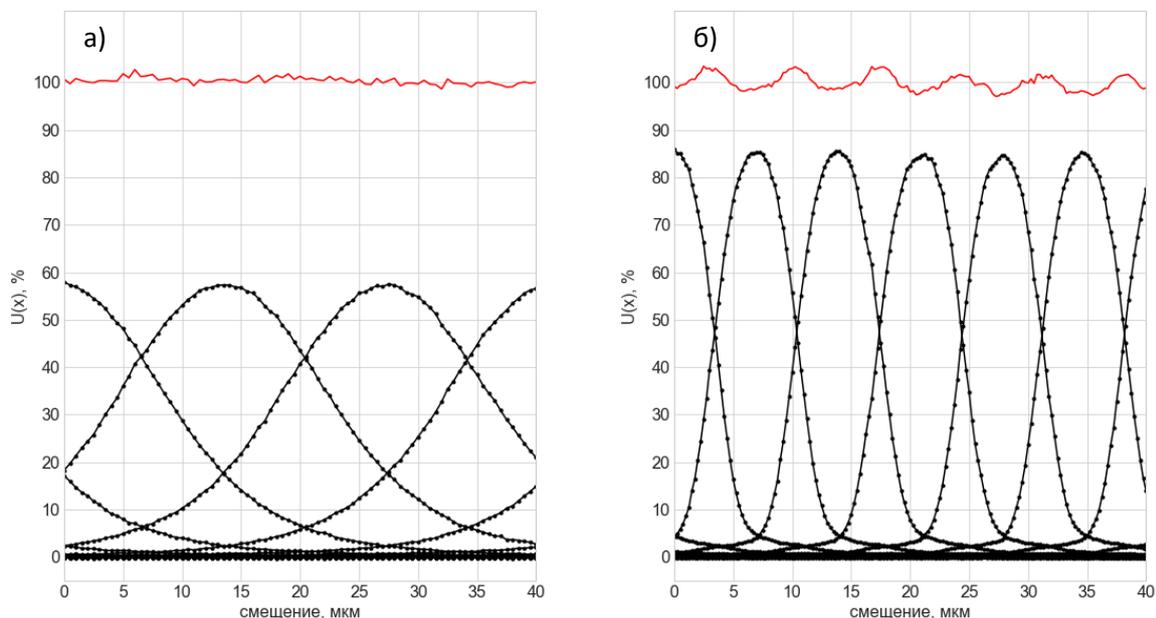


Рис. 1 Выходной сигнал (черные кривые) и интегральный сигнал (красная кривая) линеек БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б) на длине волны  $\lambda = 0.405$  мкм

Стоит заметить, что интегральный сигнал линейки БЛПП-4000 имеет небольшой уровень колебаний с максимумами, соответствующими попаданию светового пятна между фотоячейками. Это связано, по-видимому, с наличием между фотоячейками линейки БЛПП-4000, изготовленной по КМОП технологии, изолирующих областей (локусов) для снижения взаимного влияния фотоячеек. Локусы обычно изготавливаются из  $\text{SiO}_2$ , которые пропускают излучение и рожденные под ними носители заряда путем диффузии достигают соседних фотоячеек. При этом слой локуса несколько снижает коэффициент отражения излучения от поверхности линейки (просветляет), что приводит к увеличению количества фотогенерированных носителей под ним и соответственно увеличению интегрального сигнала.

Подобные колебания интегрального сигнала у линейки БЛПП-2000 отсутствуют, т.к. она выполнена по технологии ПЗС с обратной засветкой, в которой локусы не применяются. Однако при этом видно существенно большее растекание фотогенерированных зарядов на соседние фотоячейки. По этой же причине по этой технологии практически невозможно сделать шаг фотоячеек 7 мкм, как в БЛПП-4000.

Из рис.1 также видно, что выходной сигнал освещенной по центру фотоячейки линейки БЛПП-2000 составляет 58 % от интегрального сигнала, а БЛПП-4000 – 86 %. Вклад других фотоячеек в интегральный сигнал для этих линеек составляет 42 % и 14 % соответственно. Это означает, что в линейке БЛПП-2000 в три раза больше фотогенерированных носителей попадает в соседние фотоячейки, чем у БЛПП-4000.

На рис. 2 показан общий вид апертурных характеристик. Цветом обозначены границы фотоячеек и отмечен уровень регистрируемого сигнала при попадании точечного светового пятна в центр фотоячейки  $x_0$ . Для линейки БЛПП-2000, если обозначить выходной сигнал

фотоячейки  $x_0$  за 100 %, то уровень выходного сигнала близлежащих фотоячеек составит 30 и 4 % соответственно. При этом соотношение соответствующих выходных сигналов фотоячеек БЛПП-4000 – 100, 5 и 1 %. Отношение значений выходных сигналов соседней и освещённой фотоячейки обычно называют коэффициентом взаимного влияния фотоячеек. Этот коэффициент линейки БЛПП-2000 составляет 30 %, а БЛПП-4000 – 5 %.

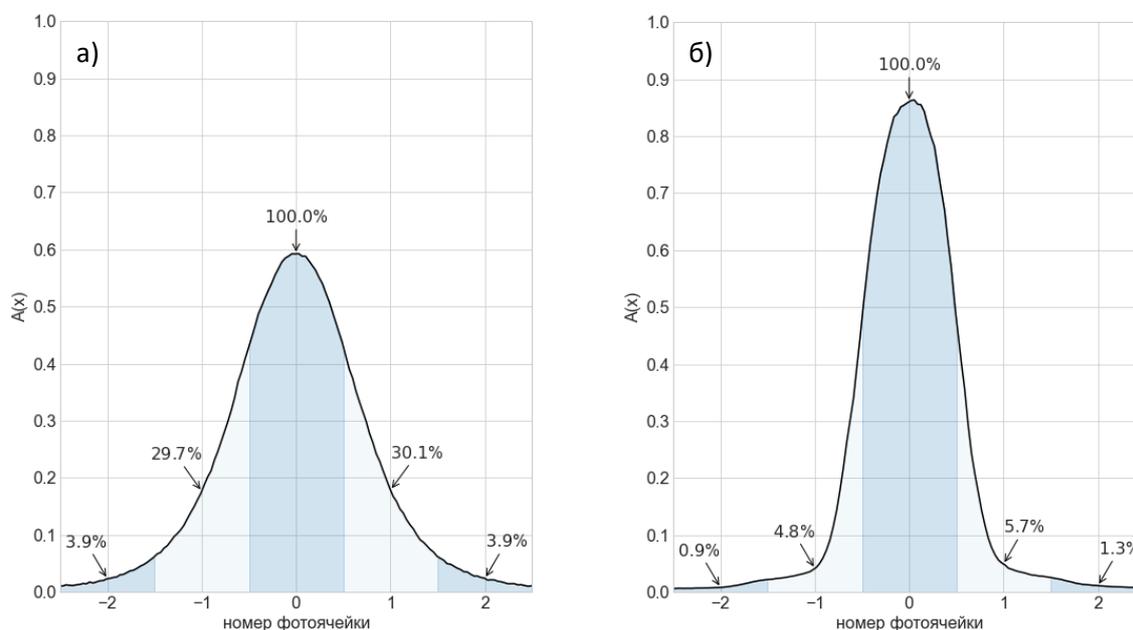


Рис. 2 Апертурные характеристики линеек фотодетекторов БЛПП-2000 (а) и БЛПП-4000 (б) на длине волны  $\lambda = 0,405$  мкм

### Заключение

Экспериментально получены апертурные характеристики ПЗС линеек с обратной засветкой БЛПП-2000 и КМОП линеек БЛПП-4000 на длине волны  $\lambda = 0,405$  мкм. Показано, что при попадании светового пятна между фотоячейками линеек фотодетекторов БЛПП-2000 и БЛПП-4000 потери информации не происходит. Коэффициент взаимного влияния фотоячеек линейки БЛПП-2000 составляет 30 %, а БЛПП-4000 – 5 %. Обнаружено увеличение интегрального сигнала линейки БЛПП-4000 между фотоячейками до 2-3 %.

### Литература

1. *Бабин С.А., Селюнин Д.О., Лабусов В.А.* Быстродействующие анализаторы МАЭС на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000 И БЛПП-4000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 96-102.
2. *Ващенко П.В., Лабусов В.А., Лихачев А.В.* Восстановление распределения интенсивности излучения на поверхности многоэлементного твердотельного детектора // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 94-95.
3. *Лабусов В.А., Плеханова И.В., Финогенов Л.В.* Исследование апертурных характеристик фотодиодных линеек // Автометрия. 1989. № 5. С. 112-117
4. *Полещук А.Г., Качкин А.Е., Корольков В.П., Шиманский Р.В., Хомутов В.Н., Седухин А.Г.* Разработка сканирующего лазерного нанолитографа для исследований по сверхразрешающей записи дифракционных наноструктур // Сборник материалов Междунар. науч. конф. СибОптика 2018, Т. 2, Новосибирск, СГУГиТ, 2018, С. 3-8.
5. *Korolkov V.P., Shimansky R.V., Khomutov V.N., Sedukhin A.G., Nasyrov R.K., Kiryanov V. P., Kiryanov A. V., Zavyalova M.A.* Prospects for creating a laser nanolithography system for tasks of diffractive optics and nanophotonics // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1368. – P. 022017 (10 p.).

## ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ И РЕЗЕРВНОГО КОПИРОВАНИЯ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ «АТОМ»

З. В. Семёнов<sup>1,2</sup>, В. Г. Гаранин<sup>2</sup>, О. А. Неклюдов<sup>1,2</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

E-mail: zahar@vmk.ru

### *Аннотация*

Разработан инструмент для диагностики спектральных комплексов на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС, управляемых с помощью программного обеспечения «Атом». Инструмент позволяет формировать отчёты о работе прибора и его настройках, а также делать резервные копии программного обеспечения. Диагностика на основе формируемых отчётов позволяет выявлять некорректные настройки анализа, регистрации спектров или их математической обработки, воспроизводить и устранять неисправности в самом программном обеспечении. Возможность создания резервных копий ПО «Атом» повышает стабильность работы комплекса за счёт возможности оперативно восстановить его программную часть в рабочее состояние после любых изменений пользователя или диагностировать неисправности путём развёртывания резервной копии в тестовом отладочном окружении. Также с помощью представленного инструмента возможно выявление неисправностей в самом оборудовании на основании данных, сохраняемых при регистрации спектров.

**Ключевые слова:** диагностика спектрального комплекса, резервное копирование, автоматизация, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ.

### **Введение**

В ходе эксплуатации различных приборов и комплексов на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС для атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа могут возникать трудности, связанные как с настройкой программного обеспечения и методов обработки спектральных данных, так и с самим оборудованием. Современные спектральные комплексы являются сложными и многокомпонентными системами, для которых нахождение и устранение неисправностей в ряде случаев может требовать проведения достаточно глубокой диагностики [1]. Так, может потребоваться устранить проблемы с регистрацией спектров, освещением щели прибора, исправить некорректные настройки алгоритмов обработки спектров, локализовать и устранить ошибки в самом программном обеспечении.

Кроме возможности диагностировать проблемы в настройках программного обеспечения и оборудования, также большой интерес представляет возможность создания резервных копий программного обеспечения, поскольку они позволяют оперативно переходить к рабочему и корректно настроенному программному обеспечению после любых изменений пользователя без ручных изменений в диалогах настроек. Кроме того, резервные копии являются крайне полезными и с точки зрения диагностики неисправностей – при наличии проблемы с их помощью можно оперативно определить, относится ли она к неисправности самого оборудования или к программной части комплекса (например,

алгоритмам обработки сигнала). Если проблема оказывается связанной лишь с программной частью, то можно провести сравнение программных пакетов из исправной резервной копии и текущей с целью выявления некорректных настроек. Такой анализ может позволить не только избежать появления некорректных настроек в будущем, но и дать рекомендации по настройке спектральных комплексов данного типа у других пользователей.

Для повышения надёжности, удобства работы и решения поставленных задач, весь процесс формирования диагностического отчёта и резервного копирования необходимо автоматизировать, чтобы специалисту требовалось лишь указать основные настройки сбора диагностической информации и место для размещения создаваемого отчёта или резервной копии.

**Цель работы** – создание инструмента для формирования и отправки диагностических отчётов и резервных копий программного обеспечения для спектральных комплексов на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС, управляемых с помощью ПО «Атом».

### Новый инструмент для формирования диагностического отчёта

Для достижения поставленной цели был составлен список параметров и характеристик спектрального комплекса, доступных программному обеспечению, которые могут быть полезны для диагностики неисправностей. Так, наиболее полезными в данном случае являются информация об установленном ПО «Атом» и об операционной системе, включая необходимые программные компоненты и зависимости, настройки самого ПО «Атом» и всех его модулей, настройки регистрации спектров анализатором МАЭС, отчёты о сбоях и вспомогательные данные, которые доступны в SPD-файлах.

В соответствии с данным списком был разработан программный инструмент «AtomReport», главное окно которого представлено на рис. 1а.

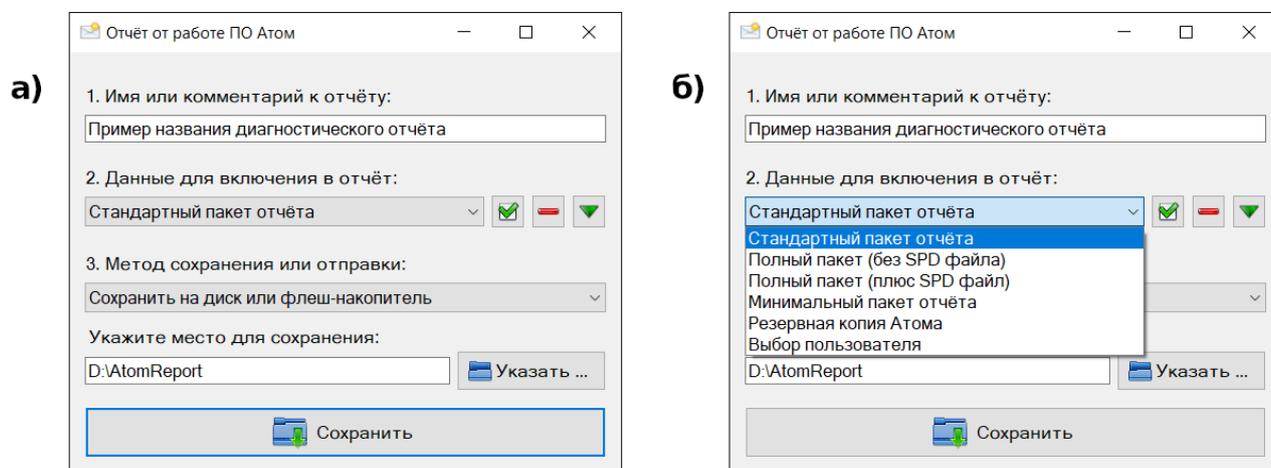


Рис. 1. а) – главное окно программного инструмента «AtomReport» для создания диагностических отчётов о работе ПО «Атом», б) – список готовых наборов данных для отчёта

Сразу после запуска инструмента специалисту предлагается указать имя или комментарий к создаваемому диагностическому отчёту, а также выбрать данные для его формирования. Это может быть как заранее подготовленный набор данных, например: стандартный, полный или минимальный пакет отчёта (рис. 1б), так и определённый вручную пользователем. В последнем случае используется дополнительная таблица с возможностью выбрать отдельные пункты (рис. 2), что придаёт инструменту максимальную гибкость.

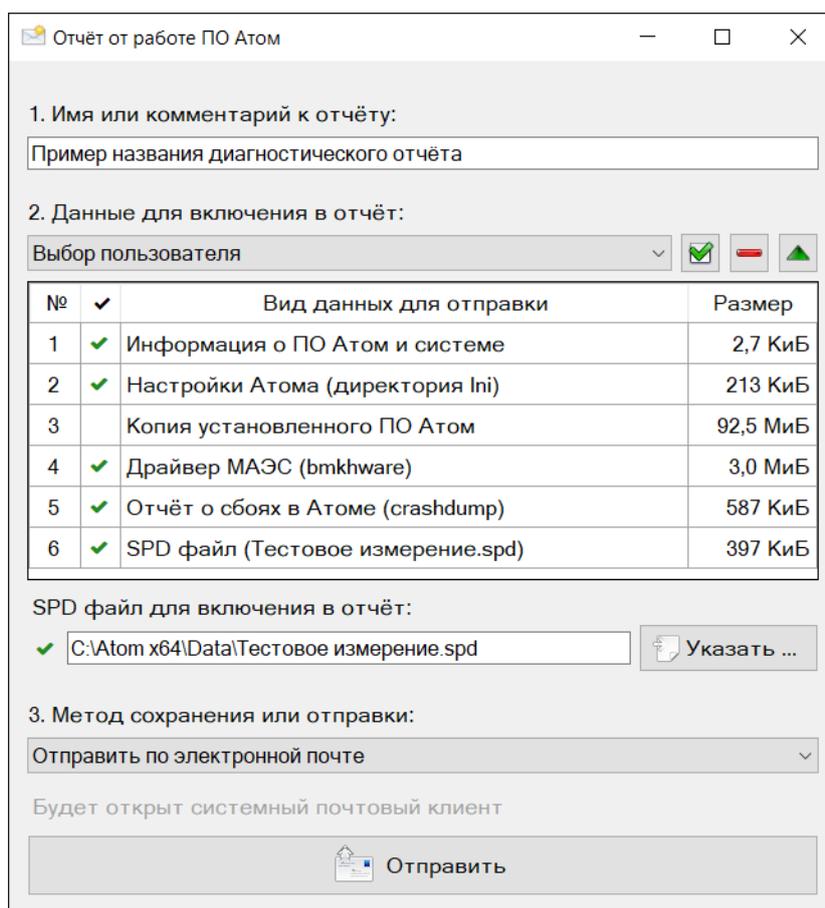


Рис. 2. Возможность пользовательского выбора данных для составления и отправки диагностического отчёта

Создаваемый отчёт можно сохранить или отправить одним из следующих способов:

1. сохранить в указанное место на компьютере: это может быть локальный жёсткий диск, флеш-накопитель или сетевой диск;
2. открыть отчёт в почтовом клиенте, установленном в системе, с возможностью описать проблему в теле письма и отправить стандартными средствами почтового клиента;
3. отправить на сервер разработчикам спектрального комплекса для анализа проблемы и нахождения неисправности в настройке прибора, методов обработки спектральных данных или возможного решения каких-либо технических проблем ПО «Атом».

Данный инструмент добавлен в установщик ПО «Атом» и доступен в операционных системах Microsoft Windows версий Vista/7/8/8.1/10 на процессорных архитектурах x86 (32-битной) и x86-64 (64-битной). Несмотря на то, что инструмент поставляется с программным пакетом «Атом» в комплекте, возможность составления диагностического отчёта, его сохранение или отправка инициируется исключительно пользователем, никакие действия не происходят в фоновом или скрытом режиме. Для запуска инструмента можно использовать ярлык «Отчёт о работе ПО Атом» из системного меню «Пуск».

### Возможности для диагностики спектрального комплекса

Возможности как локальной, так и удалённой диагностики спектрального комплекса в первую очередь зависят от выбранных данных для составления отчёта. Можно по пунктам разобрать список данных, которые могут быть включены в отчёт, и технические проблемы, которые могут быть локализованы и устранены при анализе соответствующих данных:

### ***Информация о ПО «Атом» и системе***

Эти данные содержат информацию о версиях ПО «Атом» и операционной системы, разрядности архитектуры процессора, а также информацию о дополнительных необходимых системных компонентах, которые устанавливаются вместе с ПО «Атом» его установщиком. Эта информация позволяет выявить некорректность установки ПО «Атом»: например, неверная разрядность, или версия операционной системы, отсутствие необходимых для работы компонентов системы и ряд других неисправностей, которые могут проявиться неожиданным образом.

### ***Настройки ПО «Атом», включая настройки его модулей***

В ходе работы специалист может изменять настройки ПО «Атом», а их неправильные значения могут приводить к некорректной работе прибора. Современные спектральные комплексы для атомно-эмиссионного [2, 3] и атомно-абсорбционного [4] анализа являются сложными устройствами, а обслуживающие их программные модули поддерживают большое количество настроек и параметров, которые можно изменять только будучи уверенным в их корректности. Кроме того, ряд алгоритмов математической обработки спектров в ПО «Атом» существенно зависят от адекватности используемых ими параметров [5]. Именно диагностика настроек ПО «Атом» позволяет выявить и устранить связанные с этим проблемы.

### ***Драйвер анализатора МАЭС и его настройки***

Исторически сложилось, что драйвер для работы с анализатором МАЭС существует в виде множества версий под разные приборы и комплексы. Иногда ошибка в выборе версии данного компонента приводит к проблемам в работе и невозможности производить регистрацию спектров в нужном режиме на конкретном оборудовании. Поэтому возможность определить версию драйвера и сделать его копию со всеми его настройками является важным шагом для устранения таких проблем.

### ***Отчёт о сбоях***

Несмотря на высокую надёжность и стабильность, в ПО «Атом» и его компонентах могут происходить сбои, приводящие в том числе к аварийному завершению работы программы. В этом случае в автоматическом режиме формируется снимок частичного состояния программы (так называемый «crashdump»). Добавление в отчёт такого снимка с информацией о сбое и отправка его разработкам комплекса может существенно помочь разработчикам в обнаружении проблемы и её устранения.

### ***Спектральные данные в виде SPD файла***

Спектральные данные, даже зарегистрированные в ходе тестовых измерений, хранимые в SPD-файлах, имеют большое количество полезной информации для диагностики различных проблем. Так, с помощью данной информации можно определить при каких условиях и настройках были зарегистрированы конкретные спектры, какими алгоритмами и какими настройками они были обработаны для получения итоговых результатов. Автоматическое прикрепление дополнительной информации к спектрам [6], позволяет сохранить различные параметры, актуальные на момент регистрации спектра. Такой дополнительной информацией могут быть отдельные численные значения – параметры работы генератора возбуждения спектра, двумерные графики, графики выполнения температурной программы атомизации в атомно-абсорбционном анализе, а также прикрепленные изображения, например, снимки с горением дуги в штативе «Глобула», освещением щели спектрометра или фотографии показаний с внешних аналоговых приборов [7]. Все эти данные, содержащиеся в SPD-файле, позволяют проанализировать корректность работы комплекса и соответствующих узлов, и внести исправления в работу в случае необходимости.

Данный список диагностируемых проблем не является исчерпывающим, и отчёт о работе может также оказаться очень полезными при решении проблем в других ситуациях.

### Возможность создания резервных копий ПО «Атом»

Отдельно стоит рассмотреть возможность создания резервных копий всего программного обеспечения спектрального комплекса, постольку такая функциональность позволяет решать сразу несколько задач:

1. повысить стабильность работы комплекса за счёт возможности оперативно восстановить его программную часть в рабочее состояние после любых изменений пользователя;
2. существенно сузить область поиска неисправности путём отката к рабочей резервной копии: если на резервной копии проблема не воспроизводится, то, скорее всего с самим оборудованием всё в порядке;
3. путём развёртывания проблемной резервной копии на другом компьютере (например, компьютере разработчика) можно произвести диагностику неисправностей и анализа выставленных настроек, алгоритмов работы, методов возбуждения, регистрации спектров и других параметров. В этом случае можно использовать как аналогичное оборудование, так и проверить работу на другой его версии. Этот способ использования резервных копий позволяет с высокой вероятностью воспроизвести проблему, что существенно ускоряет её решение.

На рис. 3 представлено окно разработанного инструмента в режиме создания резервной копии ПО «Атом». При создании такой копии инструмент не включает в неё временные файлы, копии установщика, а также спектральные данные пользователя из директории «Data», которые могут иметь огромный размер. Собранная копия для уменьшения размера запаковывается в архив открытого формата «ZIP». После такого сжатия размер резервной копии ПО «Атом» уменьшается до всего 30 МиБ.

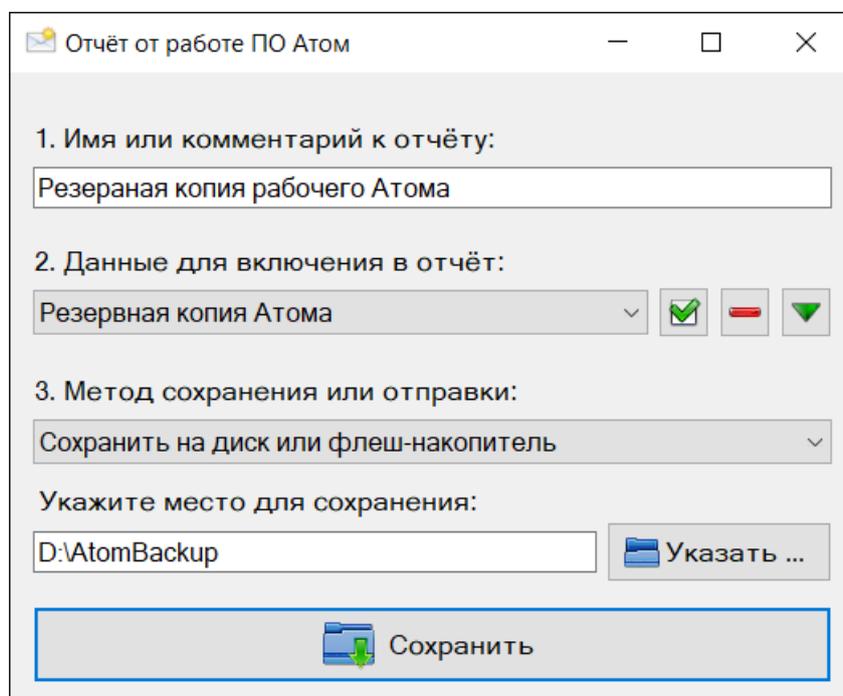


Рис. 3. Использование инструмента «AtomReport» для создания резервной копии программного пакета «Атом»

В текущей версии «AtomReport» резервная копия может быть создана лишь через пользовательский интерфейс. В случае, если потребуется проведение данной операции в

полностью автоматическом режиме, например, создание локальных резервных копий в фоновом режиме по какому-то расписанию, то в качестве направления для дальнейшего развития инструмента можно рассматривать поддержку запуска с ключами командной строки и поддержку создания резервных копий в фоновом режиме, например, через планировщика задач.

### **Выводы**

Разработан инструмент «AtomReport» для диагностики спектральных комплексов на основе многоканальных анализаторов эмиссионных спектров МАЭС, управляемых с помощью программного обеспечения «Атом». Инструмент позволяет формировать отчёты о работе прибора и его настройках, а также делать резервные копии программного обеспечения. Диагностика на основе формируемых отчётов позволяет выявлять некорректные настройки анализа, регистрации спектров или их математической обработки, воспроизводить и устранять неисправности в самом программном обеспечении. Возможность создания резервных копий ПО «Атом» повышает стабильность работы комплекса за счёт возможности оперативно восстановить его программную часть в рабочее состояние после любых изменений пользователя или диагностировать неисправности путём развёртывания резервной копии в тестовом отладочном окружении. Также с помощью представленного инструмента возможно выявление неисправностей в самом оборудовании на основании данных, сохраняемых при регистрации спектров.

Можно ожидать, что данный инструмент окажет огромную помощь при диагностике и решении проблем различной сложности на атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектральных комплексах, разрабатываемых компанией «ВМК-Оптоэлектроника».

### **Литература**

1. *Dowdeswell B., Sinha R., MacDonell S.G.*, Finding faults: A scoping study of fault diagnostics for Industrial Cyber-Physical Systems // Journal of systems and software. 2020. 168, P.1-16.
2. *Лабусов В.А.* Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. современное состояние // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1-2. С. 12-21.
3. *Pelipasov O.V., Labusov V.A., Lokhtin R.A., Pelevina N.G.* Analytical capabilities of a grand spectrometer in analysis of solutions using inductively coupled plasma // Inorganic Materials. 2020. V 56. N 14. P. 1446-1449.
4. *Labusov V.A., Boldova S.S., Selunin D.O., Semenov Z.V., Vashchenko P.V., Babin S.A.* High-resolution continuum-source electrothermal atomic absorption spectrometer for simultaneous multi-element determination in the spectral range of 190-780 nm // JAAS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2019. Vol. 34. N 5. P. 1005-1010.
5. *Семёнов 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. С. 135-142.
6. *Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Гаранин В.Г.* Новые модули «Экспорт спектров» и «Информация из спектра» программы «Атом» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1-2. С. 138-140.
7. *Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Строков И.И., Гаранин В.Г.* Автоматизация атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием видеоконтроля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1-2. С. 78-81.

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМИЗАТОРА ПО СИГНАЛАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Н. А. Колосов<sup>1,2</sup>, С. С. Болдова<sup>1,2</sup>, В. А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

3 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail: kolosov.nikita1997@yandex.ru

### *Аннотация*

В работе рассматривается возможность контроля температуры электротермического атомизатора, применяющегося в атомно-абсорбционном спектрометре для одновременного многоэлементного анализа, по известным температурам появления атомных паров химических элементов. Представленный метод может использоваться для проверки калибровки встроенного оптического пирометра, управляющего нагревом атомизатора, а также для определения необходимости замены графитовой кюветы, исчерпавшей свой ресурс.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектрометрия, электротермический атомизатор, атомный пар, многоэлементный анализ, оптическая пирометрия, излучательная способность, графитовая кювета.

### **Введение**

В настоящее время контроль нагрева электротермического атомизатора (ЭТА) в атомно-абсорбционных спектрометрах для одновременного многоэлементного анализа [1-2] осуществляется посредством регистрации теплового излучения графитовой кюветы оптическим пирометром на основе InGaAs PIN-фотодиода (спектральный диапазон 900-1700 нм), включённым в систему обратной связи (ОС). Измерение температуры данным пирометром осуществляется в диапазоне 400-3000 °С, со скоростью 1000 измерений/с. Стабилизация температуры в режиме нагрева выше 400 °С осуществляется с помощью пропорционально-интегрального регулятора, реализованного в микропроцессоре платы управления ЭТА с подбором коэффициентов для исключения перерегулирования.

Высокое быстродействие пирометра ОС позволяет добиться плавного и точного выхода на заданную температуру при её высоких скоростях нарастания (до 8000 °С/с). При этом необходимо проведение его калибровки с использованием дополнительных измерителей температуры, например, стационарного энергетического пирометра «Термоконт-ТН5С1М» [3-4], что сопряжено с рядом трудностей и неудобств, возникающих в процессе его монтажа и настройки. На основании результатов этой калибровки устанавливается функциональная зависимость температуры графитовой кюветы атомизатора от сигнала АЦП пирометра ОС, которая аппроксимируется полиномом 5-ой степени, коэффициенты которого записываются в плату пирометра. Откалиброванный пирометр ОС выдаёт в плату управления значения температуры.

Однако с течением времени калибровка может стать неактуальной, например, из-за изменения излучательной способности графитовой кюветы в процессе её износа. В результате возникает несоответствие реальных и заданных температур нагрева, что может приводить к ухудшению характеристик результатов атомно-абсорбционного анализа [5]. Это

делает актуальной задачу контроля температуры графитовой кюветы путём регистрации и анализа сигналов поглощения химических элементов.

Известно, что химические элементы обладают разной летучестью. Кажется целесообразным использовать зависимость температуры от времени появления атомных паров ряда элементов для контроля нагрева графитовой кюветы.

Проведя анализ одновременно зарегистрированных сигналов поглощения элементов и температуры кюветы пирометром ОС и сравнение с зависимостями, зарегистрированными при первоначальной калибровке, можно сделать выводы о необходимости выполнения перекалибровки пирометра ОС или о замене кюветы.

Целью данной работы было исследование возможности контроля температуры графитовых кювет в электротермическом атомизаторе многоэлементного атомно-абсорбционного спектрометра путём анализа кинетики сигналов поглощения элементов таблицы Менделеева.

### Экспериментальная установка

Экспериментальная установка представляет собой прототип малогабаритного атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра и электротермической атомизацией [1]. На рис. 1 представлена её блок-схема.

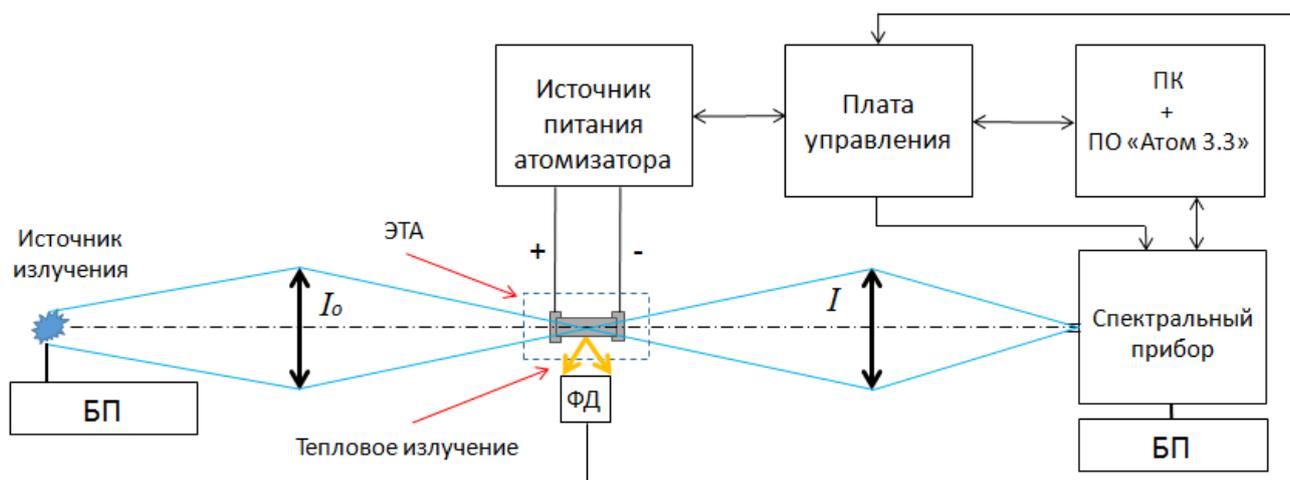


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

Основными функциональными узлами установки являются: источник излучения – дейтериевая лампа Hamamatsu X2D2 [6]; электротермический атомизатор с графитовой кюветой продольного нагрева; источник питания атомизатора; спектрометр «Колибри-2» с рабочим спектральным диапазоном 190-360 нм и разрешением 0,1 нм [7]. Управление установкой осуществляется ПО «Атом 3.3» [8]. В установке используются графитовые кюветы с нанесенным пиролитическим покрытием.

Нагрев кюветы осуществляется до температур 50 – 2700 °С за счет пропускания через нее электрического тока. Управление нагревом осуществляется посредством широтно-импульсной модуляции (ШИМ) напряжения на графитовой кювете с обратной связью по температуре, для измерения которой используется встроенный пирометр ОС. Для защиты графита от окисления при высоких температурах внешняя и внутренняя стенки кюветы обдуваются высокочистым аргоном.

Быстрый нагрев графитовой кюветы по заданной температурной программе обеспечивает атомизацию исследуемого образца, т.е. его перевод в состояние атомного пара, способного селективно поглощать излучение от источника непрерывного спектра на длинах волн, соответствующих резонансным переходам атомов из основного в возбужденное энергетическое состояние.

### Выбор химических элементов

Выбор Al, Cd, In, Mn, Ni, Pb, Pd, V в качестве элементов, используемых в контрольной пробе, обусловлен тем, что их оптимальные температуры атомизации, а, следовательно, и температуры появления атомных паров, лежат в широком диапазоне температур, а также их наиболее чувствительные аналитические линии не испытывают спектральных наложений при регистрации спектрометром «Колибри-2».

Концентрация всех элементов в пробе одинакова и составляет 2 мг/л.

### Описание эксперимента и методика обработки результатов

В ходе работы использовались два вида калибровки пирометра ОС: стандартная (корректная) калибровка на кювете, утратившую металлический блеск пиролитического покрытия в результате небольшого числа отжигов («калибровочная» кювета), и эта же калибровка, но смещённая на постоянную величину температуры (некорректная). Смещение задавалось путём изменения величины свободного члена в полиноме 5-ой степени. Подобное изменение может имитировать механическое смещение пирометра ОС относительно объекта измерения, уменьшение входной апертуры системы регистрации, а также возможную деградацию фоточувствительного элемента. Во всех этих случаях уменьшается освещённость фоточувствительного элемента и, как следствие, происходит занижение измеренных температур относительно реальных. Однако поскольку в данной работе необходима простая демонстрация работы представленного метода контроля, смещение сделано в сторону увеличения измеряемых пирометром ОС температур, чтобы избежать возможного перегрева и разрушения кюветы.

На протяжении всего эксперимента использовалась «калибровочная» кювета, что позволяет говорить о соответствии с высокой точностью заданных параметров нагрева реальным.

Применялась температурная программа, указанная в табл. 1.

Табл.1. Температурно-временная программа

Этап	Заданная температура, °С	Время, с	Скорость нагрева, °С/с	Продувка внутреннего объёма кюветы аргоном
Сушка	90	60	26	+
Пиролиз	500	30	200	+
Атомизация	2400	2	1500	-
Чистка	2500	2(1) x 1	3000	+
Охлаждение	-	15	-	+

Для построения температурных зависимостей изначально необходимо определить момент времени, соответствующий началу появления атомных паров и соответствующую ему температуру, зарегистрированную пирометром ОС, для всех элементов из состава пробы. Эти параметры определяются из графиков зависимости сигналов поглощения и температуры от времени. Пример для марганца приведен на рис. 2. Стрелками показан способ получения температуры появления атомных паров. Полученные значения температуры считаются постоянными и не должны существенно меняться при изменении параметров нагрева атомизатора.

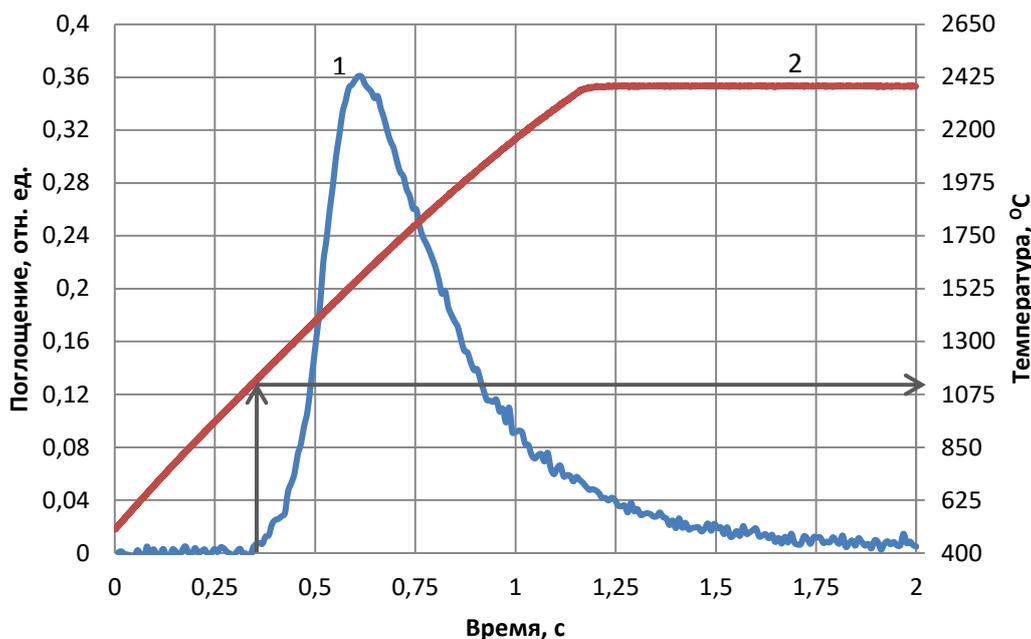


Рис. 2. Графики зависимостей поглощения Mn (1) и температуры от времени (2)

### Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены времена появления атомных паров и соответствующие температуры, зарегистрированные пирометром ОС при его корректной калибровке, для всех элементов контрольной пробы при разных скоростях нагрева атомизатора.

Скорость нагрева кюветы задаётся путём установки значения ШИМ, что фактически означает стабилизацию подводимой к кювете мощности. Поэтому в процессе нагрева скорость несколько снижается. В таблице указана скорость нагрева в начальный момент нарастания температуры (время 0 с на рис. 2).

Табл. 2. Время появления атомных паров и соответствующие температуры при корректной калибровке пирометра ОС

Химический элемент	Скорость нагрева $v$ , °C/с	Среднее время появления атомных паров $t$ (по 3 изм.), с	Средняя температура появления атомных паров $T$ (по 3 изм.), °C	Среднее значение температуры появления атомных паров $T_{ср}$ , °C	ОСКО $T_{ср}$ , %
Al	1600	0,848	1671	1661	1,6%
	2900	0,44	1645		
	4500	0,272	1636		
	6000	0,208	1693		
Cd	1600	0,08	631	641	2,8%
	2900	0,04	621		
	4500	0,032	654		
	6000	0,024	658		
In	1600	0,432	1133	1101	2,0%
	2900	0,216	1093		
	4500	0,136	1097		
	6000	0,096	1081		
Mn	1600	0,48	1197	1194	1,5%
	2900	0,264	1214		
	4500	0,16	1193		
	6000	0,112	1170		

Химический элемент	Скорость нагрева $v$ , °C/c	Среднее время появления атомных паров $t$ (по 3 изм.), с	Средняя температура появления атомных паров $T$ (по 3 изм.), °C	Среднее значение температуры появления атомных паров $T_{cp}$ , °C	ОСКО $T_{cp}$ , %
Ni	1600	0,712	1502	1474	2,0%
	2900	0,352	1433		
	4500	0,232	1480		
	6000	0,168	1479		
Pb	1600	0,24	870	914	3,6%
	2900	0,144	908		
	4500	0,096	933		
	6000	0,072	945		
Pd	1600	0,688	1470	1395	5,7%
	2900	0,36	1452		
	4500	0,2	1353		
	6000	0,136	1304		
V	1600	1,176	2043	1939	4,4%
	2900	0,584	1974		
	4500	0,336	1877		
	6000	0,24	1860		

Указанные в табл. 2 температуры появления паров назовём реальными температурами, т.к. они получены при корректной калибровке пирометра. Поскольку желательно, чтобы температура появления атомных паров была инвариантна относительно скорости нагрева атомизатора, исключим из дальнейших расчётов элементы, с величиной ОСКО  $T_{cp}$  превышающей 5 %. Таким элементом является палладий. При этом его исключение не приведёт к уменьшению диапазона контролируемых температур и образованию существенных разрывов в графиках.

Аналогичным образом получены средние температуры появления атомных паров элементов при некорректной калибровке пирометра ОС. Изменение свободного члена калибровочного полинома позволило добиться завышения результатов измерения пирометра ОС на величину около 130 °C во всём диапазоне температур.

На рис. 3 по оси X отложены значения измеренных температур появления паров элементов, полученных при корректной (1) и некорректной (2) калибровке пирометра ОС, а по оси Y – их реальные температуры. Данные графики построены по усреднённым значениям температур появления атомных паров элементов для четырёх скоростей нагрева атомизатора с приведением соответствующих доверительных интервалов. На рис. 4 и 5 представлены аналогичные графики (по 3 измерениям) для конкретных скоростей нагрева. Ввиду того, что ОСКО температур появления атомных паров для одной скорости нагрева не превышает 1 %, на графиках не приведены доверительные интервалы. Видно, что в данном случае зависимости имеют существенно более нелинейный характер, что усложняет их анализ.

При корректной калибровке пирометра ОС значения реальной и измеренной  $T_{cp}$  для калибровочной кюветы совпадают. При использовании некорректной калибровки график смещается.

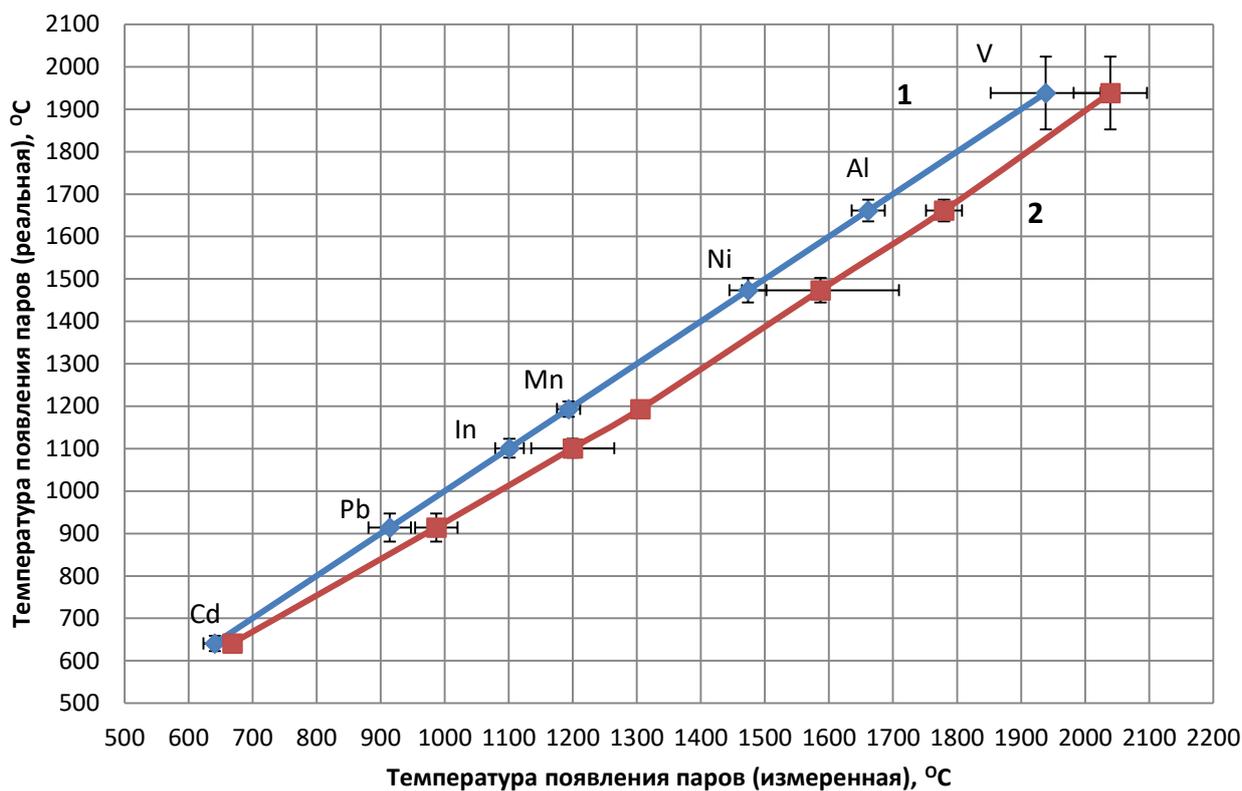


Рис. 3. График зависимости реальной температуры появления паров от измеренной при корректной калибровке пирометра ОС (1) и при его некорректной калибровке (2)

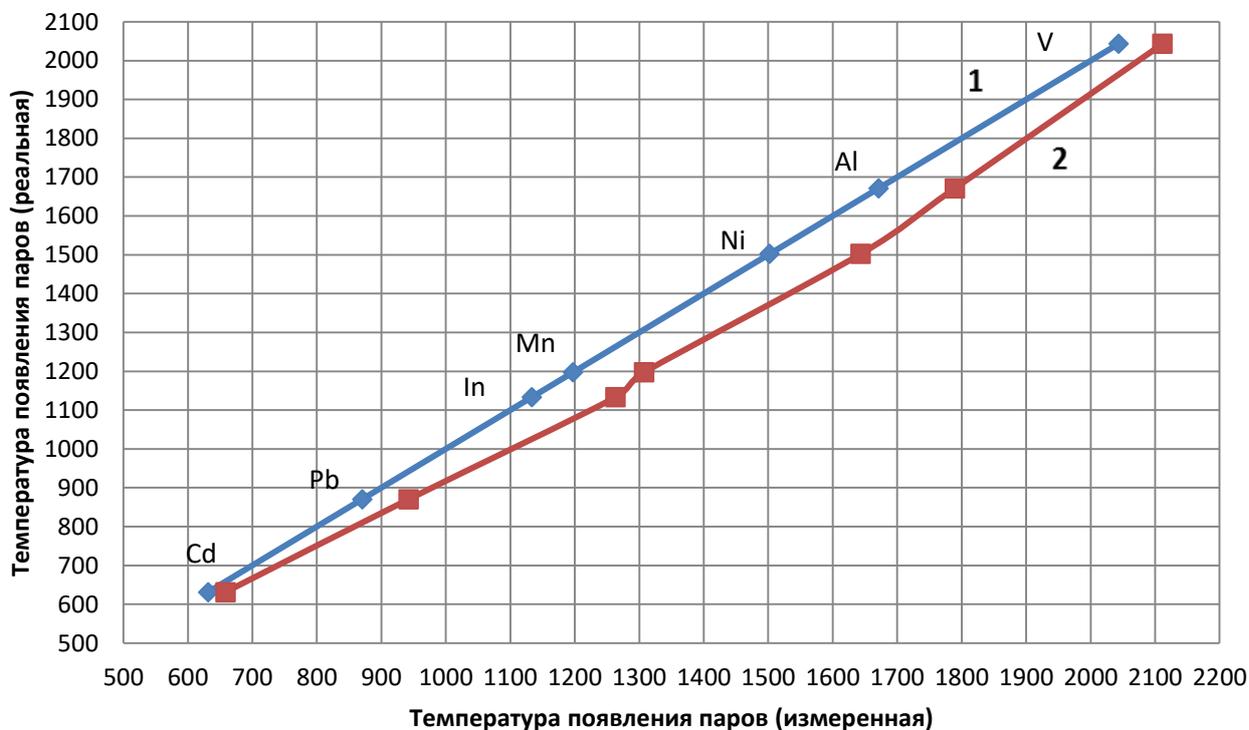


Рис. 4. График зависимости реальной температуры появления паров от измеренной при корректной калибровке пирометра ОС (1) и при его некорректной калибровке (2) при скорости нагрева атомизатора 1600 °C/c

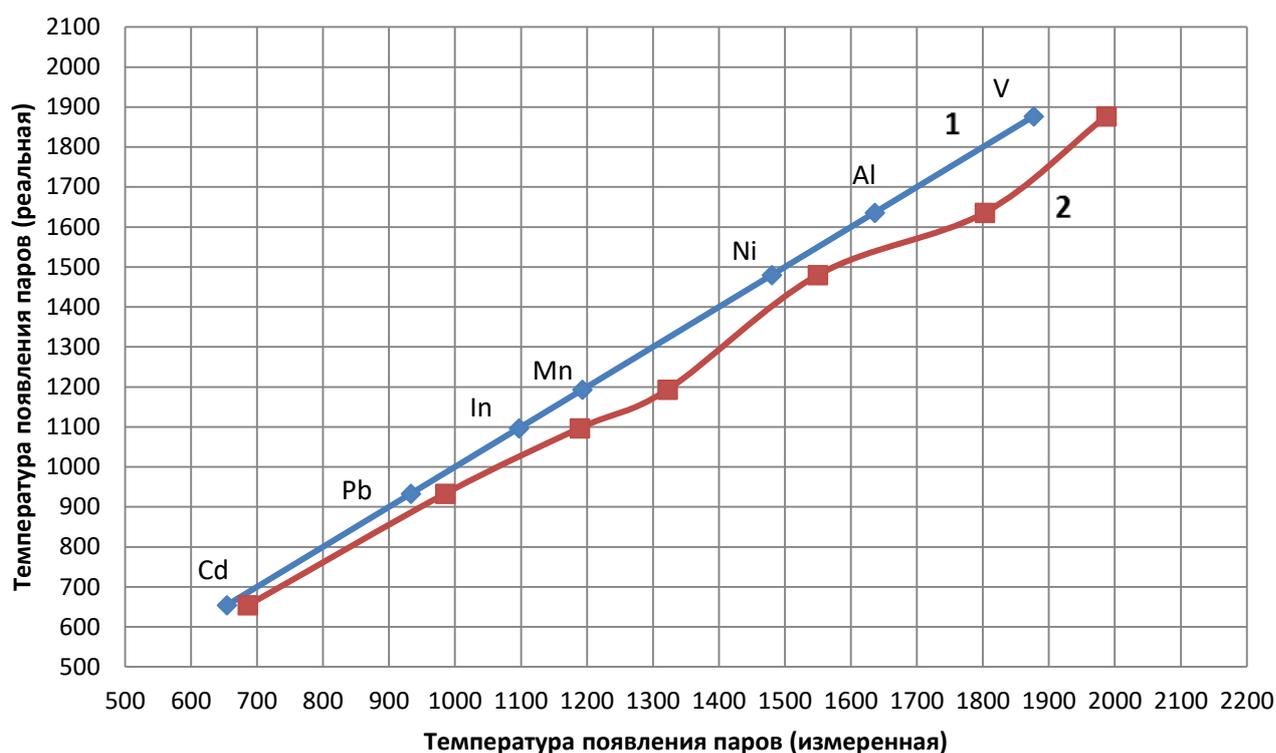


Рис. 5. График зависимости реальной температуры появления паров от измеренной при корректной калибровке пирометра ОС (1) и при его некорректной калибровке (2) при скорости нагрева атомизатора 4500 °C/c

По величине и характеру смещения графиков можно говорить о необходимости выполнить перекалибровку пирометра ОС.

### Выводы

Оценена возможность контроля калибровки пирометра ОС по температурам появления атомных паров химических элементов с различной летучестью. В качестве таких элементов выбраны Al, Cd, In, Mn, Ni, Pb, V, появление атомных паров которых происходит в широком диапазоне температур. Получены температуры появления их паров, лежащие в диапазоне 640-1940 °C. Показано, что при изменении скорости нагрева более чем в 3 раза температура появления паров для выбранных элементов отличается менее чем на 5 %. Показано смещение графика при некорректной калибровке пирометра обратной связи в координатах «Реальные температуры появления паров элементов» – «Измеренные температуры появления паров элементов». Представленный метод может использоваться для проверки калибровки встроенного оптического пирометра, управляющего нагревом атомизатора, а также для определения необходимости замены графитовой кюветы, исчерпавшей свой ресурс.

### Литература

1. Болдова С.С., Лабусов В.А., Кацков Д.А., Селюнин Д.О., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Семенов З.В. Атомно-абсорбционный спектрометр "Колибри-ААС" для одновременного многоэлементного анализа // Аналитика и контроль. - 2018. - т. 22, № 4. - С. 443-450.
2. Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семенов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В. Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 451-457

3. Автономная некоммерческая организация по исследованию, разработке и внедрению научно-технических приборов "Термоконт" (АНО НТП "Термоконт"). [Электронный ресурс]: <https://www.pyrometer.ru/> (дата обращения: 22.07.2021)
4. Фрунзе А. А. Новые пирометры ТЕРМОКОНТ для измерения температуры металлов на основе фотодиодов / А.А. Фрунзе, А.В. Фрунзе // Датчики и системы – 2014, № 3. – С. 59 – 61.
5. Колосов Н. А. Методы контроля нагрева графитовой кюветы в электротермическом атомизаторе атомно-абсорбционного спектрометра: магистерская диссертация: 12.04.02 / Колосов Никита Анатольевич; [Место защиты: ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет], Новосибирск, 2021
6. Deuterium lamp (X2D2 lamp) L9518 [электронный ресурс]: <https://www.hamamatsu.com/us/en/product/type/L9518/index.html> (дата обращения 06.06.2021)
7. Зарубин И.А., Лабусов В.А., Бабин С.А. Характеристики малогабаритных спектрометров с дифракционными решетками разных типов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 117-121.
8. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петrochenko Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В. Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 103-111.

## ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА «АТОМ»

В. Г. Гаранин<sup>1</sup>, О. А. Неклюдов<sup>1,2</sup>, Д. В. Петроченко<sup>1</sup>,  
З. В. Семёнов<sup>1,2</sup>, П. В. Ващенко<sup>1,2</sup>

1 – ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

2 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

### Аннотация

Представлены возможности программного обеспечения «Атом», входящего в состав спектрального аналитического оборудования производства компании «ВМК-Оптоэлектроника».

Программное обеспечение «Атом» [1] (ПО «Атом»), работающее в операционной системе Microsoft Windows версий «XP», «Vista», 7, 8 и 10, входит в состав аналитического спектрального оборудования производства компании «ВМК-Оптоэлектроника».

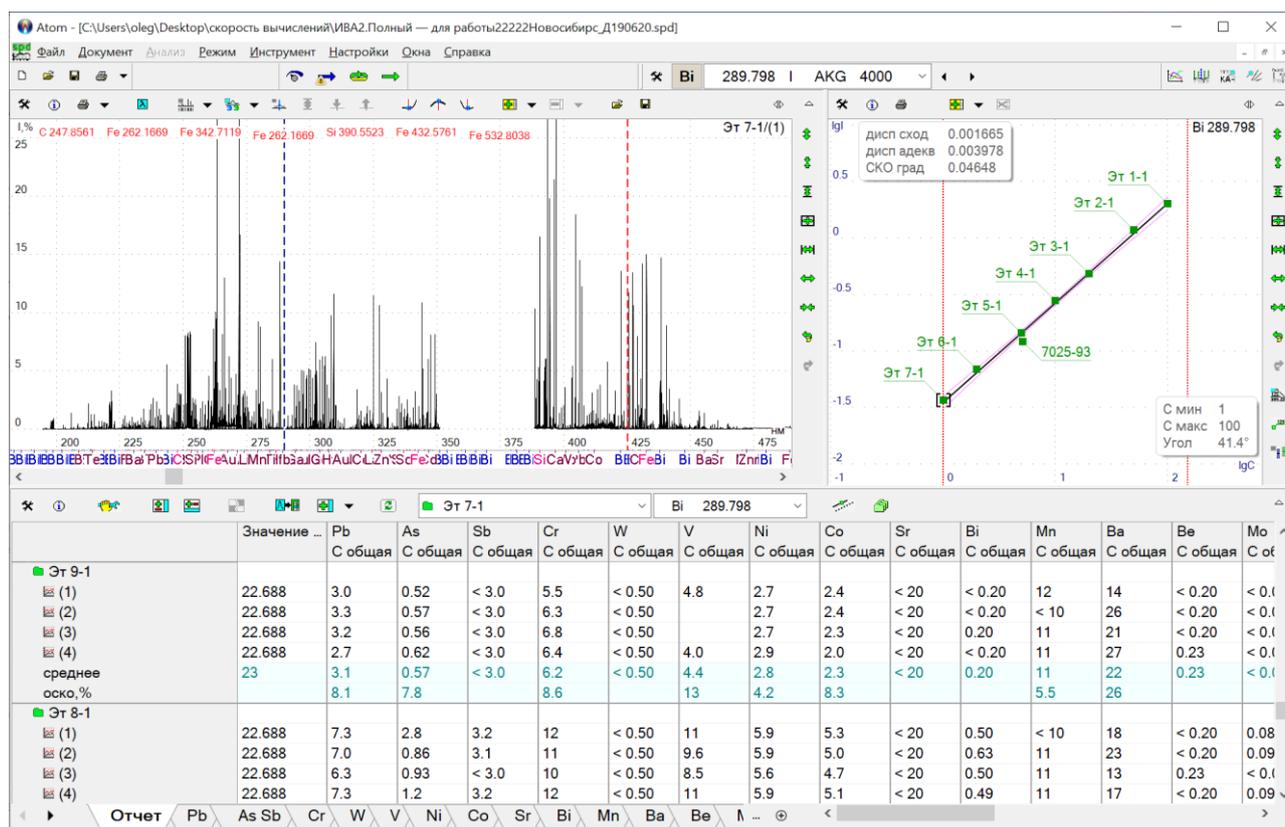


Рис. 1. Внешний вид главного окна программы «Атом»

«Атом» позволяет с высокой эффективностью выполнять как рутинные, так и нестандартные аналитические задачи, предоставляя оператору широкий набор как универсальных, так и специализированных инструментов.

Так, для измерения спектра, программа оснащена стандартным модулем, позволяющим задавать универсальные параметры режима измерения, такие как базовая экспозиция, время обжига и общее время измерения. А для управления специфическими частями конкретного

спектрального комплекса поставляется набор дополнительных модулей: «Генератор Везувий-3», «Аргоновый штатив» (Рис. 4), «Программно-управляемый лазер», «Видеокамера», «Атомно-абсорбционный спектрометр» (Рис. 2), «СВЧ» (Рис. 3), «Автодозатор» (Рис. 5) и другие.

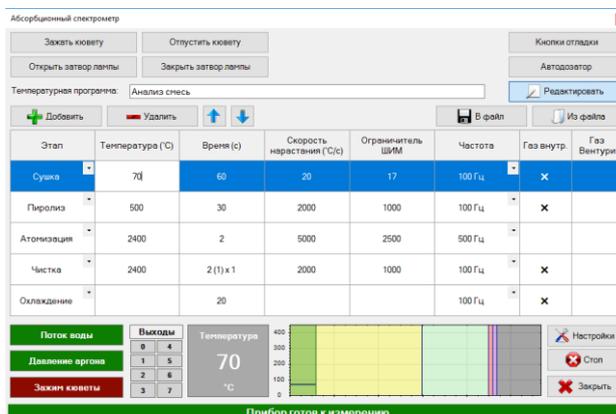


Рис. 2. Модуль управления «Атомно-абсорбционный спектрометр»

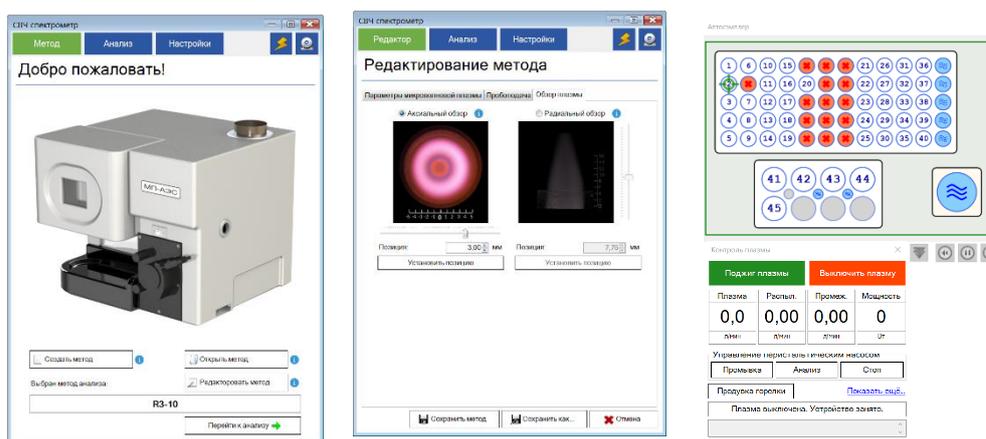


Рис. 3. Модуль управления «СВЧ»

Модули управления обеспечивают согласованную работу частей комплекса, занимаются индикацией, стабилизацией и записью таких параметров как температура, давление, ток разряда, поток газа, уровень вакуума, межэлектродное расстояние (Рис. 2,3,4) и др.



Рис. 4. Модуль управления «Аргоновый штатив»

Помимо ручного запуска измерения либо с экрана компьютера, либо от внешнего пульта, существуют различные варианты автоматизированных измерений, включая использование автосамплеров (Рис. 3, 5).

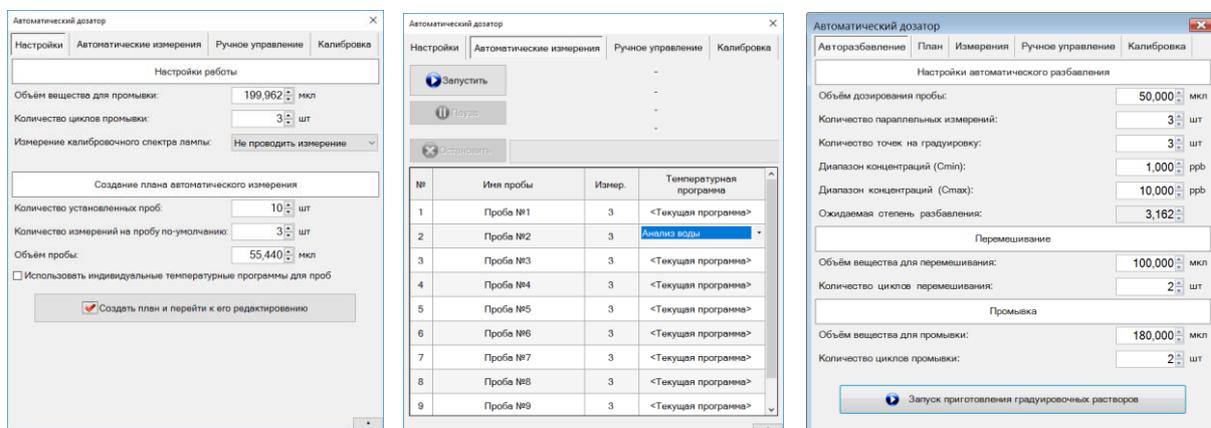


Рис. 5. Модуль «Автодозатор»

Возможности универсального модуля «Автоматические измерения» (Рис.6) позволили интегрировать спектрофотометр «Колибри-2» в систему автоматического контроля непрерывных технологических процессов производства. Спектр измеряется с заданной периодичностью, записывается в базу данных и экспортируется в систему контроля предприятия.

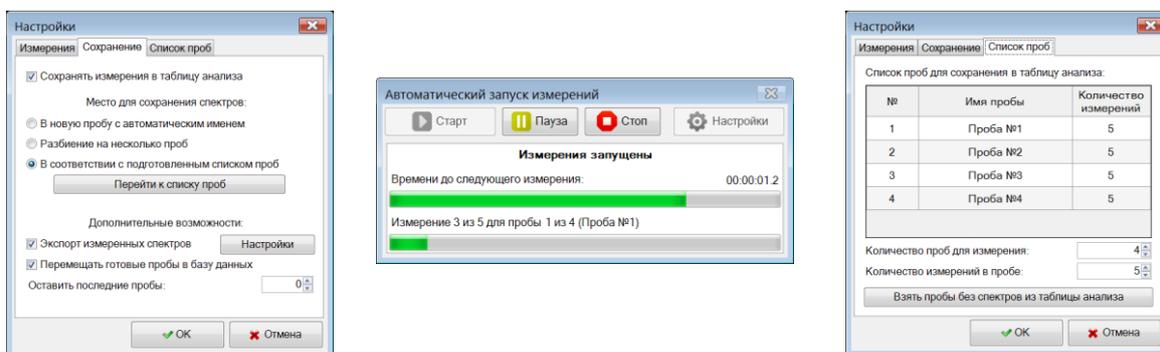


Рис. 6. Модуль «Автоматические измерения»

Устойчивость результатов измерений обеспечивается стабилизацией и коррекцией таких параметров как температура приёмников излучения, калибровка по длинам волн, уровень темного сигнала, спектр источника излучения.

Совместно со спектром запоминаются все заданные параметры измерения, значения датчиков, величины коррекций, записанные графики и изображения, а также калибровочные сигналы – темновой сигнал, спектр излучения источника (для спектров пропускания или поглощения) и бланк, что создаёт необходимое условие прослеживаемости результатов измерений (Рис.7).

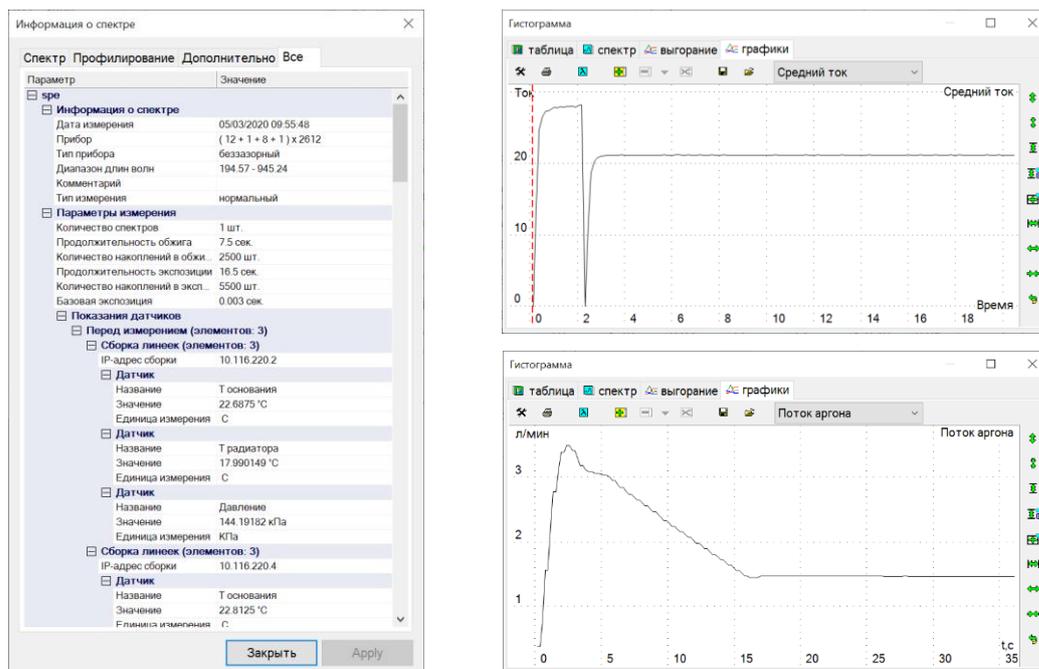


Рис. 7. Записанные значения и графики параметров

При занесении спектра в таблицу анализа выполняется расчёт аналитических сигналов и содержаний заданных химических элементов. На первом этапе анализируется окружение каждой спектральной линии из таблицы анализа и вычисляется интенсивность за вычетом фонового излучения и мешающих линий (Рис. 8). Затем, с учётом внутреннего стандарта и коэффициентов межэлементных влияний, вычисляется аналитическая интенсивность и, по ранее выявленной градуировочной зависимости, определяется содержание. На последнем этапе объединяются результаты по нескольким линиям одного элемента.

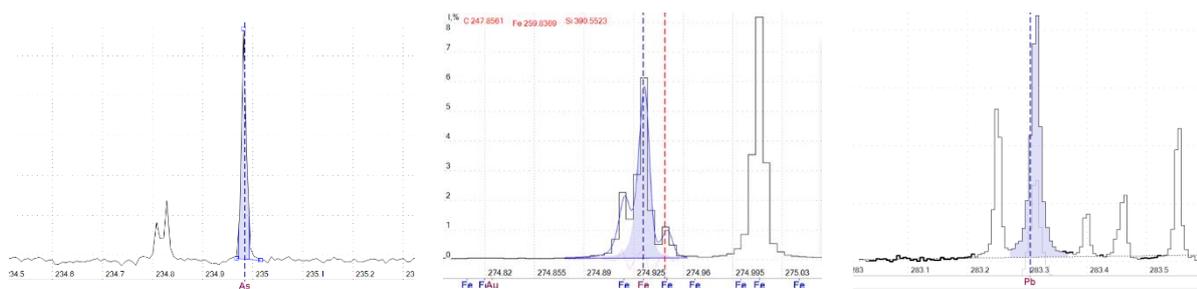


Рис. 8. Различные варианты вычисления интенсивности линии

В таблице анализа ведётся расчёт статистических показателей: среднее значение, медиана, размах, среднее квадратическое отклонение, доверительный интервал, повторяемость и погрешность. Осуществляется контроль точности и прецизионности результатов измерений по заданным нормативным значениям из методики измерения согласно ГОСТ Р ИСО 5725 (Рис. 9).

Палладий 2016 в соответствии с МХХА № 012-С-2016

N1 4 N2 2

Элем	(C min	C max]	Δ	CR(N1)	CR(N1+N2)	δ st	R lab	Комментарий
Ag	0.0004	0.0005	0.00016	0.0004	0.00044	0.00016	0.00018	
Ag	0.0005	0.0007	0.00022	0.00053	0.00059	0.00022	0.00024	
Ag	0.0007	0.001	0.0003	0.0007	0.0008	0.0003	0.0003	
Ag	0.001	0.0015	0.0006	0.0011	0.0012	0.0006	0.0008	
Ag	0.0015	0.002	0.0008	0.0015	0.0017	0.0008	0.001	
Ag	0.002	0.003	0.0011	0.0022	0.0025	0.0011	0.0014	
Ag	0.003	0.005	0.0017	0.0033	0.0037	0.0017	0.0021	
Ag	0.005	0.007	0.003	0.005	0.005	0.003	0.004	
Ag	0.007	0.01	0.004	0.006	0.007	0.004	0.005	
Al	0.0007	0.001	0.0003	0.0007	0.0008	0.0003	0.0003	
Al	0.001	0.0015	0.0006	0.0011	0.0012	0.0006	0.0008	
Al	0.0015	0.002	0.0008	0.0015	0.0017	0.0008	0.001	
Al	0.002	0.003	0.0011	0.0022	0.0025	0.0011	0.0014	

Рис. 9. Режим «Нормативы»

Результат оперативного контроля погрешности измерений (Рис. 10) можно вывести на печать в виде отдельной формы отчёта (Рис. 15).

Результат оперативного контроля погрешности

элемент	C	Cco	C-Cco	δ st	результат
Лист 1					
Ag	338.289	0.0082	0.00786	0.00034	0.0025 Удовл.
Al	309.2708	0.018	0.0161	0.0019	0.003 Удовл.
Au	312.2784	0.024	0.0311	0.0071	0.003 Неуд.
Bi	306.772	0.0072	0.00781	0.00061	0.0025 Удовл.
Ca	317.9332	0.017	0.0157	0.0013	0.003 Удовл.
Ca	396.8469	0.018	0.0157	0.0023	0.003 Удовл.
Fe	296.6898	0.033	0.0313	0.0017	0.004 Удовл.
Fe	302.1073	0.032	0.0313	0.0007	0.004 Удовл.
Fe	304.7605	0.033	0.0313	0.0017	0.004 Удовл.
Ir	292.479	0.036	0.0312	0.0048	0.01 Удовл.
Ir	322.078	0.036	0.0312	0.0048	0.01 Удовл.
Mg	277.9829	0.019	0.0156	0.0034	0.005 Удовл.
Mn	279.5528	0.017	0.0156	0.0014	0.005 Удовл.

повторяемость

ОК 24 не удовл. 11  
 всего 37 не вычислен 2

Рис. 10. Оперативный контроль погрешности

В «Атом» представлено несколько методов спектрального анализа:

- АЭСА - атомно-эмиссионный спектральный анализ;
- САЭСА - сцинтилляционный атомно-эмиссионный спектральный анализ [2];
- ААС - одновременный многоэлементный атомно-абсорбционный спектральный анализ с источником непрерывного спектра [3-6];
- определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением [7];
- МСА - спектрофотометрия [8].

Возможность эффективной работы методами спектроскопии с временным разрешением (сцинтилляция, абсорбция, анализ неметаллических включений) обеспечивается использованием современной 64-битной архитектуры с распределением данных и потоков выполнения на все вычислительные ядра процессора. Часть программы, работающая в режиме реального времени реализована напрямую в командах процессора (набор инструкций SSE4.2) с использованием векторизованных версий алгоритмов.

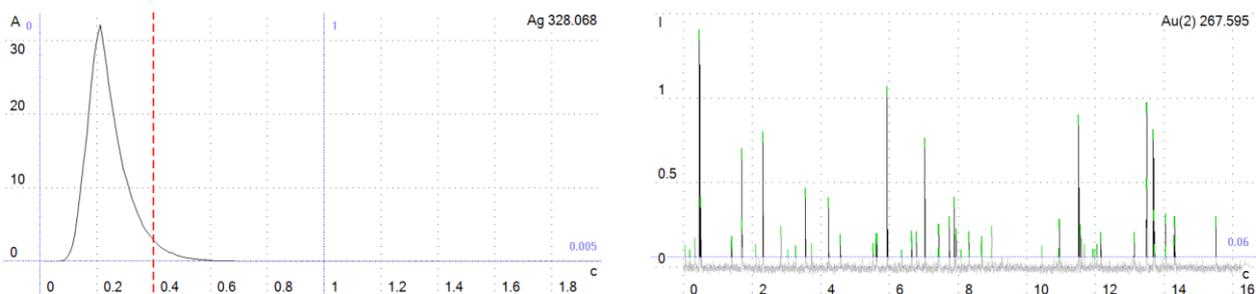


Рис. 11. Зависимость интенсивности от времени (абсорбция и сцинтилляция)

В виде отдельных дополнительных инструментов предлагаются методики качественного и полуколичественного анализа:

- метод появления и усиления линий;
- метод трёх линий;
- метод кросскорреляционного качественного анализа.

Элемент	Концентрация (оценка)
Pt (Платина)	1.3 %
Au (Золото)	0.11 %
Ni (Никель)	0.075 %
Ca (Кальций)	0.059 %
Al (Алюминий)	0.058 %
Rh (Родий)	0.046 %
Pd (Палладий)	0.045 %
Fe (Железо)	0.042 %
Mg (Магний)	0.026 %
Ru (Рутений)	0.026 %
Zn (Цинк)	0.02 %
Si (Кремний)	0.02 %
Mn (Марганец)	0.018 %
Pb (Свинец)	0.015 %
Sb (Сурьма)	0.0093 %
Ir (Иридий)	0.0057 %
Cu (Медь)	0.0048 %

Рис. 12. Полуколичественный анализ

Программа «Атом» позволяет задавать параметры вычислений, в том числе список анализируемых линий для достижения оптимальных результатов без проведения повторных измерений. Такая возможность особо ценна на этапе отладки новой методики или в случае выполнения нестандартного анализа.

Отличительной особенностью ПО «Атом» является продуманный интерфейс пользователя, позволяющий с высокой производительностью работать с любым современным спектроаналитическим комплексом. Основные возможности программы сгруппированы в нескольких разделах:

- «главное окно» - базовые и универсальные функции, реализованные в окнах спектра, градуировочного графика и таблицы анализа;

- «инструменты» - дополнительные и специализированные функции (например, «Качественный анализ», «Мешающие линии», «Диаграмма содержаний», «Поиск аналитических линий»);
- отдельные «режимы» работы программы, например «Лаборант», «Отчёт», «Профилирование», «Образцы сравнения», «Нормативы», «База данных результатов анализа».

Высокие показатели юзабилити (удобство, простота, эргономичность) достигаются с помощью оригинальных элементов интерфейса. Такие компоненты как график, спектр, градуировочный график, таблица анализа являются собственными разработками компании. Многие стандартные элементы управления были значительно дополнены и усовершенствованы – контекстное меню, кнопка, окно сообщений, всплывающая подсказка, комбинированный выпадающий список (Рис. 13).

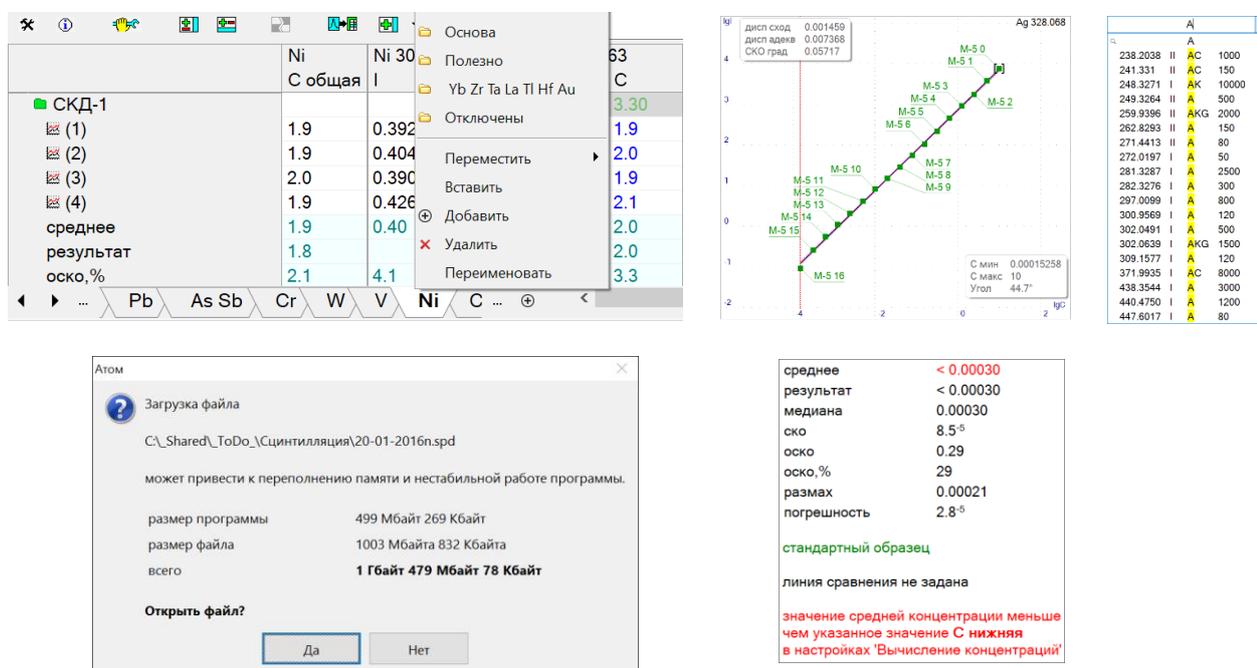


Рис. 13. Элементы интерфейса: таблица анализа с закладками и контекстным меню, градуировочный график, табулированный выпадающий список со встроенным поиском, окно сообщений, всплывающая подсказка.

Вывод на печать предлагает различные варианты компактных и расширенных представлений результатов в виде отчётов – «Стандартный отчёт» (Рис. 14), «Градуировочные графики», «Сцинтилляция», «Оперативный контроль погрешности» (Рис. 15), «Печать спектра», «Печать градуировочного графика» (Рис. 14), отчёт режима «Анализ» базы данных результатов анализа. Реализован полнофункциональный режим предварительного просмотра перед печатью. Отчёт может быть сохранён в виде отдельного файла в формате PDF (Portable Document Format), в том числе в автоматическом режиме после вывода на печать.

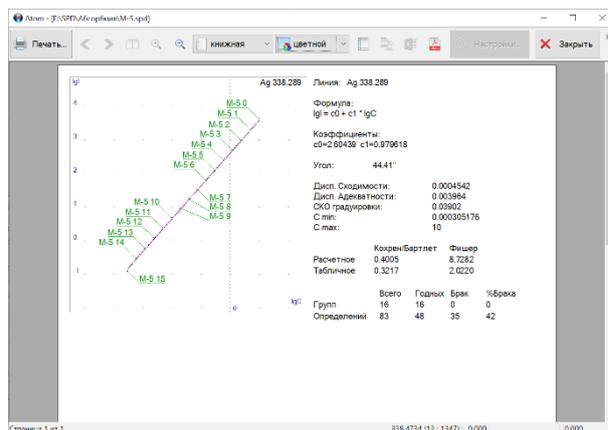
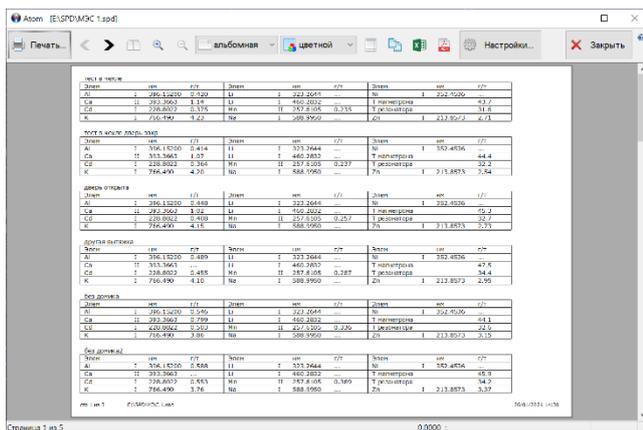


Рис. 14. Стандартный отчёт, печать градуировочного графика.

Табличные формы отчётов могут передаваться в программу Microsoft Excel. Применяя XLS-файл в качестве шаблона, можно сформировать отчёт используя возможности пакета Microsoft Office.

Определяемый элемент	X	Хср	Контроль погрешности	Результат контроля погрешности	Контроль погрешности	Результат контроля погрешности
Ag 338.289	0.0084	0.00786	0.0084 Неуд.	0.0084 Неуд.	0.0084 Неуд.	0.0084 Неуд.
Au 312.2784	0.013	0.0111	0.0099 Удов.	0.013 Удов.	0.0019 Удов.	0.007 Удов.
Cu 238.8037	0.0079	0.00781	0.0079 Удов.	0.0079 Удов.	0.0079 Удов.	0.0079 Удов.
Fe 284.869	0.017	0.0157	0.010 Неуд.	0.017 Неуд.	0.0013 Удов.	0.005 Удов.
K 317.9332	0.018	0.0157	0.010 Неуд.	0.018 Неуд.	0.0023 Удов.	0.005 Удов.
Mg 277.9829	0.016	0.0156	0.017 Удов.	0.016 Удов.	0.0004 Удов.	0.004 Удов.
Mg 279.5328	0.013	0.0156	0.0071 Удов.	0.013 Удов.	0.0026 Удов.	0.004 Удов.
Mg 280.2705	0.014	0.0156	0.84 Удов.	0.77 Неуд.	0.0016 Удов.	0.004 Удов.
Mn 259.3724	0.0077	0.00781	0.0013 Удов.	0.0077 Удов.	0.00011 Удов.	0.0019 Удов.
Mn 260.1076	0.0060	0.00781	0.0033 Неуд.	0.0060 Неуд.	0.00019 Удов.	0.0019 Удов.
Ni 303.7933	0.016	0.0156	0.0022 Удов.	0.016 Удов.	0.0004 Удов.	0.003 Удов.
Os 303.07	0.027	0.0113	0.030 Неуд.	0.027 Неуд.	0.0043 Удов.	0.011 Удов.
Os 263.713	0.028	0.0113	0.028 Неуд.	0.028 Неуд.	0.0017 Удов.	0.011 Удов.
Os 283.863	0.035	0.0113	0.014 Удов.	0.035 Удов.	0.0037 Удов.	0.011 Удов.
Os 290.906	0.029	0.0113	0.016 Удов.	0.029 Удов.	0.0023 Удов.	0.011 Удов.
Pb 280.1995	0.016	0.0157	0.0076 Удов.	0.016 Удов.	0.0001 Удов.	0.005 Удов.
Pb 282.249	0.011	0.0111	0.0071 Удов.	0.011 Удов.	0.0001 Удов.	0.005 Удов.
Pb 325.878	0.012	0.0111	0.0055 Удов.	0.012 Удов.	0.0009 Удов.	0.007 Удов.
Fe 284.869	0.014	0.0111	0.91 Удов.	0.77 Неуд.	0.0027 Удов.	0.007 Удов.
Fe 284.7005	0.013	0.0113	0.80 Удов.	0.77 Неуд.	0.0017 Удов.	0.007 Удов.
Mo 317.0343	---	---	---	---	---	---

Рис. 15. Результат оперативного контроля погрешности измерений в виде отчёта в Excel.

Развитые средства экспорта данных позволяют не только организовать передачу результатов во внешние информационные системы, но и расширяют функциональные возможности программы, опираясь на взаимодействие с другими приложениями:

- Копирование в буфер обмена (Рис. 16) предоставляет стандартный способ переноса информации из таблицы анализа в любое другое приложение.
- Генерация отчётов в Microsoft Excel (Рис. 15) решает не только задачу оформления перед печатью, но и даёт возможность организовать нестандартную обработку и метрологический контроль результатов анализа.
- Экспорт результатов в формате XML (eXtensible Markup Language) - современный универсальный способ автоматической передачи данных в любую информационную систему, например в базу данных предприятия (Рис. 16).

- Передача данных в среду «Matlab» используется инженерами предприятия для разработки экспериментальных алгоритмов.
- Взаимодействие с Python даёт возможность вести разработку модулей программы на высокоуровневом языке программирования общего назначения с использованием обширных библиотек алгоритмов, математических методов и компонентов интерфейса.

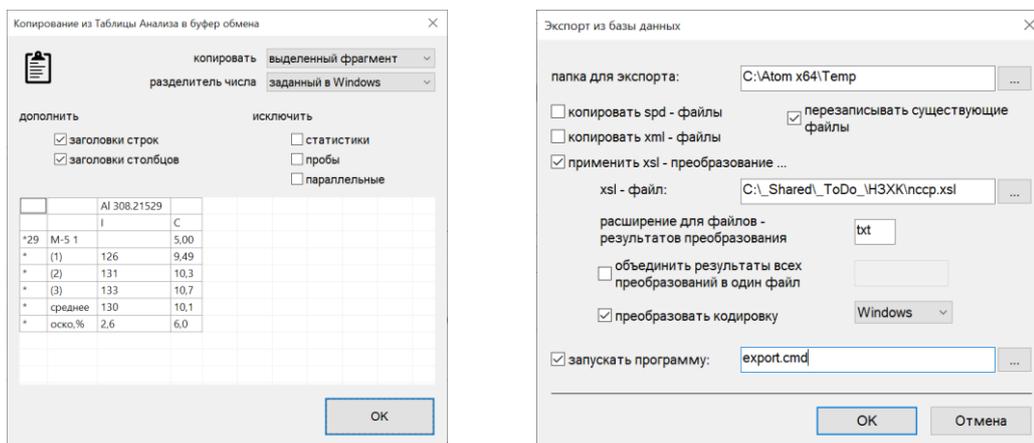


Рис. 16. Копирование из таблицы анализа в буфер обмена, настройки автоматического экспорта результатов.

Комплект поставки программного пакета «Атом» содержит вспомогательные информационные системы: база данных спектральных линий (Рис.17), марочник сплавов (Рис. 17), каталог стандартных образцов и их содержаний, а также база данных нормативных значений метрологических характеристик методов измерения (Рис.9).

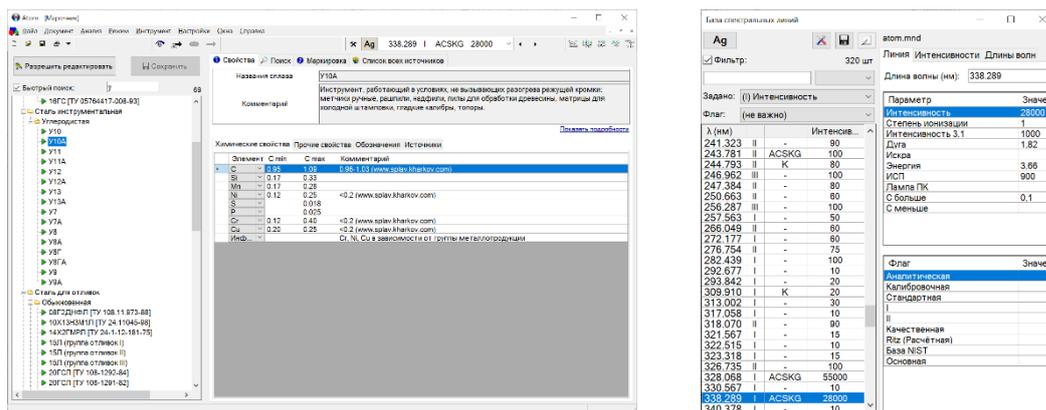


Рис. 17. Марочник и база данных спектральных линий.

Стоит отдельно отметить некоторые оригинальные разработки компании в рамках ПО «Атом»:

- Автоматическая калибровка спектрального комплекса по длинам волн [9] (Рис. 18).
- Оснащение приборов видекамерами [10].

- Возможность применения сканера штрих кода для автоматизации ввода идентификаторов проб.



Рис. 18. Процесс автоматической калибровки по длинам волн.

«Атом» разрабатывается высококвалифицированными специалистами с применением передовых технологий. Современная модульная архитектура программы позволяет эффективно управлять сложностью проекта и вести независимую разработку отдельных компонент с использованием подходящих инструментов – Assembler, C, Win API, C++, COM, MFC, C#, WinForms, WPF, Python.

Такая гетерогенная структура проекта потребовала построения развитых средств развёртывания программного обеспечения: автоматизированная система сборки, инсталлятор, обновление, отслеживание версий, тестирование на совместимость, самодиагностика и конфигуратор приложения (Рис.19).

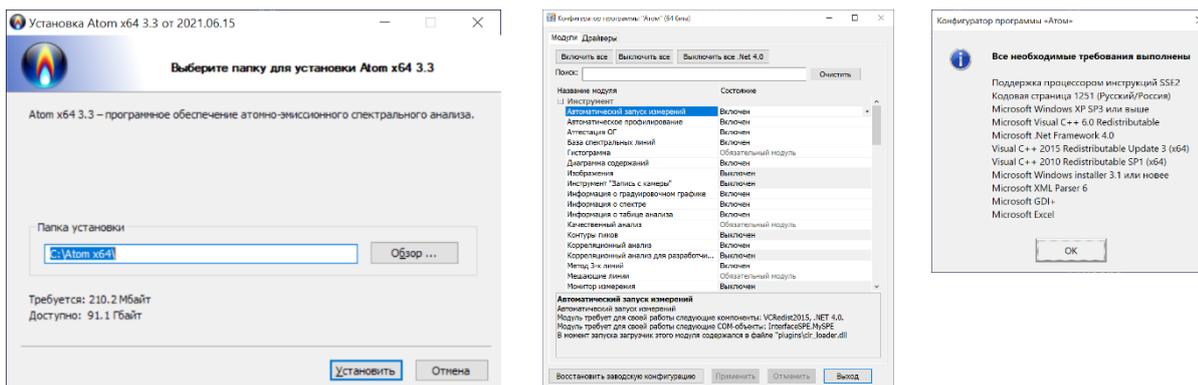


Рис. 19. Инсталлятор. Конфигуратор. Тестирование на совместимость.

ПО «Атом» является важной частью спектрального аналитического комплекса, и его развитие совершенствует аналитические возможности комплекса в целом.

## Литература

1. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В., Семёнов З.В., Панкратов С.В., Ващенко П.В.* Программное обеспечение атомного спектрального анализа «Атом» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1-2. С. 103-111.
2. *Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е.* Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012. Т. 78. № 1-II. С. 24-33.
3. *Болдова С.С., Путьмаков А.Н., Лабусов В.А., Боровиков В.М., Селюнин Д.О., Бейзель Н.Ф., Гуськова Е.А.* 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-II. С. 148-153.
4. *Семёнов З.В., Ващенко П.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Болдова С.С.* Алгоритм расчёта формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 129-132.
5. *Болдова С.С., Лабусов В.А., Кацков Д.А., Селюнин Д.О., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Семенов З.В.* Атомно-абсорбционный спектрометр "Колибри-ААС" для одновременного многоэлементного анализа // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 443-450.
6. *Лабусов В.А., Болдова С.С., Селюнин Д.О., Скоробогатов Д.Н., Саушкин М.С., Зарубин И.А., Бокк Д.Н., Семенов З.В., Неклюдов О.А., Ващенко П.В.* Атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения для одновременного многоэлементного анализа // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 4. С. 451-457.
7. *Бокк Д.Н., Лабусов В.А.* Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 12. С. 5-19.
8. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа.
9. *Шаталов И.Г., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Панкратов С.В.* Автоматическое профилирование многоканальных спектрометров с анализаторами МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1-II. С. 74-77.
10. *Семёнов З.В., Неклюдов О.А., Строков И.И., Гаранин В.Г.* Автоматизация атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием видеоконтроля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1-II. С. 78-81.



Табл. 1.

Элемент	Аналитическая линия, нм	СО мин г/т	СО макс г/т	Оценка предела обнаружения г/т
Fe Железо	259,9396	10	600	3
Cu Медь	324,7532	10	600	3
Pb Свинец	283,3053	10	1000	3
Sn Олово	283,999	5	100	3
Cr Хром	267,716	5	100	1
Al Алюминий	308,2151	5	100	3
Si Кремний	288,1579	5	300	3
P Фосфор	214,9145	10	2000	10
Zn Цинк	206,2	10	2000	3
B Бор	249,677	5	100	3
Na Натрий	589,59	5	100	1

Для введения дополнительных элементов (Na, B, Zn и P) использовали реактивы – борная кислота, хлорид натрия, аммоний дигидроортофосфат и оксид цинка квалификации ЧДА. Техника внесения навесок и перетирания с маслом применялась по аналогии с ГОСТ 20759.

Если контроль попадания охлаждающей жидкости в масло сводится к определению натрия и бора и сравнением с ПДК, то использование содержания цинка и фосфора для контроля долива несанкционированного масла строится на том, что:

- штатное для этого дизеля масло М14Д2 цинк и фосфор не содержат;
- масла М14Д2у и М14Д2л (возможные «кандидаты на долив») содержат цинк и фосфор в виде присадки диалкилдитиофосфат цинка. Причем фосфора содержится в среднем 1100 гр/тонну;
- общее количество масла в дизеле 1200 кг.

Табл. 2.

	Pb, г/т	Fe, г/т	Si, г/т	Sn, г/т	Cu, г/т	Al, г/т	Cr, г/т	Na, г/т	Zn, г/т	P, г/т	масса Р гр	масса долива кг	% разб.
пр1	3,3	10,3	2,3	0,6	3,1	6,1	0,0	2,0	12,3	14,6			
пр2	0,1	8,1	1,8	0,3	2,3	5,7	0,5	3,3	5,8	7,5			
пр3	0,1	5,7	3,0	0,4	1,7	3,9	0,5	3,0	4,9	7,5			
пр4	0,0	7,4	0,6	0,2	1,7	5,7	0,6	4,2	6,7	5,0			
пр5	0,0	5,7	0,4	0,1	3,2	4,6	0,2	2,7	<b>173,0</b>	<b>157,0</b>	<b>188,4</b>	<b>171,3</b>	<b>14,3</b>
пр6	0,0	13,2	0,9	0,1	3,1	4,9	0,1	1,6	10,5	22,3			
пр7	0,0	3,4	0,1	0,2	3,4	4,9	0,3	1,5	10,4	11,5			
пр8	0,0	7,0	0,3	0,3	1,5	4,5	0,3	2,3	7,8	17,0			
пр9	0,1	4,8	0,1	0,4	1,1	4,1	0,1	1,9	7,3	5,8			

В табл.2 приведены результаты анализа масла (условные пробы 1...9) и для пробы пр5 проведена оценка процента долива. При этом исходили из того, что долив проводился чистым несанкционированным маслом. В противном случае (масло «изношено» и относительное содержание присадки в нём понижено) процент долива будет больше.

Таким образом, расширенное относительно ГОСТ 20759 количество определяемых элементов позволяет контролировать больше параметров и причин загрязнения масла.

Подписано в печать 11.08.2021. Формат 60x84 1/8  
Уч.-изд. л. 29,76 , Печ.л. 16 Тираж 200 экз. Заказ № 648

Отпечатано в типографии НГТУ  
630090, Новосибирск, пр. Карла Маркса,20