



**Программа устных докладов IV международного симпозиума
«Применение анализаторов МАЭС в промышленности».
Новосибирск, Академгородок, 2003 г.**

19 августа

- 14.00-14.15. Открытие. Вступительное слово генерального директора ООО «ВМК Оптоэлектроника» В.И.Попова.
- 14.15-15.00. А.В.Бехтерев, В.А.Лабусов, В.И.Попов, А.Н.Путьмаков, Д.О. Селюнин. (ВМК-Оптоэлектроника). Современные тенденции развития оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа.
- 15.00-15.20. А.В.Ещенко. (Судэкспертиза, Хабаровск) О сравнительных характеристиках устройств для фотоэлектронной регистрации атомно-эмиссионных спектров применительно к спектрографу ИСП-30.

15.20-15.50 Кофе-брейк

- 15.50-16.10. И.Б.Курбатова, М.Д.Лисиенко, Е.Ю.Петреева. (ОАО «ЕЗ ОЦМ», Екатеринбург). Совершенствование и аттестация МКХА благородных металлов и сплавов на их основе.
- 16.10-16.30 В.Н.Максимова, Л.И.Курышева. Определение примесей в чистых благородных металлах.
- 16.30-16.50 Н.Д.Сергиенко, Н.А.Березиков, Д.А.Сергиенко (ОАО «ЕЗ ОЦМ», Екатеринбург). Изготовление Государственных стандартных образцов состава благородных и цветных металлов.

Обсуждение докладов

20 августа

- 10.00-10.30. И.Р.Шелпакова, Н.П.Заксас, В.А.Герасимов (ИНХ СО РАН, Новосибирск). Аналитические возможности двухструйного дугового плазмотрона.

10.30-10.50. С.Б.Заякина, Г.Н.Аношин, А.Н.Пустьмаков, В.Н.Митькин (ИНХ СО РАН, ИГ-ГиМ СО РАН, Новосибирск). Расширение информативности прямого спектрального анализа при геолого-геохимических исследованиях.

10.50-11.20. Мандрик Е.М., Кирякин А.П. Ращенко В.В Лохтин Р.А (ВМК-Оптоэлектроника). Современные подходы к построению аналитических генераторов.

11.20-11.40. *Кофе-брейк*

11.40-12.00. В.С.Сукнев (Сукнев В.С., ИГАБМ СО РАН, Якутск). Спектральный анализ геохимических проб при поисках месторождений полезных ископаемых.

12.00-12.20. Г.А.Бабченко, Л.П.Рихванов (ГЭГХ ТПУ, Томск). Использование МАЭС в установке спектрального микроанализа ЛМА-10.

Обсуждение докладов

13.00-14.00. *Обед*

14.00-14.30. А.Н.Пустьмаков (ВМК-Оптоэлектроника). Юстировка и диагностика неисправностей спектроаналитических комплексов.

14.30-14.50. Н.Д.Буренко, Т.Е.Соколова. (Дорожная хим. лаб. депо ЗСЖД, Новосибирск). Три в одном. Спектральный анализ нефтепродуктов и металлов.

14.50-15.10. А.Э.Кохановский (Сибкриотехника, Омск). Отработка методики анализа химического состава металлов и сплавов, применяемых в криогенном машиностроении.

15.10-15.30 Л.Н.Анкудинова (СХК, Северск). Определение рутения, сурьмы и тантала в продуктах Завода разделения изотопов Сибирского химического комбината.

15.30-15.50. *Кофе-брейк*

15.50-16.10. В.В.Скрипников, В.В.Смирнов, С.М.Анкудинов (СХК, Северск). Определение примесей в продукции Химико-металлургического завода Сибирского химического комбината.

16.10-16.30. Н.В.Лёвочкина, В.А.Козин (СМЗ, Самара). Спектральный анализ лигатур на алюминиевой основе.

16.30-16.50. Е.И.Филинкова, И.П.Демин, С.В.Мазгалин, А.Ю.Патрушев (ОАО "Уралэлектромедь", Верхняя Пышма). Измерение массовой доли примесей в пробах селена технического и серебра аффинированного.

Обсуждение докладов

Кофе-брейк.

Работа с программой АТОМ.

21 августа

10.00-10.30. И.Е.Васильева, Е.В.Шабанова, А.И.Непомнящих. (ИГХ СО РАН, Иркутск). Перспективы использования МАЭС при автоматизации дугового АЭС анализа с визуальной интерпретацией спектров.

10.30-10.50 О.А.Неклюдов, В.Г.Гаранин. (ВМК-Оптоэлектроника) Современное программное обеспечение для проведения АЭС-анализа.

10.50-11.10. В.Г.Гаранин. (ВМК-Оптоэлектроника) Учет спектральных наложений.

11.10-11.30. *Кофе-брейк*

11.30-11.50. С.Г.Леухин, Г.Р.Кочергина (ОАО "ЗМК", Златоуст). Один из методов решения задачи учета наложения спектральных линий.

11.50-12.10. А. И. Дробышев, А.А.Ковалева (СПбГУ, С.-Петербург). Экспериментальное исследование характеристик спектрального прибора с помощью МАЭС.

Обсуждение докладов

13.00-14.00. *Обед*

14.00-14.30. И.В.Болдырев, И.А. Шница, Е.Б.Аладышкина (Ассоциация Аналитика, Москва). Управление аналитическим оборудованием в системе контроля качества продукции.

14.30-15.00. С.А.Кайдалов (ВНИОФИ, Москва). О методике поверки спектроаналитического комплекса с анализатором МАЭС в условиях эксплуатации.

15.00-15.20. В.И.Отмахов (ХФ ТГУ, Томск). Перспективы развития атомно-эмиссионного спектрального анализа на кафедре аналитической химии Томского государственного университета.

15.20-15.40. А.В.Кривцов, Е.Р. Сальникова (ОАО «МСЗ», Электросталь). Контроль качества топлива для атомных электростанций.

Кофе-брейк

Обсуждение докладов

Заккрытие симпозиума

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА.

Бехтерев А.В., Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Селюнин Д.О.

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, info@vmk.ru

В настоящее время в отечественных лабораториях находится довольно много спектрографов и спектрометров, предназначенных для атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭС). Хотя возраст этих приборов часто составляет десятки лет, считать их полностью устаревшими нельзя. В таких приборах, как известно, для регистрации спектров использовались фотопластинки и фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Именно эти системы регистрации следует считать морально устаревшими. В то же время оптико-механические системы таких приборов [1] имеют практически те же характеристики, что и оптико-механические системы комплексов АЭС, выпускаемых в настоящее время.

Так призменные спектрографы ИСП-30 и ИСП-28 в коротковолновой области спектра имеют хорошую дисперсию, позволяющую использовать их для решения многих задач.

Спектрографы с плоской дифракционной решеткой ДФС-8, ДФС-13, PGS-2 обладают линейной одномерной дисперсией с возможностью выбора оптимума между спектральным диапазоном и разрешением путем использования дифракционных решеток с разным количеством штрихов на единицу длины.

Спектрограф СТЭ-1 создан на основе оптической схемы эшелле-спектрографа, называемой также оптической схемой со скрещенной дисперсией, и работает в 3, 4 и 5-м порядках дифракционной решетки. Для разделения порядков используется призма. Прибор имеет линейную дисперсию в каждом из порядков и способен решать широкий круг задач. Оптическая схема эшелле-спектрографа с более высокими порядками используется в приборах Ortima, IRIS и Vista-Varian.

Оптическая схема Пашена-Рунге спектрометров МФС-4, 6, 7, 8 и их вакуумных аналогов ДФС- 41, 51, а также ДФС-10, 36, 44 является, на наш взгляд, оптимальной. Кроме входной щели она содержит только один оптический элемент - вогнутую дифракционную решетку, что позволяет уменьшить количество рассеянного света и искажения спектра в сравнении с другими оптическими схемами. Фокальная поверхность со спектром располагается по кругу Роуланда. По такой оптической схеме построены приборы Baird, Polivac и ARL, а также спектрометры фирмы Spectro.

За последнее время в области атомно-эмиссионного спектрального анализа не появилось новой оптической схемы спектрометра, существенно отличающейся от изложенных

выше. Этот факт можно объяснить тем, что известные принципы рефракционной и дифракционной оптики уже реализованы, а новых пока нет.

Наблюдаемый в настоящее время прогресс в микроэлектронике, компьютерной технике и программировании привел к тому, что в области атомно-эмиссионного анализа появились:

новые системы регистрации оптических изображений (спектров) – многоэлементные твердотельные полупроводниковые детекторы (ТТД), которые оказали существенное влияние на характеристики современных АЭС спектрометров;

быстродействующие интерфейсы связи регистрирующего и компьютерного оборудования, что связано с большими объемами получаемых спектральных данных;

мощные программные пакеты для обработки спектральных данных с целью повышения качества анализа;

универсальные среднечастотные генераторы преобразовательного типа, имеющие высокую стабильность, хороший КПД и малые габариты.

Цель сообщения – проиллюстрировать современные тенденции развития оборудования для атомно-эмиссионного спектрального анализа на примерах разработок ВМК-Оптоэлектроника.

Твердотельные детекторы излучения для АЭС.

Основные параметры ТТД оптического излучения сопоставимы и часто лучше, чем у ФЭУ. Они также, как и ФЭУ, выдают электрический сигнал. В то же время по пространственному разрешению ТТД сравнимы с фотопластинками и также, как фотопластинки, позволяют одновременно регистрировать спектры, но в более широком диапазоне длин волн (120–1100 нм). Таким образом, ТТД обладают всеми достоинствами ФЭУ и фотопластинок и в значительной степени лишены их недостатков.

ТТД по сути являются такими же микросхемами как микропроцессоры, микросхемы памяти и т.д. Существенным отличием ТТД является наличие окна в корпусе микросхемы для прохождения света. Они имеют двумерный или линейный массив фотоприемных ячеек. ТТД с двумерным массивом ячеек называют матричным детектором, а с одномерным массивом — линейным. ТТД имеют схему считывания сигнала, размещенную непосредственно на том же кристалле. Для достижения предельной чувствительности (квантовой эффективности) необходимо, чтобы максимальная доля падающих на детектор фотонов попадала в подложку, вызывала фотогенерацию, а наибольшее число фотогенерированных носителей накапливалось в потенциальных ямах соответствующих ячеек. Затем заряды каждой из ячеек необходимо с минимальными искажениями передать на выход кристалла и получить выходной электрический сигнал достаточной амплитуды.

Существует большое разнообразие ТТД. Классификация, структура и характеристики

ТТД приведены в обзоре [2]. В настоящее время в АЭС нашли применение приборы с зарядовой связью (ПЗС), приборы с зарядовой инжекцией (ПЗИ) и решетки активных фотодиодных ячеек, одномерные массивы которых часто сокращенно называют фотодиодными линейками.

В АЭС спектры представляют собой одномерные или двумерные распределения света, для регистрации которых нужны линейные или матричные ТТД.

Матричные ТТД применяются в приборах OPTIMA (Perkin Elmer), IRIS (Thermo Jarrel Ash) и VistaVarian (Varian). Из-за малых размеров современных матричных ТТД (10x10 ÷ 20x20 мм) их внедрение в АЭС требует дополнительных усилий. Так, например, для применения ТТД требуется изготавливать специальные эшелле-спектрометры с целью уменьшения размера спектра до размеров матрицы. В свою очередь, уменьшение размера АЭС спектра в эшелле-спектрометрах требует уменьшения высоты входной щели до размера ~ 0,1 мм для исключения наложений порядков спектра. Это приводит к уменьшению чувствительности спектрометра. В будущем можно ожидать улучшения характеристик эшелле-спектрометров с увеличением размеров матричных ТТД.

Поэтому в настоящее время производители оборудования для АЭС применяют сборки из нескольких линейных ТТД. Так, на основе многолинейчатых сборок фирма Spectro предлагает спектрометр Ciros, Казанский оптико-механический завод - спектрометры ДФС-458 и ДФС-461, а фирмы ИСАН, Спектральная лаборатория и Славна изготавливают приборы для модернизации существующего парка спектрометров. Упомянутые фирмы в своих многолинейчатых сборках используют ПЗС линейки фирмы Sony. Конструкции сборок примерно одинаковы и определяются, в основном, длиной корпуса ПЗС линеек, которая ~ в 1,5 раза больше, чем длина фотоприемной области. Каждая линейка крепится и юстируется отдельно, а для уменьшения мертвых зон в спектре используется разводка света зеркалами. Сложность и недостатки конструкции чаще всего проявляются при изменении температуры окружающей среды и приводят к дрейфу спектра индивидуальному для каждой линейки. В области стыка (около 0,5 мм) дрейф спектра приводит к изменению интенсивности линии за счет перекрытия части пучка краем зеркала, что может приводить к увеличению погрешности анализа.

Главными недостатками ПЗС линеек фирмы Sony являются малый динамический диапазон (10^3) и отсутствие чувствительности в УФ области спектра. УФ чувствительность достигается путем нанесения люминофора, что приводит к увеличению разброса чувствительности и ухудшению разрешения.

Специально для решения задач АЭС нами разработана и производится фотодиодная линейка с параметрами: количество фотодиодов - 2580, ширина фотодиода - 12,5 мкм, высота фотодиода - 1 мм, динамический диапазон - 10^4 , спектральный диапазон - 160-1100 нм.

Структура и описание работы фотодиодной линейки приведены в [3]. Конструктивные особенности линейки - безкорпусное исполнение в виде кремниевого кристалла длиной 33 мм с минимальными расстояниями ($<0,4$ мм) от краев кристалла до фоточувствительной зоны и односторонние выводы контактов, в том числе с помощью гибких полиамидных шлейфов. Такое исполнение линеек позволяет создавать монолитные многолинейчатые микросборки для оснащения всех известных спектрографов и спектрометров.

Количество линеек в микросборке обычно составляет от 4 до 16 и более, линейки состыкованы с зазорами около 0,7 мм. Общее количество фотодиодов в микросборке может составлять 40000 и более, а полная длина светочувствительной зоны превышает 50 см. Производится несколько вариантов микросборок, в том числе микросборки с расположением линеек по кругу Роуланда, а также 3-х строчные микросборки для приборов со скрещенной дисперсией СТЭ-1.

Микросборки охлаждаются и термостабилизируются с помощью микрохолодильников Пельтье. Они выполнены в герметичном корпусе с кварцевым входным окном.

Оборудование для АЭС.

На основе микросборок фотодиодных линеек производятся анализаторы МАЭС, предназначенные для измерения интенсивностей спектральных линий и последующего вычисления концентраций определяемых элементов. Анализатор МАЭС работает под управлением программы АТОМ. Описание анализатора и его характеристики приведены в [3]. Анализаторы устанавливаются вместо фотокассет на спектрографы (например, ИСП-28, ИСП-30, ДФС-8, ДФС-13, ДФС-452, ДФС-458С, PGS-2, СТЭ-1) и вместо ФЭУ на квантометры (например, МФС-6, МФС-8, ДФС-36, ДФС-41, ДФС-51, BAIRD).

Анализатор МАЭС является средством измерения интенсивности спектральных линий. Он включен в Государственный Реестр измерительных приборов, допущен к применению на территории РФ и, кроме того, имеет сертификат Госреестра Казахстана.

В настоящее время в России и за рубежом на 118 предприятиях используется 178 анализаторов МАЭС. Они работают практически на всех типах спектральных приборов, применяемых в лабораториях, и со всеми типами источников возбуждения спектра.

Наряду с МАЭС для АЭС предприятием ВМК-Оптоэлектроника производятся универсальные среднечастотные генераторы преобразовательного типа, имеющие высокую стабильность, хороший КПД и малые габариты – «Везувий» и «Шаровая молния».

За прошедший год ВМК-Оптоэлектроника выполнено следующее:

закончена разработка нового программного обеспечения анализатора МАЭС и начато его внедрение [4];

разработан новый генератор для двухструйного дугового плазматрона [5];

завершена работа по внедрению и сертификации на предприятии ВМК-Оптоэлектроника системы качества по ИСО 9000-2000;

сотрудники предприятия прошли курсы повышения квалификации в Академии стандартизации метрологии и сертификации по специализации «Поверка и калибровка оптико-физических средств измерений». Теперь они имеют право проводить поверку анализаторов МАЭС;

разработана новая конструкция блока многоканального детектора для спектрографа СТЭ-1. Изменено количество и местоположение линеек фотодиодов в 3-х строках соответствующих 3, 4 и 5-му порядкам спектра, что позволяет регистрировать спектры с длиной волны излучения в области 207-348 и 382-444 нм.;

разработаны новые конструкции блоков многоканальных детекторов с наполнением их внутреннего объема инертным газом с давлением около 1,5 атм, что позволит повысить срок их эксплуатации. В настоящее время газонаполненные детекторы проходят испытания;

разработан блок электронной регистрации анализатора МАЭС с интерфейсом Ethernet-100. Последовательно - параллельный интерфейс PPI-ISA, а затем PPI-PCI, обладающий пропускной способностью 10 Мбит/с и работающий по одному коаксиальному кабелю длиной до 200 м, используется в течении последних 15 лет. Это простой в использовании, надежный интерфейс. Долгое время альтернативы этому интерфейсу не было. Однако необходимость уменьшения времени экспозиции и увеличения помехоустойчивости интерфейса анализаторов МАЭС потребовала использования интерфейса Ethernet-100 (100 Мбит/с). Этот интерфейс связи хорошо зарекомендовал себя во всем мире. Он имеет хорошие перспективы для повышения пропускной способности как минимум до 1000 Мбит/с, а также помехоустойчивости (использование оптического кабеля).

Кроме того, создан анализатор МАЭС для спектрометра ДФС-36. Модернизация спектрометров с большой длиной спектра ($>0,5$ м), к которым принадлежит ДФС-36, требует сопряжения нескольких блоков многоканального детектора для их совместного использования. В настоящее время такое сопряжение осуществляется в аналоговом тракте с помощью доста-

точно длинного кабеля, длина которого определяется расположением сопрягаемых детекторов. Для повышения помехозащищенности анализатора МАЭС, содержащего несколько блоков многоканального детектора, разработаны новые блок электронной регистрации и блок многоканального детектора. Блок многоканально детектора осуществляет управление микросборкой линеек фотодиодов и оцифровку выходного сигнала. Несколько таких блоков подключаются по цифровому интерфейсу к блоку электронной регистрации. В настоящее время проводятся испытания таких анализаторов.

В заключение следует отметить, что в ВМК-Оптоэлектроника поступают просьбы о поставке полного комплекса АЭС с анализатором МАЭС. Поэтому нами начаты работы по созданию нового спектрометра по оптической схеме Пашена-Рунге. В качестве диспергирующего элемента будет использована новая дифракционная решетка со скомпенсированным астигматизмом. Ожидается, что разрешающая способность и светосила спектрометра будут увеличены в сравнении с существующими приборами. Исследованию характеристик новой дифракционной решетки посвящена работа [6].

1. Пейсахсон И.В. Оптика спектральных приборов. Машиностроение. 1970
2. Многоэлементные твердотельные детекторы и их использование в атомно-эмиссионном анализе (обзор). И.Р. Шелпакова, В.Г. Гаранин, В.А. Лабусов. Заводская лаборатория. 1999. №10
3. Руководство по эксплуатации анализатора МАЭС ВМКО.157РЭ.
4. О.А.Неклюдов, В.Г.Гаранин. Современное программное обеспечение для проведения АЭС-анализа с помощью анализаторов МАЭС. Настоящий сборник.
5. Е.М. Мандрик. Современные подходы к построению аналитических генераторов. Настоящий сборник.
6. В.А. Лабусов, А.В. Михайлов. Исследование характеристик новой дифракционной решетки. Настоящий сборник.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НОВОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКИ.

Лабусов В.А., Михайлов А.В.

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, labusov@vmk.ru

В предприятие ВМК-Оптоэлектроника поступают просьбы от заинтересованных организаций, не имеющих своих спектрометров, о поставке полного комплекса АЭС с анализатором МАЭС. Наше предприятие производит анализаторы МАЭС, два типа генераторов искры и дуги. Для создания комплекса недостает спектрометра. Чаще всего такие комплексы комплектуются спектрометром МФС-8, имеющим оптимальную, на наш взгляд, оптическую схему Пашена-Рунге [1] с кругом Роуланда диаметром 1 м и удобную конструкцию. В то же время решетка МФС-8 представляет собой классическую вогнутую дифракционную решетку с 1800 штр/мм. Это очень хорошая решетка, но она была разработана около 30 лет назад. Основным ее недостатком является большой астигматизм. Так при высоте входной щели 2 мм высота спектральной линии составляет около 20 мм. Для анализатора МАЭС с высотой фотодиодов 1 мм это может привести, в зависимости от оптической системы перед входной щелью спектрометра, к падению интенсивности линии на порядок по сравнению с решеткой со скомпенсированным астигматизмом.

Астигматизм скомпенсирован в вогнутой дифракционной решетке (1800 штр/мм) спектрографа ДФС-458. Поэтому этот спектрограф имеет хорошую светосилу, но он предназначен для работы с фотопластинками, для чего в него встроена полевая линза, выпрямляющая поверхность фокусировки спектра, которая ухудшает разрешение спектрографа, ограничивает спектральный диапазон и добавляет фон. Установка анализатора МАЭС на спектрограф ДФС-458 без полевой линзы затруднено неудобной конструкцией.

Таким образом, оба упомянутые спектрометры не в полной мере удовлетворяют нашим требованиям. На сегодняшний день возможно не только повышение светосилы спектрометра Пашена-Рунге с диаметром 1 м за счет компенсации астигматизма, но и увеличение разрешающей способности путем создания решетки с 2400-3600 штр/мм.

В настоящее время по заданию ВМК-Оптоэлектроника разработана и изготовлена новая дифракционная решетка со скомпенсированным астигматизмом. Решетка имеет 2400 штр/мм. Штрихи решетки имеют искривленную форму, переменный шаг и треугольную форму профиля. Исследование характеристик решетки проводилось путем сравнения разрешающей способности и светосилы с решетками приборов: МФС-8, ДФС-51, ДФС-458.

Экспериментальная установка включала стабильный источник света со спектральной

щелью на выходе, дифракционную решетку и анализатор МАЭС с блоком многоканального детектора, содержащим 12 фотодиодных линеек (количество фотодиодов - 2580, ширина фотодиода - 12,5 мкм, высота фотодиода - 1 мм, динамический диапазон - 10^4) расположенных по радиусу $R=500$ мм. Блок многоканального детектора устанавливался на юстировочном столике с микровинтами. В источнике света использовалась спектральная лампа полого катода с линзой для построения изображения катода на спектральной щели и для заполнения всей апертуры решетки. Катод состоял из Cu и Zn, а газом наполнения являлась смесь Ar и Ne. Спектральная щель на выходе источника имела следующие параметры: ширина 15 мкм, высота 2 мм.

Для каждой решетки согласно ее переднему отрезку и углу падения выставлялись источник света, юстировочный узел с дифракционной решеткой и блок многоканального детектора на юстировочном столике для поиска поверхности фокусировки. Использование стабильного источника света со спектральной щелью на выходе позволило провести сравнение интенсивностей спектральных линий для различных решеток.

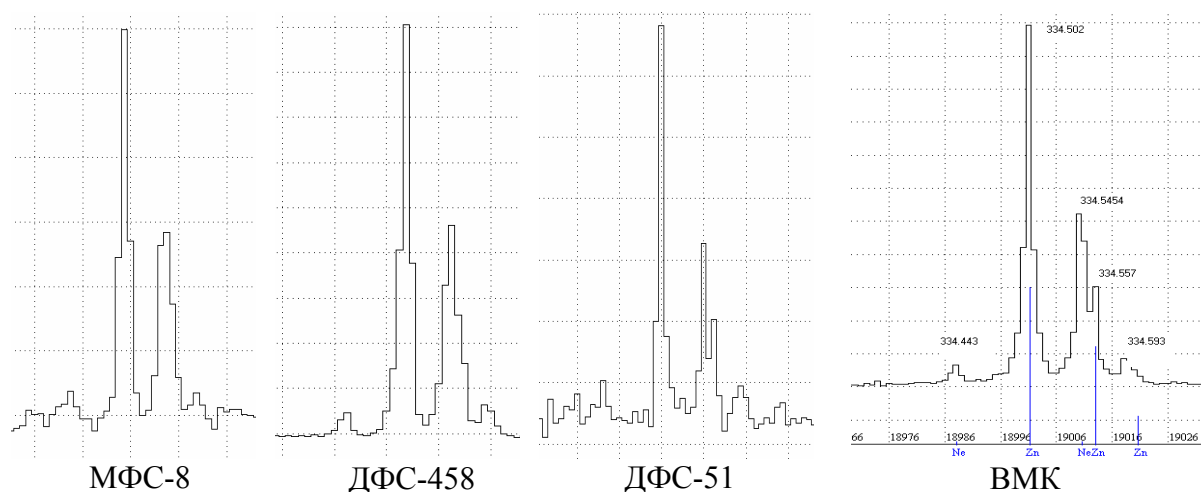


Рис.1 Участок спектра, полученный на разных решетках.

На рис.1 приведен один и тот же участок спектра в области 334 нм, полученный на сравниваемых решетках. Спектры отмасштабированы по интенсивности максимальной спектральной линии. Как видно из рисунков, решетки МФС-8 и ДФС-458 (1800 штр/мм) разрешают меньшее количество линий, чем решетки ДФС-51 и ВМК (2400 штр/мм). Кроме того, решетка ВМК не уступает по разрешающей способности решетке ДФС-51.

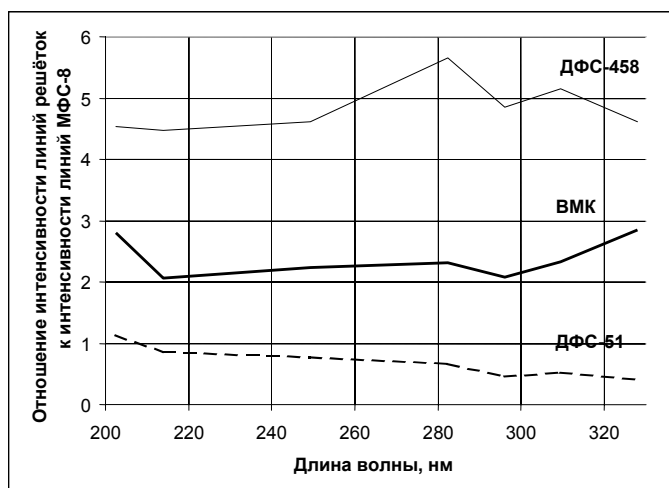


Рис.2 Зависимость отношения интенсивности спектральных линий для различных решеток к интенсивности линий решетки МФС-8 от длины волны.

На рис.2 показаны зависимости отношений интенсивностей спектральных линий, полученных на исследуемых решетках к интенсивностям линий, полученных на решетке МФС-8 от длины волны. На графике видно преимущество в светосиле решеток ДФС-458 и ВМК по сравнению с классическими решетками ДФС-51 и МФС-8. Это достигается как за счет увеличения заштрихованной области, так и за счет компенсации астигматизма.

Уменьшение интенсивностей спектральных линий у ДФС-51 по сравнению с МФС-8 на длинах волн > 210 нм обусловлено различием их углов блеска, 195 и 220 нм соответственно. Также из рисунка следует, что интенсивности линий ДФС-458 в два раза больше, чем у решетки ВМК. Так как измерение астигматизма для этих двух решеток дало близкие результаты, то меньшая светосила решетки ВМК связана, по-видимому, с низким качеством поверхности штриха. В настоящее время ведется работа над повышением качества штриха. После увеличения светосилы, спектрометр на основе новой решетки будет обладать требуемыми характеристиками.

[1] Пейсахсон И.В., Оптика спектральных приборов, Машиностроение, 1970

О сравнительных характеристиках устройств для фотоэлектронной регистрации атомно-эмиссионных спектров применительно к кварцевому спектрографу ИСП-30.

А.В. Ещенко

В Дальневосточном РЦСЭ Минюста России в течение первого полугодия 2003 года проводилась апробация устройств для фотоэлектронной регистрации атомно-эмиссионных спектров: фотоэлектронной кассеты ФЭК-6/БМЗ, изготовленной ООО "МОРС" (г. Троицк Московской области), и многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС-10.

Первичное представление о технических возможностях устройств было получено в ходе пусконаладочных работ в ноябре-декабре 2002 года. Основные работы, связанные с освоением ФЭК-6/БМЗ проводились в январе-марте, работы по освоению МАЭС-10 проводилась в апреле-мае. В связи со спецификой экспертной работы на освоение указанных устройств было затрачено не более 10-20% общего рабочего времени.

За время освоения устройств выполнено по несколько экспертиз с применением каждого из устройств. При производстве экспертиз применялись главным образом методы качественного элементного анализа различных объектов, а также метод сравнительного количественного анализа по относительным интенсивностям спектральных линий. Метод определения концентраций элементов с применением эталонов не применялся. Все ресурсы программных продуктов обоих устройств к настоящему времени на практике до конца не изучены. Нижеследующая информация базируется на объеме полученных собственных знаний и опыта и предназначена для потенциальных пользователей, незнакомых с указанными устройствами.

Оба устройства состоят из многоканальных фотоприемников (фотоэлектронных детекторов), устанавливаемых на спектрограф вместо обычной кассеты, блоков питания, интерфейсных плат, устанавливаемых на персональные компьютеры, и программного обеспечения. С фотоприемниками совмещены устройства преобразования сигналов. В комплекте с ФЭК по согласованию с заказчиком поставляется диэлектрический рельс.

По размерам устройства существенно не различаются, компактны.

Интерфейсные платы и последние версии программных продуктов обоих изготовителей адаптированы к современным моделям ПК, оснащенным шинами (слотами) ISA или PCI и операционными системами WINDOWS версий 95, 98 и выше. У МАЭС-10 предусмотрена возможность подключения к порту USB.

Для подключения обоих устройств (с целью защиты от помех) требуется наличие контура заземления с низким сопротивлением и отдельных линий питания для генератора и для ПК с устройством регистрации спектров. Рекомендуется иметь блок стабилизированного

питания. При установке ФЭК дополнительно требуется диэлектрическая развязка между штативом и спектрографом, что при использовании кварцевого спектрографа сопряжено с определенными трудностями, т.к. конструктивно предусмотрена установка спектрографа и штатива на единый рельс. Поставляемый изготовителем (ООО "МОРС") диэлектрический рельс короткий (его длина приемлема для установки с дифракционным спектрографом). Для использования диэлектрического рельса с кварцевым (призмным) спектрографом необходимо отрезать часть стального рельса и к нему встык жестко крепить диэлектрический рельс. Мы вместо диэлектрического рельса использовали диэлектрическую прокладку между штативом и стальным рельсом и получили удовлетворительные результаты по уровню помех.

Качество получаемых с использованием МАЭС и ФЭК спектров и уровень разрешения близко расположенных спектральных линий сопоставимы при одинаковых и оптимально выбранных режимах анализа. Для иллюстрации и сопоставления на рисунках приведены различные участки спектров фарного стекла, полученных на двух устройствах при одинаковых режимах анализа и одинаковых схемах подключения (схема питания, схема заземления). Соотношение "сигнал-шум", заявленное изготовителями в технической документации, лучше у кассет МАЭС, однако данный параметр нами не проверялся из-за недостаточной отлаженности схем защиты от помех.

Принципиально устройства различаются по использованным фотоприемным матрицам: ПЗС-линейки у ФЭК и фотодиодные линейки у МАЭС.

У ПЗС-линеек существует эффект перетекания зарядов на соседние элементы. Из-за этого могут значительно уширяться линии элементов основы в спектрах. Уменьшение этого эффекта достигается уменьшением времени экспозиции одного кадра, при этом минимальное время экспозиции кадра ограничено 100-250 мсек (в зависимости от конструкции и количества линеек в кассете). Такие же ограничения по минимальной длительности кадра имеются и у кассет на фотодиодных линейках. Ограничения обусловлены временем считывания и передачи сигнала. Указанное время зависит от скорости работы считывающего устройства и количества линеек в кассете.

Преимущество кассет ООО "МОРС" на данный момент заключается в конструктивной возможности их изготовления "без мертвых зон". Вероятно, кассеты на фотодиодных линейках тоже могут изготавливаться по такой схеме, но "ВМК Оптоэлектроника" такую конструкцию пока не предлагает. Задействовать при необходимости участки спектра, попадающие в "мертвые зоны", рекомендуется смещением кассеты в спектрографе.

Программные продукты обоих изготовителей позволяют проводить качественный и количественный анализы (по концентрациям с использованием эталонов и по относительным концентрационным характеристикам), т.е. позволяют применять все существующие методи-

ки АЭС. Оба продукта имеют встроенные библиотеки спектральных линий элементов, базирующиеся на существующих атласах.

На мой взгляд, при качественных анализах программа МАЭС требует меньших временных затрат, а программа ФЭК позволяет более надежно идентифицировать практически все линии, имеющиеся в спектре. Это связано с различными возможностями настроек функций поиска и разметки линий.

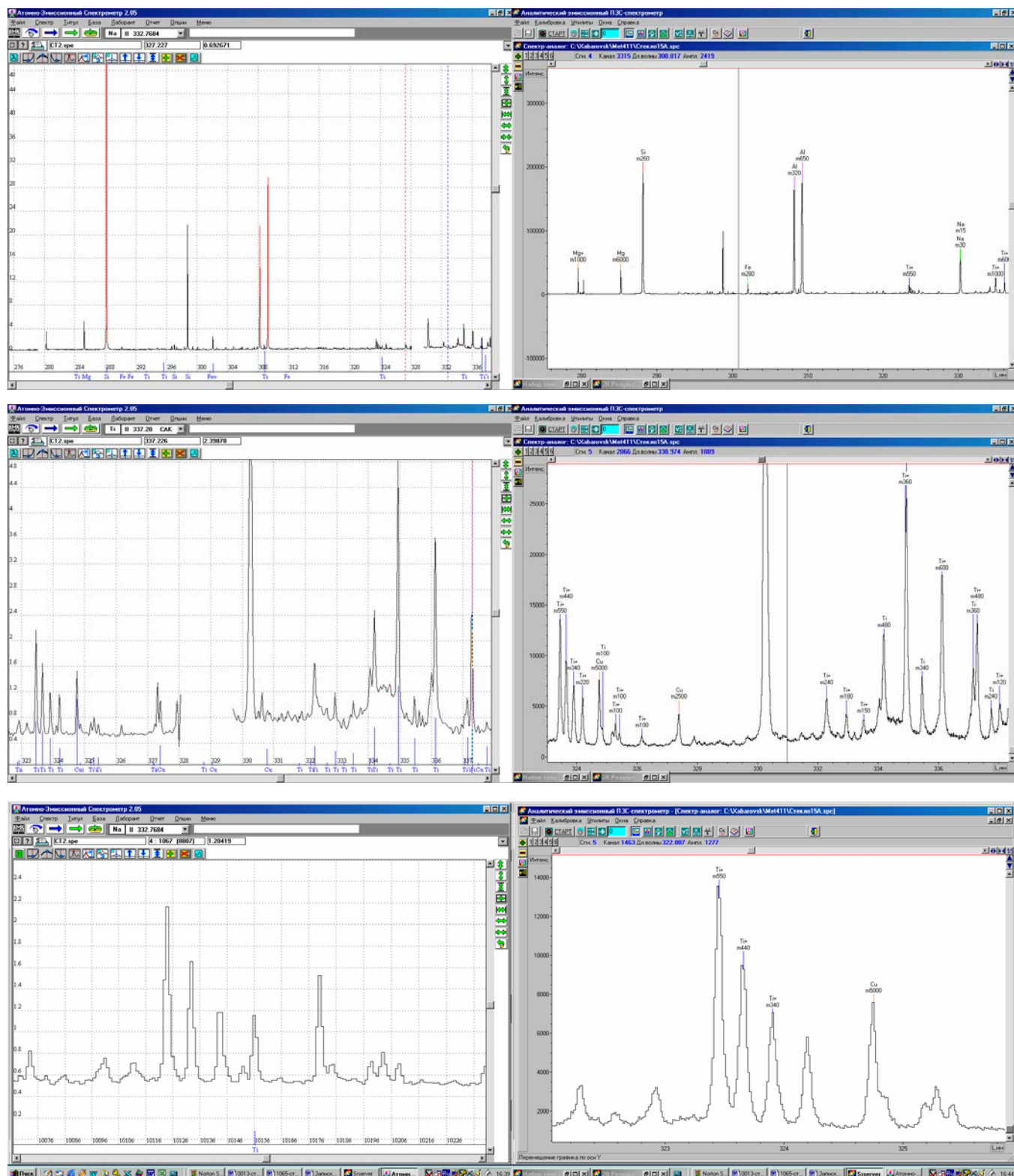
У ФЭК и МАЭС по разному реализованы схемы калибровок линеек по длинам волн и методики компенсации смещений спектров, связанных с термодрейфом и другими причинами. У ФЭК создается свой файл профилирования для каждого типа объектов и встраивается в конкретную методику анализа. В дальнейшем, при работе по созданной методике, подтяжка получаемых спектров осуществляется автоматически с привязкой к реперным линиям элементов, входящих в состав исследуемых объектов. У МАЭС создается единый для всех методик файл профилирования, а для каждой конкретной методики (для разных типов объектов) задается несколько реперных линий элементов, по которым подтяжка спектров осуществляется также автоматически.

У программного обеспечения МАЭС многообразнее развит, имеет больше функций математический аппарат, в отличие от программного обеспечения ФЭК реализованы функции автоматического определения границ (ширины) аналитических линий, вычитания налагающихся линий, что существенно при количественных анализах. Оболочка программного обеспечения ФЭК более понятна в период освоения, управляющие кнопки снабжены всплывающими подсказками. В то же время оба разработчика готовы вносить изменения и доработки в программный продукт по желанию заказчика.

В результате, при работе с продуктом ООО "МОПС" на формирование методики анализа затрачивается на несколько часов больше времени, чем при работе с продуктом ООО "ВМК-Оптоэлектроника".

Существенное значение при самостоятельном освоении работы с устройствами имеют наличие навыков работы с ПК и опыт работы со спектрографом. Важным фактором является возможность оперативного общения с разработчиками. Наиболее удобным средством общения является электронная почта. За время пусконаладочных работ, в которые обычно включается и обучение специалистов на местах, удается только ознакомиться с основными возможностями устройства. Для получения достаточных навыков работы применительно к анализу разнородных объектов с применением различных методов и режимов анализа требуется более длительное время (несколько недель "чистого" рабочего времени).

В заключение обращаю внимание на то, что изложенные оценки могут быть не совсем точны, так как опыт пользования устройствами недостаточно велик.



СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ МКХА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ

И. Б. Курбатова, М. Д. Лисиенко, Е. Ю. Петреева
620014 Екатеринбург, пр. Ленина, 8, ОАО «ЕЗ ОЦМ»
E-MAIL: triod@r66.ru

В спектральной лаборатории ОАО «ЕЗ ОЦМ» была осуществлена модернизация оборудования – квантометров МФС-8, НА-12 BAIRD и спектрографа ДФС-8 путем установки многоканальных анализаторов эмиссионных спектров (МАЭС) АО "ВМК-Оптоэлектроника", г. Новосибирск. Эти приборы использовались для определения примесей в аффинированных благородных металлах и сплавах на их основе методом испарения из глобулы (капли расплава) в дуге постоянного или переменного тока.

В связи с внедрением нового способа регистрации спектров на основе изучения кривых выгорания примесей из объектов были вновь выбраны условия возбуждения, позволяющие одновременно проводить определение до 30 примесей. Подобраны аналитические линии контролируемых элементов, свободные от наложений и линии сравнения, причем за счет увеличения числа аналитических спектральных линий удалось расширить динамический диапазон определяемых концентраций для некоторых примесей. Выбраны режимы измерения спектров МАЭС – длительность единичных накоплений сигнала, способы измерения интенсивностей спектральных линий и фона. Для всех аналитических линий обоснован вид используемых градуировочных зависимостей.

В итоге этой работы методики претерпели существенные изменения, в связи с чем возникла необходимость их новой аттестации, которая выполнена лабораторией и метрологической службой завода. При установлении метрологических характеристик МКХА массовой доли примесей в серебре, золоте, платине, палладии и иридии использованы Государственные стандартные образцы состава, а в сплавах ПлРд– 7,- 10, ПлПдРд–4 -3,5, ПлПдРдРу–15–3,5–0,5, СрМ 500 – 960, ЗлСрМ–585–80, ПдСрМ–36-4 – стандартные образцы предприятия.

Полученные метрологические характеристики методик – повторяемость, внутрилабораторная воспроизводимость и точность удовлетворяют установленным действующим стандартам на методы анализа и марки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЧИСТЫХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАЭС

В.Н. Максимова, Е.В. Кошкина, В.А. Стешенко

Лаборатория ОАО «Новосибирский аффинажный завод»,

630008 . г.Новосибирск, ул.Кирова 103.

Тел.66-14-23, факс: 66-10-71, 66-11-12. E-mail: NAZ@SIBMAIL.RU

Новосибирский аффинажный завод - старейшее предприятие по аффинажу золота и серебра. С 1999 года на предприятии разработана и внедрена технология получения аффинированных палладия и платины в виде слитков и порошков. Продукции завода присвоен статус «Good Delivery» - знак высокого качества, соответствующего мировым стандартам. Аналитическая лаборатория завода аккредитована на техническую компетентность и независимость в ассоциации «Аналитика». Задачами лаборатории наряду с контролем приемного металла и технологического процесса аффинажа является анализ готовой продукции, марки которой указаны в таблице.

Таблица

Наименование металла, ТУ							
Золото, ГОСТ 28058-89		Серебро, ГОСТ 28595-90		Платина, ГОСТ 12341-81		Палладий, ГОСТ 12340-81	
Марка	Золото не менее	Марка	Серебро не менее	Марка	Платина не менее	Марка	Палладий не менее
ЗлА-1П	99,99	СрА-1	99,99	ПлА-0	99,98	ПдА-0	99,98
ЗлА-1	99,99	СрА-2	99,98	ПлА-1	99,95	ПдА-1	99,95
ЗлА-2	99,98	СрА-3	99,90	ПлА-2	99,90	ПдА-2	99,90
ЗлА-3	99,95						

Массовая доля определяемых примесей в контролируемых металлах готовой продукции - от 0.0001% и более. Основной метод анализа – атомно-эмиссионный из глобулы (жидкой капли расплава) в дуговом разряде с фотографической или фотоэлектрической регистрацией спектра. Построение градуировочных графиков и контроль точности выполняется по ГСО: анализ золота по ГСО 3435-98, серебра - по ГСО 7817-2000, платины - по ГСО 7615-99, палладия - по ГСО 7351-97.

Спектральное отделение лаборатории оснащено спектрографами ДФС-8, ИСП-28, PGS-2; спектрометрами МФС-8, BAIRD, IRIS, LABTAM. Начиная с 1999 года постепенно были модернизированы PGS-2, МФС-8, BAIRD (установлены генераторы “Везувий” и МАЭС) и LABTAM (установлен МАЭС). В настоящее время в лаборатории разработаны методы анализа аффинированного золота, серебра, платины и палладия с использованием МАЭС.

Программа АТОМ позволила ускорить обработку результатов анализа и повысила удобство в работе. За время эксплуатации МАЭС набрали большой статистический материал. Показатели повторяемости, промежуточной прецизионности, правильности, точности не превышают соответствующих нормативов погрешностей анализа золота по ГОСТ 27973-88, серебра - по ГОСТ 28353-89, платины - по ГОСТ 12226-80, палладия - по ГОСТ 12225-80.

Практика лаборатории показывает, что с использованием МАЭС можно решать сложные аналитические задачи.

Литература

- 1 СИТАК/Eurachem Guide. Руководство по качеству в аналитической химии.
- 2 Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. Изд-во С.-Петербургского университета, 2000.
- 3 Анализатор многоканальный атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Руководство пользователя. ПО АТОМ. ВМКО.157 РП. Новосибирск, 2001.
- 4 ГОСТ Р ИСО. МЭК 17025-2000. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.
- 5 ГОСТ 8.563-96. Методика выполнения измерений.
- 6 ГОСТ Р 1.12-99. Стандартизация и смежные виды деятельности.
- 7 РМГ 29-99. Метрология. Основные термины и определения.
- 8 ГОСТ Р ИСО 5725-1. Основные положения и определения.
- 9 ГОСТ Р ИСО 5725-2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения.
- 10 ГОСТ Р ИСО 5725-3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерения.
- 11 ГОСТ Р ИСО 5725-4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерения.
- 12 ГОСТ Р ИСО 5725-5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерения.
- 13 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Использование значений точности на практике.
- 14 ГОСТ Р 51672-2000. Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения.
- 15 МИ 2336-2002. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

Изготовление Государственных стандартных образцов состава благородных и цветных металлов.

Сергиенко Н.Д., Березиков Н.А., Сергиенко Д.А.
620014 Екатеринбург, пр. Ленина, 8, ОАО «ЕЗ ОЦМ»

Лаборатория по изготовлению и аттестации стандартных образцов была создана на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов в 1993 году. За 10 лет своего существования в лаборатории создано 22 комплекта Государственных стандартных образцов для определения примесей с уровня $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-1}$, из них 5 комплектов получили статус Межгосударственных стандартных образцов (МСО).

Разработанная технология изготовления стандартных образцов обеспечивает высокую степень однородности материала и близость их по химическому составу и свойствам к анализируемым объектам. Установление химического состава производится путем межлабораторной аттестации различными методами анализа: масс-спектральным, атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионным с фотографической и фотоэлектрической регистрацией спектра. В аттестации Государственных стандартных образцов принимают участие лаборатории крупнейших добывающих и перерабатывающих предприятий отрасли цветной металлургии, а также научно-исследовательские институты России и стран СНГ.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХСТРУЙНОГО ДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА.

И.Р. Шелпакова, Н.П. Заксас, Герасимов В.А.

В отечественной аналитической практике в качестве источника возбуждения спектров для АЭС анализа нашел применение двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП), который благодаря высокой мощности (~10 кВт) позволяет анализировать как растворы, так и порошки. Применение его для анализа порошков позволяет существенно сократить время пробоподготовки большого круга объектов, требующих сложной и длительной процедуры переведения пробы в раствор, и избежать систематических погрешностей, связанных с загрязнениями и (или) потерями примесей при разложении проб. Известны две аналитические зоны ДДП: зона до слияния (з.д.с.) и зона после слияния (з.п.с.) плазменных струй. Наиболее полно изучена и используется для анализа (в основном геологических объектов) з.п.с.

В настоящей работе представлены результаты исследований по изучению аналитических возможностей з.д.с ДДП. Одно из существенных преимуществ этой зоны перед з.п.с. – возможность использования малых навесок пробы (20 мг).

Изучено влияние газодинамических условий работы плазмотрона и легкоионизируемой добавки к пробе на величину аналитического сигнала элементов с разными потенциалами ионизации. Показано, что добавка к пробе 15 % NaCl позволяет не только увеличить интенсивность аналитических линий, как атомных, так и ионных, но и подавить матричные влияния. Установлено, что в зоне регистрации спектров эффективная температура возбуждения атомов не зависит от состава пробы и не меняется даже в присутствии больших концентраций легкоионизируемого элемента. Эти исследования позволили найти условия анализа, обеспечивающие независимость аналитического сигнала от основного состава пробы что, в свою очередь, дает возможность создать методику анализа порошковых проб разного состава по единому набору образцов сравнения (ОС). Такая методика реализована на приборном комплексе, включающем ДДП, спектрограф PGS-2 и многоэлементный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС). Методика предусматривает:

- смешивание пробы с графитовым порошком, содержащим NaCl, в соотношении от 1:1 до 1:10 (в зависимости от объекта) так, чтобы концентрация NaCl в смеси составляла 15%;
- использование ОС на основе графитового порошка;
- возбуждение спектров в ДДП ($I = 80\text{А}$) при расходах плазмообразующего газа (Ar) 4 л/мин. и транспортирующего (Ar) – 0,5-0,8 л/мин.;
- регистрацию участка плазмы в з.д.с. струй ДДП на расстоянии 4-5 мм от места слияния струй.

Пределы обнаружения 40 примесей в графитовом порошке ($C_{\min}$) соизмеримы с $C_{\min}$, полученными в дуге постоянного тока и составляют 10-6-10-4% мас.

Эффективность методики показана на примерах многоэлементного анализа высокочистых галлия и оксида теллура, в том числе с предварительным концентрированием примесей ($C_{\min}=10^{-7}$ - $10^{-5}\%$ мас.), кварца, прямого (без предварительной минерализации) анализа растительных материалов, волос, почв, донных осадков, гуминовых кислот. Правильность анализа подтверждена анализом ОС разного уровня (ГСО, СОП).

Расширение информативности прямого спектрального анализа при геолого-геохимических исследованиях

С. Б. Заякина*, Г.Н.Аношин**, А. Н. Путьмаков***, В.Н. Митькин*

*ИНХ им. Ак. А.В. Николаева СО РАН

**ОИГГМ им. Ак. Трофимука СО РАН

*** ООО «ВМК- ОПТОЭЛЕКТРОНИКА»

Исторически прямой атомно-эмиссионный спектральный анализ не имеет себе равных по богатству и надежности одновременно получаемой информации. Особенно эффективно применение этого метода при геолого-геохимических исследованиях, когда подвергающийся исследованию материал отличается большим разнообразием и о составе анализируемых проб часто не имеется никаких предварительных данных.

В работе применялась оригинальная автоматизированная установка, состоящая из двухструйного плазмотрона, факел которого расположен на оптической оси, и двух дифракционных спектрографов - ДФС-8 ($\Delta\lambda = 0.2$ нм) и ДФС-458 ($\Delta\lambda = 0.4$ нм). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения линий матричных элементов. Для регистрации спектров в кассетных частях спектрографов располагаются многоканальные анализаторы спектральной информации МАЭС-10, преобразующие полученные оптические сигналы и передают их для дальнейшей обработки в ЭВМ. Программное обеспечение метода разработано ВМК «Оптоэлектроника» совместно с ИНХ и ОИГГМ.. Аналитик имеет возможность получать информацию как о макрокомпонентах основы, так и о содержании элементов на кларковом уровне.

Распространенность (кларки) благородных металлов (БМ) и элементов платиновой группы (ЭПГ) в природных материалах (породы, минералы, руды и т.д.) лежит в пределах $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-6}$ %. Количественное определение таких содержаний в геохимических пробах является трудной аналитической задачей не только потому, что БМ и ЭПГ присутствуют в анализируемых объектах наряду с преобладающим количеством макрокомпонентов, но еще и потому, что в большинстве таких объектов ультрамалые количества БМ неравномерно распределены в трудноразлагаемых матрицах.

Для исследования использовали трудноразлагаемые стандартные образцы состава геологических проб: зарубежный Геостандарт платиновой руды из рифа Меренского SARM-7 и кандидат в Геостандарты «Хромитная платиновая руда» из рифа UG-2 типа SARM-65 (ЮАР, фирма МИНТЕК), а также отечественные стандартные образцы состава : Штейн РТП (ГСО № Госреестра 2532-83), ВП -2 (сульфидная медно - никелевая руда), Ж-3 (сульфидная медно - никелевая руда), СОП-НРК--23 -85 (руда кубанитовая), ХО-1 (хво-

сты обогащения) и разработанные Иркутским Институтом геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН стандарты золотосодержащей руды и продуктов ее переработки - СЗР-2, СЗК-3, СЗХ -4.

Показано, что окислительное фторидное разложение проб тетрафтороброматом калия с их последующей сульфатизацией является удобным и экспрессным методическим приемом получения негигроскопичного гомогенного материала, пригодного для массового атомно-эмиссионного анализа геохимических и геологических проб. Установлено, что предложенная комбинированная двухстадийная пробоподготовка не искажает результаты определений, а данные определения содержаний БМ атомно-эмиссионным методом практически совпадают с результатами атомно-абсорбционного анализа и сертифицированными данными других аналитических методов. Получены пределы обнаружения на уровне 0,1 г/т (0,1 ppm).

Разработанный метод позволяет проводить одновременное экспрессное определение золота, серебра и платиноидов, а также сопутствующих элементов: Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Si, Ta, Ti, V, W, Zr и др. (26 элементов), и определять порообразующие SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO .

Чувствительность современных фотодиодов позволяет сократить время экспозиции до нескольких миллисекунд, т.е. регистрировать спектр отдельной частицы пробы. Основой для разработки сцинтилляционного метода эмиссионного спектрального анализа послужили статистические свойства аналитического сигнала, количество и величина вспышек аналитического сигнала определяемых элементов. Распределение по времени вспышек содержит ценную информацию о составе и свойствах пробы, вводимой в источник возбуждения спектров. За счет уменьшения времени экспозиции можно снизить предел обнаружения на 2-3 порядка величины. Результаты сцинтилляционного метода зависят не от среднего содержания элемента в пробе, а от степени его концентрирования в отдельной частице пробы. Это экспрессный способ определения БМ, ЭПГ и других рудных элементов, находящихся в виде самостоятельных минеральных форм в геологических пробах.

Литература.

1. Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Герасимов П.А., Смирнов А.В. //Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54 . № 8. С. 877
2. Zayakina S.B, Anoshin G.N. //Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis.2001. Vol. 25. No. 1. P.57
3. В.Н. Миткин, С.Б. Заякина, В.Г. Цимбалист // Журнал аналитической химии. 2003. Т . 58 № 1
4. V.N.Mitkin, Zayakina S.B, Anoshin G.N.// Spectrochimica Acta. 2003. Vol. 58B. P311

Современные подходы к построению аналитических генераторов

Мандрик Е.М. Кирякин А.П. Ращенко В.В. Лохтин Р.А

Сравниваются схмотехническое решение универсального спектроаналитического генератора FireBall с известными генераторами для атомно-эммиссионного анализа. Генератор FireBall в отличие от других генераторов построен на твёрдотельной элементной базе. Схмотехнические решения, применённые в нём, позволяют достичь необходимой мощности, высокой стабильности, надежности, экономической эффективности при малых габаритах устройства. Цифровое управление генератором обеспечивает точность установки и стабильность управления параметрами, позволяет синхронизировать и управлять внешними комплексами, например, «просыпка».

Представлены сравнительные характеристики режимов генератора FireBall и УГЭ-4.

Представлена малогабаритная система питания и управления двухструнного плазмотрона выходной мощностью 30 киловатт, выполненная на полностью твёрдотельной основе с КПД не ниже 85%, что позволяет в несколько раз уменьшить потери электроэнергии.

Разработаны новые высоконадёжные головки и система поджига к ним.

Описывается источник высокостабильного многолинейчатого спектра на основе шариковых ламп для атомно-абсорбционного анализа. Система питания ламп выполнена на СВЧ магнетроне.

Применение генератора позволило решить на разных предприятиях ряд аналитических задач, которые до этого не решались или АЭС анализ проводился в несколько этапов:

одновременное определение основного и примесного состава бронз, латуней и других сплавов на основе меди;

определение основного и примесного состава алюминиевых сплавов и алюминия первичного на одном спектроаналитическом комплексе;

определение примесного состава в меди, никеле, кобальте методом ХАЭС анализа с использованием смены полярности пробы во время экспозиции;

анализ сталей разной степени легированности (до 20-25% легирующих компонентов);

АЭС анализ чугуна в искровом режиме в аргоне на спектрометре ДФС-51.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБ ПРИ ПОИСКАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Сукнев В.С., Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН

Основу выявления провинций, обогащенных рудными элементами, составляет изучение распределения химических элементов в горных породах, отличающихся по возрасту, происхождению и составу. Особый интерес представляет выявление фоновых (кларковых) концентраций в отдельных районах, входящих в состав рудных провинций [1].

Для геохимической характеристики элемента должно быть выполнено достаточно большое количество определений в пробах, отобранных из исследуемых пород. И здесь основным аналитическим методом на протяжении многих десятилетий остается оптический атомно-эмиссионный спектральный анализ. В свое время в целях повышения производительности и чувствительности метода были предложены различные ускоренные способы спектрального анализа, разработанные М.М.Клером, В.Г.Тепляковым, Д.М.Шоу и другими [2,3]. Следует помнить, что эти способы являются приближенными, в то же время для точной геохимической характеристики элемента расчеты должны базироваться на данных количественных анализов.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ с фотографической регистрацией спектра для большинства задач является вполне подходящим инструментом. Но из-за трудоемкости фотометрического процесса этот метод в настоящее время не отвечает требованиям производительности. В то же время производительные квантометрические методы, включая квантометры с одновременным использованием нескольких оптических блоков, ограничены в выборе аналитических линий.

Созданные в последнее десятилетие многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров (МАЭС) дают возможность как простого выбора любой аналитической линии при корректном учете фонового сигнала, так и автоматизировать весь процесс измерения [4,5]. Автоматизация процесса измерения позволяет легко вводить поправки, учитывающие влияние различных факторов на интенсивность аналитических спектральных линий. В результате на практике становится реальностью проведение корреляционного спектрального анализа веществ [6].

Преимущества МАЭС становятся еще более значительными в случае применения проверенных методик. Как показывает опыт, правильность анализа может очень существенно отличаться для разных методик. В качестве примера можно привести определение бора. При аттестации стандартных образцов СГ-1А, СТ-1А и СГД-1А “не были учтены результаты одного аналитика, которые заметно выделялись из общей выборки, но, как оказалось впоследствии, были наилучшей оценкой искомой величины среди представленных результатов” [7]. В данном случае бор определялся атомно-эмиссионным спектральным методом с использованием фракционного испарения и фотографической регистрацией [8].

В таблице приведены наши результаты многолетних определений бора в сравнении с данными других исследователей, а также рекомендованные (аттестованные) значения для трех указанных образцов. Рисунок показывает соответствие наших определений с рекомендованным для многих международных стандартов. Следует отметить, что исследования последних лет [7,14] подтвердили наши первые результаты, которые первоначально были отброшены и не вошли общую выборку значений.

На наш взгляд, рекомендации о наиболее проверенных (правильных) методиках могут дать организации, которые занимаются созданием стандартных образцов на основе представительной выборки данных аттестационных анализов.

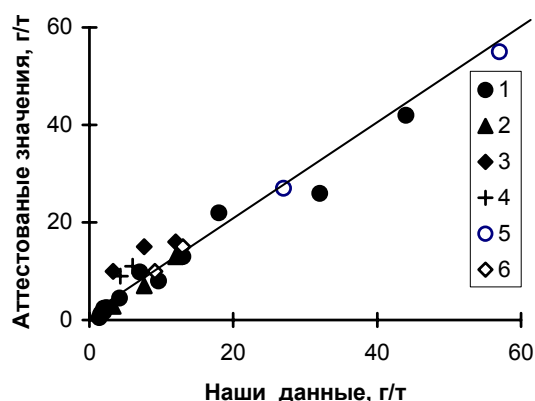
Таблица 1.

Результаты определений содержания бора в стандартах (г/т)

	СГ-1А			СТ-1А			СГД-1А		
	Определено		Рекомендовано	Определено		Рекомендовано	Определено		Рекомендовано
Год публикации	Наши данные [8-11]	Abbey, ИГГ СО, ИГ СО [12 - 14]	ИГ СО, Govindaraju [15,16]	Наши данные [8-11]	Abbey, ИГГ СО, ИГ СО [12 - 14]	ИГ СО, Govindaraju [15,16]	Наши данные [8-11]	Abbey, ИГГ СО, ИГ СО [14-14]	ИГ СО, Govindaraju [15,16]
1976			10			15			16
1977	3.0			7.5			12		
1978		< 5			< 5			< 5	
1979	2.9			7.2			12.6		
1981		8.4			15			17.5	
1984	2.9		10	7.2		15	12.6		16
1988		2.8			7.0			13	
1989			-			7			16
1990	3.3			7.6			12		
2001			3			7			16

ИГ СО - Институт геохимии СО РАН, Иркутск

ИГГ СО - Институт геологии и геофизики СО РАН, Новосибирск.



Сравнение результатов анализа стандартных образцов с аттестованными значениями: 1 - стандарты США и Франции G-1, G-2, W-1, BHVO-1, GSP-1, GXR-2, GXR-4, GXR-5, GXR-6, BR, GA; 2 - стандарты СГ-1А, СТ-1А, СГД-1А в сопоставлении с данными [14]; 3 - стандарты СГ-1А, СТ-1А, СГД-1А в сопоставлении с аттестационными данными [15]; 4 - стандарты Германии ВМ и GM; 5 - стандарты СГ-2 и МК-1; 6 - стандарты СИ-2 и СИ-3.

Литература

1. Виноградов А.П./ Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. / Геохимия, 1962. - № 7, С. 555 – 571.
2. Лонcich С.В., Недлер В.В. и др./ Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., Недра, 1969, 286 с.
3. Шоу Д.М.. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л., Недра, 1969, 208 С.
4. Заксас Б.И., Корякин А.Б. и др./ Заводская лаборатория, 1994, Т.60, № 9, С.20-22.
5. Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р./ Заводская лаборатория, 1998, Т.64, № 9, С.23-25.
6. Петров А.А., Пушкарева Е.А./ Корреляционный спектральный анализ веществ. Л., Химия, 1993, 344 с.
7. Петров Л.Л., Персикова Л.А. и др./ Химия в интересах устойчивого развития, 1995, Т.3, №3, С.261-267.
8. Сукнев В.С., Сукнева Л.С./ В кн. "Методы спектрального анализа минерального сырья", Новосибирск, Наука, 1984, С.44-47.
9. Сукнев В.С., Сукнева Л.С./ Бюллетень научно-технической информации.Изд. ЯФСОАН СССР, Якутск, 1977, С.27-29.
10. Сукнев В.С., Сукнева Л.С./ Бюллетень научно-технической информации.Изд. ЯФСОАН СССР, Якутск, 1979, С.29-31.
11. Suknev V.S., Sukneva L.S./ Доклад на XI Conference on Analytical Atomic Spectroscopy, Moscow, July 29 - August 4, 1990.
12. S.Abbey, K.Govindaraju./ Geostandards Newsletter, **2**, p.15-22, 1978.
13. Н.В.Арнаутов, А.А.Алабина и др../ В кн. "Физико-химические методы исследования в геологии", Наука, Новосибирск, 1981, С.14-38.
14. А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова./ ЖАХ, 1988, **43**, С. 2183-2190.
15. Л.В.Таусон, С.В.Лонcich и др./В кн."Ежегодник 1974 (отчет о работе Института геохимии за 1974 г.)",Наука, Новосибирск, 1976, С.370-375.
16. K.Govindaraju./ Geostandards Newsletter, 1984, Special Issue.
17. K.Govindaraju./ Geostandards Newsletter, 1989, Special Issue.
18. K.Govindaraju./ Geostandards Newsletter, 2001, Special Issue.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАЭС В УСТАНОВКЕ СПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА ТИПА ЛМА – 10

Бабченко Г.А., Рихванов Л.П. ГЭГХ ТПУ, Томск

В последнее время в контроле технологических процессов все больше используются современные многоканальные оптические регистраторы типа МАЭС (пример тому список предприятий и организаций на приглашении на IV симпозиум по использованию МАЭС).

На кафедре ГЭГХ ТПУ (ранее кафедра ПИГРЭ, Томск) такое интеллектуальное устройство (МАЭС) появилось в 2001 году и предназначалось для замены пленочной технологии [1] на лазерном микроанализаторе типа ЛМА-10. Эта установка используется в учебном процессе: для проведения лабораторных работ, курсовых и дипломных работ, студенческих НИР. Предполагалось на первом этапе использовать МАЭС в установке ЛМА-10 [1] как для экспрессной регистрации спектров, так и для реализации современной компьютерной обработки информации и для получения качественного атомного состава исследуемого вещества. На втором этапе – для определения количественного атомного состава вещества, связанного с проблемой эталонов, при локальном отборе вещества пробы импульсным лазерным излучением.

Адаптация установки ЛМА-10 для использования МАЭС. Для непосредственного использования МАЭС в установке ЛМА-10 были решены следующие задачи:

- разработка и реализация схемы запуска лазера в блоке питания лазера и искры и схемы управления шторкой спектрографа PGS-2 в процедуре запуска лазера и регистрации спектра МАЭС;
- разработка и реализация оптимальной оптической схемы для передачи импульсного излучения плазмы пробы на входную щель спектрографа PGS-2;
- изучение и реализация возможностей интеллектуального комплекса МАЭС [2] для регистрации спектра импульсного излучения и выбор оптимального режима работы фотодиодной линейки;
- выработка требований к подготовке и к установке образцов на столике микроскопа для того, чтобы обеспечить максимальную вероятность образования светящейся плазмы с максимальной интенсивностью в необходимом месте на оптической оси на входе оптической схемы передачи излучения на входную щель спектрографа.

Решение этих проблем позволило реализовать качественный и в какой-то степени в рамках программной процедуры "Качественный анализ" программы "Атом" полуколичественный спектральный анализ с локальным отбором проб импульсным лазерным излучением.

Дальнейшее совершенствование такого подхода позволит реализовать количественный тип микроанализа.

Методическая работа. В процессе внедрения МАЭС-технологии в установку лазерного микроспектрального анализа ЛМА-10 были разработаны и составлены методические материалы для обучения студентов:

лабораторные работы по качественному и количественному анализу на ЛМА-10 с использованием МАЭС;

методическое руководство по практической работе на ЛМА-10 с использованием МАЭС [3].

Индивидуальное обучение студентов и аспирантов работе на этой установке проводится в течение последних трех семестров.

Иллюстративный материал (по результатам методической работы) и основные требования к подготовке и установке исследуемых образцов на столик микроскопа. На рисунках представлены спектры некоторых веществ и вид некоторых спектральных линий. Объяснения приведены в подписи к соответствующему рисунку. Использование программного режима "Номограмма" для выбранной спектральной линии при статистически необходимом минимуме набора (выстрелов) для предполагаемого локально однородного участка образца позволяет получить качественную картину распределения соответствующего элемента по выбранному профилю. В качестве примера приведено распределение элементов по годовым кольцам березы.

Следует отметить, **что** вероятность регистрации спектра резко снижается для неоднородных по плотности образцов: слоистых, чешуйчатых, столбчатых и т.п. Примером может служить срез дерева, копна прессованных волос. Для каждого образца вещества повышение вероятности регистрации спектра требуются свои специфические методы повышения однородности по плотности. В какой-то степени универсальной методикой для решения такой проблемы является измельчение вещества до пудры, гомогенное смешивание со спектрально нейтральным наполнителем и прессование [4,5].

Для однородных по плотности образцов высокой плотности (металлы, монокристаллы и т.п.) вероятность регистрации спектров высока и постоянна. Неудачи для такого типа образцов могут возникать только при неправильной установке образца на столик микроскопа: не горизонтальная не плоская поверхность исследуемого образца и не параллельность ее оптической оси, т.е. не выполняются методические требования [1,3].

К сожалению не все вещества необходимо или можно истереть в «пыль» как по требованиям программы исследований, так и чисто в физическом плане. В этом случае идут по пути выбора однородных площадок, размер которых позволяет сделать отбор вещества из

образца так, что максимальное количество вещества, извлеченное импульсным излучением лазера, будет попадать в межэлектродный промежуток в необходимое место на оптической оси.

Выводы. К основным выводам следует отнести:

1. На кафедре ГЭГХ ТПУ внедрена МАЭС технология. Комплекс МАЭС был передан ООО "ВМК – Оптоэлектроника" для обеспечения учебного процесса – проведения лабораторных, курсовых и дипломных работ, студенческих НИР по определению атомного состава исследуемых проб.
2. Для использования МАЭС на установке ЛМА-10 были решены следующие проблемы:
 - 2.1. разработана и реализована схема запуска лазера в блоке питания лазера и искры и схема управления шторкой спектрографа PGS-2 для процедуры запуска лазера и регистрации спектра МАЭС;
 - 2.2. реализована оптимальная оптическая схема передачи импульсного излучения плазмы отобранного импульсным излучением лазера на входную щель спектрографа PGS-2;
 - 2.3. в программе "Атом" выбраны режимы работы фотодиодной линейки для регистрации спектра импульсного излучения;
 - 2.4. даны рекомендации для подготовки образцов (проб) и их установки на столик микроскопа для получения максимальной вероятности регистрации спектра.
3. Разработаны методические материалы по практической работе на установке ЛМА-10 с использованием МАЭС.
4. Приведен иллюстративный материал, показывающий возможности использования МАЭС в микроспектральном анализе с лазерным отбором вещества.

Литература

1. Техническая документация на МАЭС. Техническая документация на ЛМА-10.
2. Путьмаков А.Н. Многоканальный анализатор атомно-эмиссионных спектров. – Новосибирск: «ВМК Оптоэлектроника» (электронный вариант), 2003, 124 с.
3. Лазерный спектральный анализ. Методическое руководство по непосредственной работе на установке ЛМА-10 с использованием МАЭС (составитель Бабченко Г.А.). - ТПУ, кафедра ГЭГХ, 2003 г.
4. Косовец Ю.Г., Ставров О.Д. Локальный спектральный анализ в геологии. – М.: Недра, 1983. – 103 с.
5. Язиков Е.Г. и Рябцева Н.А., Методические указания «Лазерный спектральный микроанализ (ЛМА-10)», - Томск, Изд. ТПИ, 1990. – 25 с.

Диагностика неисправностей и юстировка спектроаналитического комплекса с МАЭС.

А.Н.Пустьмаков

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск

ф/т: (3832)-333391, E-mail: putmakov@vmk.ru

В процессе эксплуатации спектроаналитических комплексов возникают нештатные ситуации, когда пользователь получает результат, заметно отличающийся от ожидаемого. Это может быть из-за разъюстировки полихроматора или осветительной системы, нарушений методики анализа, неисправности МАЭС, а также из-за неправильной установки параметров в программе АТОМ. В докладе делается попытка сформировать примерный алгоритм диагностики спектрального комплекса на базе практического опыта модернизации нескольких десятков спектрометров и их гарантийного ремонта.

1-ый этап - проверка правильности работы системы регистрации. В соответствии с Руководством по эксплуатации ВМКО.157РЭ п.2.3. проверить работоспособность МАЭС и убедиться в отсутствии паразитных засветок.

2-ый этап - проверка правильности юстировки спектрометра с анализатором МАЭС в соответствии с ВМКО.157РЭ п.2.3.4. Проверка работоспособности спектрального комплекса довольно проста и наглядна из-за визуализации результатов проверки на экране монитора.

3-ий этап - проверка профилирования. Проверка профилирования проводится по известному спектру (**обычно** чистый вольфрам). Снять спектр и, если необходимо, произвести подпрофилирование в соответствии с руководством пользователя ПО АТОМ ВМКО.157РЭ п.2.4. **Новое** профилирование можно применить к ранее снятым спектрам, а затем убедиться по линиям основы в правильности расчета аналитических линий и линий сравнения. Каждый тип полихроматора имеет свои особенности температурных сдвигов спектра. Так, на приборах, построенных по автоколлимационной схеме (ДФС-8, ДФС-13, PGS-2 и др.), температурный сдвиг спектра относительно фотоприёмной кассеты может достигать нескольких десятков диодов, но этот сдвиг - линейный и достаточно одной реперной линии для коррекции сдвига. Приборы, построенные по схеме Пашена-Рунге, имеют температурный сдвиг спектра в пределах 2-4-х диодов, однако сдвиг неодинаков по спектральному диапазону. Поэтому для получения качественного профилирования необходимо устанавливать три репера. Часто встречающейся ошибкой пользователей является неправильный выбор реперных линий, когда выбранная линия имеет очень большую интенсивность (самопоглощение) или вообще не присутствует в снятом спектре.

4-ый этап - проверка правильности расчетов. Визуально по спектру проверить правильность установки параметров для расчета интенсивностей аналитических линий и линий сравнения. Там, где есть необходимость, воспользоваться ручной установкой места определения фона для конкретной линии. Интеграл интенсивности определяемого пика равен площади заштрихованной части диодов под выделенной линией. Проверить правильность выбора линий сравнения. Обычно ОСКО интенсивности с линией сравнения ниже, чем без линии сравнения. В противном случае следует линию сравнения заменить. Правильно подобранная

пара, как правило, имеет похожий вид кривых выгорания, одинаковую степень ионизации и близкие энергии возбуждения.

5-ый этап - убедиться, что рекомендации методики анализа соблюдены (режим генератора; величина аналитического зазора; тип осветительной системы и ее правильная установка; тип подставных электродов и т.д.). Форма, размеры, структура и состав стандартных образцов должны как можно ближе соответствовать пробам.

При отсутствии методики анализатор МАЭС поможет её разработать. При этом при наличии стандартных образцов необходимо снять спектры, построить градуировочные графики по нескольким линиям для каждого определяемого элемента и выбрать лучшие по расчетным параметрам. Так как промежуточные результаты получаются непосредственно в процессе работы, то можно скорректировать режимы генератора, повторно снять спектры и получить новую информацию для анализа. При испарении пробы из кратера угольного электрода или из глобулы можно использовать фракционное поступление элементов в плазму дуги, что часто позволяет снизить пределы обнаружения аналитов в несколько раз. Для этого следует снять кривые выгорания. Разработка методики становится наглядной и интересной исследовательской работой, свободной от рутинных работ по проявке фотопластинок и процедуры их фотометрирования.

Более сложная задача - правильная расшифровка спектров, так как она требует знаний азов спектрального анализа, умения общаться с компьютером и знаний возможностей программы АТОМ. Но и в этом случае ПО АТОМ с его обширной базой спектральных линий предоставляет аналитику существенную помощь по идентификации линий спектра.

Выбор рабочего спектрального диапазона - достаточно ответственная задача для аналитика, и тут анализатор МАЭС позволяет помочь принять правильное решение, так как диапазон хорошей чувствительности фотодиодов простирается от 160нм до 1100нм. В докладе простота выбора спектрального диапазона, а также профилирования демонстрируется на примере модернизации квантометра ДФС-36, спектральный диапазон которого от 190нм до 500нм (около 1.3 метра непрерывного спектра).

Последовательность этапов диагностики работы прибора достаточно условна и зависит от опыта специалиста. Иногда достаточно одного опытного взгляда на прибор или снятый спектр, чтобы задать уточняющий вопрос, например:

- соответствует ли методике использование вольфрама в качестве подставного электрода ?
- попадает ли у Вас свет на решетку или на анализатор?
- какую длину волны используете для определения нужного Вам элемента?
- не делали ли перестановку приборов и все ли экраны и заземляющие проводники при этом восстановлены?
- есть ли спектры подставных электродов и спектрографических буферов?
- когда последний раз юстировался прибор?
- когда последний раз проводили чистку защитных стекол?

Полагаю, что сообщение добавит уверенности в работе со спектральными приборами, имеющими в своем составе анализатор МАЭС, и поможет пользователям быстрее найти неисправность и устранить её самостоятельно или с нашей помощью.

ТРИ В ОДНОМ !

Спектральный анализ нефтепродуктов и металлов

Буренко Н.Д., Соколова Т.Е.

Дорожная химическая лаборатория депо ЗСЖД, Новосибирск.

В дорожной химико-технической лаборатории (ДХТЛ) Западносибирской железной дороги спектральный анализ дизельного масла и пластичной смазки буксовых узлов ЖРО применяется для определения степени износа цилиндрово-поршневой группы дизеля и подшипникового узла буксы, соответственно. Особенностью анализа является использование специального штатива, обеспечивающего метод вращающегося электрода, дугу переменного тока, разрежение. В дизельном масле определяются Pb, Fe, Si, Sn, Cu, Al, Cr в пределах 5-300 г/тонну (0.0005%-0.03%), в ЖРО Fe, Si, Cu, Al, Cr в пределах 0,005%-1,0 %.

С конца 2001г в.у. анализы выполняются на модернизированном «ВМК Оптоэлектроника» приборе МФС-3 с МАЭС в качестве регистратора спектров и спектроаналитическим генератором FireBall (Шаровая молния) в качестве источника возбуждения спектров.

Были использованы возможности генератора FireBall для формирования стабильного знакопеременного тока дуги с требуемым эффективным значением и тока искры, т.е. была использована возможность предварительного программирования на несколько значений тока (до 6).

В МАЭС были настроены несколько отдельно вызываемых файлов для анализа масла, ЖРО, сталей (3 файла для работы с разными комплектами эталонов сталей), бронз при задании которых автоматически задавался режим работы генератора FireBall.

Перестройка штатива при разных видах анализа сводится к замене нижнего столика, на котором :

- в одном случае ставится ванночка с маслом и устанавливается дисковый электрод,
- в другом – устанавливается электрод с кратером (для ЖРО, порошковой пробы),
- в третьем – устанавливается образец металла.

Верхний угольный электрод во всех случаях устанавливается одинаково и выставляется на оптическую ось по откидному упору-шаблону штатива. Аналитический промежуток устанавливается: для масла и ЖРО по откидному упору-шаблону штатива, для металлов-с помощью дополнительного стеклянного шаблона. Таким образом, на одной установке МАЭС-FireBall-МФС-3 выполняются работы, для которых ранее использовались три прибора: два прибора МФС-3 (с разными настройками) и один - ИСП-28. Среднеквадратичная ошибка градуировки по маслу в сравнении с МФС-7 поставки 2001г. (такой же штатив, генератор ИВС-29 , те же спектральные линии и стандартные образцы) меньше у МАЭС-FireBall-МФС-3 –по отдельным элементам в три раза.

**Отработка методики анализа химического состава металлов и сплавов,
применяемых в криогенном машиностроении**

Кохановский А. Э.

Сибкриотехника, Омск.

В криогенном и микрокриогенном машиностроении используется большая номенклатура металлов и сплавов. В связи с высокими требованиями, предъявляемыми к качеству изготовления криогенного и микрокриогенного оборудования, увеличением номенклатуры материалов, применяемых для изготовления сложных машин и аппаратов, в практику заводской лаборатории давно внедрен метод спектрального анализа химического состава с фотографической регистрацией спектра на спектрографах ИСП-30. Практически около 70% объема определения химического состава металлов и сплавов производится этим методом. Длительность анализа – до 8 часов.

С целью обеспечения предусмотренной государственными и международными стандартами норм сходимости и воспроизводимости результатов анализа, улучшения условий труда, снижения трудоёмкости и текущих затрат возникла необходимость внедрения современных приборов.

В связи со сложным экономическим положением предприятий машиностроительного комплекса, в том числе и нашего предприятия, отсутствием значительных средств было решено произвести модернизацию имеющихся на заводе приборов с целью расширения их возможностей и приближения их характеристик к лучшим мировым образцам. После анализа ситуации на рынке модернизации спектральных приборов, технико-экономических показателей, надежности, качества и условий сервисного обслуживания было принято решение принять на опытную эксплуатацию многоканальный анализатор спектров (МАЭС) разработки ООО «ВМК-Оптоэлектроника». В лаборатории МАЭС установлен на спектрограф ИСП-30. В качестве источника возбуждения спектра используется генератор УГЭ-4. Это позволяет применять различные виды электрических разрядов. Наиболее часто используется высоковольтная искра, позволяющая во многих случаях повысить сходимость результатов, а также уменьшить повреждение поверхности пробы, что необходимо при анализе мелких деталей и тонких материалов. Проведенная настройка и усовершенствование генератора позволило повысить стабильность его работы.

При подготовке аналитических программ на каждую группу сплавов с использованием МАЭС и программного продукта «Атом» для каждого определяемого элемента были сняты кривые выгорания. По результатам анализа кривых выгорания были установлены оптималь-

ные режимы возбуждения спектров, продолжительности обжига и экспонирования. Возможность получения кривых выгорания в режиме реального времени - весьма ценная особенность МАЭС и программного обеспечения «Атом». При определении свинца в латуни ЛС 59-1 кривая выгорания свинца и график имеют следующий вид (рис.1,2).

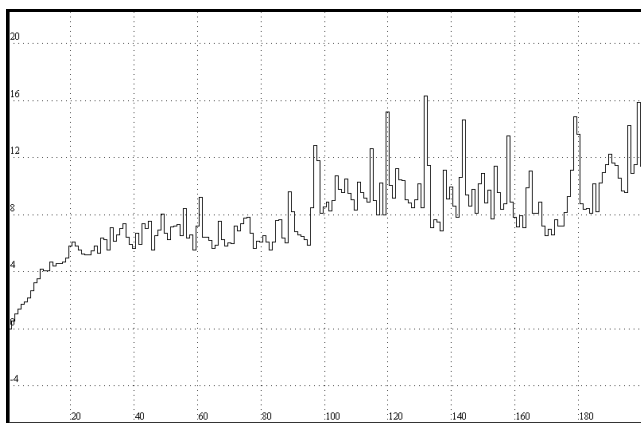


Рис.1 Pb, 287,3311 нм

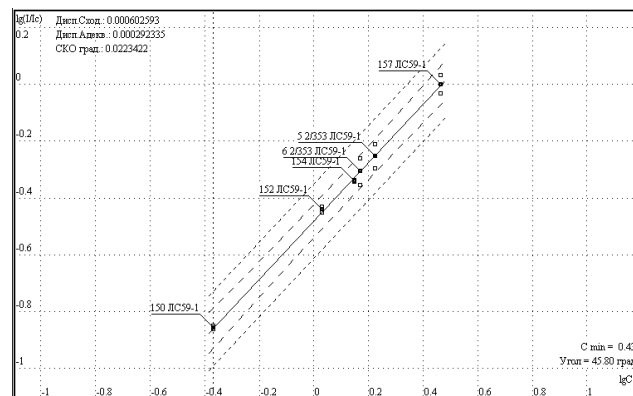


Рис.2. График для определения свинца
экспозиция 500 мс, накоплений 200

Стабильное поступление свинца в плазму разряда при установленном режиме его возбуждения в дуге переменного тока наблюдается между 20-ой и 30-ой секундой.

Метрологические характеристики представлены в таблице.

№ пробы	Массовая доля, %	Средняя массовая доля, %	d_{cx} , %	$[d_{cx}]$, %	Массовая доля, %	Средняя массовая доля, %	d_{cx} , %	$[d_{cx}]$, %	d_v , %	$[d_v]$, %
	Первичный анализ				Повторный анализ					
5	1,50	1,53	0,06	0,23	1,38	1,45	0,14	0,23	0,08	0,31
	1,56				1,52					
6	1,43	1,48	0,1	0,21	1,35	1,40	0,10	0,21	0,08	0,29
	1,53				1,45					

Фактические значения d_{cx} , d_v не превышают соответственно допустимые значения $[d_{cx}]$, $[d_v]$, т.е. обеспечена необходимая сходимость и воспроизводимость результатов определений массовой доли элемента.

График для определения свинца в латуни ЛС59-1 имеет угол наклона близкий к 45°. Дисперсии сходимости и адекватности не превышают 0.001, а СКО градуировки не превышают 0,03 и значительно меньше, чем при спектральном анализе с фотографической регистрацией спектров.

В настоящее время разработан ряд аналитических программ для анализа различных сплавов. Все эти программы позволяют обеспечить установленные стандартами метрологические характеристики. Однако достижение этих результатов требует неоднократного повторения анализов, так как до сих пор не обеспечена стабильная работа всего комплекса. Высокочастотные импульсные помехи, вызывающие случайные сбои в работе высокоточного электронного оборудования, поступают с контура заземления и питающей сети. Опыт использования МАЭС показал, что из всех существующих в России подобных систем на нашем предприятии перспективнее использовать МАЭС. В течение двух лет эта система находится в лаборатории на опытной эксплуатации. Это позволило снизить трудоёмкость проведения анализов химического состава металлов и сплавов, выполнить требования государственных и международных стандартов по оперативному контролю сходимости и воспроизводимости результатов, расширить номенклатуру марок сталей и сплавов, анализируемых спектральным методом. За это время разработаны программы анализа углеродистых, легированных сталей, чугунов, латуней, бронз, алюминиевых и титановых сплавов. Продолжаются работы по формированию программ анализа для бронз и титановых сплавов. Более 80% всех спектральных анализов выполняется на МАЭС. Длительность анализа не превышает 1,5 часа при проведении полной градуировки и 10 минут при использовании «твёрдого графика».

Вместе с тем при эксплуатации МАЭС обнаружено, что необходимо принять ряд мер для обеспечения стабильности функционирования всего комплекса, а именно:

- обеспечить стабильность электропитания (снижение уровня импульсных высокочастотных помех, поступающих по питающей сети и с контура заземления) ;
- обеспечить стабильность температурного режима в лаборатории;
- рассмотреть вопрос о повышении защищённости системы от внешних помех.

**Новые возможности определения рутения, сурьмы и тантала в продукции
завода разделения изотопов Сибирского химического комбината**

Анкудинова Л.Н.

ФГУП „ Сибирский химический комбинат ”, 636070, ЗАТО Северск Томской обл., Курчатова, 1

С выходом СХК на международный рынок перед лабораторией завода разделения изотопов встал вопрос о соответствии продукции завода требованиям ASTM. В таблице приведены требования ASTM С 787 по некоторым лимитируемым примесям.

Элемент	Требования ASTM, ppm	Рабочий диапазон методики ОСТа 10.554, ppm
Sb, Ta, W, Nb	1	300–3
V,	1	300–3
As	1	–
Ru	1	300–3
Cr	1.4	100–1
Mo	1.4	30–0.3

Как видно из таблицы, рабочие диапазоны существующих методик не перекрывали нормируемых показателей по данным примесям. Кроме этого, выпускаемые фотопластинки не позволяли с достаточной точностью выстроить именно нижнюю часть графика, т.к. у некоторых элементов из перечня (Sb, Ru и Ta) не были видны последние образцы сравнения. Чтобы компенсировать эти недостатки, нам приходилось определять Sb, Ru и Ta отдельно, увеличивая коэффициент концентрирования до 30.

В 1996 г. нам был поставлен первый МАЭС. Это сразу позволило снизить коэффициент концентрирования до 5, т.к. мы видели все образцы сравнения до последнего. Со временем встал вопрос о снижении коэффициента концентрирования до 1, чтобы сократить время анализа и определять указанные примеси одновременно с другими 28. Для этого были приготовлены ещё 2 образца с содержанием:

1 образец: Sb, Ta, Ru – 1 ppm

2 образец: Sb, Ta, Ru – 0,3 ppm .

Эксперимент показал, что данные образцы, зарегистрированные вместе с приготовленными ранее по методике ОСТа 10.554, ложатся на прямолинейную часть градуировочного графика и график не изменяет угол наклона.

Таким образом, замена фотопластинок на МАЭС позволила:

- объединить две пробоподготовки в одну;
- сократить время анализа за счёт уменьшения объёмов упаривания и обработки результатов анализа;
- расширить рабочий диапазон методики при сохранении линейности графика в 10 раз;
- уменьшить радиационную нагрузку на персонал за счёт снижения в 30 раз навески для анализа.

Определение примесей в продукции Химико-металлургического завода Сибирского химического комбината

Скрипников В.В., Смирнов В.В., Анкудинов С.М.

ФГУП „ Сибирский химический комбинат ”,

636070, ЗАТО Северск Томской обл., Курчатова, 1 E-mail: ankud_serge@mail.ru

Эмиссионный спектральный анализ является основным методом определения широкого ряда примесей в продукции Химико-металлургического завода Сибирского химического комбината.

Универсальность метода, позволяющего одновременно определять около 60 элементов Периодической системы Д.И.Менделеева (алюминий, железо, никель, хром, кремний и др.), наряду с относительными экспрессностью, низким нижним пределом определения, а также дешевизной оборудования позволяют пока мириться с достаточно большой погрешностью определения этих примесей при аттестации выпускаемой продукции. Погрешность определения составляет 30-60 % отн. Эта погрешность определяется главным образом двумя факторами: нестабильностью источника возбуждения спектров и погрешностью регистрации спектра. Первую составляющую уменьшают главным образом путем разработки новых генераторов. Вместо существующих ДГ-2, ИВС-28, ИВС-29, УГЭ-4 на Сибирском химическом комбинате приобретены более стабильные среднечастотные дуговые генераторы «Везувий».

На СХК в настоящее время на разных производствах используются 5 анализаторов МАЭС [1,2]. Один из анализаторов на ХМЗ начинает использоваться для определения примесей в продукции завода. Анализатор МАЭС с 8-ю линейками вместе с генератором «Везувий» были получены в августе 2001г. и установлены на квантометре МФС-8. За прошедшее время:

- освоена работа на модернизированном приборе на искусственных смесях на графитовой основе;
- освоена работа с программным пакетом «АТОМ»;
- освоена работа на генераторе «Везувий»;
- проведено обучение лаборантов;
- силами специалистов ООО „ВМК-Оптоэлектроника” совместно с метрологами ОГП и специалистами аналитической лаборатории ХМЗ проведена государственная поверка установки с выдачей свидетельства установленного образца, позволяющего проводить аттестацию продукции;
- ведутся методические работы по применению МАЭС для анализов продукции завода, в частности на рабочих пробах:

- выбираются аналитические линии анализируемых элементов;
- изучается и учитывается влияние мешающих линий;
- изучаются нижние пределы обнаружения анализируемых элементов;
- для выбора времени съемки изучаются кинетические кривые выгорания примесей;
- выбирается оптимальный режим работы генератора «Везувий»;
- для расчета метрологических характеристик ведется набор статистики на образце продукции после отделения основы, в частности, по алюминию, железу, никелю, хрому, кремнию;
- -анализатор по инициативе ХМЗ внесен в отраслевой стандарт 95.555-2002 и проект ОСТ 95.10117.

Таким образом, ведутся работы по усовершенствованию существующих отраслевых методик химико-спектрального анализа.

Компьютеризация выводит аналитическую химию на принципиально новый уровень развития. Появляется возможность не только автоматизировать отдельные операции анализа и во много раз ускорить его, но и в полной мере использовать методы статистического подхода к оценке аналитического сигнала, построению и исследованию градуировочных зависимостей, накоплению и обработке данных.

Выводы:

Применение анализатора МАЭС и генератора «Везувий» для определения примесей в продукции ХМЗ позволило:

- существенно снизить погрешность определения примесей;
- повысить надежность выдаваемых результатов;
- снизить нижние пределы определения по некоторым примесям;
- значительно сократить время проведения анализа, что уменьшило время аттестации продукции.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Шелпакова И.Р. , Гаранин В.Г., Чанышева Т.А. // Аналитика и контроль. 1998г., №1(3), с.33
- 2.Лабусов В.А., Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999г., №10, том 65, с.3

Спектральный анализ лигатур на алюминиевой основе.

Н.В.Лёвочкина, В.А.Козин

ОАО «Самарский металлургический завод»

ОАО «СМЗ» с 1960г. производит деформируемые и литейные сплавы на алюминиевой основе. Для получения необходимых марок сплавов используются производимые в газовых печах литейного цеха нашего завода лигатуры. Перед ЦЗЛ ставится задача определения содержания легирующего элемента и примесей в лигатурах. В спектральной лаборатории ЦЗЛ производится анализ лигатур на квантometре ДФС 10М (вогнутая дифракционная решетка – 1200 штр./мм, линейная дисперсия 4,0Å/мм) с регистрацией атомно-эмиссионных спектров МАЭС (спектральный диапазон 243 – 407нм и дополнительный участок 660 – 673нм).

Источник возбуждения спектров – генератор ИВС-28.

1. Построение градуировочных графиков.

На нашем предприятии производятся лигатуры на алюминиевой основе, в которых легирующими компонентами являются следующие элементы: Cr, Mn, Fe, Si, Ti, Cu, V и Zr. В спектральной лаборатории ЦЗЛ проводится анализ химсостава лигатур. Для определения содержания легирующих элементов и примесей были построены градуировочные графики. Для построения графиков на примеси использовались комплекты №12 и № 20 Государственных Стандартных Образцов (ГСО), изготовленных ВИЛС.

Для анализа легирующих элементов строились графики по производственным образцам лигатур с известным процентным содержанием определяемых элементов. Их содержание определялось химическим методом в лаборатории химического анализа ЦЗЛ.

Анализ производственных проб проводится методом постоянного графика с использованием контрольного образца. Точки на рабочих графиках хорошо объединяются прямой, углы наклона близки к 45° и СКО градуировочных графиков не превышает величины 0,025. Всё это указывает на удовлетворительную чувствительность анализа при выбранных условиях. Рассмотрена динамика дрейфа графиков за 11 месяцев работы. Имеется параллельный сдвиг прямых и незначительное увеличение СКО градуировочных графиков на величину порядка 0,02, что вполне удовлетворяет наши требования к анализу. Полная проверка рабочих графиков производится ежеквартально.

2. Зависимость интенсивности от расстояния между электродами.

Записаны кривые выгорания легирующего элемента и примесей при разных значениях зазора между электродами. Установлено оптимальное расстояние: максимум интенсивности имеем для 2мм.

3. Исследование однородности производственных проб лигатур.

Пробы, поступающие на анализ в спектральную лабораторию, отливаются в специальную, изготовленную из медного сплава, изложницу и охлаждаются естественным образом. Пробы имеют прямоугольную форму (размеры - 80x18x13мм). Была исследована однородность по сечению и по высоте образца для Al–Mn и Al–Cr лигатур.

При исследовании однородности по сечению была проведена серия замеров интенсивностей определяемых элементов на пяти образцах по 8 параллельных для каждой. Получены удовлетворительные значения ОСКО концентраций для контролируемых элементов.

При исследовании однородности по высоте образца анализировались 3 пробы.

Пробы прожигались через 6-7 мм. По каждому сечению было сделано 5 параллельных измерений. Всего на каждый образец – 55 определений. Получены удовлетворительные результаты: ОСКО концентраций контролируемых элементов не превышают значений нормируемых НД. Согласно методике ВИЛС МК 229-33 и ГОСТ 7727-81, результаты исследования однородности проб Al–Mn и Al–Cr позволяют сделать вывод: производственные пробы достаточно однородны и пригодны для спектрального анализа.

4. Исследование зависимости результатов анализа от температуры образца.

Анализировались пробы Al–Mn лигатуры – 8 параллельных измерений без охлаждения образца и с охлаждением. Определенной зависимости не выявлено.

ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ПРИМЕСЕЙ В ПРОБАХ СЕЛЕНА ТЕХНИЧЕСКОГО И СЕРЕБРА АФФИНИРОВАННОГО

Е.И.Филинкова, И.П.Демин, С.В.Мазгалин, А.Ю.Патрушев

ОАО "Уралэлектромедь"

624091, г. Верхняя Пышма Свердловской обл., Ленина, 1

1. Для контроля содержания примесей (Al, As, Cu, Fe, Hg, Pb, Te) в селене техническом на ОАО «Уралэлектромедь» до последнего времени использовался атомно-эмиссионный спектральный метод с фотографической регистрацией спектра по ГОСТ 16273.1. Спектры фотографировались через трехступенчатый ослабитель на спектрометре ИСП-30. Возможность одновременного анализа большого количества проб была ограничена высотой фотопластинки.

В настоящее время в арсенале центральной лаборатории имеется анализатор МАЭС, установленный на выходе квантометра МФС-8 вместо ФЭУ, в комплекте с генератором "Везувий" на котором была опробована методика выполнения измерений содержания примесей в селене техническом. Подготовка проб и образцов для градуировки проводилась в соответствии с ГОСТ 16273.1. Для контроля поступления примесей в плазму разряда во времени проведена запись выгорания. По характеру изменения интенсивностей аналитических линий определяемых примесей подобрано время экспозиции равное 30 сек., в качестве аналитического сигнала использовать интенсивность аналитической линии контролируемого элемента за вычетом фона вблизи нее. Выявлена возможность снижения предела обнаружения примеси мышьяка до 0,0005 % масс.

Контроль характеристики погрешности результатов измерений проводился по СОП. Получены удовлетворительные результаты контроля при сравнении нового метода и стандартизованного в ГОСТ 16273.1.

Использование анализатора МАЭС позволяет повысить чувствительность метода, при меньших затратах времени обрабатывать большое количество спектров и линий, исключить одну из наиболее трудоемких операций спектрального анализа – фотометрирование и ошибки ручной обработки спектров на фотопластинке.

2. При испытании образцов серебра аффинированного (при аттестации продукции ОАО "Уралэлектромедь" – серебра в слитках на лондонской бирже драгоценных металлов) возникла задача быстрого и точного количественного анализа состава проб на нормируемые примеси, а так же качественного анализа на установление присутствия возможных примесных

элементов, содержание которых может сказаться при определении содержания основного вещества по разнице 100 % и суммы массовых долей определенных примесей. Для решения поставленной задачи был применен метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с дуговым возбуждением спектра и фотоэлектрической регистрацией спектра с помощью анализатора МАЭС.

В качестве образцов для градуировки и контроля точности использованы государственные стандартные образцы состава серебра аффинированного. Для проведения испытаний пробы серебра в виде стружки массой (0,0990 – 0,1010) г сплавлялась в глобулу в дуге постоянного тока силой 10 А в течение 1 секунды.

Для изучения индивидуального характера поступления примесей в плазму разряда была проведена запись выгорания. Учитывая полученные данные, подобраны оптимальные условия регистрации спектра и режим измерения аналитического сигнала.

Получены достоверные результаты определения массовой доли примесей (Al, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn, Te, Ti, Zn) в диапазоне концентраций $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-2}$ % масс. Контроль погрешности проводился по ГСО, результаты контроля – удовлетворительные (погрешность анализа соответствует нормам, приведенным в ГОСТ 28353.1-89 Серебро. Методы анализа. Метод атомно-эмиссионного анализа).

Правильность выполнения анализа проб серебра аффинированного с использованием анализатора МАЭС подтверждена методом АЭС с применением ИСП-спектрометра Spectro-CIROS^{CCD} и проведением измерений из монолитных образцов серебра в виде цилиндрических слитков на искровом спектрометре SpectroLab S.

Модернизированный квантометр МФС-8 с анализатором спектров МАЭС и генератором "Везувий", производства ООО "ВМК-Оптоэлектроника", позволяет расширить возможности спектрального анализа для широкого класса задач.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАЭС ПРИ АВТОМАТИЗАЦИИ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ВИЗУАЛЬНОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИЕЙ СПЕКТРОВ

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

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А
vasira@igc.irk.ru

Обобщены исследования по автоматизации прямого многоэлементного атомно-эмиссионного анализа (АЭА) геологических образцов, объектов окружающей среды, чистых материалов. Описаны принципиальные отличия между количественными методиками и прямым АЭА по дуговым спектрам. Обсуждаются особенности визуального способа интерпретации спектров по появлению-усилению линий и возможность его автоматизации на основе математических моделей, используемых в многомерном статистическом анализе при обработке спектральной информации близкого объема.

Сформулированы основные классификационные и вычислительные задачи прямого АЭА. Определена методология разработки компьютерного аналога визуальной интерпретации спектров как экспертной системы (ЭС), которая включает базу знаний, базы данных, критерии принятия решений, систему вывода. Рассматривается роль обучения (настройки) автоматизированной ЭС, правила составления и использования обучающей и тестирующей выборок в виде таблиц экспериментальных данных. При организации обучения требования к получаемым случайным и систематическим погрешностям результата определяются задачами анализа: качественный, полуколичественный, количественный. Оптимизированные для одного или небольшой группы элементов пределы обнаружения количественных методик остаются недостижимыми для прямого АЭА, также как информативность обзорного полуколичественного прямого анализа недостижима для количественных методик АЭА при одинаковом аппаратном воплощении. Это версии одного аналитического метода, разделение которых произошло при появлении инструментальных способов измерения интенсивности в спектре. Их объединение неизбежно при сопровождении автоматизированных приборов интеллектуальными продуктами обработки спектральной информации.

Показаны возможности и преимущества МАЭС для создания автоматизированной экспертной системы атомно-эмиссионного анализа твердых образцов с использованием дугового источника возбуждения спектра и связанный с такой разработкой комплекс организационных, теоретических и методических проблем.

Современное программное обеспечение для проведения АЭС анализа.

О.А.Неклюдов, В.Г.Гаранин

Общие требования к современным компьютерным программам – удобство в работе, универсальность в рамках поставленных задач, масштабируемость, возможность интеграции с распространенными программами.

Особые требования к программному пакету для АЭС анализа – возможность реализации любой необходимой методики анализа, полный цикл вычислений и статистической обработки, независимость разных этапов обработки данных, варианты компактного и расширенного представления результатов, учет особенностей спектрального анализа, структурное разделение разнородных операций.

В качестве примера рассмотрим *Последовательность вычислений в количественном анализе*, при котором выполняется расчет интенсивностей спектральных аналитических линий и линий сравнения, построение градуировочных зависимостей, вычисление концентраций, статобработка и выдача результатов, сохранение результатов в базе данных. Кроме прямых расчетных задач программа выполняет работу по чтению и обработке данных с МАЭС, контролю длин волн, обеспечению автоматизации рутинных операций и контролирует использование различной информации в анализе (базы данных по образцам сравнения, сплавам, нормативам).

Дополнительными расчетными задачами являются – учет времени поступления элементов в плазму дуги, учет холостой пробы, контрольного опыта, статистического веса каждого образца сравнения, коэффициентов концентрирования и разбавления, а также автоматизированный учет наложений мешающих линий.

Кроме непосредственного количественного анализа в исследовательских задачах большую роль играет возможность качественного анализа проб неизвестного состава и удобство работы с программой, играющие здесь решающую роль. В программе реализованы автоматизированные операции по поиску «особенных» линий в спектрах для качественного анализа; отбор линий, расположенных рядом с текущей аналитической линией – мешающие линии; контроль формы особо чувствительных линий – определение основных компонентов.

Программный пакет "Атом 3.0" работает в среде Windows-95, 98, 2000 является новой программой, созданной в соответствии с многолетним опытом работы с предыдущей версией программы, отвечающей всем основным современным требованиям.

Математическая обработка атомных спектров для учета спектральных наложений.

В.Г.Гаранин

В атомно-эмиссионных спектрах, в зависимости от типа источника возбуждения, часто наблюдаются меняющиеся от пробы к пробе наложение спектральных линий основы или основных компонентов пробы на аналитические спектральные линии определяемых на низком уровне примесей. Это может приводить как к увеличению погрешности регистрации аналитических сигналов, так и к снижению достоверности выделения линий аналитов, что в целом ведет к неполному использованию возможностей спектрального анализа в области концентраций, близких к пределу обнаружения.

Электронная регистрация атомных спектров с помощью многоэлементных линейных или матричных детекторов (ПЗС, ПЗИ, ФДР) позволяет легко применить один из достаточно хорошо изученных способов снижения влияния мешающего спектра путем вычитания из спектра анализируемой пробы спектра пробы, не содержащей определяемые примеси и полученного в аналогичных условиях. Методики анализа, использующие процедуры вычитания спектров разрабатывались как на приборах иностранного [1,2] так и отечественного [3] производства.

Еще в одной работе [4] предлагается ряд способов снижения влияния мешающих линий и неблагоприятного спектрального окружения путем учета формы спектральной линии и вычитания участка спектра, не содержащего линий определяемого элемента. Однако применимость предложенных алгоритмов ограничена спектрами высокой дискретизации, полученными на сканирующем монохроматоре.

Для широкого круга случаев наложений регистрация протяженных участков спектров с помощью твердотельных детекторов дает несколько способов решения задачи снижения мешающего эффекта. Рассмотренные в литературе общие способы устранения и снижения влияния мешающих линий, основанные на вычитании спектров, в ряде случаев имеют заметные ограничения и недостатки, например, внесение дополнительной погрешности в конечный результат за счет использования спектров дополнительных проб, а также сложности с подбором проб, не содержащих определяемые примеси. На этом фоне преимущества решения с применением математической обработки участка только одного спектра очевидны – независимость от остальных спектров и снижение количества регистрируемых спектров.

Одним из распространенных вариантов такой обработки является представление спектра как суммы кривых Гаусса [5], каждая из которых соответствует одной из спектральных линий, расположенных на обрабатываемом участке спектра. Одним из недостатков предлагаемого авторами [5] метода является сложность описания исходных параметров кривых Га-

усса, необходимость постоянного контроля длин волн для коррекции возможных смещений и длительное время расчета (около 1 секунды).

С учетом этих недостатков была разработана процедура автоматизированной обработки участка спектра зарегистрированного МАЭС [6] с целью описания его как суммы двух кривых Гаусса. Основу процедуры составляют ряд алгоритмов, включающие оценку ширины и высоты аналитической и мешающей линий, положения их центров и постоянной составляющей непрерывного спектрального фона. В зависимости от соотношения интенсивностей линий возможна как совместная оценка параметров двух соседних линий, так и оценка индивидуального вклада одной из линий в интенсивность другой.

Ряд параметров определяются свойствами оптической системы, в частности, оценка ширины спектральной линии и ее положения относительно фотоячеек выполняется при настройке спектрометра.

В качестве примера на рисунках показаны примеры выделения линии сурьмы 259.807 нм в дуговом спектре графитового порошка спектрометров с разным разрешением. Исходными параметрами были заданы – длина волны аналитической линии в случае PGS-2 и мешающей линии (Fe 259.837 нм) в случае ИСП-28, все остальные параметры были оценены из спектра и уточнены по оптимизированному методу наименьших квадратов.

Основными преимуществами и отличиями данной методики коррекции, по сравнению с предлагавшимися ранее алгоритмами, является высокая степень автоматизации поиска и скорость обработки спектров на современных персональных компьютерах (изображенная на рисунках пара линий обрабатывается всего несколько миллисекунд), что позволяет в режиме реального времени обрабатывать большое количество спектров с минимальным участием оператора.

Применение нового способа обработки спектров, приводящего к существенному снижению влияния мешающих линий, позволяет заметно улучшить метрологические параметры спектральных методик анализа – сходимости параллельных определений, воспроизводимости и правильность результатов.

Спектры графитового порошка получены на спектрографе PGS-2 в дуге постоянного тока 12 А. Графитовые электроды содержали неконтролируемые количества железа и германия на уровне $\sim 2-5 \cdot 10^{-3}$ масс %. При обычных способах вычисления интенсивностей спектральные линии этих элементов дают меняющийся вклад в интенсивность аналитических линий.

Сравнение значений относительного среднеквадратичного отклонения интенсивностей аналитических линий для разных вариантов вычисления – с учетом и без учета вклада мешающей линии.

Sb 259.807 нм, мешающая линия Fe 259.837 нм
центры линий разнесены на ~3 фотоячейки

$C_{эл, масс} \%$	с учетом мешающей		фон слева		средний фон	
	I_l	s_r	I_l	s_r	I_l	s_r
$4.1 \cdot 10^{-5}$	0.07	0.22	0.06	0.30	0.05	0.20
$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.18	0.12	0.14	0.18	0.11	0.17
$3.7 \cdot 10^{-4}$	0.49	0.10	0.42	0.15	0.30	0.09
$1.1 \cdot 10^{-3}$	1.6	0.12	1.4	0.11	1.1	0.12
$3.3 \cdot 10^{-3}$	5.0	0.13	4.6	0.13	3.4	0.12

In 303.936 нм, мешающая линия Ge 303.907 нм
центры линий разнесены на ~3 фотоячейки

$C_{эл, масс} \%$	с учетом мешающей		средний фон		In 325.609 нм	
	I_l	s_r	I_l	s_r	I_l	s_r
$1.4 \cdot 10^{-5}$	0.41	0.15	0.28	0.27	1.0	0.13
$4.1 \cdot 10^{-5}$	1.3	0.14	0.81	0.15	2.7	0.14
$1.2 \cdot 10^{-4}$	3.9	0.09	2.7	0.23	7.8	0.09
$3.7 \cdot 10^{-4}$	10.7	0.08	7.5	0.19	20.3	0.06
$1.1 \cdot 10^{-3}$	33	0.15	21	0.14	58	0.13

Список литературы.

1. K.R. Brushwyler, N. Furuta and G.M. Hieftje // Talanta. 1990. V.37. N 1. P.23-32.
2. E.H. vanVeen, S. Bosch and M.T.C. deLoosVollebregt // Spectrochimica Acta, Pt B, 1997. V. 52. N 3. P.321-337.
3. Garanin V.G., Shelpakova I.R. // Spectrochimica Acta, Pt B, 2001. V. 56. N 4, P.351-362.
4. Ю.Г. Таций, В.С. Лашкевич // Сб. тез. Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов» – Москва, 2000. С.310-311.
5. C.Webb, A.T.Zander, P.W.Wilson and G.Perlis // Spectroscopy 1999, N 14 P.58–63.
6. И.Р. Шелпакова, В.Г. Гаранин, Т.А. Чанышева // Аналитика и контроль. 1998. N1. С.33.

Проблема программного обеспечения "АТОМ" в решении учета наложения спектральных линий и один из методов его решения.

Леухин С.Г., Кочергина Г.Р.

ОАО "Златоустовский металлургический комбинат"

ОАО "ЗМК" старейший производитель качественных сталей и сплавов. В сортаменте его продукции представляет углеродистые, средне- и высоколегированные стали, марганцовистые и быстрорежущие стали, сплавы на никелевой основе. Контролем технологического процесса производства металлопродукции, установление химсостава всех основных и вспомогательных материалов промежуточных продуктов, а также химсостава металлопродукции для целей сертификации занимается отделение аналитического контроля (ОАК) цеха испытаний и обеспечения технологии производства (ЦИОТП). Большое значение при сертификации имеет определение микропримесей цветных металлов на продукцию предназначенная для авиации, космической и атомной промышленности.

Анализ микропримесей производится на спектрографе PGS-2. Недавнее оснащение спектрографа фотодиодной линейкой МАЭС позволила существенно повысить экспрессность и качество измерений массовых долей цветных металлов в сталях и сплавах и материалах предназначенных для их производства. Период обучения программному обеспечению "АТОМ" в целом завершен и идет процесс разработки и внедрения методик анализа.

В основном все методики анализа микропримесей основаны на применении спектрографического метода с использованием аттестованных смесей – синтетических СОП, по которым производится градуировка. Применяя фотодиодную линейку МАЭС, градуировочные зависимости устанавливают по измеренным интенсивностям спектральных линий. В большинстве случаев эти используемые спектральные линии достаточно разрешимы, а при их наложении применяются методы учета, позволяющие выделить нужную составляющую.

Так при анализе микропримесей сплава на никелевой основе ХН55ВМТКЮ (ЭИ 929) ГОСТ 5632-72 мы применяли 39 комплект СОП для измерения массовых долей Pb, Sn, Cd, As, Bi, Sb. Разрабатываемая методика уже прошла стадию выбора условий и режимов анализа. При анализе сурьмы (аналитическая линия 259,8 нм), применяя учет наложения линии железа 259,84 нм, получаем прямолинейную логарифмическую зависимость, с углом наклона почти 44 градуса, с прекрасными показателями. На слайде виден процесс выделения аналитической линии сурьмы. Полученные данные имеют достаточную сходимость и полностью удовлетворяют.

Для анализа кадмия взята аналитическая линия 228,8 нм, однако на эту линию происходит серия наложений: Co 228,78 нм, As 228,81 нм, Ni 228,84 нм., элементов имеющих как в основном марочном составе, так и в 38 комплекте СОП. По ряду спектров линии кадмия 228,8 нм замечается, что линия чувствительна, однако зажата между линиями кобальта и железа. Анализируя спектры кадмия в области 203-350 нм. Приходим к выводу, что данная линия самая концентрационно чувствительная и применяя учет наложения получаем следующие результаты. На первом кусочке спектра видим, как выделяется линия кадмия в СОП 39.3 там, где происходит наложение двух линий справа и слева искомая линия явно определена

не правильно. На трех остальных кусочках спектра видим параллельные измерения СОП 39.4, где еще и линия фона, вычисляемая автоматически, находится то в самом верху, то в середине, а то и в низу. Естественно, хоть измеряемая амплитуда, хоть интеграл или площадь, определяются с такой большой погрешностью, что результаты не имеют сходимости. Все измеряемые СОП имеют большой разбег, а сам график имеет большой доверительный интервал.

Комментарии специалистов по проблеме анализа кобальта сводились к следующему – увеличивайте дисперсию, разделите линии. Однако, принимая во внимание, что данная марка производится довольно редко, а увеличение дисперсии даст сужение измеряемого диапазона и приведет к тому, что имеющийся диапазон мы будем замерять в два приема (изменение угла блеска), решили попробовать сами убрать влияния мешающих элементов.

По некоторым данным можно снимать основу как темновой ток. Конечно, программное обеспечение в данном вопросе не идет навстречу: нет способа разделить три линии, нет фиксации пробы как основы, чтобы вычесть ее из других спектров. Первый опыт по измерению основы, как темновой ток получился не совсем корректный, Линия кобальта разъезжалась, где-то совсем пропадала из-за того, что линия углерода, являющаяся репером, стала отрицательной, и фиксировалась на близлежащих пиках. Только коррекция смещений линий на концах фотодиодной линейки позволило получить более стабильные спектры и получить градуировочный график. Этот, слишком творческий метод, решили автоматизировать, применяя при анализе образцов вместо подставного угольного электрода - медный с линией репера Cu 282,44нм. Измерения "темнового" тока на основе проводили, как и прежде – с угольным электродом.

Применяя данный метод, стабилизации спектров, получили устойчивые спектры (слайд 8) и более адекватный градуировочный график – с дисперсией адекватности 0,006, против 0,047 с ручной стабилизацией и 0,038 без введения учета влияний.

Теперь о линии сравнения – вид линии сравнения полностью изменился, и ее значение стало играть неопределенную роль.

Выводы:

1. Разработана методика измерения кадмия в сплаве ЭИ 929 без изменения оптической дисперсии спектрометра PGS-2.
2. Предложенная .. схема учета основы позволяет проводить количественный анализ при более сложных наложениях, чем предусмотрено программным обеспечением, с автоматизацией коррекции смещения спектра другим электродом.
3. Указать разработчикам программного обеспечения "АТОМ" необходимость фиксации спектра основы, для её дальнейшего вычета из спектров проб, что позволит не производить повторные измерения для подобных расчетов или разработать учет наложения линий справа и слева и вручную фиксировать фон при таких расчетах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СПЕКТРАЛЬНОГО ПРИБОРА С ПОМОЩЬЮ МАЭС

А.И. Дробышев, А.А. Ковалева

Санкт-Петербургский Государственный университет

Детектирование эмиссионного спектра с помощью фотодиодной линейки, в отличие от фотографического и фотоэлектрического с ФЭУ способов детектирования, позволяет регистрировать не только интегральный поток излучения спектральной линии, но и аппроксимировать контур спектральной линии какой-либо стандартной распределительной функцией при наличии соответствующего программного обеспечения (такого, например, как ПО «Атом»). Это позволяет производить непосредственное измерение ширины регистрируемой спектральной линии.

Экспериментальные исследования проводились на спектральной установке, включающей источник возбуждения спектра ИВС-28 (дуговой разряд переменного тока между угольными электродами), дифракционный спектрограф ДФС-452 (решетка 1200 штрих/мм шириной 50 мм, 1-й порядок спектра, фокусное расстояние объектива 1 м) с фотодиодной линейкой МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г.Новосибирск), вмонтированной в стандартную фотокассету 9×24 см². Условия возбуждения спектров сухих остатков растворов с торца угольного электрода аналогичны описанному в работе [1].

Измерения ширин спектральных линий, зарегистрированных МАЭС, производились с помощью аппроксимации контуров этих линий распределением Гаусса, что позволяет делать ПО "Атом". По результатам этих измерений были построены графические зависимости ширины спектральных линий разных элементов от ширины входной щели спектрографа. Обнаруженное при этом относительное смещение графиков, построенных для разных спектральных линий, коррелирует с величиной их физического уширения, включая и уширение за счет не разрешаемой прибором сверхтонкой и изотопной структуры. Кроме того, экспериментально установлено, что при увеличении ширины входной щели более 45-70 мкм (для разных спектральных линий) ширина спектральных линий становится меньше ширины входной щели спектрального прибора. Этот факт свидетельствует о том, что имеет место когерентное освещение щели спектрального прибора [2].

На основании экспериментально полученных данных о ширине разных спектральных линий были рассчитаны соответствующие зависимости практической разрешающей способности спектрографа ДФС-452 от ширины входной щели. Далее, путем интерполяции этих зависимостей в точку, соответствующую нулевой ширине входной щели, была произве-

дена оценка максимальной разрешающей способности, величина которой оказалась около 10000, т.е. в 6 раз меньше теоретической, рассчитанной по критерию Рэлея.

Что касается полученной нами экспериментальной зависимости интегрального светового потока спектральной линии от ширины входной щели спектрального прибора, то оказалось что и она соответствует случаю когерентного освещения входной щели спектрального прибора [2].

Таким образом, экспериментально полученные в данной работе результаты свидетельствуют о том, что реализуемые на практике характеристики (разрешающая способность и светосила) и их зависимость от ширины входной щели соответствуют теории спектрального прибора с когерентным освещением его входной щели.

Литература.

1. А.И.Дробышев, О.И.Емелина//Журн. аналит. химии.1999.Т.54.№12.С.1300-1303.
2. А.Н.Зайдель, Г.В.Островская, Ю.И.Островский. Техника и практика спектроскопии.М.: Наука. 1972.

УПРАВЛЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИМ ОБОРУДОВАНИЕМ В СООТВЕТСТВИИ С ГОСТ Р ИСО /МЭК 17025-2000

И.В. Болдырев, И.А. Шпица, Е.Б. Аладышкина

Ассоциация аналитических центров “Аналитика”

Цель процедуры управления оборудованием заключается в использовании при проведении аналитических работ только того оборудования, которое подвергалось оценке с точки зрения его реальной пригодности для выполнения требований конкретной методики.

Рассмотрена классификация оборудования на три вида: средства измерений (СИ), испытательное оборудование (ИО) и вспомогательное оборудование (ВО). Особое внимание уделено вопросу отнесения оборудования к испытательному и вспомогательному в зависимости от его назначения при проведении аналитических работ. Приведены примеры испытательного и вспомогательного оборудования.

В зависимости от вида оборудования применены разные процедуры для его управления:

- калибровка и поверка;
- аттестация, техническое обслуживание – для ИО;
- техническое обслуживание – для ВО.

В докладе подробно изложены процедуры организации калибровки, поверки, аттестации, технического обслуживания.

Для отдельных элементов процедуры управления оборудованием, таких как разработка и применение методики калибровки, ввода в эксплуатацию, правил работы на конкретном приборе, технического (сервисного) обслуживания, ремонта и списания разработаны документальные процедуры, для которых выполняется следующее условие: документированные процедуры управления (ДПУ) описывают процесс, ответственность, полномочия с той степенью подробности, которая необходима для адекватного управления соответствующей деятельностью.

В докладе изложены рекомендации по построению системы идентификации оборудования. Предлагаются способы идентификации некоторых типов оборудования и отдельных его единиц, идентификация которых по общепринятым схемам затруднена по различным причинам. В связи с этим рассмотрены возможности использования способов и идентификации упаковки, места хранения конкретной единицы оборудования, бирки и т.п.

Подробно рассмотрен порядок организации учета и контроля технического состояния оборудования в лаборатории, который может быть произведен в специальных регистрационных журналах, картотеках, а также может быть использован компьютерный учет (с применением программ Microsoft Office).

Рассмотрен вопрос оценки качества услуг по поверке СИ. Приведены примеры свидетельств о поверке, оформленных с грубыми нарушениями требований.

О МЕТОДИКЕ ПОВЕРКИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Кайдалов С.А.

ФГУП ВНИИОФИ, г. Москва

В связи с широким применением анализаторов МАЭС в технике атомных спектральных измерений и, в частности, в составе спектрометрических систем (рис.1) с использованием атомно-эмиссионных спектрографов и квантометров, возникает необходимость их поверки в условиях долговременной эксплуатации. Это вызывает ряд трудностей.

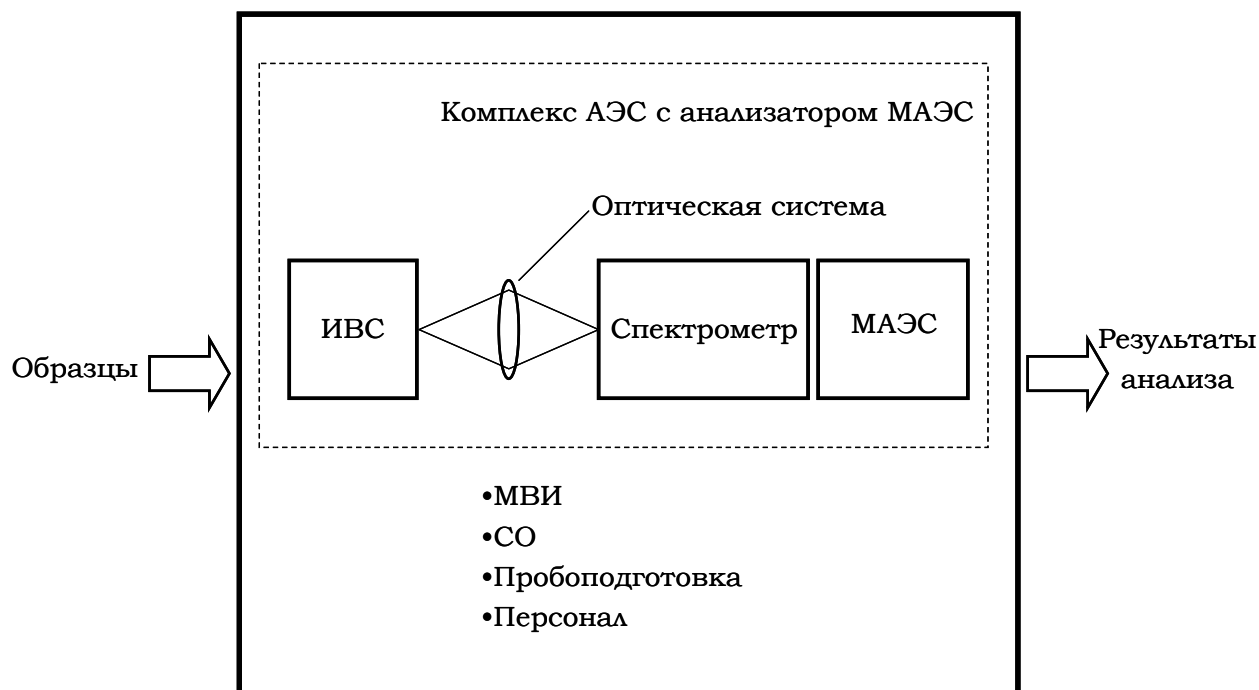


Рис. 1 Функциональная схема атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Особенность поверки таких спектрометрических систем, находящихся в эксплуатации много лет, состоит в том, что их метрологические характеристики после замены фотографического выходного узла на анализатор МАЭС значительно отличаются от характеристик, которые были приписаны на предыдущих этапах их жизненного цикла. Это приводит к необходимости в методике поверки предусматривать дополнительный раздел подготовки к поверке, который по существу устанавливает процедуру определения новых метрологических характеристик (МХ) в комплекте с установленным конкретным экземпляром МАЭС со своими индивидуальными МХ, а также в соответствии с новым методическим обеспечением точности (правильности и прецизионности). Список оцениваемых параметров на этом этапе устанавливается для каждой спектрометрической системы индивидуально. В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725

И по опыту “АВТОВАЗ” может быть выбран следующий состав МХ:

1. оптимальное положение входной щели спектрометра (профилирование);

2. стандартное (среднеквадратическое) отклонение (СКО) повторяемости (сходимости) выходного сигнала S_{r2} для каждого уровня из рабочего диапазона измерений при неизменности всех факторов в соответствии с частями 2 и 3 стандарта ГОСТ Р ИСО 5725-2002;
3. стандартное (среднеквадратическое) отклонение (СКО) промежуточной прецизионности выходного сигнала S_{wk} в условиях повторяемости и его временная нестабильность в соответствии с частями 2 и 3 стандарта;
4. систематическая погрешность лаборатории $\Delta_k^{\wedge}$ при реализации стандарта на метод анализа и ее временная нестабильность в соответствии с частью 4 стандарта;
5. время между перекалибровками (время между оперативными градуировками) в часах.

Подготовку и проведение поверки или калибровки спектрометров выполняют в следующем порядке:

- a) выбор химических элементов для проведения процедуры поверки или калибровки исходя из следующих критериев:
 - используемые спектральные длины волн химических элементов должны по возможности равномерно располагаться по рабочему диапазону – в коротковолновой, средневолновой и длинноволновой частях спектрального диапазона;
 - количество контролируемых элементов при проведении поверки или калибровки определяется их важностью при анализе большинства анализируемых материалов и может составлять в среднем от десяти до трех (должно быть не менее трех, по одному на каждую часть спектра);
- b) выбор количества уровней при поверке или калибровке зависит от количества регламентированных в НД на стандартный метод анализа диапазонов, определяемых концентраций по каждому элементу, а также определяется функциональной зависимостью точности от концентрации (в общем случае должны быть охвачены минимальный, средний и максимальный диапазоны концентраций выбранного элемента);
- c) контроль всех внешних факторов, влияющих на работоспособность;
- d) включение всех систем и блоков, прогрев и приведение их в рабочее состояние в соответствии с инструкцией по эксплуатации;
- e) профилирование (если технически возможно по конструкции прибора);
- f) опробование;
- g) оценка МХ.

Оценка МХ производится в следующем порядке:

1. Убедившись, что получается хорошее качество анализов для оценки стандартного отклонения повторяемости (сходимости) выходного сигнала S_{r2} , выполняют два параллельных определения заранее выбранного стандартного образца (СО) в соответствии с НД на МВИ для каждого элемента. Вычисляют среднее:

$$y = \frac{(x_1 + x_2)}{2}, \quad (1.1)$$

где x_1 и x_2 - значения результатов двух параллельных определений.

Затем определяют значение S_{r2} по одной из формул:

$$S_{r2} = \sqrt{(y - x_1)^2 + (y - x_2)^2} \quad (1.2)$$

или

$$S_{r2} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{2}} = 0.71 * |x_1 - x_2| \quad (1.3)$$

Полученное значение S_{r2} признают удовлетворительным, если оно не превышает значения истинного стандартного отклонения повторяемости (сходимости) σ_r при выполнении двух параллельных определений. Значение σ_r вычисляют по формуле:

$$\sigma_r = \frac{d_2}{2.8}, \quad (1.4)$$

где d_2 взято по каждому элементу из соответствующей таблицы нормативов на применяемую методику выполнения измерений (МВИ).

2. Для определения характеристики временной нестабильности выходного сигнала в условиях повторяемости выполняют по пять параллельных измерений (допускается не менее трех) СО в течение рабочей смены с интервалом в один час. Получают не менее десяти серий **годовых результатов** анализа для каждого выбранного элемента.

Вычисляют по каждой серии среднее арифметическое значение y_k и оценку внутрилабораторного стандартного отклонения выходного сигнала S_{wk} по следующим формулам:

$$y_k = \frac{1}{n} * \sum_{j=1}^n x_{jk} \quad (2.1)$$

$$S_{wk} = \sqrt{\frac{1}{n-1} * \sum_{j=1}^n (y_k - x_{jk})^2}, \quad (2.2)$$

где $n = 5$; $j = 1, 2, \dots, n$; $k = 1, 2, \dots, 10$.

Все оценки стандартного отклонения S_{wk} исследуют в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2 на наличие выбросов с использованием статистики G критерия Кохрена по формуле:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{k=1}^{10} S_{wk}^2}, \quad (2.3)$$

где G - вычисленное значение статистики критерия Кохрена;

$S_{\max}$ - максимальное значение оценки стандартного отклонения в десяти сериях.

квантиль $\chi^2_{(1-\alpha)}(v)$ распределения χ^2 с $v = n - 1$ степенями свободы.

Сначала вычисляют критическое значение статистики $C_{\text{табл}}''$ при доверительной вероятности $P = 0.95$ и числе степеней свободы $v = (n-1)$, где n - число измерений в серии, признанных годными (в случае, если все измерения в серии признаны годными, то $n=5$), по следующей формуле:

$$C_{\text{табл}}'' = \frac{\chi^2_{(1-\alpha)}(v)}{v}, \quad (2.6)$$

Для каждого из полученных значений S_{wk} вычисляют следующее отношение:

$$C_k'' = \left(\frac{S_{wk}}{\sigma_r} \right)^2, \quad (2.7)$$

где $k = 1, 2, \dots, 10$.

Каждое C_k'' сравнивают с критическим значением $C_{\text{табл}}''$. Если C_k'' не более $C_{\text{табл}}''$, то оценки стандартного отклонения S_{wk} не значимо отличаются от истинного стандартного отклонения повторяемости σ_r .

Так как набор значений S_{wk} получен в течение десяти часов с интервалом в один час, то можно сделать, в зависимости от результатов оценки, вывод о нестабильности (стабильности) СКО в течение рабочей смены.

3. Оценки значений систематической погрешности (точности) лаборатории по каждому элементу при реализации требований стандарта на метод проводят по результатам анализа СО по каждой серии. Для этого используют вычисленные выше в пункте 2. по формулам (2.6) и (2.7) значения критериев $C_{\text{табл}}''$ и C_k'' . Если C_k'' не более $C_{\text{табл}}''$, то для оценки значимости систематической погрешности лаборатории при реализации конкретного стандартного метода анализа можно использовать значение истинного стандартного отклонения повторяемости σ_r .

Значения систематической погрешности $\Delta_k^\wedge$ определяют по формуле:

$$\Delta_k^\wedge = y_k - C_{\text{ат}}, \quad (3.1)$$

где $k = 1, 2, \dots, 10$;

$C_{\text{ат}}$ - аттестованное (опорное) значение массовой доли элемента СО.

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-4, 95%-ный доверительный интервал систематической погрешности лаборатории по каждому элементу определяется неравенством:

$$\Delta_k^\wedge - A_w \sigma_r \leq \Delta_k \leq \Delta_k^\wedge + A_w \sigma_r, \quad (3.2)$$

где $A_w = \frac{1.96}{\sqrt{n}}$, а $n = 5$ (пять параллельных определений).

Если доверительный интервал включает в себя нулевое значение, то систематическая погрешность лаборатории при реализации требований стандарта на метод на уровне значимости $\alpha = 5\%$ **незначима** и ею, при выполнении анализа, можно пренебречь. В противном случае систематическую погрешность лаборатории следует считать **значимой**.

4. Оценку времени между **перекалибровками** спектрометров проводят по следующим параметрам:

- по времени, когда значения критерия S_k , вычисленные по формуле (2.7), становятся больше статистики $S_{\text{табл}}$, вычисленной по формуле (2.6);
- по времени, когда оценка систематической погрешности лаборатории Δ_k признается значимой и ее величина становится больше значения нормированной в НД на методику анализа разности $\delta_{\text{ст}}$.

Величина $\delta_{\text{ст}}$ является допустимым расхождением в процентах между результатами воспроизведения характеристик СО, полученных при установлении градуировочных характеристик, и их значениями при контроле стабильности градуировочных характеристик, например при выполнении анализа по ГОСТ 18895 или ГОСТ 27611.

За максимально возможное время между **перекалибровками** берется минимальное значение времени, за которое какой-либо из параметров выходит за норматив контроля.

Если за десять часов ни один из параметров не превысил своего критического значения, то время между **перекалибровками** задается в соответствии с инструкцией по эксплуатации приборов.

В предлагаемой методике поверки и калибровки спектрометров мы исходили из того, что в применяемом НД на спектральные методы анализа сплавов зависимость точности от концентрации в основном носит линейный характер. Поэтому возможно проведение по экономическим соображениям процедуры поверки и калибровки на СО состава с аттестованным значением из среднего диапазона рабочих концентраций метода анализа. Т.е., один уровень для каждого элемента. Тип СО определяется близостью его состава и структуры основной массе анализируемых материалов.

При ознакомлении с опытом применения спектрометров в большинстве развитых стран дальнего зарубежья оказалось, что такие приборы периодической поверке и калибровке не подвергаются. Контроль качества измерений производится на основе регулярных статистических оценок МХ, целенаправленно набираемых за контролируемый период в банк данных.

В этом плане представляет большой интерес работа [5] и ГОСТ Р ИСО 5725-6. В работе [5] описан пакет программ “**Q Control**”, предназначенный для проведения внутрилабораторного контроля точности результатов анализа. В шестой части ГОСТ Р ИСО 5725 описано применение контрольных карт Шухарта для определения стабильности результатов измерений в пределах лаборатории. Контрольные карты Шухарта можно использовать как при постепенном изменении правильности и прецизионности, так и при внезапных изменениях.

Внезапные изменения правильности и прецизионности могут возникать в результате какой-либо флуктуации внешних и внутренних параметров спектрометров или окружающей среды. Таким образом, карты Шухарта можно использовать как средство ежедневного оперативного контроля за качеством проводимых измерений и состоянием приборов в совокупности с сопутствующим дополнительным оборудованием и материалами.

В дальнейшем при учете мирового опыта, требований предлагаемой методики, приобретении опыта работы с контрольными картами Шухарта и усовершенствовании авторами пакета программ “**Q Control**” можно перейти от периодической поверки и калибровки на регулярные статистические оценки МХ на основе целенаправленно набираемого за контролируемый период банка данных.

На основе оценок МХ по архивным данным возможно проведение регулярных оценок на подтверждение возможности дальнейшего применения спектрометров для выполнения анализов с заданной **точностью (правильностью и прецизионностью)** в соответствии с требованиями НД.

В развитие данной темы, полностью согласны с автором работы [6] и считаем, что для аккредитованных лабораторий процедуры периодической **поверки** или **калибровки** для сложных аналитических комплексов, какими являются атомно-эмиссионные спектрометры, должны уступить в последующем заключениям инспектирующего органа по аккредитации. Выводы экспертов для конкретных аналитических комплексов должны основываться на результатах оценок МХ по специально разработанной отдельной процедуре, оформленной в виде рекомендации МИ. Заключение может быть оформлено в виде годового отчета с выводами по статистической обработке результатов ежедневно проводимого внутрилабораторного контроля качества аналитических работ (ВККАР). Годовой отчет должен выполняться в соответствии с требованиями специального положения и с учетом требований шести частей ГОСТ Р ИСО 5725. Считаем, что в этот отчет должны включаться результаты проведения процедур **поверки** или **калибровки** в соответствии с требованиями предлагаемой методики.

1. ГОСТ Р 8.563-96 “Методика выполнения измерений”.
2. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 “Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений” (шесть частей).
3. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000 “Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий”.
4. МИ 2614-2000 “ГСИ. Фотоэлектрические установки для спектрального анализа универсальные. Методика поверки в условиях эксплуатации”.
5. Р 50.2.003-2000 “Рекомендации по метрологии. ГСИ. Внутренний контроль качества измерений. Пакет программ **Q Control**”.
6. Нежиховский Г. Р. “О периодической поверке аналитических приборов универсального назначения”, журнал “Измерительная техника”, 2002, № 5.

Перспективы развития атомно-эмиссионного спектрального анализа на кафедре «Аналитической химии» Томского государственного университета

В. И. Отмахов, ХФ ТГУ, Томск

На кафедре аналитической химии спектральный анализ начал развиваться с 60-х годов, за это время разработаны и внедрены более 30 методик анализа различных объектов. Первые два десятилетия наиболее приоритетными объектами исследований были особо чистые материалы такие как: As, GaAs, AlAs, InAs, Sn, ZnGeP₂, CdHgTe, AlCl₃ – высокой чистоты, Al – особочистый. Методики анализа этих объектов разрабатывались и активно внедрялись на предприятиях СССР: (НИИПП г.Томск, завод полупроводниковых приборов г. Новосибирск, «Оловокомбинат» г. Новосибирск, Саяногорский алюминиевый завод, Павлодарский химзавод) и др.

Некоторые аспекты научной новизны при разработке этих методик:

- 1) использование ионообменников в качестве коллектора при спектральном анализе;
- 2) прямое сжигание ионообменников в кратере графитовых электродов при АЭС;
- 3) деструкция ионообменников с помощью минеральных кислот;
- 4) лазерном озолении концентрата ионообменника в кратере электрода.

Последние два десятилетия с 1980-2000 г.г. приоритетными объектами стали объекты окружающей среды: воздух, вода, почва, биологические объекты являющиеся биоиндикаторами загрязнения окружающей среды: мыши полевки, амфибии, грибы, рыбы, годовые кольца деревьев, различные растения и т.д.

Аспекты научной новизны при разработке этих методик:

- 1) предложен и защищен авторским свидетельством новый способ пробоподготовки фильтров Петрянова при спектральном анализе атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, путем их сжигания в трубчатой печи в потоке кислорода с поглотителем на выходе (поглотительная смесь - графитовый порошок с диэтилдитиокарбонатом натрия);
- 2) способ пробоподготовки путем обугливания фильтров Петрянова серной кислотой с последующим доозолением в кварцевой печи при температуре – 350 С, с переводом зольного остатка на угольный коллектор;
- 3) устранение мешающего влияния матричных элементов Са и Mg на стадии пробоподготовки при спектральном анализе высокоминерализованных вод путем ионообменного разделения концентрата на ионообменниках АВ-17 в цитратной форме (определяемые элементы сорбируются нацело, комплексы Са и Mg остаются в растворе);
- 4) прямое спектральное определение примесей почв и основных компонентов с помощью подбора буферов усиливающих аналитические сигналы примесей и устраняющих влияние матричных элементов.

Методики разрабатывались для: ИОА СО АН СССР г.Томск, лабораторий Госкомэкологии РФ, Госсанэпиднадзора РФ и Минздрава.

С зарождением в нашей стране сертификации и аккредитации в начале 90-х годов на базе кафедры «Аналитической химии» была создана и аккредитована научно-исследовательская лаборатория «Мониторинга окружающей среды» для целей :

- проведения производственного экологического контроля на предприятиях города и области;
- сертификации по экологическим требованиям;
- мониторинга ОС;
- арбитражного контроля.

В настоящее время трудно выделить приоритеты по объектам исследований так как круг их широк и далеко выходит за рамки области аккредитации.

В развитии АЭС на нашей кафедре можно выделить 4 основных этапа:

1 этап. Разработка методик анализа, заключающаяся в написании подробных прописей выполнения спектрального анализа и внедрении этих методик на предприятиях СССР, при этом рекомендовано проводить классическую статистическую обработку результатов измерений. Первый период продолжался с 60-90-е годы создано и внедрено более 20 методик.

2 этап. Разработка методик анализа с метрологической аттестацией по требованиям Госстандарта РФ с последующей метрологической экспертизой в соответствующих институтах Госстандарта РФ. Разработанные по этой схеме методики доводятся до ГОСТа либо природоохранного нормативного документа (ПНД Ф). Эти методики могут быть включены в область аккредитации любой аккредитованной лаборатории РФ. Этот период продолжался с 1990 по 2000 г.г. Создано около 5 авторских методик.

3 этап. Усовершенствование спектрального анализа за счет внедрения компьютерных технологий (последние 2-3 года).

Спектральный анализ является многостадийным и содержит большое количество погрешностей. Погрешности АЭС:

- 1) пробоподготовка отягощена погрешностями связанными с квалификацией аналитика и сложностью анализируемого объекта;
- 2) высокотемпературные процессы в источниках возбуждения, отягощены погрешностями за счет не контролируемых процессов в источниках;
- 3) фотопластинка за счет ее неоднородности и несовершенства процессов обработки;
- 4) фотометрирование за счет несовершенства оборудования.

Перечисленные источники погрешности не позволяют проводить анализ с погрешностью ниже 25 %, что делает метод не достаточно точным и неприемлемым для решения ряда задач.

Пути повышения точности:

- 1) На стадии пробоподготовки повышать квалификацию химика-аналитика

- 2) С внедрением в практику спектрального анализа компьютерного термодинамического моделирования удастся более детально изучать процессы протекающие в кратере угольных электродов и в плазме дугового разряда за счет этого оптимизировать поведение АЭС, осуществлять правильный выбор буферных смесей и приводить в строгое соответствие стандартные образцы с определяемыми пробами
- 3) Написаны специальные компьютерные программы позволяющие проводить расчеты параметров плазмы дугового разряда.
- 4) Основным источником погрешности АЭС является все-таки фотопластинка и фотометрирование, а с внедрением МАЭС следует ожидать резкое увеличение точности АЭС.

Из опыта 4-х месячной работы с МАЭС:

- 1) АЭС с МАЭС обладает уникальной экспрессностью и наглядностью.
- 2) При количественном СА нет необходимости каждый раз снимать спектры стандартные образцы, они отсняты и записаны в соответствующих файлах и всегда могут быть использованы для анализа соответствующих объектов.
- 3) Практические занятия со студентами превратились в **праздник**, так как вместо скучного расшифровывания спектральных линий на фотопластинках студенты работают с интереснейшей интерактивной компьютерной программой - эти задачи перед нами ставит ректорат нашего университета.

Возможности АЭС с МАЭС многогранны и требуют дальнейшей проработки и освоения.

Вопросы, которые хотелось бы обсудить на симпозиуме:

- правильность выбора спектральных линий;
- правильность выбора координат при построении калибровочных графиков;
- необходимость учета спектрального фона и введения внутреннего стандарта;
- концентрационные диапазоны и возможность их расширения при анализе различных объектов.

Главным вопросом, который хотелось бы поднять на симпозиуме является необходимость создания пакета метрологически аттестованных методик АЭС с МАЭС, с последующей экспертизой в Госстандарте РФ.

Комиссия Госстандарта РФ по переаккредитации нашей лаборатории на 3-срок, не смотря на уникальность компьютерной обработки аналитической информации не нашла возможность включить в область аккредитации методики АЭС с МАЭС, так как их у нас нет. С 1.09.2002 г начинается 4 этап в развитии АЭС на нашей кафедре.

4 этап. Разработка пакета методик АЭС с использованием компьютерных технологий и прежде всего МАЭС, с целью включения их в область аккредитации аналитических лабораторий.

Анализатор МАЭС. Анализ чистой платины.

Т.П. Землянко, Т.Г. Ильюша, К.В. Подорожняк, Э.В. Сорокатый

ОАО “Красцветмет”, Красноярск

Особая роль “мирового эквивалента”, которую выполняют благородные металлы в системе международных финансово-экономических отношений, определяет повышенные требования к качеству анализа при сертификации этих металлов по химическому составу. В частности для обеспечения технических требований, предъявляемых к качеству чистых благородных металлов, современное производство требует контроля малых содержаний (до $10^{-4}\%$) большого числа (до 40) примесных элементов.

Одним из обязательных условий возможности проведения анализа на таком уровне является наличие государственных стандартных образцов надлежащего качества. Основным требованием при производстве стандартных образцов является необходимость применения благородных металлов основы чистотой 99,999%.

В настоящее время в ОАО “Красцветмет” организовано производство металлов высокой чистоты 99,999% по заказам потребителей. Из металла чистотой 99,999%, изготовленного на нашем предприятии, сделан ряд государственных стандартных образцов, которыми пользуются многие лаборатории как в России, так и зарубежом.

Для обеспечения аналитического контроля выпуска платины высокой чистоты в Центральной заводской лаборатории ОАО “Красцветмет” применяется анализатор МАЭС (ОАО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск), установленный на спектрографе ДФС-458, обладающий высокими аналитическими параметрами, сравнимыми с параметрами современных атомно-эмиссионных спектрометров, простотой в обслуживании, малыми габаритами и сравнительно низкой стоимостью.

Краткая техническая характеристика

Анализатора МАЭС.

Анализатор МАЭС представляет собой электронное устройство, предназначенное для проведения анализа элементного состава вещества путем одновременной многоканальной регистрации и компьютерной обработки атомно-эмиссионных спектров. Анализатор МАЭС состоит из фотоприемного блока, включающего в себя набор термостатированных фотодиодных линеек и аналогово-цифровой преобразователь, интерфейса связи с персональным компьютером и блока питания. Анализатор МАЭС имеет развитое программное обеспечение

”АТОМ”, обеспечивающее высокоточную идентификацию спектральных линий, автоматический поиск заданных спектральных линий и широкий выбор вариантов вычисления интенсивностей линий, возможность учета наложений от расположенных рядом линий и возможность распределения интенсивностей линий во времени, что позволяет снизить предел обнаружения за счет учета фракционного поступления элементов в плазму разряда.

Анализ чистой платины.

В процессе исследования были построены калибровочные графики по 33 примесным элементам (палладий, родий, иридий, рутений, золото, свинец, железо, кремний, олово, алюминий, сурьма, серебро, медь, никель, магний, цинк, марганец, мышьяк, висмут, кадмий, кальций, хром, молибден, теллур, кобальт, германий, осмий, рений, титан, вольфрам, иттрий, цирконий, бериллий), содержание которых в чистой платине регламентировалось условиями Договора на изготовление чистой платины с одним из заказчиков.

Для построения калибровочных графиков использовались как комплект государственных стандартных образцов Пл–35, производства ЕЗОЦМ, так и градуировочные образцы собственного производства.

В качестве источника возбуждения был использован генератор “Шаровая молния-40” (ОАО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск) в режиме дуги постоянного тока.

Пробы в анализ поступали в виде стружки и порошка, для удаления поверхностных загрязнений платину в стружке кипятили в растворе соляной кислоты в течение 2 минут, промывали водой и сушили. Навески массой 150 мг помещали в кратер графитовых электродов (глубина кратера – от 1,5 до 3 мм; диаметр – 4 мм). Контрэлектродом служили графитовые стержни длиной 50 мм, заточенные на усеченный конус.

Спектры градуировочных и анализируемых образцов получали на спектрографе ДФС-458 с установленным анализатором МАЭС при следующих условиях: ширина щели 0,015 мм, освещение щели -трехлинзовым конденсором, ток постоянный, сила тока - 10 А, время обжига – 3 с, время регистрации – 15 с. Анализируемый образец является анодом. Дуговой промежуток 2,5 мм регулировали в процессе проведения анализа по изображению на промежуточной диафрагме.

Длины волн аналитических линий и линий внутреннего стандарта приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Линия внутреннего стандарта, нм
Палладий	302.7; 342.1	Pt 264,5
Родий	339.6	Pt 264,5
Иридий	269.4; 322.0	Нет
Рутений	287.4; 343.6	Нет
Золото	267.5; 312.2	Pt 264,5
Свинец	280.2; 283.3	Нет
Железо	259.9; 302.1	Pt 264,5
Кремний	250.6; 288.1	Нет
Олово	283.9	Pt 264,5
Алюминий	309.2	Нет
Сурьма	287.7; 259.8	Pt 264,5
Серебро	338.2	Нет
Медь	324.7	Нет
Никель	339.2	Pt 264,5
Магний	278.1; 280.2	Нет
Цинк	334.5	Pt 264,5
Марганец	293.9; 279.46	Pt 264,5
Мышьяк	234.98; 245.6	Pt 264,5
Висмут	299.3; 306.77	Pt 264,5
Кадмий	340.3	Нет
Кальций	317.9; 315.8	Pt 264,5
Хром	284.32	Pt 264,5
Молибден	313.2	Pt 264,5
Теллур	238.56	Pt 264,5
Кобальт	304.4	Pt 264,5
Германий	270.9	Pt 264,5
Осмий	283.8; 290.9	Pt 264,5
Рений	345.1	Pt 264,5
Титан	308.8	Pt 264,5
Вольфрам	294.6; 272.4	Нет
Иттрий	324.2	Pt 264,5
Цирконий	339.1	Нет
Бериллий	313.1	Pt 264,5

Диапазон определяемых массовых долей примесных элементов находится в интервалах значений массовой доли, указанных в таблице 2.

Таблица 2.

Определяемый элемент	Интервал значений массовой доли, %
Палладий	от 0,0002 до 0,020
Родий	от 0,0002 до 0,030
Иридий	от 0,0005 до 0,050
Рутений	от 0,001 до 0,10
Золото	от 0,00005 до 0,020
Свинец	от 0,0002 до 0,010
Железо	от 0,0005 до 0,050
Кремний	от 0,0003 до 0,020
Олово	от 0,0002 до 0,020
Алюминий	от 0,0004 до 0,016
Сурьма	от 0,0003 до 0,020
Серебро	от 0,00005 до 0,0016
Медь	от 0,00005 до 0,001
Никель	от 0,0001 до 0,006
Магний	от 0,0002 до 0,016
Цинк	от 0,0002 до 0,010
Марганец	от 0,0003 до 0,008
Мышьяк	от 0,0002 до 0,012
Висмут	от 0,0003 до 0,010
Кадмий	от 0,0002 до 0,005
Кальций	от 0,0003 до 0,016
Хром	от 0,0003 до 0,010
Молибден	от 0,0002 до 0,008
Теллур	от 0,0003 до 0,010
Кобальт	от 0,0002 до 0,010
Германий	от 0,0002 до 0,003
Осмий	от 0,0003 до 0,020
Рений	от 0,0005 до 0,010
Титан	от 0,0003 до 0,005
Вольфрам	от 0,001 до 0,010
Иттрий	от 0,0005 до 0,010
Цирконий	от 0,0005 до 0,010
Бериллий	от 0,0002 до 0,0004

Краткий сравнительный анализ спектрографического оборудования.

Сравнительные характеристики спектрографа ДФС-458 в комплексе с анализатором МАЭС и генератором “Шаровая молния-40” и спектрографа ДФС-8 с источником ИВС-28 приведены в Таблице 3.

Исходя из полученных результатов, можно указать следующие основные преимущества спектрографа ДФС-458 с анализатором МАЭС комплексе с генератором “Шаровая молния-40” по сравнению с ДФС-8 с источником ИВС-28:

- значительно большее количество определяемых примесей и более низкие значения.
- более широкий спектральный диапазон.
- сокращение технологического времени анализа в **84 раза** за счет исключения операции обработки фотопластинки, фотометрирования, построения градуировочных графиков и расчета, сокращение количества снимаемых спектров.
- сокращение в **25 раз** количества потребляемых стандартных образцов платины, что дает экономию только по платине **480 грамм** за год, что составляет порядка **9 тысяч долларов**

Таким образом, из представленных данных видно, что применение анализатора МАЭС позволяет осуществлять дополнительный контроль примесных элементов (выходящих за рамки ГОСТ и ASTM) по требованиям потребителей, снижать пределы обнаружения элементов, время и стоимость анализа.

**Таблица 3. Сравнительные характеристики
спектрографического оборудования.**

ПАРАМЕТР		ДФС-8 с источником ИВС-28	ДФС-458 с МАЭС и спек- троаналитическим генерато- ром “Шаровая молния - 40”
Количество определяемых примесей		24	33
МИНИМАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ ПРИМЕСИ	Палладий	0.0001	0.0002
	Родий	0.0001	0.0002
	Иридий	0.003	0.0005
	Рутений	0.001	0.001
	Золото	0.0001	0.00005
	Свинец	0.0001	0.0002
	Железо	0.0005	0.0005
	Кремний	0.0001	0.0003
	Олово	0.0005	0.0002
	Алюминий	0.0001	0.0004
	Сурьма	0.0005	0.0003
	Серебро	0.0001	0.00005
	Медь	0.0001	0.00005
	Никель	0.0001	0.0001
	Магний	0.0001	0.0002
	Цинк	0.001	0.0002
	Марганец	0.0005	0.0003
	Мышьяк	0.001	0.0002
	Висмут	0.001	0.0003
	Кадмий	0.001	0.0002
	Кальций	0.001	0.0003
	Хром	0.001	0.0003
	Молибден	0.001	0.0002
	Теллур	0.001	0.0003
	Кобальт		0.0002
	Германий		0.0002
	Осмий		0.0003
	Рений		0.0005
	Титан		0.0003
	Вольфрам		0.001
	Иттрий		0.0005
	Цирконий		0.0005
	Бериллий		0.0002
Технологическое время ана- лиза одной пробы		7 часов	5 минут
Расход эталонов на один ана- лиз		7500 мг	300 мг

О ПРИМЕНЕНИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Ю.М.Буравлев., О.О.Демянюк

Донецкий госуниверситет, Донецк, Украина.

1. Особенности воздействия лазерного излучения при спектральном анализе металлов, сплавов и других материалов изложены в ряде источников [1-4 и др.]. Были установлены основные закономерности, характеризующие "процессы на электродах" при использовании этого источника возбуждения. Однако, некоторые факторы до сих пор изучены недостаточно.

2. Установлено, что величина лазерной эрозии сложным образом связана с температурой плавления металлов и их теплофизическими характеристиками (рис. 1). Опыты с лазерным облучением разнообразных сталей и чугунов, а также сплавов алюминия, титана и меди, имеющих разную структуру, обусловленную различной термической обработкой и холодной пластической деформацией (до 40-50 %), показали, например, что эрозия закаленных и деформированных сталей превосходит таковую для исходных на 25-30 % отн. Возможными причинами могут быть микротрещины, внутренние напряжения, ослабляющие силы межатомных связей. Кроме этого, в ряде случаев при закалке и холодной деформации сплавов существенно снижается их теплопроводность. Исследования позволили установить различие в лазерной эрозии при облучении прокатанного металла, когда оно осуществлено, с одной стороны, вдоль направления деформации, а с другой – поперек.

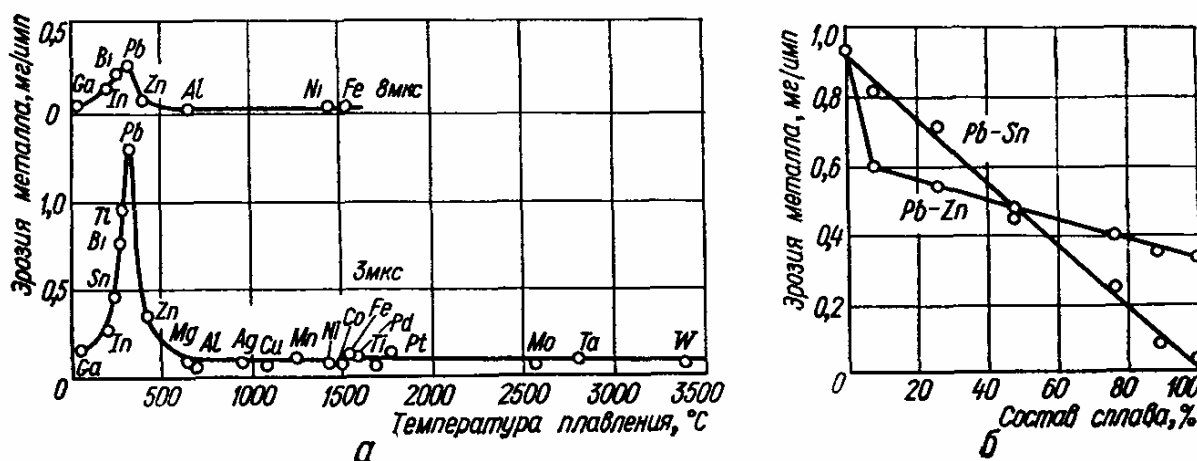


Рис. 1. Зависимости эрозии различных металлов под действием лазерного импульса длительно-стью 3 и 8 мс от температуры плавления металла (а) и состава сплавов Pb – Sn и Pb – Zn (б)

3. При повышении температуры нагрева ряда металлов от комнатной до 600-800°C эрозия возрастает в 3-4 раза (рис. 2). При переходе через точку плавления разрушение металлов резко падает. Хотя на поверхности расплава под воздействием импульса образуется кратковременная лунка, но его лазерная эрозия снижается практически до нуля.

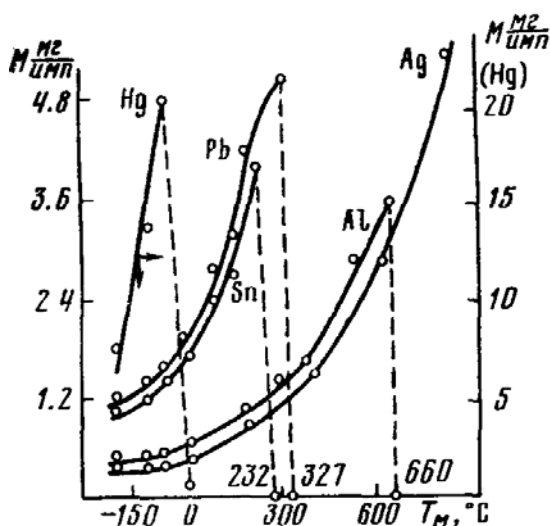


Рис. 2. Зависимость лазерной эрозии при облучении некоторых металлов и сплавов от температуры

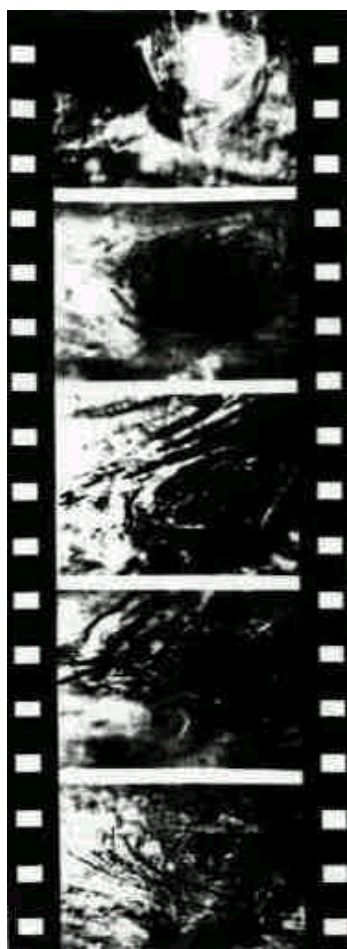


Рис. 3. Воздействие лазерного импульса на олово в расплавленном состоянии

Прослеженный с помощью киносъемки феномен весьма интересен (рис. 3). Можно предполагать, что одной из причин является поглощение определенной части энергии излучения за счет возбуждения колебаний поверхности расплава.

4. Влияние состава, структуры и температуры металла существенным образом сказывается на последующих преобразованиях физико-химических свойств материалов в зоне облучения (рис. 4-6).

5. Использование лазерного излучения для микроспектрального анализа связано с необходимостью разрешения ряда специальных

вопросов, возникающих в конкретной ситуации. В зависимости от соотношения размеров анализируемой фазы или включения в металлической пробе и диаметра лазерного луча, а также от размеров микрообъема в вертикальном направлении и глубины лазерного кратера результаты анализа могут дать существенно различную информацию о составе анализируемого объекта. Это обстоятельство необходимо учитывать при проведении лазерного анализа объектов различного масштаба.

6. При лазерном спектральном анализе неметаллических включений в сплавах задача существенно усложняется. В этом случае, по сравнению с анализом металлов, при облучении неметаллических включений, интерметаллических и других соединений, имеющих свойства диэлектриков или плохих проводников, могут меняться характер взаимодействия луча с веществом и передача энергии в вещество. Так, при использовании лазерного излучения для анализа металлов и неметаллических материалов считается целесообразным разделение последних на ряд групп: непрозрачные объекты с высокой температурой кипения (керамика, кремний), прозрачные объекты с высокой температурой кипения

(стекла), образцы с низкой температурой кипения (прозрачные и непрозрачные). В зависимости от свойств образцов рекомендуется применение определенных вариантов методики (чисто лазерное излучение, излучение с повышенной плотностью энергии или с дополнительным возбуждением).



Рис. 4. Продольные разрезы кратеров на образцах отожженной (*а*) и закаленной (*б*) стали ШХ15. $\times 150$

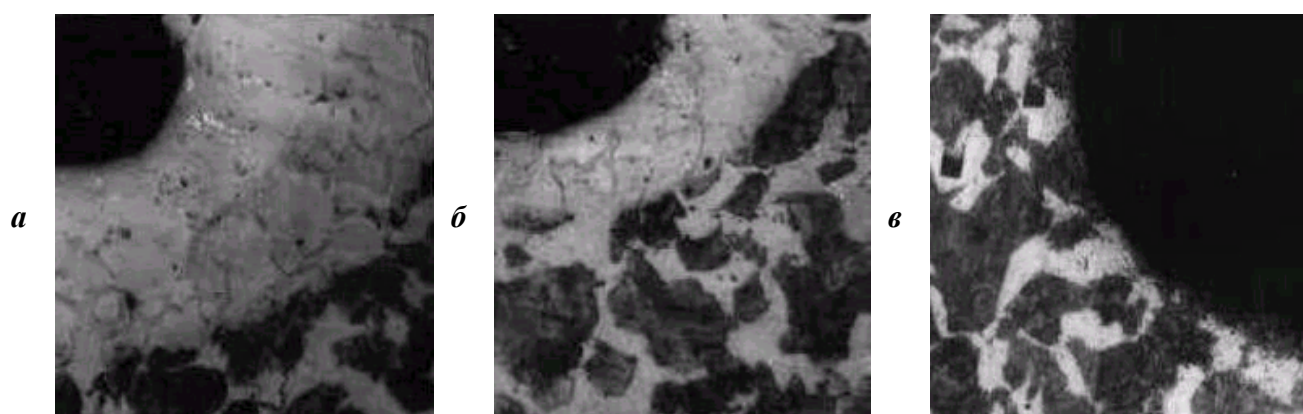


Рис. 5. Микроструктура зоны кратера и поверхности отожженной стали 40Х, после воздействия лазерного импульса при различной температуре мишени: (*а*) – 190°C ; *б* $+20^{\circ}\text{C}$; *в* $+500^{\circ}\text{C}$. $\times 450$

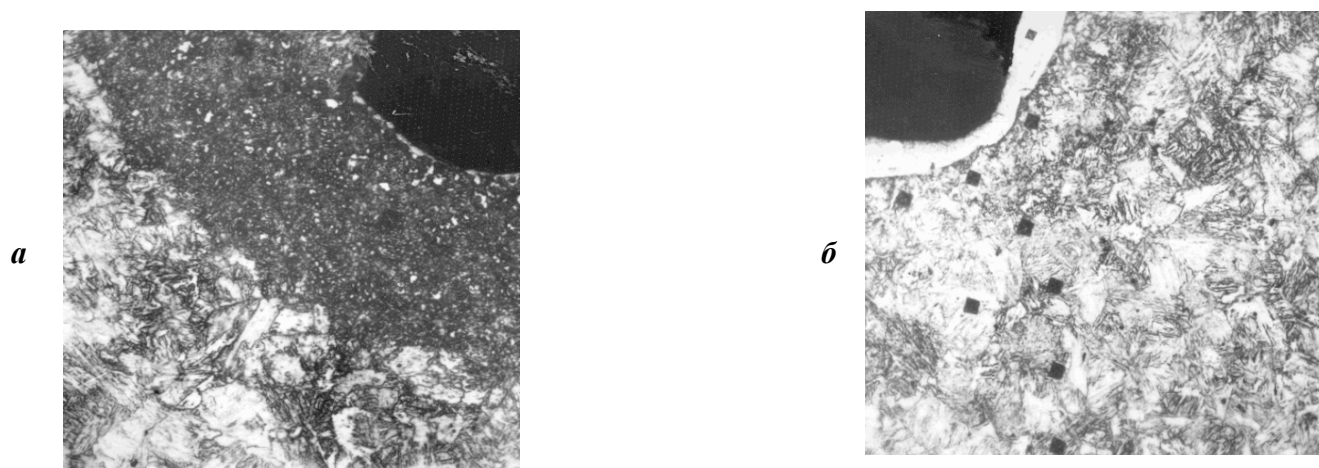


Рис. 6. Микроструктура зоны кратера и поверхности закаленной стали 40Х, после воздействия лазерного импульса в аммиаке при различной температуре мишени: *а* – $+20^{\circ}\text{C}$, *б* – $+500^{\circ}\text{C}$., $\times 450$

7. Лазерные импульсы существенно изменяют структуру облучаемых кристаллов. Известно, что на поверхности германия после воздействия "гигантского" импульса образуется тонкий слой сильно нарушенной аморфоподобной структуры. Толщина такого слоя достигает примерно $2 \cdot 10^{-7}$ м, под ним находится область с повышенной концентрацией точечных дефектов. Такие преобразования структуры могут существенно исказить результаты определения состава неметаллических включений, интерметаллических выделений, полученных с использованием лазерного излучения. Поэтому при решении подобных задач целесообразно вообще, а в таких случаях, в особенности, привлечение других локальных методов, например, микро-рентгеноспектральных.

8. Изучение воздействия лазерного излучения на металлы, находящиеся в активной газовой среде (воздух, азот, CO_2 и др.), весьма существенно для понимания особенностей термохимических процессов, протекающих в указанных зонах (восстановление из оксидов, лазерно-плазменный синтез нитридов и карбидов, сварка, резка металлов и др.). Эти процессы необходимо учитывать как при применении лазеров для спектрального анализа, так и в случае их использования для термической и химико-термической обработки металлов и сплавов.

Литература

1. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1978. – 400 с.
2. Янковский А.А. Физические и методические основы атомного спектрального анализа с применением лазеров. Дисс.... докт. физ.-мат. наук. Минск, 1986. – 240 с.
3. Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектрометрия металлов и сплавов. Донецк, ДонНУ, 2000. – 437 с.
4. Буравлев Ю.М. Основы материаловедения. Донецк, ДонНУ, 2002. – 340 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СМЕЩЕНИЕ СПЕКТРА И СПОСОБЫ ЕГО УМЕНЬШЕНИЯ

В.К. Болсуновский

ОАО "Волжские моторы", Ульяновск

Общей проблемой для всех фотоэлектрических спектральных приборов является уход пиков спектральных линий с выходных щелей или фотоприемников при изменении температуры воздуха в помещении лаборатории.

В настоящей работе на примере установки МФС-8 с многоканальным анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС с десятью линейками исследованы величины смещений пиков при изменениях температуры в интервале от 30 до 10°C, а также предлагается аппаратный способ его уменьшения.

На каждой линейке было выбрано от пяти до семи спектральных линий, распределенных по ней примерно равномерно. При каждом значении температуры в спектре железа определялся номер диода, соответствующего максимуму пика.

Результаты работы подтверждают положенный в основу программы АТОМ принцип использования реперных линий - в пределах одной линейки корректировку профилирования допустимо производить путем смещения шкалы длин волн в одну сторону на 1, 2 и т. д. диодов. Вместе с тем выявлено, что при изменении температуры в интервале, превышающем 10°C, даже на приборах типа МФС-8 (с постоянной дисперсией) величина смещения становится различной для разных линеек и возникает необходимость использования нескольких реперных линий, неравномерно распределенных по линейкам.

Предлагаемый способ аппаратного уменьшения температурного смещения пиков основан на использовании имеющегося в анализаторах МАЭС охлаждения фотодиодных линеек и не требует доработки конструкции приставки. В работе даны оценки остаточной величины смещения спектров и рекомендации размещения реперных линий по линейкам.

Кроме этого, в работе рассмотрен ряд предложений и пожеланий по усовершенствованию в программе АТОМ способа уточнения текущего профилирования.

Опыт использования многоканального анализатора спектров МАЭС при анализе золота, серебра и сплавов на их основе.

О.А.Избаш, МЗСС, Москва.

В качестве основного метода контроля примесного состава драгоценных металлов и сплавов на их основе до настоящего времени использовалась атомно–эмиссионная спектрометрия с дуговым или искровым возбуждением и фотографической регистрацией спектра (ГОСТ: 27973.1-88; 28353.1-89; 16321.2-70; 17235-71; 16882.2-71).

Метод обладает рядом преимуществ, среди которых дешевизна и простота оборудования; возможность определения большинства элементов таблицы Менделеева. Однако основным недостатком его является громоздкая процедура фотографирования и обработка полученных спектров на фотопластинке, что делает метод уязвимым с точки зрения временного и человеческого факторов.

Развитие электроники привело к появлению многоканальных детекторов на основе линейных ПЗС, в которых управление анализом, регистрация спектров и обработка данных осуществляется компьютером.

В ЛКП МЗСС была проведена модернизация спектрального аналитического комплекса на базе спектрометра PGS-2 (Карл Цейс Йена), источника возбуждения дугового разряда (ИВС 28) с заменой фотокассеты на анализатор МАЭС (ВМК - оптоэлектроника). Модернизацию проводили в два этапа. На первом этапе была проведена оценка возможностей многоканального анализатора при работе в установленных действующими методиками условиях анализа. В качестве объектов анализа использовали стандартные образцы состава золота и серебра. Было установлено, что характеристики анализа, полученные с использованием МАЭС, не уступают, а в некоторых случаях – превосходят данные, полученные с использованием фотографического детектирования.

Кроме того, предложенное программное обеспечение позволяет значительно снизить расход дорогостоящих стандартных образцов состава драгоценных металлов и проводить оперативный качественный и количественный анализ (время анализа сократилось в 5 – 6 раз), что очень важно в условиях рутинной заводской лаборатории.

На втором этапе были разработаны и внедрены методики КХА:

1. Золото. Метод атомно-эмиссионного анализа с регистрацией спектра на многоканальном фотодиодном детекторе.

Оптимизированы условия анализа, рассчитаны метрологические характеристики, утвержден технический отчет. Методика входит в сборник проекта нового ГОСТ «Золото. Методы анализа».

Построение логарифмической зависимости градуировочных графиков в координатах $\lg C - \lg I$ привело к улучшению хода концентрационных кривых, улучшению их линейности и угла наклона. При этом улучшены внутрилабораторная воспроизводимость и пределы обнаружения ряда элементов (Pt, As, Fe, Pd).

2. Определение фосфора в серебряных припоях методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Улучшен ход и линейность градуировочных зависимостей, значительно улучшены метрологические характеристики.

В настоящее время ведется разработка методик определения примесей в серебре и серебряных сплавах, переделах и отходах производства.

ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС ПРИ СОЗДАНИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.Г.Лисиенко

ГОУ Уральский государственный технический университет - УПИ

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

lisienko@dpt.ustu.ru

Одним из важных направлений деятельности Российской арбитражной лаборатории (РАЛ) испытания материалов ядерной энергетики, работающей на базе кафедры физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ, является создание ГСО состава, в основном предназначенных для метрологического обеспечения методов атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА) чистых веществ с применением традиционного дугового возбуждения методами фракционной дистилляции и глобульной дуги. На предприятиях широко применяются разработанные в РАЛ ГСО состава материалов атомной техники (урана, циркония, тантала, бериллия, графита и графитовых коллекторов для химико-спектрального анализа), благородных металлов (платины, иридия, осмия, палладия, родия) и ряда других. Большинство этих ГСО - дисперсные оксиды или металлы, содержащие большой круг аттестуемых элементов в относительно низких концентрациях (10^{-5} - $10^{-2}\%$). Для обеспечения необходимой достоверности метрологических характеристик СО аттестуют по процедуре приготовления, основанной на использовании таких исходных веществ и способов синтеза материалов, которые обеспечивают возможность расчета концентрации компонентов и оценки погрешности. Основным приемом синтеза является введение дозированных количеств элементов-примесей в виде растворов в специально подготовленные чистые порошкообразные матрицы, термическая обработка полученных смесей, их измельчение и усреднение.

В процессе разработки ГСО выполняется большой комплекс экспериментальных исследований метрологических характеристик СО, в основном, методом АЭСА. Прежде всего, это изучение степени неоднородности СО, их стабильности, определение состава матричного материала, оценивание параметров градуировочных зависимостей, воспроизводимых с помощью комплектов СО, и ряд других. В этих исследованиях результаты измерений концентрации или аналитических сигналов компонентов служат базой для проведения дальнейших статистических расчетов методами корреляционного, регрессионного, дисперсионного анализа.

Существенное ускорение исследований подобного рода, расширение объема информации и повышение качества получаемых методами АЭСА результатов успешно достигается применением комплекса МАЭС-10, любезно предоставленного в наше распоряжение ВМК

«Оптоэлектроника» в 1997 г. МАЭС установлен на спектрографе PGS-2, который работает с генератором UBI-2 в дуговом режиме возбуждения, что позволяет регистрировать эмиссионные спектры порошковых проб в весьма широкой спектральной области – от 200 до 800 нм в схеме как однократной, так и двукратной дифракции. Так как за одну экспозицию регистрируется относительно небольшой диапазон спектра – 140 или 70 нм для одно- или двукратной дифракции, то для работы в разных областях спектра меняется угловое положение дифракционной решетки, для каждого из которых выполнено соответствующее профилирование. В результате для измерений оказались доступны ранее практически не используемые области 200-250 нм и 400-800 нм.

Особая ценность программного пакета «АТОМ» состоит в возможности легкого преобразования данных таблицы анализа в текстовые файлы, которые затем могут быть легко переданы в любые программные средства Microsoft Office, в том числе в электронные таблицы Microsoft Excel, где с данными могут быть совершены практически все необходимые математические, статистические, логические действия.

На примере изучения характеристик неоднородности распределения элементов по объему материала стандартных образцов состава родия СОРд-16 показана последовательность работы по выбору условий возбуждения и регистрации спектров исследуемых проб, измерения аналитических сигналов пятнадцати контролируемых компонентов, формирования таблицы результатов анализа и создания соответствующего текстового файла. Рассмотрены особенности передачи последнего в файл Excel, редактирования, создания программы расчетов для выполнения однофакторного дисперсионного анализа и обобщения полученных результатов в виде итоговой таблицы, которая в дальнейшем непосредственно используется при оформлении НД на СО. Отмечено, что ценным достоинством описанной процедуры является автоматическая передача огромного количества данных между отдельными программными блоками, полностью исключая возможность искажения результатов и возникновения грубых ошибок.

Важной задачей при разработке СО является определение состава матричного материала, содержание примесей в котором учитывается при расчете метрологических характеристик. Единственным доступным способом градуировки спектральной аппаратуры в этом случае является метод добавок, причем в качестве проб с известными концентрациями введенных компонентов (C_d) выступают или разрабатываемые СО или специальные аттестованные смеси, приготовленные с применением комплектов ГСО состава графитовых коллекторов микропримесей (например, СОГ-21 ГСО 4519-4523-89, СОГ-24 ГСО 7751-2000, СОГ-13 СОП УГТУ-УПИ). Программа «АТОМ» пока не имеет специального алгоритма реализации метода добавок. Показано, что лучшим вариантом его практического осуществления в существ-

вующем программном обеспечении является использование координат градуировочной зависимости $\langle I(I/I_{\text{сп}}) - C_d \rangle$. При этом обязателен ввод для исходной пробы (без добавок) не нулевого, а ничтожно малого, но конечного значения концентрации добавки, в 100-1000 раз меньшего ожидаемого содержания в матрице. В таком случае в расчет параметров графика включаются все образцы для градуировки. Значение искомой концентрации может быть определено или непосредственно из графика как отрицательное значение абсциссы точки пересечения прямой с осью C_d , или расчетным путем после чтения параметров прямой $I = c_0 + c_1 * C$ в окне «Градуировочного графика» (кнопка Информация) как $C_0 = c_0 / c_1$. Реализация этого варианта метода добавок рассмотрена на примере определения содержания платины, свинца, железа, никеля, алюминия, магния и др. в матрице СОРд-16 порошковом родии марки Рд-0 на уровне $n 10^{-4}\%$.

Отмечено, что для облегчения освоения МАЭС желательно создание более подробной Инструкции Пользователя с указанием основных методических рекомендаций по выбору вида аналитического сигнала, способов учета фона, режимов построения градуировочного графика и других. По нашему мнению, нуждается в дальнейшем совершенствовании алгоритм реализации и представления результатов Качественного анализа, основанный на традиционных приемах его проведения в варианте с фотографической регистрацией спектра. Также обязательным представляется восстановление и постоянное обновление полного описания программного пакета «АТОМ».

Последнее особенно необходимо в связи с осуществлением подготовки высококвалифицированных пользователей МАЭС. В УГТУ-УПИ на базе кафедры «Физико-химические методы анализа» функционируют курсы повышения квалификации работников аналитических служб «Методы аналитической химии», один из модулей которых предполагает изучение Атомно-эмиссионного спектрального анализа (объем модуля - 72 ч). В сообщении рассмотрена структура этого модуля, дано описание Программы общетеоретической части курса, приведены особенности осуществления специальной подготовки слушателей в области регистрации спектров твердотельными детекторами. Освоение МАЭС в объеме 36-40 ч осуществляется на реальной лабораторной установке и в компьютерном классе на модельных файлах, демонстрирующих возможности применения его для анализа различные объектов – металлов и сплавов, геологических объектов, чистых веществ и т.д.